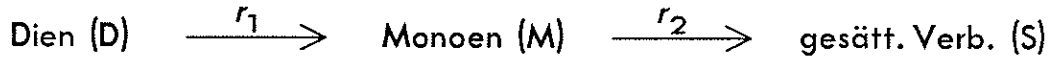
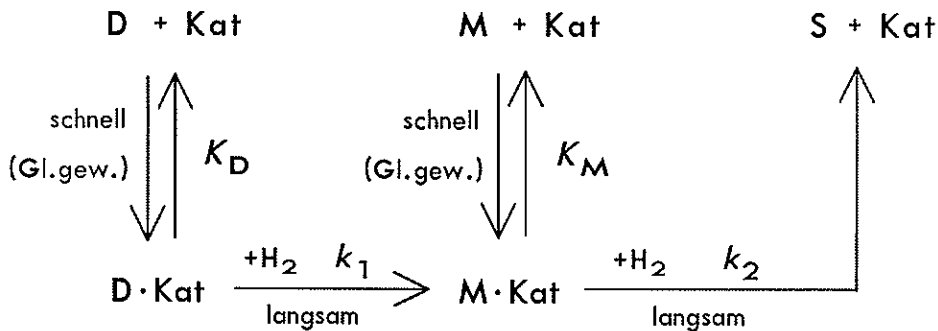


Anhang A: Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten für mehrstufige homogenkatalysierte Reaktionen nach dem Michaelis-Menten-Modell

Für die zweistufige homogenkatalysierte Hydrierung



werde, solange die Aktivierung von Wasserstoff am Katalysator geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist, folgendes Modell angenommen:



Für die Konzentrationen sollen folgende Abkürzungen verwendet werden:

$c_{\text{Dien}} = \text{D}$	$c_{\text{Katalysator}} = \text{Z}$ (freie katalyt. Zentren)
$c_{\text{Monoen}} = \text{M}$	$c_{\text{Katalysator}}^{\circ} = \text{Z}^{\circ}$ (Gesamtmenge Katalysator)
$c_{\text{gesätt.}} = \text{S}$	$c_{\text{Dien} \cdot \text{Kat}} = \text{ZD}$
	$c_{\text{Monoen} \cdot \text{Kat}} = \text{ZM}$

Die Konzentrationen der Katalysator-Substrat-Komplexe können aus den Gleichgewichtskonstanten K_i berechnet werden:

$$K_D = \frac{Z \cdot D}{ZD} \qquad K_M = \frac{Z \cdot M}{ZM} \qquad (1a/b)$$

$$= \frac{(Z^{\circ} - ZD - ZM) \cdot D}{ZD} \qquad = \frac{(Z^{\circ} - ZD - ZM) \cdot M}{ZM} \qquad (2a/b)$$

$$\frac{K_D}{D} = \frac{Z^{\circ} - ZD - ZM}{ZD} \qquad \frac{K_M}{M} = \frac{Z^{\circ} - ZD - ZM}{ZM} \qquad (3a/b)$$

$$= \frac{Z^{\circ} - ZM}{ZD} - 1 \qquad = \frac{Z^{\circ} - ZD}{ZM} - 1 \qquad (4a/b)$$

$$Z_D = \frac{Z^0 - Z_M}{\frac{K_D}{D} + 1} \quad Z_M = \frac{Z^0 - Z_D}{\frac{K_M}{M} + 1} \quad (5a/b)$$

Einsetzen von (5a) in (3b) bzw. von (5b) in (3a) führt zu

$$\frac{K_D}{D} = \frac{Z^0 - Z_D - \frac{Z^0 - Z_D}{\frac{K_M}{M} + 1}}{Z_D} \quad \frac{K_M}{M} = \frac{Z^0 - Z_M - \frac{Z^0 - Z_M}{\frac{K_D}{D} + 1}}{Z_M} \quad (6a/b)$$

$$= \frac{(Z^0 - Z_D) \frac{K_M}{M}}{(\frac{K_M}{M} + 1) Z_D} \quad = \frac{(Z^0 - Z_M) \frac{K_D}{D}}{(\frac{K_D}{D} + 1) Z_M} \quad (7a/b)$$

$$\frac{K_D (K_M/M + 1)}{D \cdot K_M/M} = \frac{Z^0 - Z_D}{Z_D} \quad \frac{K_M (K_D/D + 1)}{M \cdot K_D/D} = \frac{Z^0 - Z_M}{Z_M} \quad (8a/b)$$

$$\frac{K_D}{D} \left(1 + \frac{M}{K_M}\right) = \frac{Z^0}{Z_D} - 1 \quad \frac{K_M}{M} \left(1 + \frac{D}{K_D}\right) = \frac{Z^0}{Z_M} - 1 \quad (9a/b)$$

$$Z_D = \frac{Z^0}{\frac{K_D}{D} \left(1 + \frac{M}{K_M}\right) + 1} \quad Z_M = \frac{Z^0}{\frac{K_M}{M} \left(1 + \frac{D}{K_D}\right) + 1} \quad (10a/b)$$

Unter der Annahme, daß die Hydrierungen der beiden Katalysator-Substrat-Komplexe ohne Berücksichtigung des H_2 -Partialdruckes durch Reaktionen 1. Ordnung beschrieben werden können, folgt für die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Hydrierstufen:

$$r_1 = k_1 \cdot Z_D \quad r_2 = k_2 \cdot Z_M \quad (11a/b)$$

$$= \frac{k_1 \cdot Z^0}{\frac{K_D}{D} \left(1 + \frac{M}{K_M}\right) + 1} \quad = \frac{k_2 \cdot Z^0}{\frac{K_M}{M} \left(1 + \frac{D}{K_D}\right) + 1} \quad (12a/b)$$

Man erhält das in Kap. 5 vorgestellte gekoppelte Differentialgleichungssystem, welches nicht algebraisch, aber schrittweise durch numerische Verfahren gelöst werden kann. Im ersten Schritt werden aus den Anfangskonzentrationen beide Anfangs-Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet. Für ein Zeitintervall $\Delta t \ll 1/k_2$ können dann unter Annahme konstanter Reaktionsgeschwindigkeiten die Konzentrationsänderungen bestimmt werden.

- Anhang A -

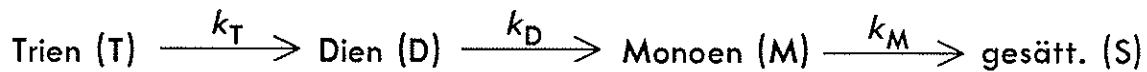
Ausgehend von den neuen Konzentrationen lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten für das zweite Zeitintervall errechnen. Durch wiederholte Anwendung dieses Verfahrens kann der gesamte zeitliche Konzentrationsverlauf ermittelt werden.

Das hier vorgestellte Modell ist erweiterbar auf beliebig komplizierte Reaktionsfolgen. Können die Substrate A_1, A_2, \dots, A_n alle gleichzeitig den Katalysator komplexieren, so können die Konzentrationen aller Katalysator-Substrat-Komplexe ZA_1, ZA_2, \dots, ZA_n analog zu Gl. 5a/b durch ein lineares Gleichungssystem beschrieben werden, welches mit Standardmethoden gelöst werden kann.

$$\begin{array}{r} \frac{Z^0}{K_{A1}/A_1+1} = 1 \cdot ZA_1 + \frac{1}{K_{A1}/A_1+1} \cdot ZA_2 + \dots + \frac{1}{K_{A1}/A_1+1} \cdot ZA_n \\ \frac{Z^0}{K_{A2}/A_2+1} = \frac{1}{K_{A2}/A_2+1} \cdot ZA_1 + 1 \cdot ZA_2 + \dots + \frac{1}{K_{A2}/A_2+1} \cdot ZA_n \\ \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\ \frac{Z^0}{K_{An}/A_n+1} = \frac{1}{K_{An}/A_n+1} \cdot ZA_1 + \frac{1}{K_{An}/A_n+1} \cdot ZA_2 + \dots + 1 \cdot ZA_n \end{array}$$

Anhang B : Die Selektivität in der Fetthydrierung

Die Hydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäureester an Härtungskontakten kann durch Folgereaktionen 1. Ordnung beschrieben werden:



Die Selektivität wird in der Fetthärtungstechnik mittlerweile vereinheitlicht durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten definiert ⁶⁾:

$$S_{TD} = k_T/k_D ; S_{DM} = k_D/k_M ; S_{TM} = k_T/k_M$$

Die Selektivität S_{DM} entspricht dabei der klassischen "Selektivität I", die mit dem Schmelzverhalten der Hydrierprodukte zusammenhängt ^{227) *)}. Zur Ermittlung der Selektivitäten stehen graphische Methoden ^{228,229)} oder Computerprogramme zur Verfügung ²³⁰⁾.

Wie in Anhang A gezeigt, liegt bei der homogenkatalysierten Hydrierung keine Kinetik 1. Ordnung vor. Dividiert man Gl. (12 a) durch Gl. (12 b), so erhält man:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{K_M}{K_D} \cdot \frac{c_D}{c_M}$$

Geht man hingegen von Folgereaktionen 1. Ordnung aus, erhält man:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_D}{k_M} \cdot \frac{c_D}{c_M} = S_{DM} \cdot \frac{c_D}{c_M}$$

Vergleicht man die beiden letzten Gleichungen, so ergibt sich für die Selektivität:

$$S_{DM} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{K_M}{K_D}$$

Der für heterogene Katalysatoren eingeführte Selektivitätsbegriff kann also trotz unterschiedlicher Kinetik auf die homogenkatalysierte Hydrierung übertragen werden.

*) Die in der Fetthärtungstechnik benutzte Selektivität S hat nichts zu tun mit der reaktionstechnischen Selektivität σ , die als Verhältnis zwischen Ausbeute und Umsatz definiert ist.

Anhang C: Meßwerttabellen

Im folgenden sind die Ergebnisse der Hydrierversuche mit Modellverbindungen sowie der beiden Versuche zur Fettesterhydrierung mit HPLC-Auftrennung/Ozonolyse der Produkte (Abschn. 4.4.2 und 4.5.4) in tabellarischer Form dargestellt. Im Gegensatz zu den graphischen Darstellungen in Kap. 4 können hier zu den einzelnen Messpunkten die Anteile aller Isomeren und Zusatzinformationen wie Reaktionszeit, Umsatz, Ausbeute und Selektivität erhalten werden.

Substrat: 1,7-Octadien			Kat.: Ni Abb.: - Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	10.4	19.1	27.6	36.2	47.8	54.7	62.3
Hydriergrad	/ %	0	14.3	26.4	38.8	51.5	68.0	78.7	89.2
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	24.1	42.8	60.1	75.6	91.0	98.0	99.8
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	19.5	32.8	42.7	48.0	46.4	38.7	21.2
Selektivität σ_{Alken}	/ %		80.9	76.6	71.0	63.5	51.0	39.5	21.2
[1,7-Octadien]	/ %	100	72.9	52.4	34.1	18.2	5.0	0.8	0.1
[1,6-Octadien]	/ %	0	3.0	4.8	5.8	6.2	4.0	1.2	0.1
[1-Octen]	/ %	0	18.1	29.1	35.4	35.5	25.0	10.0	0.8
[(cis)-2-Octen]	/ %	0	0.4	1.0	2.1	3.7	6.2	8.1	3.6
[(trans)-2-Octen]	/ %	0	0.8	2.2	4.5	7.8	13.6	18.3	12.4
[(trans)-3-Octen]	/ %	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.1	1.7	3.4
[(trans)-4-Octen]	/ %	0	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.1
[Octan]	/ %	0	4.6	10.0	17.4	27.5	44.6	59.3	78.6

- Anhang C -

Substrat: 1,7-Octadien			Kat.: Co Abb.: - Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	7.3	12.3	18.8	24.8	30.7	35.8	42.7
Hydriergrad	/ %	0	16.9	27.9	42.2	56.6	71.0	83.6	97.0
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	27.7	44.7	64.3	80.6	93.3	99.4	99.8
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	21.6	33.4	44.0	48.5	44.6	31.6	5.7
Selektivität σ_{Alken}	/ %		78.0	74.7	68.4	60.2	47.8	31.8	5.7
[1,7-Octadien]	/ %	100	68.7	49.9	29.4	13.6	3.3	0.3	0.1
[1,6-Octadien]	/ %	0	3.6	5.4	6.3	5.8	3.4	0.3	0.1
[1-Octen]	/ %	0	19.6	29.3	35.0	32.2	18.8	1.4	0.1
[(cis)-2-Octen]	/ %	0	0.6	1.3	2.8	5.1	7.9	7.1	0.8
[(trans)-2-Octen]	/ %	0	1.2	2.6	5.7	10.4	16.7	20.5	2.6
[(trans)-3-Octen]	/ %	0	0.2	0.2	0.4	0.6	0.9	2.1	1.3
[(trans)-4-Octen]	/ %	0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.9
[Octan]	/ %	0	6.1	11.2	20.2	32.3	48.7	67.8	94.1

Substrat: 1,7-Octadien			Kat.: Pd Abb.: - Tab.: 20						
Zeit t	/ min	0	11.3	19.9	26.5	32.1	39.0	50.2	71.2
Hydriergrad	/ %	0	19.3	33.9	45.6	55.5	67.0	80.8	5.2
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	31.0	53.9	70.8	82.2	91.6	99.1	100
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	23.5	40.0	50.4	53.3	49.5	36.7	9.6
Selektivität σ_{Alken}	/ %		75.8	74.2	71.2	64.8	54.0	37.0	9.6
[1,7-Octadien]	/ %	100	57.5	28.5	10.0	1.4	0.2	0.1	0.0
[andere Octadiene]	/ %	0	11.5	17.6	19.2	16.3	8.1	0.8	0.0
[1-Octen]	/ %	0	20.0	29.5	28.5	16.0	1.5	0.3	0.2
[(cis)-2-Octen]	/ %	0	1.2	3.7	7.5	12.3	13.7	5.8	0.9
[(trans)-2-Octen]	/ %	0	2.1	6.4	13.4	23.1	30.4	23.6	4.2
[(trans)-3-Octen]	/ %	0	0.2	0.4	0.8	1.5	3.2	5.7	2.9
[(trans)-4-Octen]	/ %	0	0.0	0.0	0.2	0.4	0.6	1.2	1.5
[Octan]	/ %	0	7.5	13.9	20.4	28.9	42.2	62.4	90.4

- Anhang C -

Substrat: 1,6-Heptadien			Kat.: Ni Abb.: - Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	8.2	16.8	24.5	32.0	40.0	47.6	56.6
Hydriergrad	/ %	0	15.1	26.3	39.9	53.3	67.5	82.0	99.1
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	24.4	42.3	61.2	77.0	90.1	98.6	99.9
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	19.1	32.3	43.2	48.0	45.7	33.2	1.9
Selektivität σ_{Alken}	/ %		78.3	75.8	70.6	62.3	50.4	33.7	1.9
[1,6-Heptadien]	/ %	100	72.7	52.9	33.6	18.4	6.3	0.8	0.1
[1,5-Heptadien]	/ %	0	3.5	4.8	5.2	4.6	3.6	0.6	0.0
[1-Hepten]	/ %	0	17.1	28.6	36.2	37.0	29.0	10.0	0.4
[(cis)-2-Hepten]	/ %	0	0.7	1.3	2.5	3.7	5.5	7.3	0.5
[(trans)-2-Hepten]	/ %	0	1.1	2.0	3.9	6.5	10.0	14.5	1.0
[(trans)-3-Hepten]	/ %	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.2	1.4	0.0
[Heptan]	/ %	0	5.5	10.1	18.3	29.3	44.6	65.4	98.1

