Kolloidkatalysatoren aus gepulster Laserablation als neues Werkzeug für die selektive Teilhydrierung von Fettsäurederivaten

Die Lösung für eine technologische Langzeitherausforderung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Maximilian Lukas Spiekermann, M. Sc.

aus

Witten

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 2026

1. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Vogt
2. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Schembecker

Dortmund 2026

„A little bit of everything all of the time.“
— Bo Burnham

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung einiger Menschen nicht möglich gewesen, sodass ich ihnen einen besonderen Dank aussprechen möchte:

Ich danke Prof. Dieter Vogt für die Aufnahme am Lehrstuhl für Technische Chemie und die Freiheiten bei der Bearbeitung meines Themas sowie für das entgegengebrachte Vertrauen und die wertvollen Diskussionen. Ich danke Prof. Gerhard Schembecker für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Alba Diéguez Alonso für die Übernahme des Kommissionsvorsitzes.

Ich danke Thomas für die ausgezeichnete inhaltliche Betreuung, den freundschaftlichen Umgang, seine motivierende Art sowie die Lehrstunden, die ich hoffte, nie zu brauchen.

Ich danke Andi, Iris, Justin und allen voran Marén für die Unterstützung im Laboralltag, die große Hilfsbereitschaft und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Ich danke Sven Reichenberger, Theo Fromme, Friedrich Waag und Mykhailo Kondratiuk für die kooperative Zusammenarbeit.

Ich danke allen, die ich im Rahmen meiner Promotion ausschließlich bei ihren Abschlussarbeiten betreuen durfte. Vor allem Dennis, Alena, Arnold, Max, Robert und insbesondere Caro haben einen wertvollen Beitrag geleistet und ich