Substrat: 1,6-Heptadien			Kat.: Co Abb.: 14 Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	5.9	11.8	16.9	22.8	28.0	33.2	
Hydriergrad	/ %	0	16.0	29.0	43.2	57.5	71.8	84.6	
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	25.5	45.9	65.7	82.3	94.6	99.5	
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	19.5	33.7	44.8	49.8	45.8	29.6	
Selektivität σ_{Alken}	/ %		76.5	73.4	68.2	60.5	48.4	29.7	
[1,6-Heptadien]	/ %	100	70.9	49.1	28.9	13.3	3.2	0.3	
[1,5-Heptadien]	/ %	0	3.6	5.0	5.4	4.4	2.2	0.2	
[1-Hepten]	/ %	0	17.2	28.1	34.0	32.1	20.0	1.2	
[(cis)-2-Hepten]	/ %	0	1.0	2.3	4.4	6.8	9.5	8.1	
[(trans)-2-Hepten]	/ %	0	1.1	2.9	6.0	10.0	15.2	18.5	
[(trans)-3-Hepten]	/ %	0	0.2	0.4	0.6	0.9	1.2	1.8	
[Heptan]	/ %	0	6.2	12.1	20.8	32.6	48.9	69.8	

- Anhang C -

Substrat: 1,6-Heptadien			Kat.: Pd Abb.: - Tab.: 20						
Zeit t	/ min	0	9.8	15.8	20.3	23.7	26.2	31.3	80.1
Hydriergrad	/ %	0	25.5	39.8	51.1	59.4	65.8	77.5	90.1
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	41.0	64.3	81.9	93.5	98.8	100	100
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	31.0	49.1	61.9	68.3	66.1	45.0	19.9
Selektivität σ_{Alken}	/ %		75.6	76.4	75.6	73.0	66.9	45.0	19.9
[1,6-Heptadien]	/ %	100	49.5	24.8	9.4	2.0	0.4	0.0	0.0
[andere Heptadiene]	/ %	0	9.5	10.8	8.7	4.6	0.8	0.0	0.0
[1-Hepten]	/ %	0	19.8	25.9	24.6	17.0	5.4	0.7	0.2
[(cis)-2-Hepten]	/ %	0	5.0	10.1	16.0	21.3	22.3	7.4	2.5
[(trans)-2-Hepten]	/ %	0	4.6	10.1	17.0	24.3	31.3	24.0	9.6
[(trans)-3-Hepten]	/ %	0	1.5	2.9	4.3	5.6	7.0	12.9	7.6
[Heptan]	/ %	0	10.0	15.2	20.1	25.2	32.7	55.0	80.1

Substrat: 1,5-Hexadien			Kat.: Ni Abb.: - Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	4.6	8.9	12.9	17.0	21.5	26.0	30.5
Hydriergrad	/ %	0	14.9	26.9	40.2	54.3	68.2	84.0	98.3
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	25.6	46.0	66.3	84.5	96.6	99.7	99.9
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	21.7	38.3	52.2	60.3	56.9	31.2	3.2
Selektivität σ_{Alken}	/ %		84.8	83.2	78.7	71.4	58.9	31.3	3.2
[1,5-Hexadien]	/ %	100	73.4	52.3	31.6	13.9	2.6	0.2	0.1
[1,4-Hexadien]	/ %	0	1.0	1.7	2.1	1.6	0.8	0.1	0.0
[1-Hexen]	/ %	0	18.1	31.1	40.6	43.8	35.0	3.4	0.3
[(cis)-2-Hexen]	/ %	0	0.9	1.9	3.2	4.7	6.3	7.7	0.7
[(trans)-2-Hexen]	/ %	0	2.3	4.5	7.1	9.9	12.8	16.9	1.8
[(trans)-3-Hexen]	/ %	0	0.4	0.8	1.3	1.9	2.8	3.2	0.4
[Hexan]	/ %	0	4.0	7.7	14.1	24.1	39.7	68.4	96.7

- Anhang C -

Substrat: 1,5-Hexadien			Kat.: Co Abb.: 15 Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	5.9	11.1	16.0	21.5	27.0	31.8	41.0
Hydriergrad	/ %	0	14.0	26.2	40.9	54.8	70.6	83.1	97.8
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	24.6	44.7	66.0	83.5	96.4	99.6	99.9
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	18.7	31.4	41.2	42.8	30.1	3.1	0.3
Selektivität σ_{Alken}	/ %		76.0	70.2	62.4	51.3	31.9	3.1	0.3
[1,5-Hexadien]	/ %	100	74.2	53.4	31.8	14.7	2.9	0.3	0.1
[1,4-Hexadien]	/ %	0	1.2	1.9	2.2	1.8	0.7	0.1	0.0
[1-Hexen]	/ %	0	18.7	31.4	41.2	42.8	30.1	3.1	0.3
[(cis)-2-Hexen]	/ %	0	0.6	1.4	2.6	4.1	6.3	7.9	1.0
[(trans)-2-Hexen]	/ %	0	1.9	3.7	6.2	9.0	12.5	18.4	2.5
[(trans)-3-Hexen]	/ %	0	0.3	0.5	1.0	1.5	2.6	3.5	0.5
[Hexan]	/ %	0	3.3	7.7	15.2	26.1	44.8	66.6	95.5

Substrat: 1,5-Hexadien			Kat.: Pd Abb.: - Tab.: 20						
Zeit t	/ min	0	6.4	8.9	12.7	16.5	20.4	28.0	
Hydriergrad	/ %	0	23.7	32.2	45.0	58.2	70.3	85.0	
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	43.2	58.1	79.3	97.1	99.4	99.8	
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	39.0	51.9	68.7	77.8	58.3	29.7	
Selektivität σ_{Alken}	/ %		90.3	89.3	86.6	80.1	58.7	29.8	
[1,5-Hexadien]	/ %	100	49.3	33.7	14.3	1.6	0.4	0.1	
[1,4-Hexadien]	/ %	0	7.5	8.2	6.4	1.2	0.2	0.0	
[1-Hexen]	/ %	0	22.7	30.2	36.7	32.5	4.9	0.5	
[(cis)-2-Hexen]	/ %	0	4.4	6.1	9.4	13.4	14.7	4.6	
[(trans)-2-Hexen]	/ %	0	10.5	13.6	19.3	16.7	32.8	19.1	
[(trans)-3-Hexen]	/ %	0	1.4	2.2	3.4	5.2	5.0	5.5	
[Hexan]	/ %	0	4.2	6.2	10.6	19.3	41.4	70.1	

- Anhang C -

Substrat: 1,4-Pentadien			Kat.: Ni Abb.: - Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	7.1	10.2	13.6	15.7	18.0	21.2	25.5
Hydriergrad	/ %	0	15.5	27.8	41.3	51.3	61.3	79.9	98.1
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	27.7	49.7	72.2	87.3	98.6	99.8	99.9
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	24.4	43.6	61.8	72.0	74.5	39.8	3.9
Selektivität σ_{Alken}	/ %		88.1	87.7	85.6	82.5	75.6	39.9	3.9
[1,4-Pentadien]	/ %	100	71.4	49.6	27.3	12.7	1.4	0.2	0.1
[(cis)-1,3-Pentadien]	/ %	0	0.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
[(trans)-1,3-Pentadien]	/ %	0	0.6	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
[1-Penten]	/ %	0	13.9	33.7	46.5	52.6	51.9	4.5	0.3
[(cis)-2-Penten]	/ %	0	1.6	3.2	5.0	6.3	7.4	10.3	0.9
[(trans)-2-Penten]	/ %	0	3.5	6.7	10.3	13.1	15.2	25.0	2.7
[Pentan]	/ %	0	3.3	6.0	10.4	15.3	24.0	60.0	96.1

Substrat: 1,4-Pentadien			Kat.: Co Abb.: 16 Tab.: 19						
Zeit t	/ min	0	3.3	8.0	11.8	14.9	18.6	22.3	
Hydriergrad	/ %	0	13.9	31.0	45.3	61.3	78.7	97.3	
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	24.7	54.5	77.3	96.4	99.5	99.9	
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	21.6	47.1	64.1	70.2	41.6	5.2	
Selektivität σ_{Alken}	/ %		87.4	86.4	82.9	72.8	41.8	5.2	
[1,4-Pentadien]	/ %	100	74.1	44.6	22.0	3.5	0.5	0.1	
[(cis)-1,3-Pentadien]	/ %	0	0.6	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0	
[(trans)-1,3-Pentadien]	/ %	0	0.6	0.5	0.4	0.1	0.0	0.0	
[1-Penten]	/ %	0	18.5	39.4	52.4	53.5	9.5	0.5	
[(cis)-2-Penten]	/ %	0	1.1	2.6	3.8	5.3	9.5	1.1	
[(trans)-2-Penten]	/ %	0	2.0	5.1	7.9	11.4	22.6	3.6	
[Pentan]	/ %	0	3.1	7.4	13.2	26.2	57.9	94.7	

- Anhang C -

Substrat: 1,4-Pentadien			Kat.: Pd		Abb.: 17		Tab.: 20	
Zeit t	/ min	0	5.0	10.0	14.5	18.5	23.5	28.5
Hydriergrad	/ %	0	11.8	24.3	36.5	49.6	63.2	78.3
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	22.4	46.0	68.4	91.1	99.2	99.8
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	21.2	43.3	63.7	83.1	72.0	43.3
Selektivität σ_{Alken}	/ %		94.6	94.1	93.1	91.2	72.6	43.4
[1,4-Pentadien]	/ %	100	77.6	53.9	31.5	8.9	0.8	0.2
[(cis)-1,3-Pentadien]	/ %	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[(trans)-1,3-Pentadien]	/ %	0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
[1-Penten]	/ %	0	17.3	34.9	50.9	65.0	34.9	1.7
[(cis)-2-Penten]	/ %	0	1.2	2.7	4.2	6.1	13.3	9.2
[(trans)-2-Penten]	/ %	0	2.7	5.7	8.6	12.0	23.8	32.4
[Pentan]	/ %	0	1.2	2.6	4.6	8.0	27.2	56.6

Substrat: 3,6-Octadiensäuremethylester			Kat.: Ni		Abb.: 26		Tab.: -	
Zeit t	/ min	0	2.5	5.0	7.0	8.8	10.5	12.0
Hydriergrad	/ %	0	17.7	32.8	46.0	58.2	70.3	80.9
Umsatz $U_{\text{C8:2}}$	/ %	0	32.3	59.1	81.1	97.4	99.7	100
Ausbeute $A_{\text{C8:1}}$	/ %	0	29.0	52.6	70.1	78.4	58.8	38.1
Selektivität $\sigma_{\text{C8:1}}$	/ %		89.8	89.0	86.4	80.5	59.0	38.1
[C8:2(3t,6t)]	/ %	50.7	38.6	26.0	13.7	2.0	0.2	0.1
[C8:2(3t,6c)]	/ %	2.3	2.0	1.4	0.8	0.1	0.0	0.0
[C8:2(3c,6t)]	/ %	44.0	26.4	13.0	4.2	0.4	0.1	0.0
[C8:2(3c,6c)]	/ %	2.9	0.8	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0
[C8:1(2t)]	/ %	0.1	0.6	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2
[C8:1(2c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
[C8:1(3t)]	/ %	0.0	3.9	7.8	11.1	12.8	5.4	a)
[C8:1(3c)]	/ %	0.0	4.0	6.6	7.6	5.7	1.4	0.3
[C8:1(4t)]	/ %	0.0	2.9	5.5	7.6	9.1	9.1	3.5
[C8:1(4c) / C8:1(5t)]	/ %	0.0	3.5	6.8	9.5	11.6	12.2	7.2
[C8:1(5c)]	/ %	0.0	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.0
[C8:1(6t)]	/ %	0.0	12.4	22.1	29.4	33.3	25.8	a)
[C8:1(6c)]	/ %	0.0	1.5	2.8	3.9	4.6	4.1	2.6
[C8:1(7)]	/ %	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
[C8:0]	/ %	0.0	3.3	6.5	11.0	19.0	40.9	61.9

a) [C8:1(3t)]+[C8:1(6t)]=15.5%

- Anhang C -

Substrat: 1,5-Cyclooctadien			Kat.: Ni Abb.: 20 Tab.: 21						
Zeit t	/ min	0	10.4	19.5	28.9	38.9	50.8	63.2	75.0
Hydriergrad	/ %	0	13.6	25.9	38.9	51.9	66.5	80.2	95.9
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	23.5	43.7	63.3	81.0	95.2	99.3	99.6
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	19.9	35.6	48.9	58.3	57.5	38.2	9.4
Selektivität σ_{Alken}	/ %		84.7	81.5	77.3	72.0	60.4	38.5	9.4
[1,5-Cyclooctadien]	/ %	100	73.6	53.2	34.2	17.2	4.8	0.6	0.2
[1,4-Cyclooctadien]	/ %	0	2.6	3.1	2.5	1.5	0.4	0.1	0.1
[1,3-Cyclooctadien]	/ %	0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1
[Cycloocten]	/ %	0	19.9	35.6	48.9	58.3	57.5	38.2	9.4
[Cyclooctan]	/ %	0	3.9	8.1	14.3	23.0	37.1	61.2	91.2

Substrat: 1,4-Cyclooctadien			Kat.: Ni Abb.: 21 Tab.: 21						
Zeit t	/ min	0	5.1	7.7	10.3	15.4	18.8	21.9	26.1
Hydriergrad	/ %	0	17.4	27.0	36.7	54.6	66.1	76.9	89.7
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	31.2	48.6	65.7	91.8	98.9	99.9	100
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	27.5	43.2	58.0	74.3	65.5	46.0	20.6
Selektivität σ_{Alken}	/ %		88.1	88.9	88.3	80.9	66.2	46.0	20.6
[1,5-Cyclooctadien]	/ %	0.6	0.9	0.9	0.9	0.4	0.1	0.0	0.0
[1,4-Cyclooctadien]	/ %	94.3	49.1	34.3	22.2	6.7	1.0	0.1	0.0
[1,3-Cyclooctadien]	/ %	5.0	18.8	16.2	11.2	1.1	0.0	0.0	0.0
[Cycloocten]	/ %	0.1	27.5	43.2	58.0	74.3	65.5	46.0	20.6
[Cyclooctan]	/ %	0.0	3.7	5.3	7.7	17.8	33.5	53.9	79.4

Substrat: 1,3-Cyclooctadien			Kat.: Ni Abb.: 22 Tab.: 21						
Zeit t	/ min	0	12.5	21.1	30.2	39.0	48.0	57.2	64.8
Hydriergrad	/ %	0	15.5	27.6	40.9	54.2	68.2	82.5	95.5
Umsatz U_{Alkadien}	/ %	0	29.6	52.8	78.4	98.4	99.8	99.9	100
Ausbeute A_{Alken}	/ %	0	28.3	50.5	75.0	88.4	63.3	34.9	8.0
Selektivität σ_{Alken}	/ %		95.6	95.6	95.7	89.8	63.4	34.9	8.0
[1,5-Cyclooctadien]	/ %	0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
[1,4-Cyclooctadien]	/ %	0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
[1,3-Cyclooctadien]	/ %	100	70.1	47.2	21.3	1.6	0.2	0.1	0.0
[Cycloocten]	/ %	0	28.3	50.5	75.0	88.4	63.3	34.9	8.0
[Cyclooctan]	/ %	0	1.2	2.0	3.4	10.1	36.7	65.1	91.9

- Anhang C -

Substrat: 1,2-Diphenylethan			Kat.: Ni					Abb.: 23	Tab.: 22
Zeit t	/ min	0	23.2	34.5	43.5	52.0	63.5	87.0	
Hydriergrad	/ %	0	30.2	42.2	50.1	57.8	65.7	83.0	
Umsatz $U_{\text{Diphenylethan}}$	/ %	0	55.1	73.2	83.5	91.6	97.6	99.9	
Ausbeute $A_{\text{Ph.cyhex.ethan}}$	/ %	0	49.8	62.1	66.9	67.7	63.9	33.9	
Selektivität $\sigma_{\text{Ph.cyhex.et.}}$	/ %		88.7	84.8	80.1	73.9	65.5	33.9	
[1,2-Diphenylethan]	/ %	100	44.9	26.8	16.5	8.4	2.4	0.1	
[1-Ph.-2-cy.hexylethan]	/ %	0	49.8	62.1	66.9	67.7	63.9	33.9	
[1,2-Dicyclohexylethan]	/ %	0	5.3	11.0	16.6	23.9	33.6	65.9	

Substrat: Diphenylmethan			Kat.: Ni					Abb.: 24	Tab.: 22
Zeit t	/ min	0	12.8	22.0	27.7	35.4	42.8		
Hydriergrad	/ %	0	26.7	46.0	55.4	65.3	74.4		
Umsatz $U_{\text{Diphenylmethan}}$	/ %	0	51.5	82.6	93.7	99.6	99.9		
Ausbeute $A_{\text{Ph.cyhex.methan}}$	/ %	0	49.7	73.3	76.7	68.7	51.1		
Selektivität $\sigma_{\text{Ph.cyhex.m.}}$	/ %		96.5	88.7	81.9	69.0	51.2		
[Diphenylmethan]	/ %	100	48.5	17.4	6.3	0.4	0.1		
[Phenylcyclohexylmethan]	%	0	49.7	73.3	76.7	68.7	51.1		
[Dicyclohexylmethan]	/ %	0	1.9	9.3	17.0	30.9	48.9		

Substrat: Biphenyl			Kat.: Ni					Abb.: 25	Tab.: 22
Zeit t	/ min	0	6.0	9.3	11.2	12.8	17.0	44.3	
Hydriergrad	/ %	0	29.1	43.5	50.9	52.5	56.4	75.1	
Umsatz U_{Biphenyl}	/ %	0	57.8	85.9	99.8	99.9	100	100	
Ausbeute $A_{\text{Phenylcy.hexan}}$	/ %	0	57.5	84.9	96.7	94.8	87.2	49.9	
Selektivität $\sigma_{\text{Phenylcy.hexan}}$	/ %		99.5	98.8	96.9	94.9	87.2	49.9	
[Biphenyl]	/ %	100	42.2	14.1	0.8	0.1	0.0	0.0	
[Phenylcyclohexan]	/ %	0	57.5	84.9	96.7	94.8	87.2	49.9	
[Cyclohexylcyclohexan]	/ %	0	0.3	1.0	2.5	5.1	12.8	50.1	

- Anhang C -

Substrat: Linolsäuremethylester (99 %)			Kat.: Ni			Abb.: 27		Tab.: 23/24	
Zeit t	/ min	0	4.2	7.9	9.5	10.8	12.3	15.9	
Hydriergrad	/ %	0	23.9	44.5	54.4	62.5	71.6	95.5	
Umsatz $U_{C18:2}$	/ %	0	43.1	81.4	96.8	99.2	99.7	100	
Ausbeute $A_{C18:1}$	/ %	0	38.5	73.7	84.7	73.2	56.7	8.5	
Selektivität $\sigma_{C18:1}$	/ %		89.3	90.5	87.5	73.8	56.6	8.5	
[C18:2(cis,cis)]	/ %	99.0	49.5	12.1	1.1	0.4	0.1	0.0	
[C18:2(cis,trans)]	/ %	0.7	5.8	4.4	0.8	0.2	0.1	0.0	
[C18:2(trans,trans)]	/ %	0.0	1.5	2.1	1.3	0.2	0.1	0.0	
[C18:2(9,12)]	/ %	98.6	53.8	16.2	1.7	a)	a)	0.0	
[C18:2(8,12)]	/ %	0.2	1.1	1.0	0.4	a)	a)	0.0	
[C18:2(9,13)]	/ %	0.1	1.1	0.8	0.5	a)	a)	0.0	
[konjugierte]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
[andere]	/ %	0.8	0.7	0.6	0.6	a)	a)	0.0	
[C18:1(5c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
[C18:1(5t)]	/ %	0.0	0.0	0.1	0.1	0.4	0.8		
[C18:1(6c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1		
[C18:1(6t)]	/ %	0.0	0.1	0.5	0.6	0.8	1.5		
[C18:1(7c)]	/ %	0.0	0.1	0.3	0.2	0.3	0.3		
[C18:1(7t)]	/ %	0.0	0.2	0.7	1.0	1.6	2.5		
[C18:1(8c)]	/ %	0.0	0.3	0.5	0.5	0.7	0.7		
[C18:1(8t)]	/ %	0.0	0.6	1.6	2.3	3.8	4.7		
[C18:1(9c)]	/ %	0.3	11.4	19.8	19.7	11.5	3.6	1.9 b)	
[C18:1(9t)]	/ %	0.0	1.9	5.4	6.9	8.2	7.9	4.6 b)	
[C18:1(10c)]	/ %	0.0	0.5	1.0	1.3	1.4	1.2		
[C18:1(10t)]	/ %	0.0	3.4	6.6	7.5	7.7	7.2		
[C18:1(11c)]	/ %	0.0	0.5	1.0	1.4	1.5	1.1	1.9	
[C18:1(11t)]	/ %	0.0	3.5	6.5	7.5	8.0	7.2		
[C18:1(12c)]	/ %	0.0	11.0	19.3	21.6	11.0	3.3	0.3	
[C18:1(12t)]	/ %	0.0	2.1	5.1	6.8	8.4	6.7	1.2	
[C18:1(13c)]	/ %	0.0	0.5	0.8	0.7	0.8	0.5	0.0	
[C18:1(13t)]	/ %	0.0	0.8	1.6	2.7	4.5	4.4	a)	
[C18:1(14c)]	/ %	0.0	0.1	0.5	0.2	0.4	0.1	0.0	
[C18:1(14t)]	/ %	0.0	0.3	0.7	1.8	1.9	1.9	a)	
[C18:1(15c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
[C18:1(15t)]	/ %	0.0	0.2	0.1	0.1	0.0	0.4	a)	
[C18:0]	/ %	0.0	4.4	7.6	12.1	25.8	43.6	91.1	
(trans) C=C / C=C ^{c)}	/ %	0.3	14.0	31.4	40.3	53.5	63.8	91.1	
(trans) C=C / C=O ^{d)}	/ %	0.7 ^{c)}	26.3	38.5	38.3	45.4	37.4	5.7	

a) Wert nicht bekannt, da keine ausreichende Menge in HPLC-Fraktion
b) einschl. Stellungsisomere c) aus GC berechnet d) aus IR-Spektrum

- Anhang C -

Substrat: α -Linolensäuremethylester			Kat.: Ni			Abb.: 29		Tab.: -	
Zeit t	/ min	0	7.2	14.0	17.5	22.0	25.9	30.6	36.2
Hydriergrad	/ %	0	16.9	35.5	46.3	55.0	66.1	75.5	94.7
Umsatz $U_{C18:3}$	/ %	0	38.7	70.9	89.4	98.8	99.6	99.8	100
Ausbeute $A_{C18:2}$	/ %	0	24.7	42.8	45.3	38.5	14.2	3.3	-10 ^{a)}
Selektivität $\sigma_{C18:2}$	/ %		63.8	60.4	50.7	39.0	14.3	3.3	-10 ^{a)}
Ausbeute $A_{C18:1}^{b)}$	/ %	0	12.4	24.9	39.2	53.1	68.5	60.9	26.3
Selektivität $\sigma_{C18:1}^{b)}$	/ %		32.0	35.1	43.8	53.7	68.8	61.0	26.3
Selektivität $\sigma_{C18:1/2}$	/ %		95.8	95.5	94.5	92.2	83.1	64.3	16.3
[C18:3]	/ %	90.4	55.4	26.3	9.6	1.1	0.4	0.2	0.0
[C18:2]	/ %	9.5	31.8	48.2	50.5	44.3	22.3	12.5	0.5
[C18:1]	/ %	0.1	11.3	22.6	35.6	48.2	62.1	55.2	23.9
[C18:0]	/ %	0.0	1.1	2.9	4.3	6.4	15.2	32.1	75.6
[5, x-Dien]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	
[6, x-Dien]	/ %	0.0	0.0	1.3	1.4	0.4	0.7	0.3	
[7, x-Dien]	/ %	0.0	0.3	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	
[8, x-Dien]	/ %	0.0	0.6	0.9	1.5	1.4	1.5	1.9	
[9, x-Dien]	/ %	9.5	25.6	39.3	38.8	35.6	16.9	8.1	
[10, x-Dien]	/ %	0.0	1.4	2.1	2.7	3.0	2.1	1.2	
[11, x-Dien]	/ %	0.0	1.1	1.4	2.1	1.9	0.4	0.1	
[12, x-Dien]	/ %	0.0	2.5	2.8	3.4	1.7	0.2	0.0	
[13, x-Dien]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.0	
[x, 9-Dien]	/ %	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	
[x, 10-Dien]	/ %	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	
[x, 11-Dien]	/ %	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
[x, 12-Dien]	/ %	9.5	13.3	16.4	10.0	4.7	0.7	0.2	
[x, 13-Dien]	/ %	0.0	1.3	3.7	3.2	2.3	0.7	0.0	
[x, 14-Dien]	/ %	0.0	2.0	3.7	3.2	3.5	0.7	2.2	
[x, 15-Dien]	/ %	0.0	15.0	24.2	30.2	30.7	17.3	7.6	
[x, 16-Dien]	/ %	0.0	0.0	3.7	2.7	2.7	2.7	2.1	
[x,x+3-Dien]	/ %	9.5	15.9	20.8	17.9	8.9	0.0	0.0	
[x,x+4-Dien]	/ %	0.0	2.7	4.5	7.4	6.3	1.8	0.1	
[x,x+5-Dien]	/ %	0.0	2.5	4.4	5.2	6.2	5.0	2.7	
[x,x+6-Dien]	/ %	0.0	10.2	17.7	18.3	20.9	12.7	6.1	
[x,x+7-Dien]	/ %	0.0	0.5	0.8	1.5	1.7	2.5	2.7	
[x,x+8-Dien]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.3	0.6	
[C18:2(9c,12c)]	/ %	9.5	11.3	11.5	9.7	4.8	1.5	0.8	
[C18:2(9c,15c)]	/ %	0.0	9.8	17.3	19.6	17.6	7.4	1.3	
[C18:2(12c,15c)]	/ %	0.0	1.6	2.5	2.0	0.7	0.2	0.1	

Tabelle wird auf nächster Seite fortgesetzt

- Anhang C -

(Fortsetzung der Tabelle)									
Zeit <i>t</i>	/ min	0.0	7.2	14.0	17.5	22.0	25.9	30.6	36.2
[C18:1(5c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[C18:1(5t)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
[C18:1(6c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
[C18:1(6t)]	/ %	0.0	0.1	0.2	0.3	0.2	0.6	0.5	0.6
[C18:1(7c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
[C18:1(7t)]	/ %	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.9	1.0
[C18:1(8c)]	/ %	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.4	0.5	0.4
[C18:1(8t)]	/ %	0.0	0.2	0.5	0.7	1.0	1.9	2.5	1.8
[C18:1(9c)]	/ %	0.1	2.4	4.0	5.7	8.7	10.3	6.6	0.6
[C18:1(9t)]	/ %	0.0	0.6	1.2	2.0	3.2	5.7	5.6	2.6
[C18:1(10c)]	/ %	0.0	0.1	0.3	0.6	0.6	0.8	1.0	0.5
[C18:1(10t)]	/ %	0.0	0.7	1.6	2.6	3.6	5.0	4.8	2.6
[C18:1(11c)]	/ %	0.0	0.2	0.3	0.7	0.7	1.0	1.0	0.4
[C18:1(11t)]	/ %	0.0	0.8	1.8	2.8	4.0	5.3	4.6	2.5
[C18:1(12c)]	/ %	0.0	2.2	4.2	6.1	8.0	7.8	3.8	0.5
[C18:1(12t)]	/ %	0.0	0.8	1.9	2.9	4.3	6.0	5.3	2.5
[C18:1(13c)]	/ %	0.0	0.1	0.3	0.6	0.5	0.8	0.8	0.4
[C18:1(13t)]	/ %	0.0	0.7	1.6	2.3	3.1	4.1	4.3	2.3
[C18:1(14c)]	/ %	0.0	0.1	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.1
[C18:1(14t)]	/ %	0.0	0.6	1.3	2.0	2.7	3.5	4.3	2.2
[C18:1(15c)]	/ %	0.0	1.0	1.9	3.3	4.1	3.2	2.9	0.4
[C18:1(15t)]	/ %	0.0	0.3	0.7	1.1	1.5	2.0	2.9	1.1
[C18:1(16c)]	/ %	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
[C18:1(16t)]	/ %	0.0	0.2	0.1	0.6	0.9	1.3	2.4	1.0
[C18:1(17c)]	/ %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[C18:1(17t)]	/ %	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
[C18:1(cis)]	c) / %	0.1	6.2	11.3	17.8	23.2	24.8	17.3	3.6
[C18:1(trans)]	c) / %	0.0	5.1	11.3	17.8	25.0	37.1	37.9	20.3

- a) formal negative Ausbeute und Selektivität, da Verlust an C18:2, bezogen auf C18:2-Gehalt im Edukt
- b) bezogen auf eingesetzte bzw. umgesetzte Menge an C18:3
- c) aus HPLC-Integration, für Isomere C18:1(15) und C18:1(16) aus GC korrigiert

Anhang D: Spektren und Chromatogramme

Abb. D-1: Gaschromatogramm eines Testgemisches verschiedener Fettsäuremethylester

Stellungsisomere sind um so besser trennbar, je näher die Doppelbindungen am Kettenende stehen. (Umgekehrt sind die cis/trans-Isomere um so schlechter trennbar, je näher die Doppelbindung am Kettenende steht.)

Abb. D-2: Gaschromatogramm eines partiell hydrierten technischen Linolsäuremethylesters

Die Gruppen C18:0, C18:1 und C18:2 sind gut voneinander getrennt, ebenso die cis/trans-Isomere der Linolsäure. Die Bereiche (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 überlappen etwas.

Abb. D-3: Infrarotspektrum von Ölsäuremethylester C18:1(9c)

Abb. D-4: Infrarotspektrum von Elaidinsäuremethylester C18:1(9t)

Gegenüber Spektrum D-3 ist hier das Auftreten einer weiteren Bande für die trans-Doppelbindung zu beobachten, die für die quantitative Ermittlung des trans-Gehaltes in Fettsäureesterproben herangezogen wird.

Abb. D-5: Gaschromatogramm eines partiell hydrierten reinen Linolsäuremethylesters

Am Beispiel dieser Probe soll der komplette Analysenverlauf aufgezeigt werden.

Abb. D-6: HPLC-Trennung der Probe aus D-5 (RI-Detektion)

Es wurden die Fraktionen (cis)-C18:1, (trans)-C18:1 und C18:2 isoliert und einzeln gaschromatographisch untersucht.

Abb. D-7: Gaschromatogramm der Dien-Fraktion aus der HPLC-Trennung D-6

Das zur HPLC-Trennung eingesetzte Gemisch (siehe D-5) enthielt nur sehr wenig C18:2 neben viel C18:1, daher treten hier C18:1-Verunreinigungen in der C18:2-Fraktion auf. Die Bezifferung der Peaks in diesem und den beiden folgenden Chromatogrammen entspricht der Kennzeichnung im Gemisch-GC D-5.

Abb. D-8: Gaschromatogramm der (cis)-C18:1-Fraktion aus der HPLC-Trennung D-6

- Anhang D -

Diese Fraktion enthält keine Anteile an (trans)-C18:1. An diesem und dem folgenden Chromatogramm ist zu erkennen, daß die Trennung besser ist als im Gemisch-GC D-5.

Abb. D- 9: Gaschromatogramm der (trans)-C18:1-Fraktion aus der HPLC-Trennung D-6

Diese Fraktion ist mit wenig (cis)-C18:1 verunreinigt (Tailing im HPLC).

Abb. D-10: Gaschromatogramm der Ozonolyseprodukte aus den HPLC-Fractionen (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1

In der cis-Fraktion liegt eine enge, in der trans-Fraktion eine breite Isomerenverteilung vor.

Abb. D-11: Gaschromatogramm eines partiell hydrierten Linolensäuremethylesters

Die Trennung C18:3/C18:2/C18:1 ist gerade noch möglich, die Bereiche (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 überlappen stark. Außer Stearinsäuremethylester ist keine Verbindung isomerenrein abtrennbar, die an den GC-Peaks angegebenen Verbindungen bezeichnen lediglich den Hauptbestandteil.

Abb. D-12: HPLC-Trennung der Probe aus D-11 (RI-Detektion)

Die Trennung nach Anzahl der Doppelbindungen ist sehr scharf, die Gruppen (cis)-C18:1 und (trans)-C18:1 können aber nicht mehr vollständig getrennt werden.

Abb. D-13 bis D-16: Gaschromatogramme partiell hydrierter Alkadiene

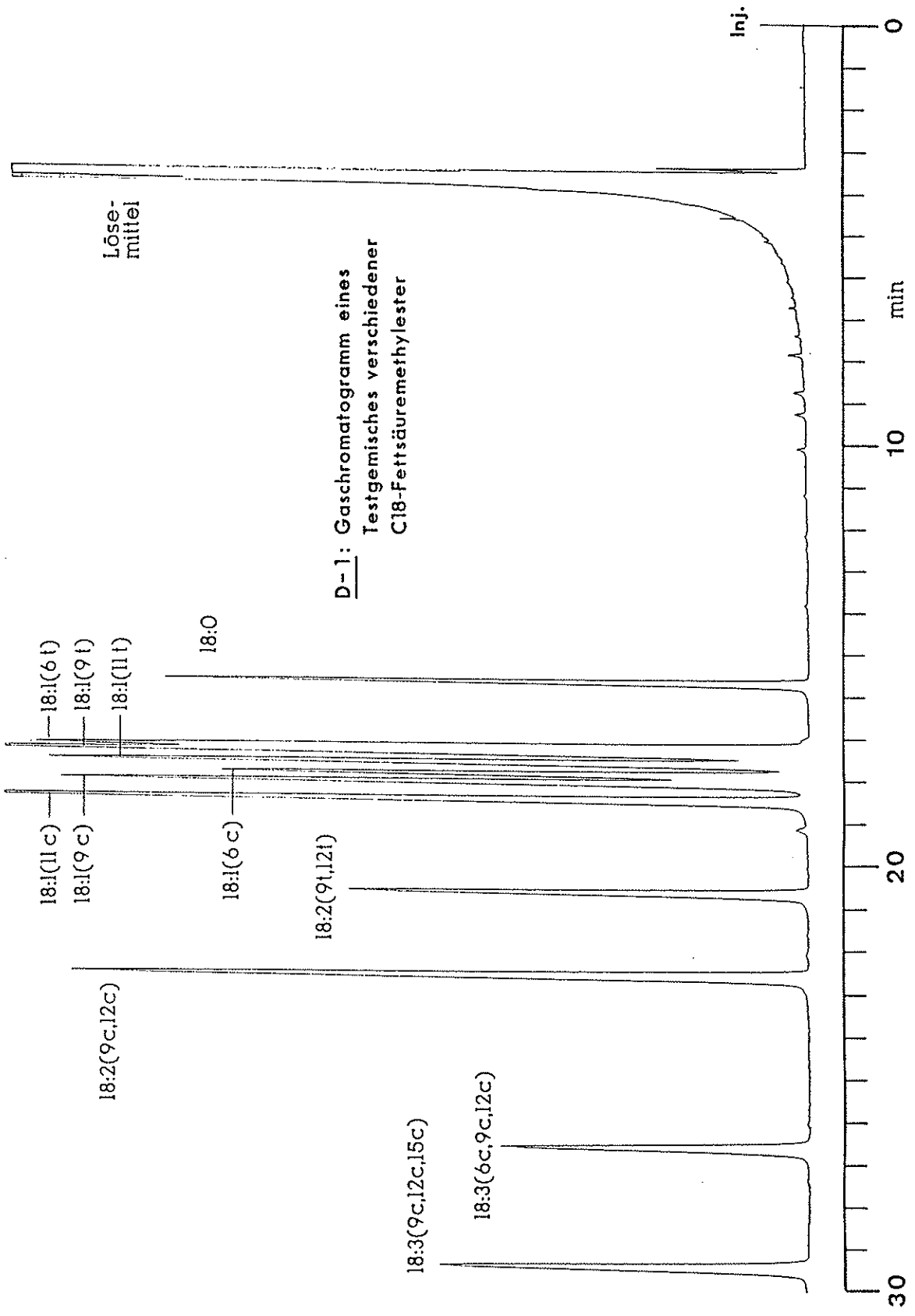
Abb. D-17: Gaschromatogramm von partiell hydriertem 1,4-Cyclooctadien

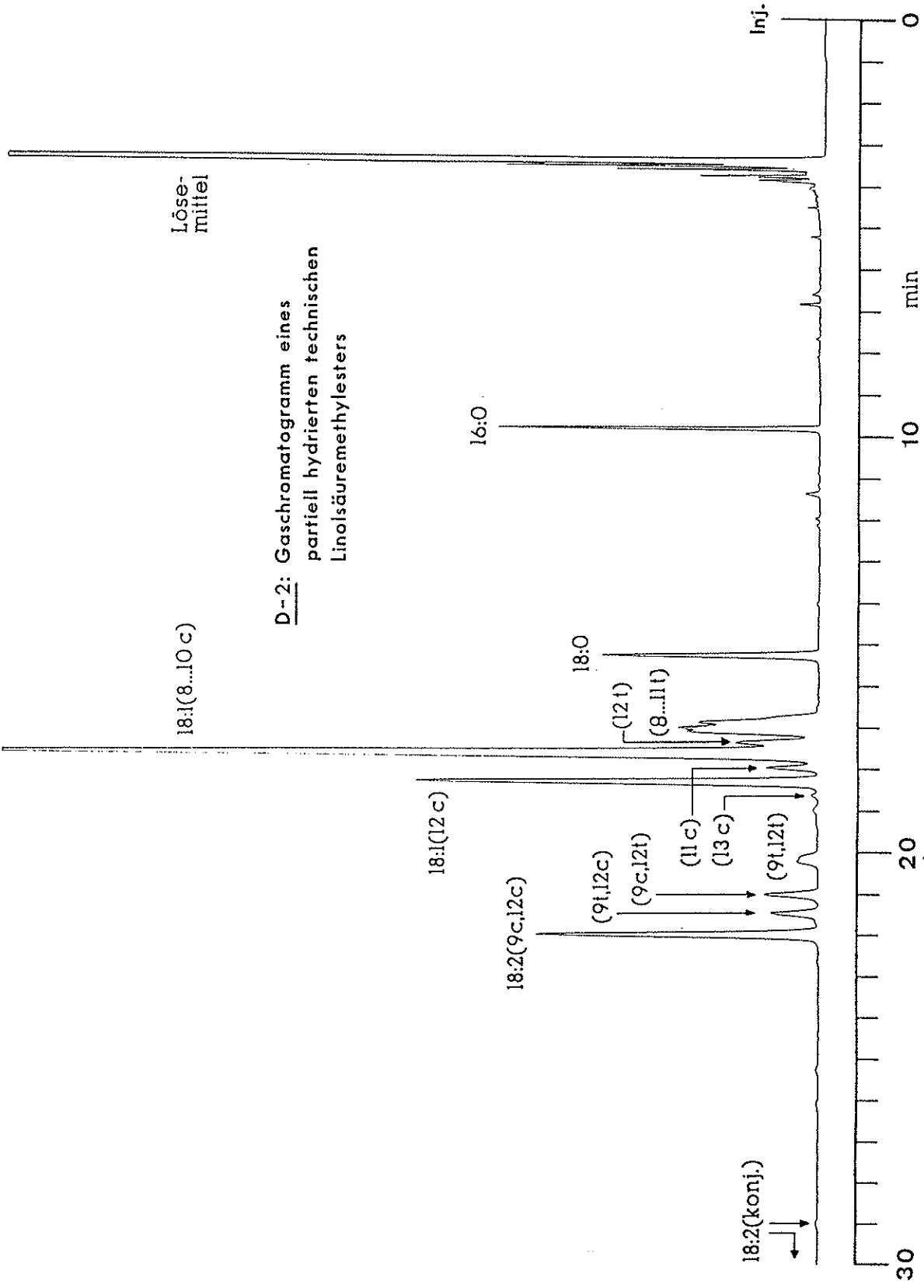
Die Trennung von 1,3-Cyclooctadien und Cycloocten ist auf dieser Säule (Pona-HP-FS, siehe S. 94) schlecht, sie kann aber z.B. auf einer polaren Polyester-Säule problemlos durchgeführt werden.

Abb. D-18: Gaschromatogramm von partiell hydriertem Diphenylmethan

Abb. D-19: Gaschromatogramm von partiell hydriertem 3,6-Octadiensäuremethylester

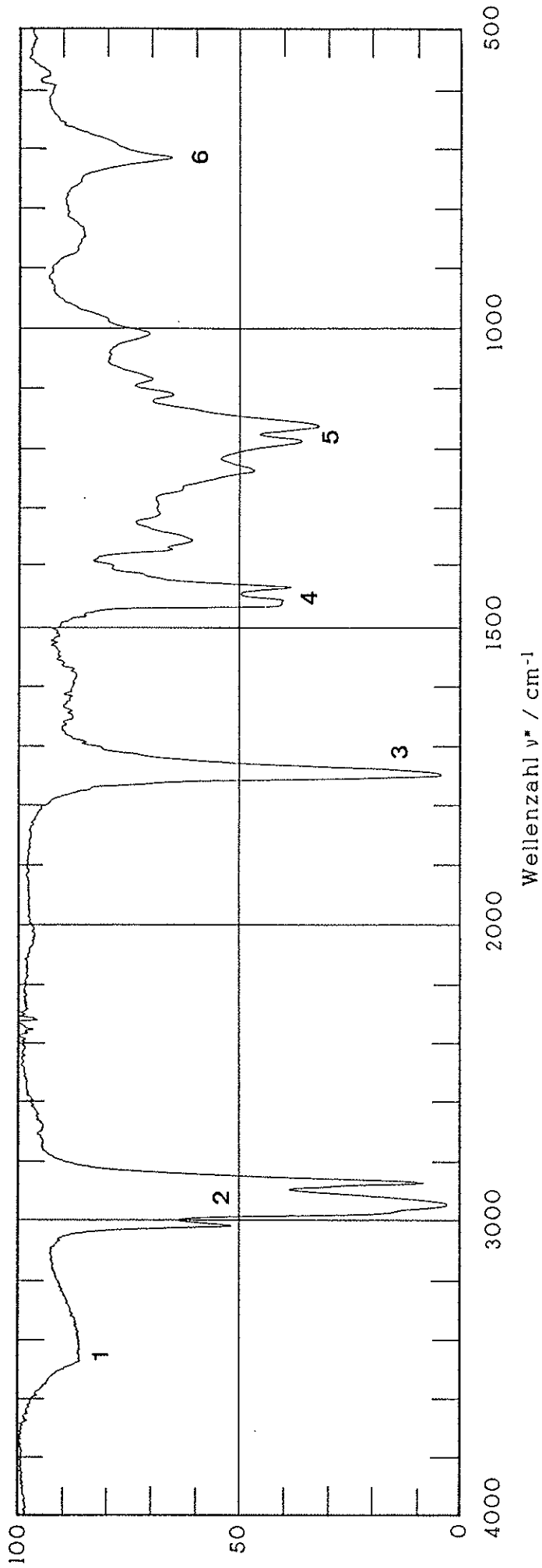
Die Trennung nach Anzahl der Doppelbindungen ist gut, die meisten Stellungsisomere können ebenfalls getrennt werden. Die Peaks der Isomeren C8:1(4c) und C8:1(5t) fallen zusammen. Die untersuchte Probe enthielt kein C8:1(5c), diese Substanz hat eine etwas längere Retentionszeit als C8:1(6c).





D-2: Gaschromatogramm eines
partiell hydrierten technischen
Linolsäuremethylesters

D-3



IR-Spektrum von Ölsäuremethylester C18:l(9c)

1 : ν O-H (H₂O-Spuren)

2 : ν C-H (-CH₂-, -CH₃, -CH=)

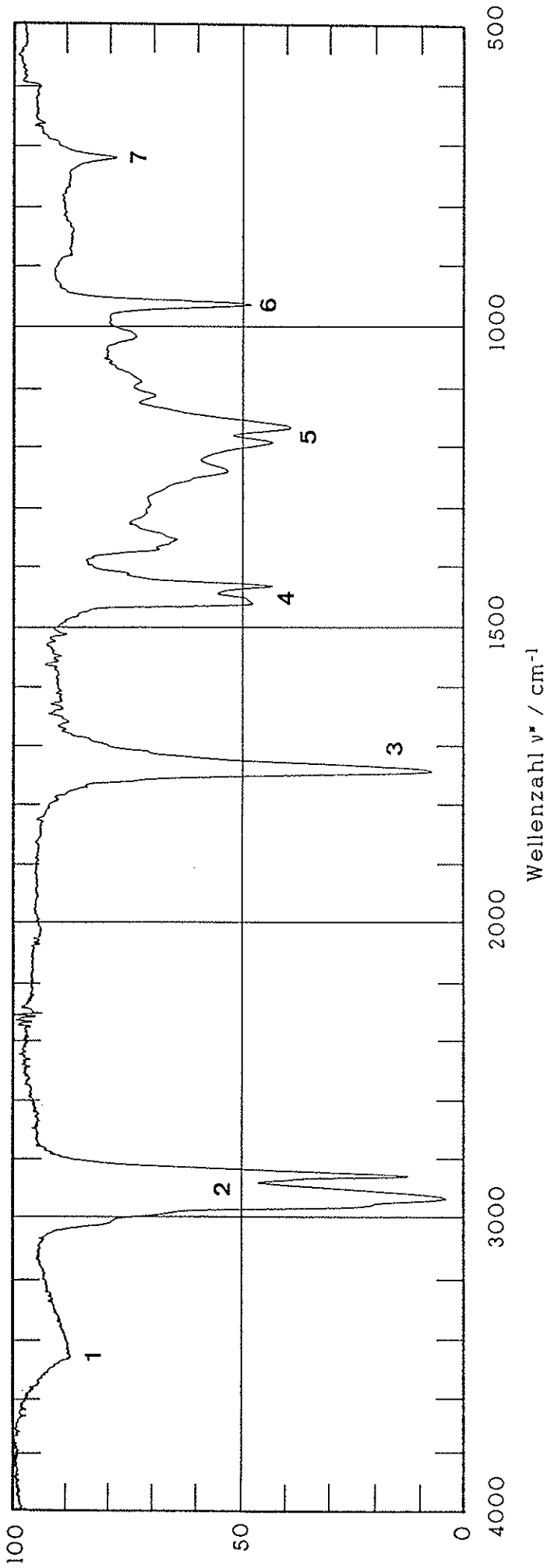
3 : ν C=O (in Esterfunktion)

4 : δ C-H (-CH₂-, -CH₃)

5 : ν C-O (in Esterfunktion)

6 : $\delta_{\text{lock.}}(-\text{CH}_2^-)_{2,3}$

D-4



IR-Spektrum von Elaidinsäuremethylester C18:1(9t)

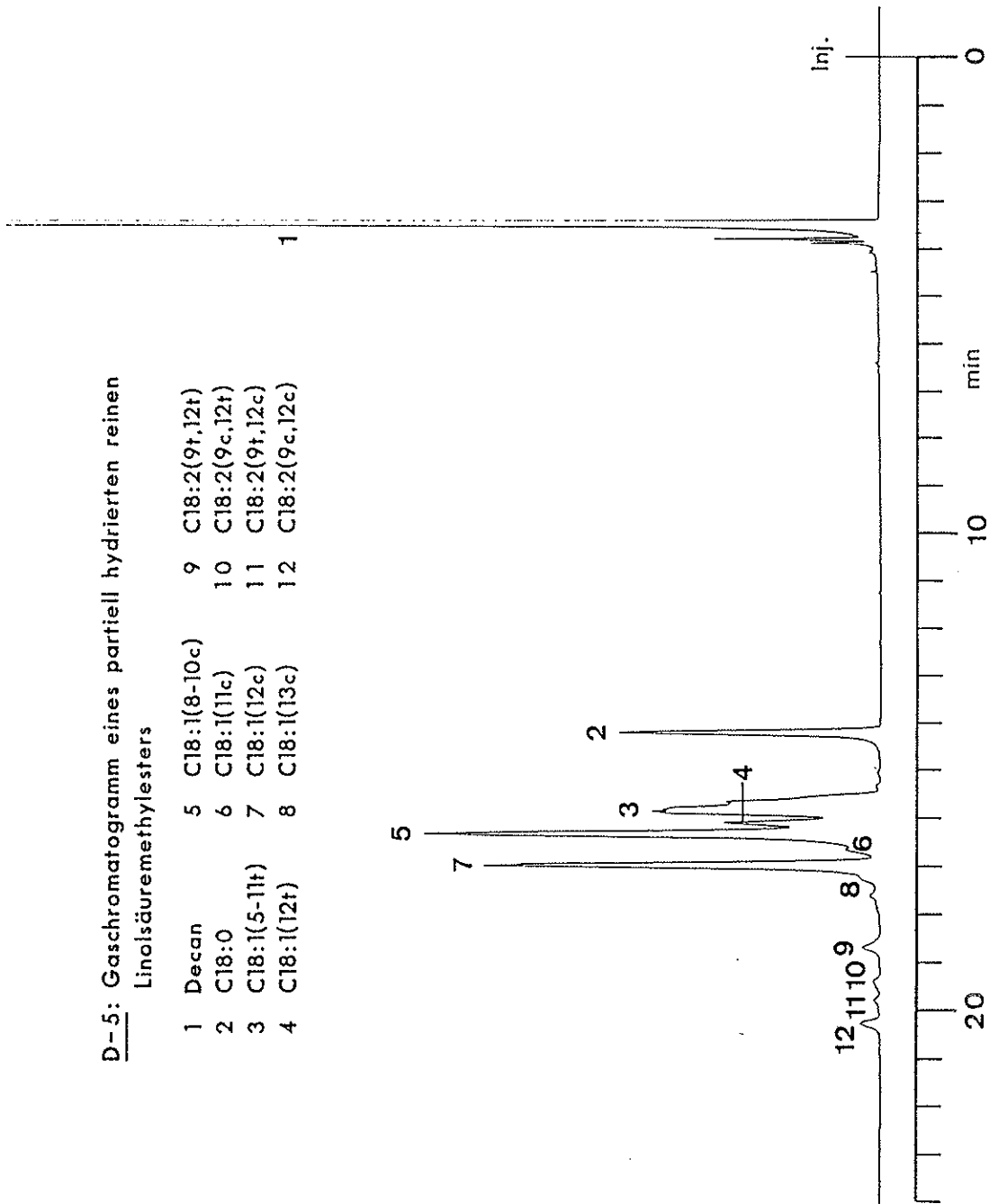
1 : ν O-H (H₂O-Spuren)
2 : ν C-H ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)
3 : ν C=O (in Esterfunktion)

4 : δ C-H ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)
5 : ν C-O (in Esterfunktion)

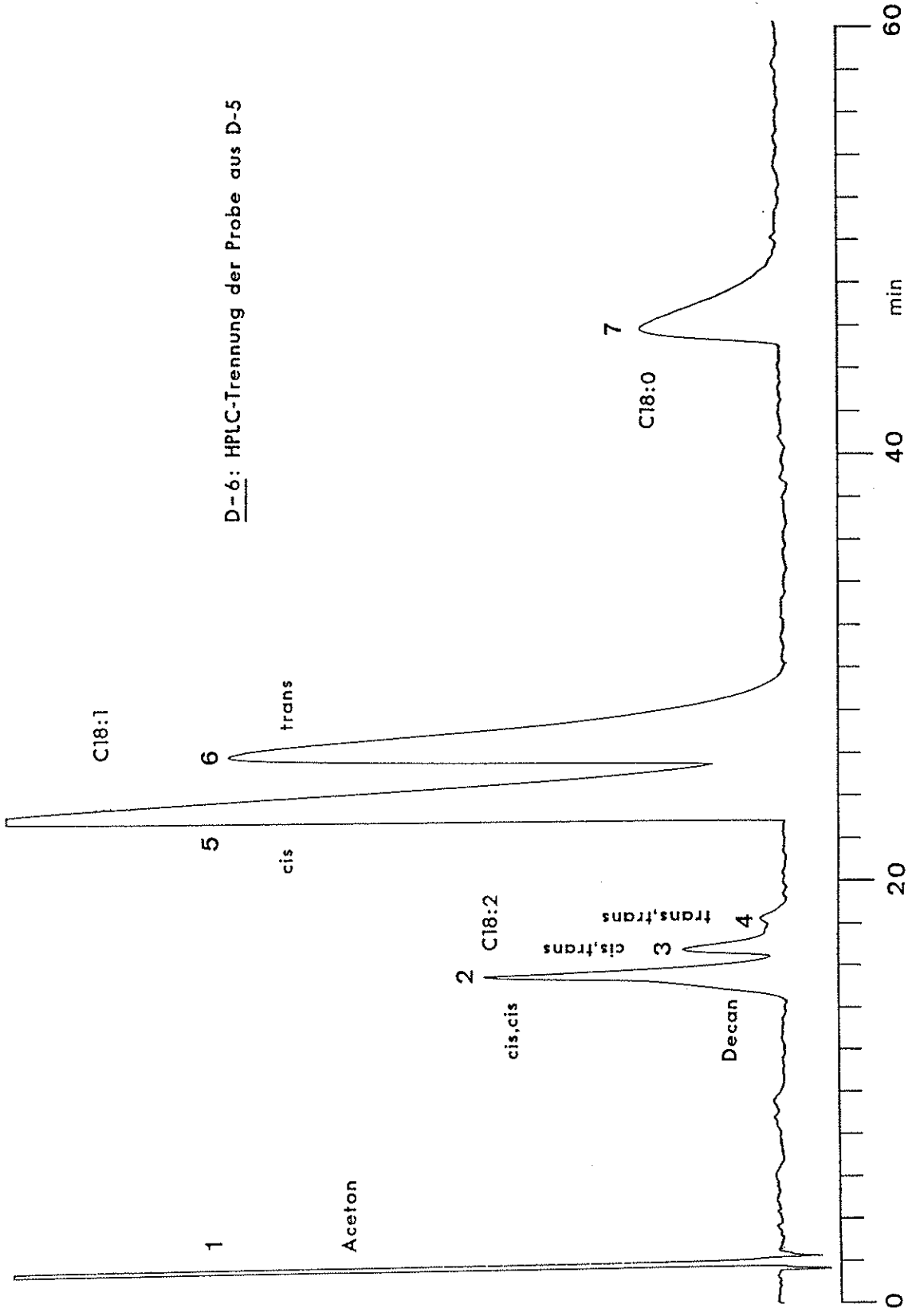
6 : δ_{oop} H-C = C-H (nur trans-Konf.)
7 : δ_{rock} ($-\text{CH}_2-$)₂3

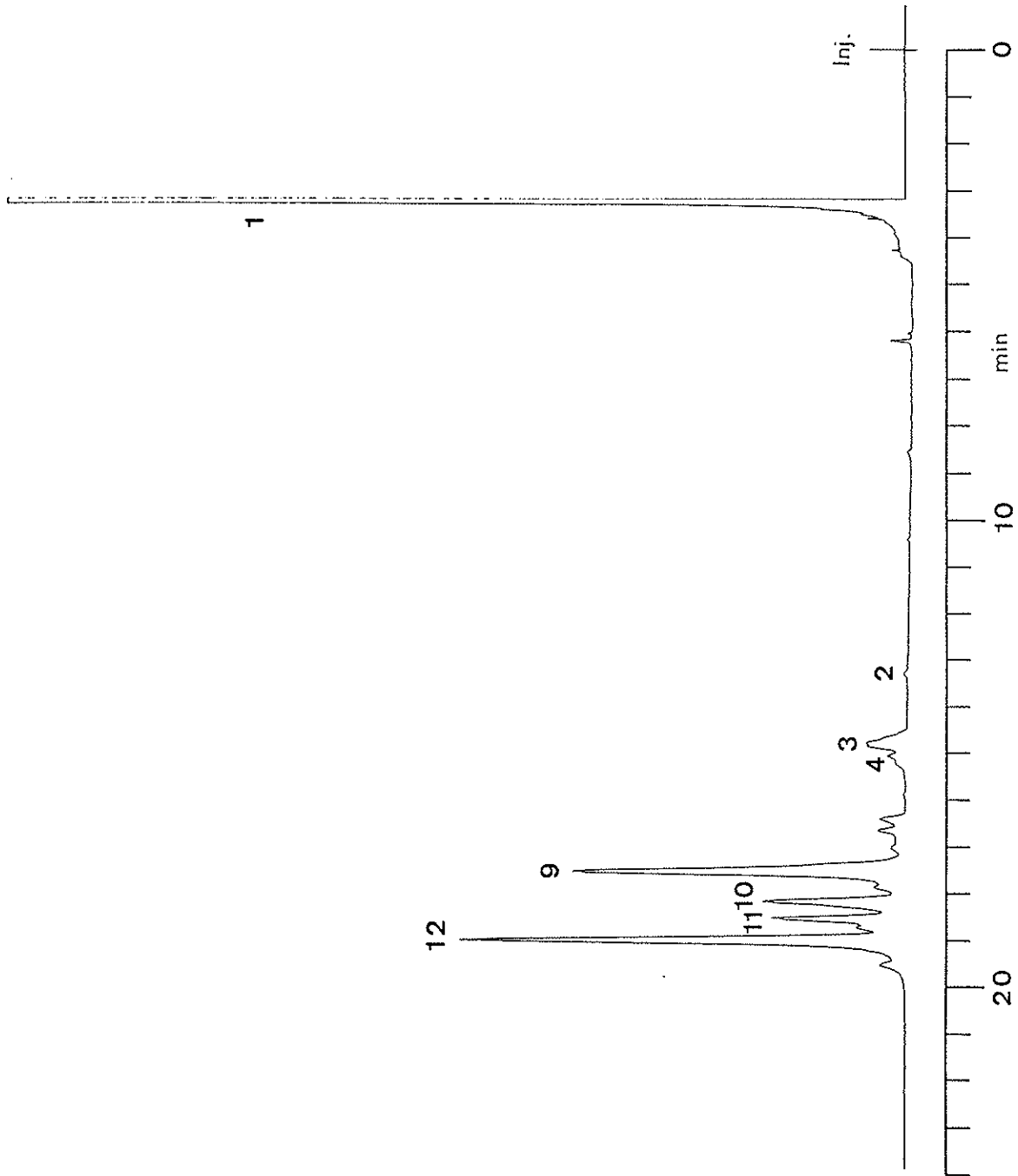
**D-5: Gaschromatogramm eines partiell hydrierten reinen
Linolsäuremethylesters**

1	Decan	5	C18:1(8-10c)	9	C18:2(9t,12t)
2	C18:0	6	C18:1(11c)	10	C18:2(9c,12t)
3	C18:1(5-11t)	7	C18:1(12c)	11	C18:2(9t,12c)
4	C18:1(12t)	8	C18:1(13c)	12	C18:2(9c,12c)

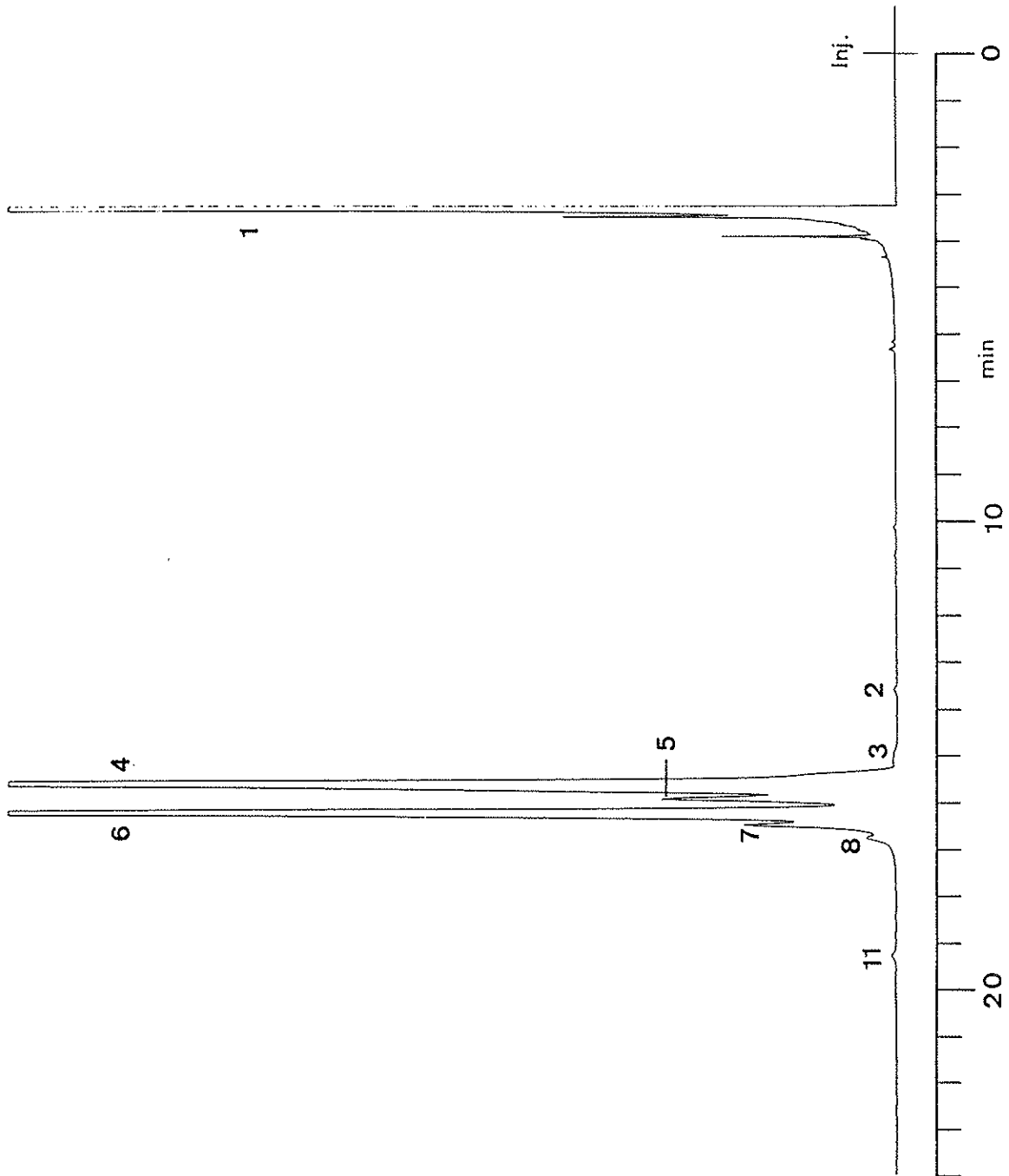


D-6: HPLC-Trennung der Probe aus D-5

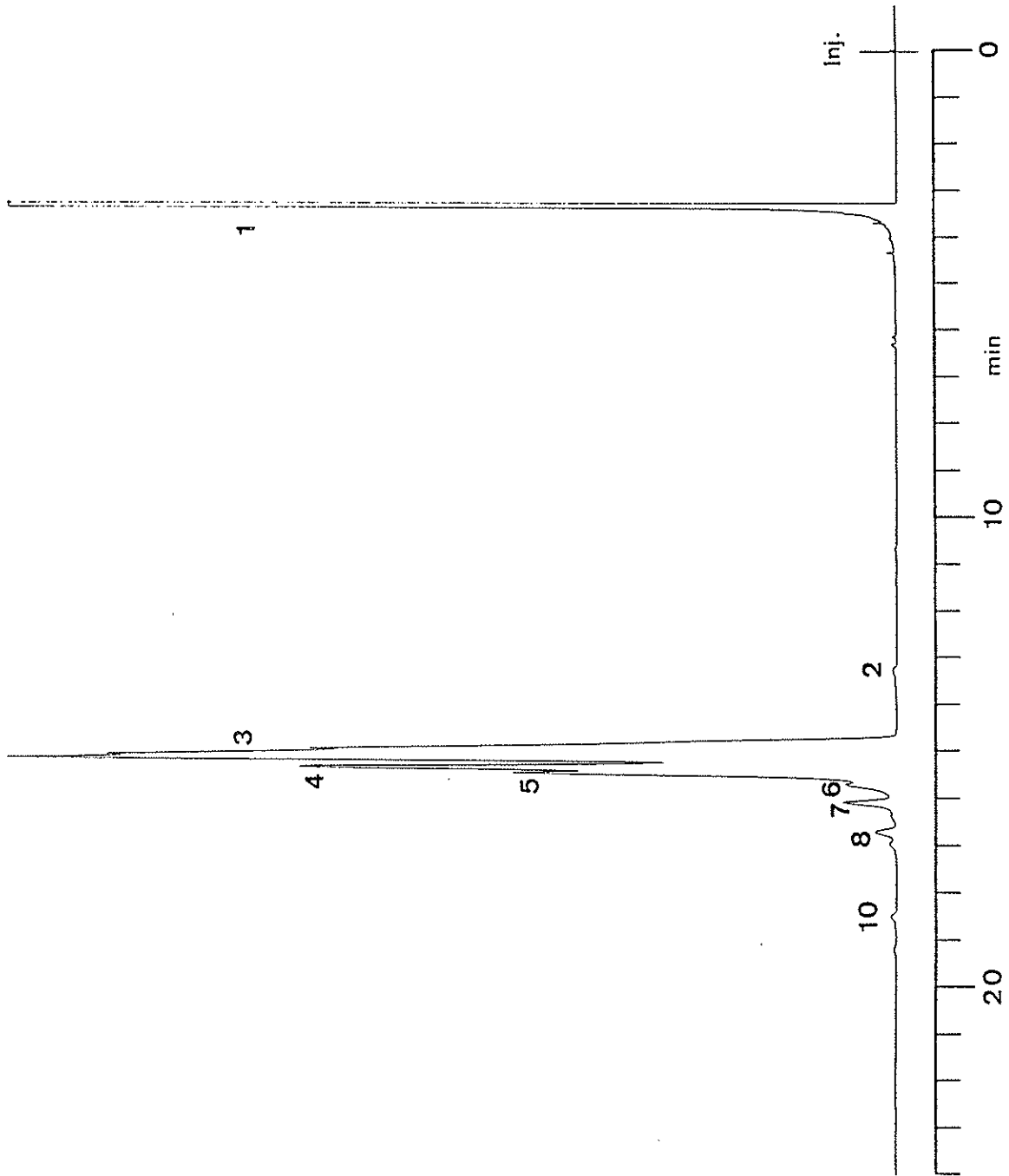




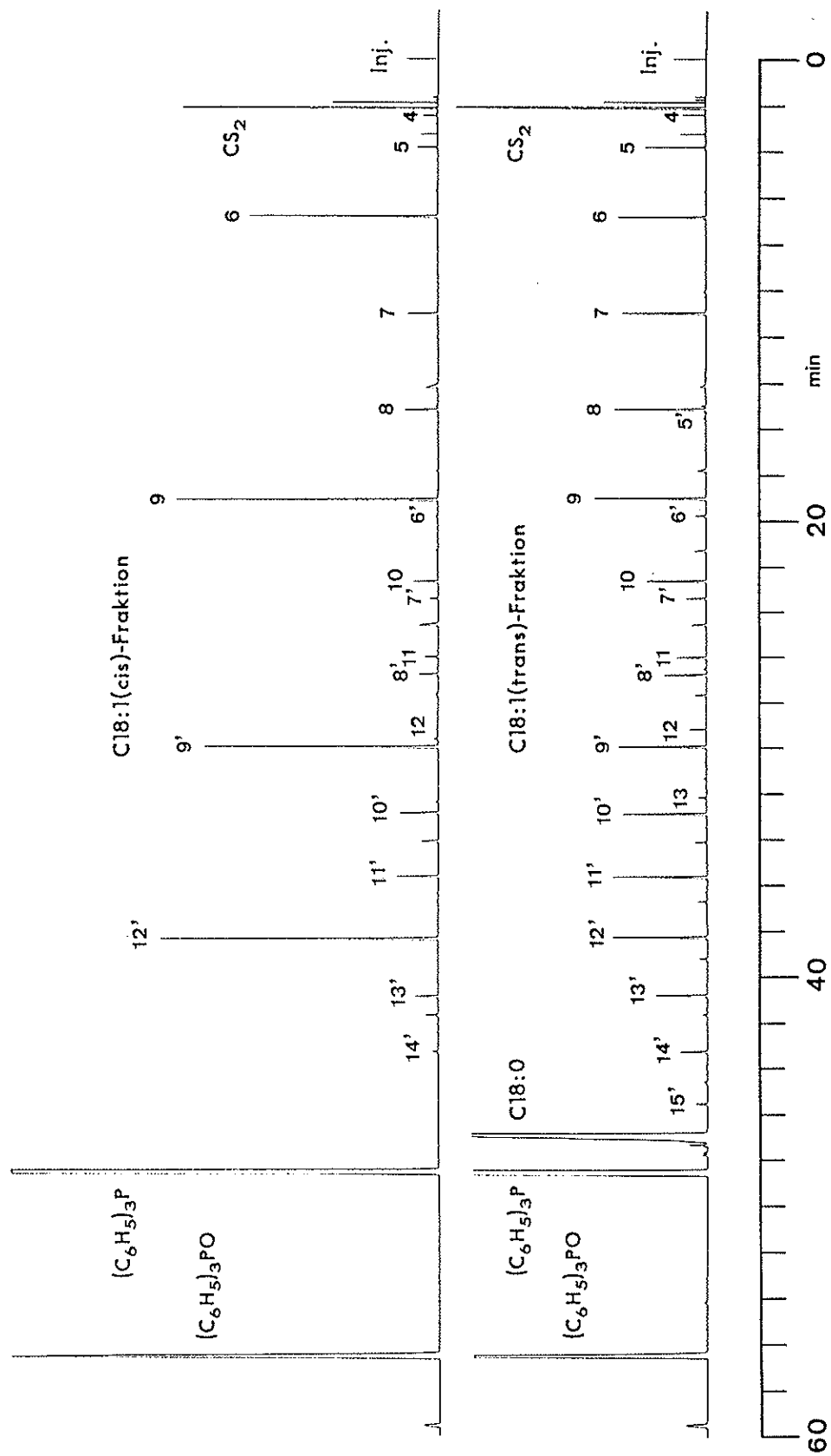
D-7: Gaschromatogramm der Dien-Fraktion aus D-6
(Bezifferung siehe D-5)



D-8: Gaschromatogramm der (cis)-C18:1-Fraktion aus D-6
(Bezifferung siehe D-5)



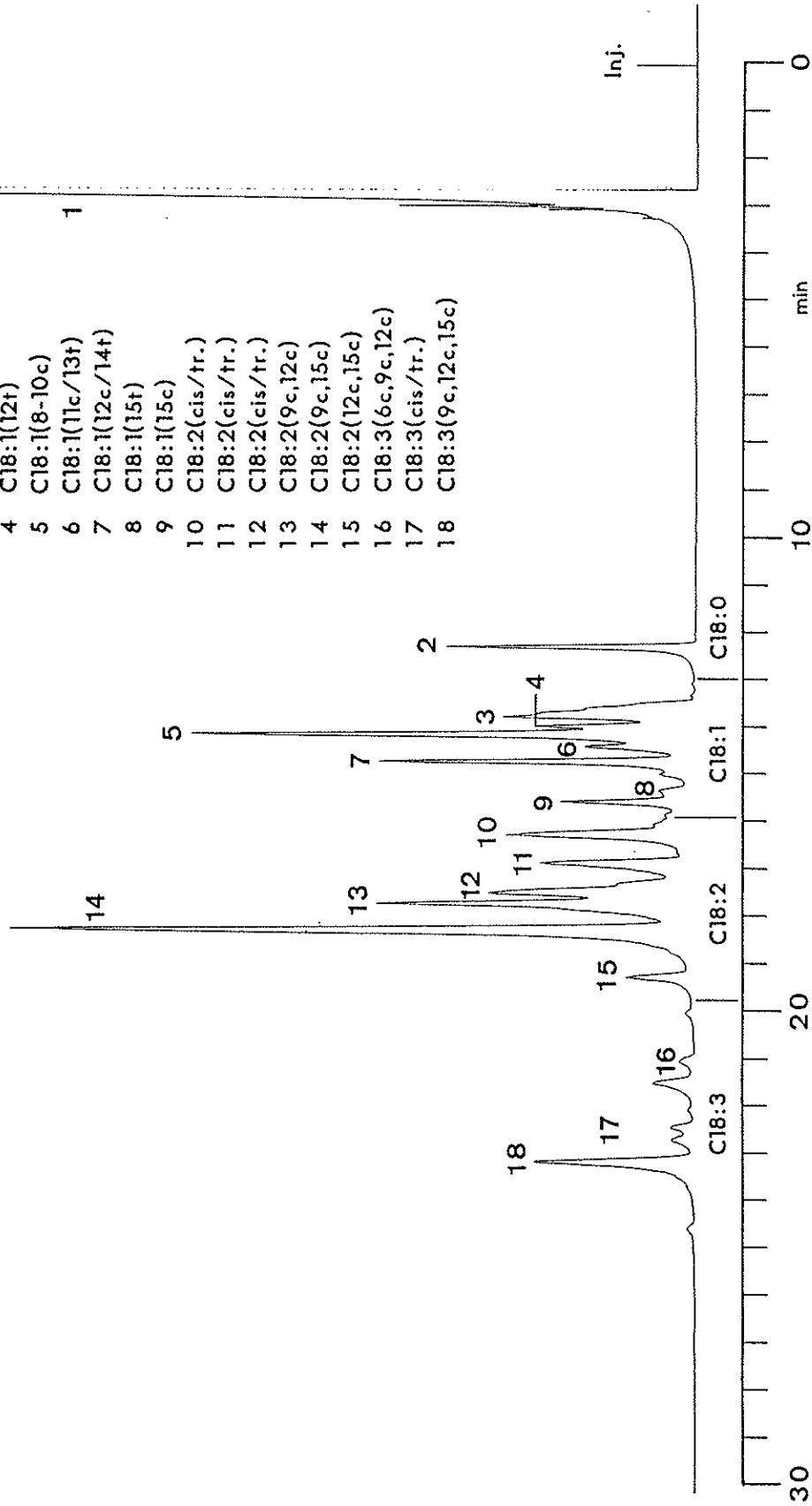
D-9: Gaschromatogramm der (trans)-C18:1-Fraktion aus D-6
(Bezifferung siehe D-5)



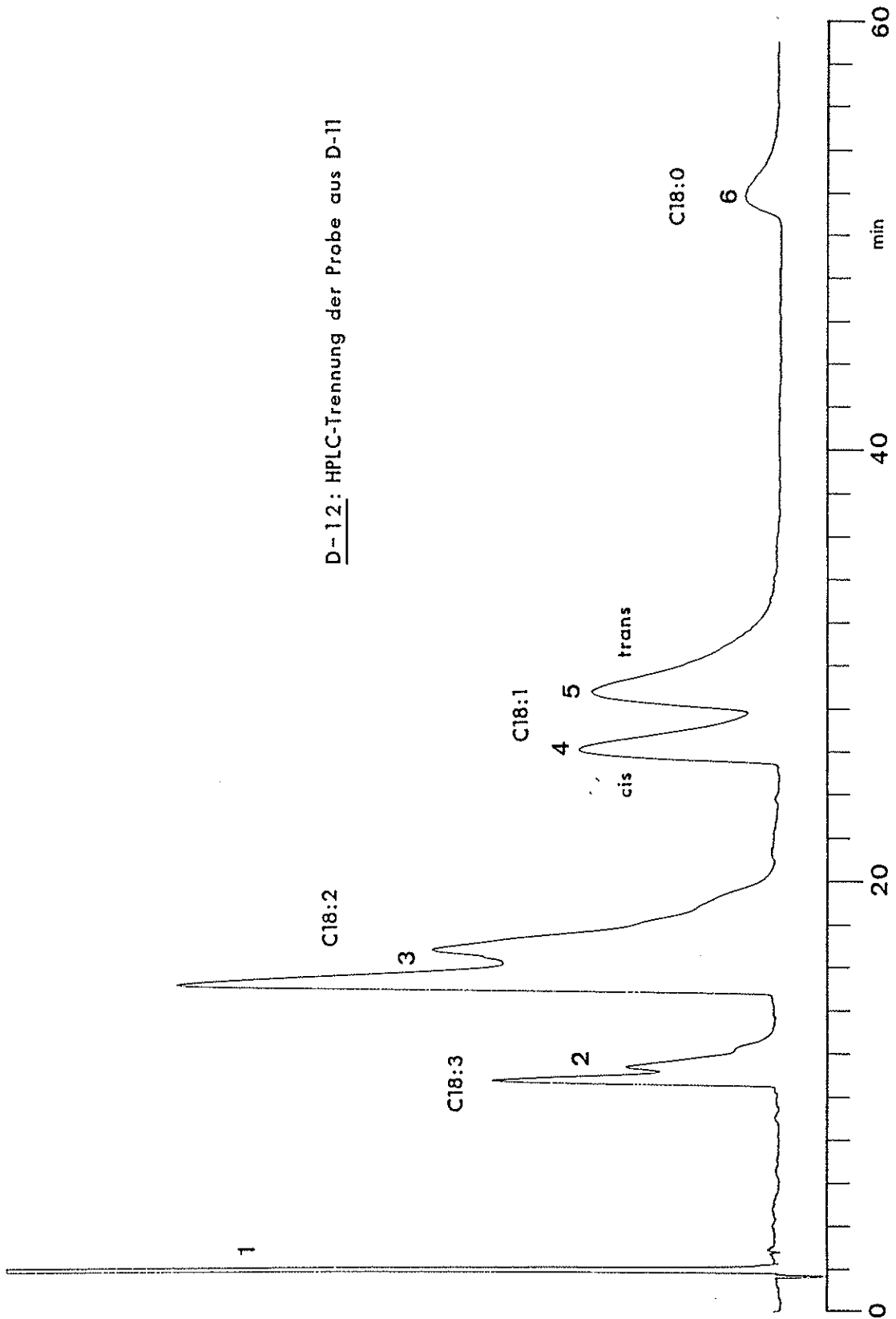
D-10: Gaschromatogramme der Ozonolyseprodukte aus den C18:1-Fractionen von D-6
 Bezifferung: n = Aldehyd C_{n-1}H_{2n-1}CHO, n' = Oxoster OHC-C_{n-2}H_{2n-4}CO₂CH₃

**D-11: Gaschromatogramm eines partiell hydrierten reinen
Linolensäuremethylesters**

- 1 Decan
- 2 C18:0
- 3 C18:1(5-11t)
- 4 C18:1(12t)
- 5 C18:1(8-10c)
- 6 C18:1(11c/13t)
- 7 C18:1(12c/14t)
- 8 C18:1(15t)
- 9 C18:1(15c)
- 10 C18:2(cis/tr.)
- 11 C18:2(cis/tr.)
- 12 C18:2(cis/tr.)
- 13 C18:2(9c,12c)
- 14 C18:2(9c,15c)
- 15 C18:2(12c,15c)
- 16 C18:3(6c,9c,12c)
- 17 C18:3(cis/tr.)
- 18 C18:3(9c,12c,15c)

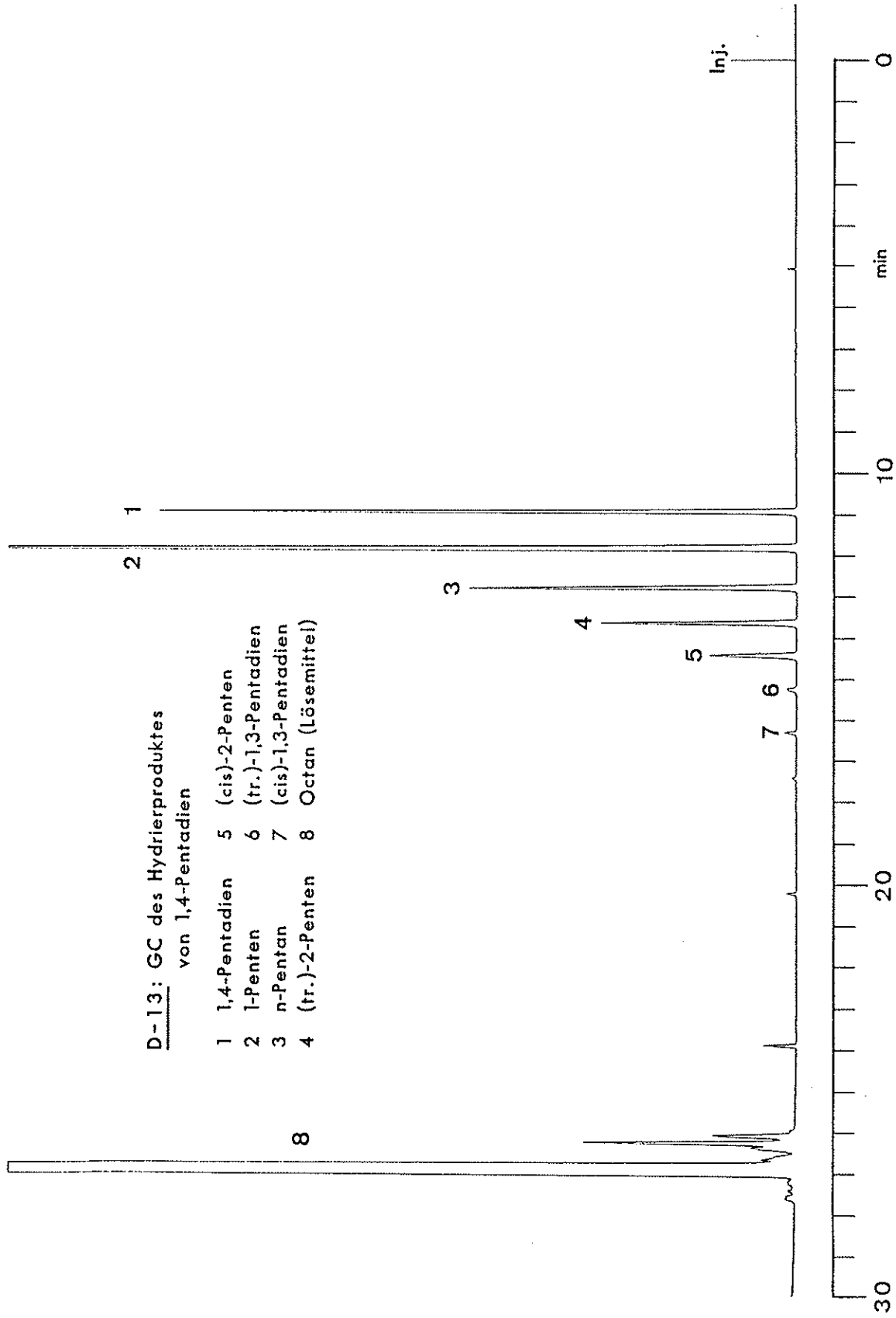


D-12: HPLC-Trennung der Probe aus D-11



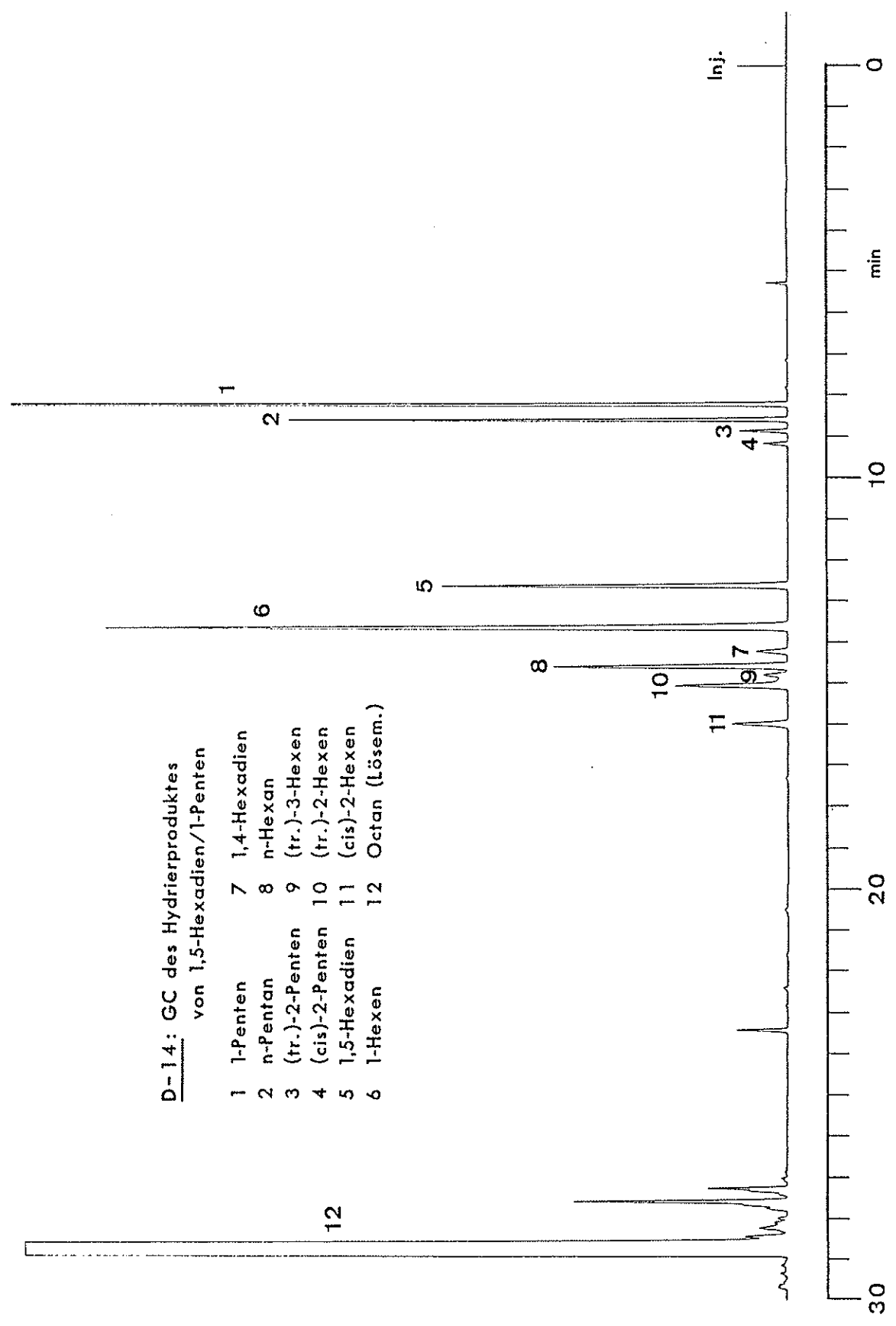
D-13: GC des Hydrierproduktes
von 1,4-Pentadien

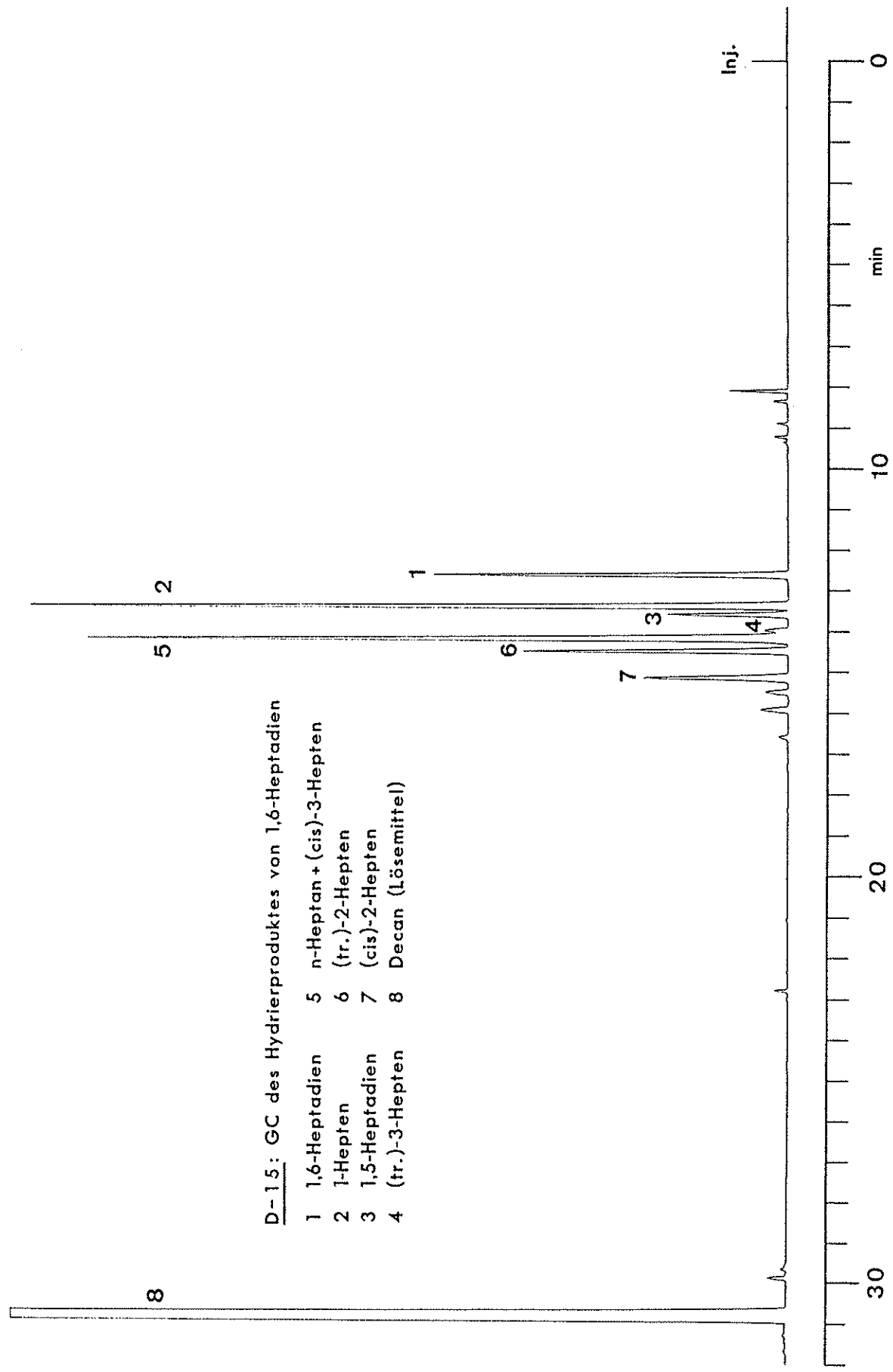
- | | | | |
|---|----------------|---|---------------------|
| 1 | 1,4-Pentadien | 5 | (cis)-2-Penten |
| 2 | 1-Penten | 6 | (tr.)-1,3-Pentadien |
| 3 | n-Pentan | 7 | (cis)-1,3-Pentadien |
| 4 | (tr.)-2-Penten | 8 | Octan (Lösemittel) |



D-14: GC des Hydrierproduktes
von 1,5-Hexadien/1-Penten

- | | | | |
|---|----------------|----|----------------|
| 1 | 1-Penten | 7 | 1,4-Hexadien |
| 2 | n-Pentan | 8 | n-Hexan |
| 3 | (tr.)-2-Penten | 9 | (tr.)-3-Hexen |
| 4 | (cis)-2-Penten | 10 | (tr.)-2-Hexen |
| 5 | 1,5-Hexadien | 11 | (cis)-2-Hexen |
| 6 | 1-Hexen | 12 | Octan (Lösem.) |



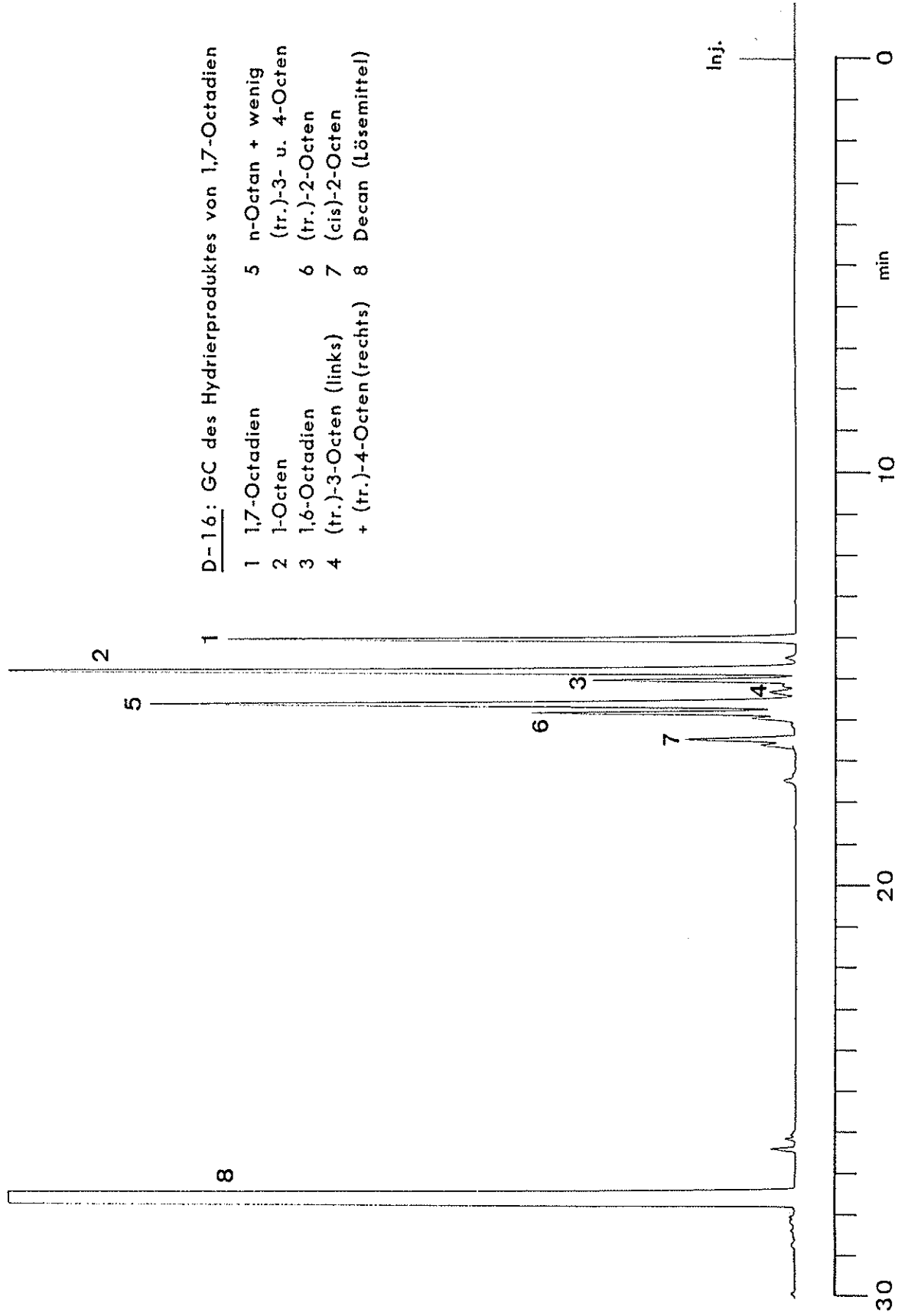


D-15: GC des Hydrierproduktes von 1,6-Heptadien

- | | | | |
|---|----------------|---|---------------------------|
| 1 | 1,6-Heptadien | 5 | n-Heptan + (cis)-3-Hepten |
| 2 | 1-Hepten | 6 | (tr.)-2-Hepten |
| 3 | 1,5-Heptadien | 7 | (cis)-2-Hepten |
| 4 | (tr.)-3-Hepten | 8 | Decan (Lösemittel) |

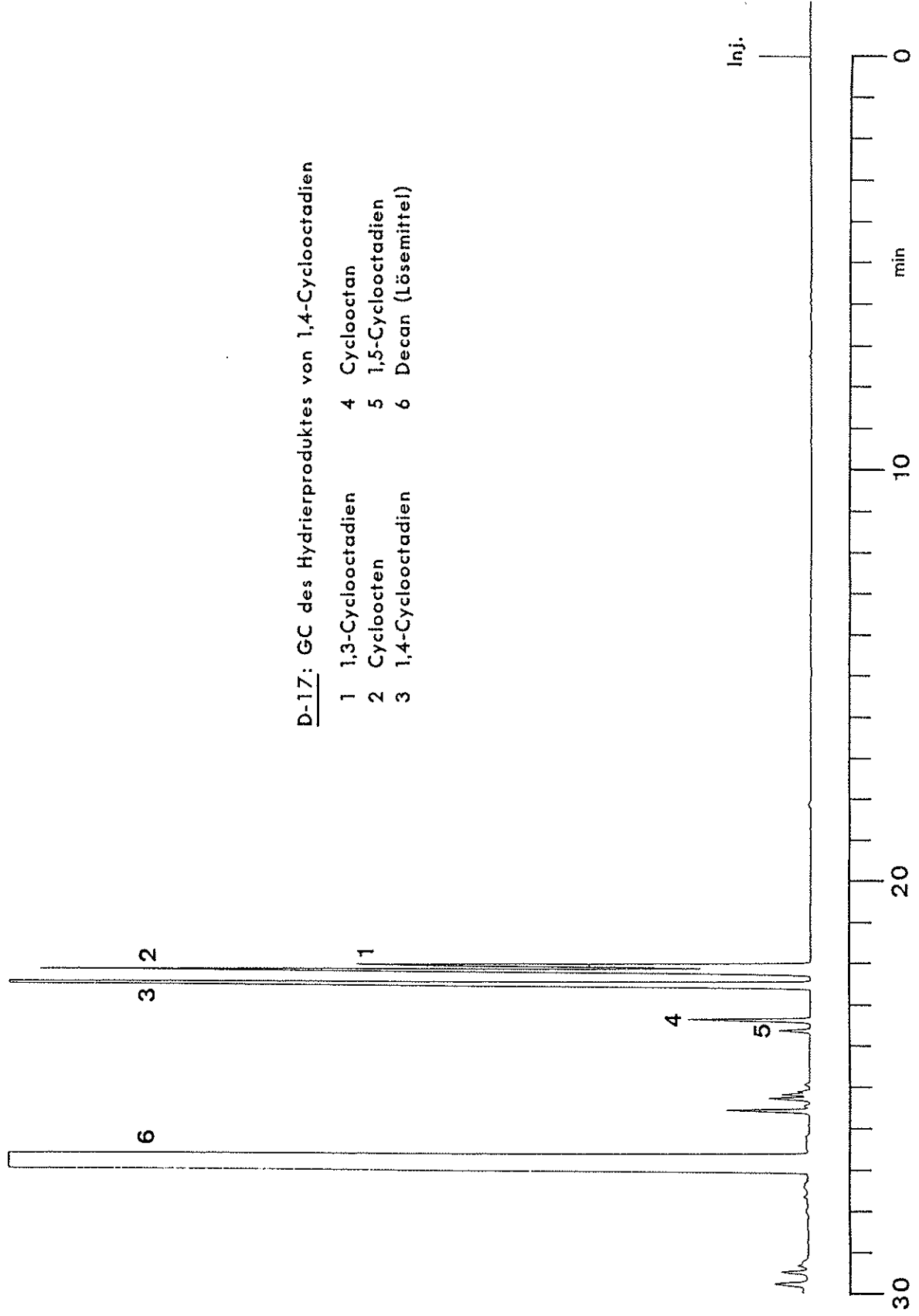
D-16: GC des Hydrierproduktes von 1,7-Octadien

- | | | | |
|---|--------------------------|---|---------------------|
| 1 | 1,7-Octadien | 5 | n-Octan + wenig |
| 2 | 1-Octen | | (tr.)-3- u. 4-Octen |
| 3 | 1,6-Octadien | 6 | (tr.)-2-Octen |
| 4 | (tr.)-3-Octen (links) | 7 | (cis)-2-Octen |
| | + (tr.)-4-Octen (rechts) | 8 | Decan (Lösemittel) |



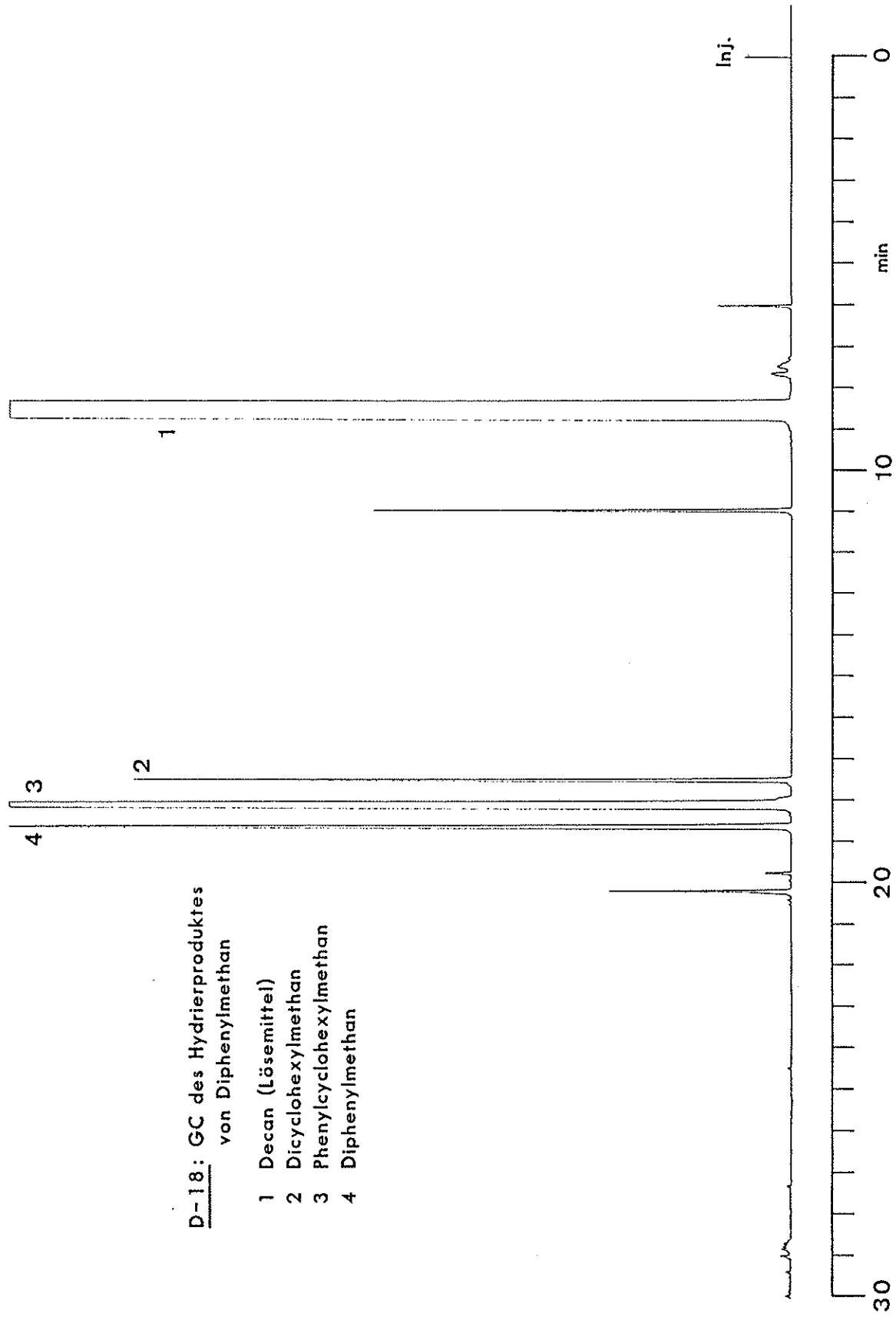
D-17: GC des Hydrierproduktes von 1,4-Cyclooctadien

- | | | | |
|---|-------------------|---|--------------------|
| 1 | 1,3-Cyclooctadien | 4 | Cyclooctan |
| 2 | Cycloocten | 5 | 1,5-Cyclooctadien |
| 3 | 1,4-Cyclooctadien | 6 | Decan (Lösemittel) |



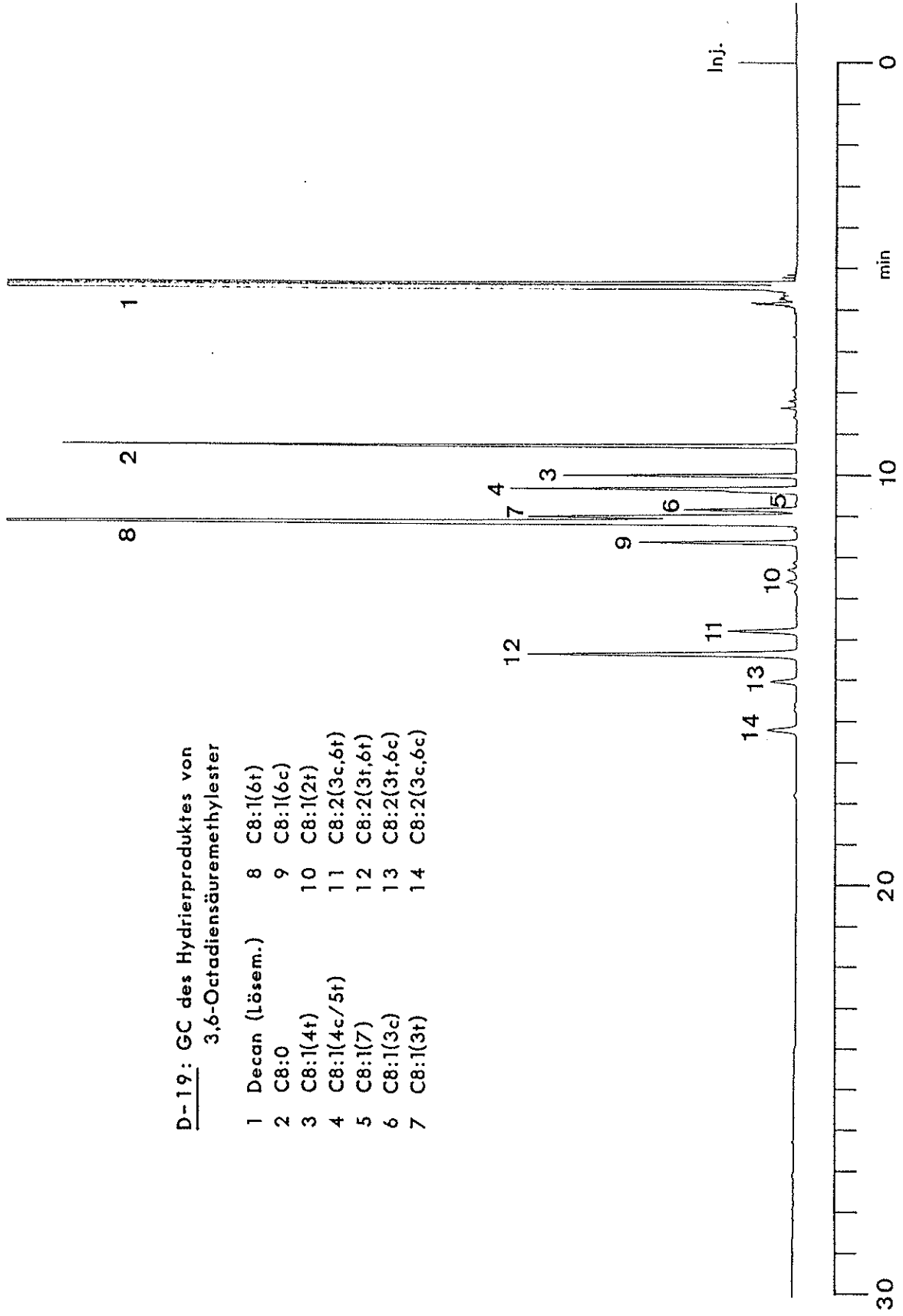
D-18: GC des Hydrierproduktes
von Diphenylmethan

- 1 Decan (Lösungsmittel)
- 2 Dicyclohexylmethan
- 3 Phenylcyclohexylmethan
- 4 Diphenylmethan



D-19: GC des Hydrierproduktes von
3,6-Octadiensäuremethylester

1	Decan (Lösem.)	8	C8:1(6t)
2	C8:0	9	C8:1(6c)
3	C8:1(4t)	10	C8:1(2t)
4	C8:1(4c/5t)	11	C8:2(3c,6t)
5	C8:1(7)	12	C8:2(3t,6t)
6	C8:1(3c)	13	C8:2(3t,6c)
7	C8:1(3t)	14	C8:2(3c,6c)



Lebenslauf

Wolfgang Schäfer, geboren am 8.3.1962 in Worms am Rhein
als Sohn der Eheleute Heinz und Emilie Schäfer, geb. Fischer

- | | |
|--------------------------|--|
| Aug. 1968 -
Juli 1972 | Besuch der Westend-Grundschule
in Worms |
| Aug. 1972 -
Mai 1981 | Besuch des Staatl. Eleonoren-Gymnasiums
in Worms |
| 26.5.1981 | Erreichen der Allgemeinen Hochschulreife
mit Abschluß der Abiturprüfungen |
| 1.10.1981 | Aufnahme eines Studiums der Fachrichtung Chemie
an der Universität Fridericiana zu Karlsruhe |
| 7.10.1983 | Diplom-Vorprüfung |
| Juli 1986 | mündliche Diplom-Hauptprüfungen |
| Sept. 1986 -
Mai 1987 | Diplomarbeit am Institut für Chemische Technik der
Universität Karlsruhe unter Anleitung von Herrn
Prof. Dr. W. Weisweiler zum Thema
"Entwurf und Bau eines gradientenfreien Kreislauf-
Reaktors für kinetische Untersuchungen zur
selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden
mittels Ammoniak" (Chem.-Ing.-Tech. <u>60</u> ,146 [1988]) |
| 25.5.1987 | Verleihung des Akademischen Grades
"Diplom-Chemiker" durch die Universität Karlsruhe |
| 1.9.1987 | Immatrikulation und Einstellung als wissenschaftlicher
Angestellter an der Rheinisch-Westfälischen
Technischen Hochschule Aachen

Beginn der vorliegenden Arbeit am Institut für
Technische Chemie und Petrolchemie unter
Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Fell |
| 25.10.1990 | Abschluß der Doktorarbeit mit der mündl. Prüfung |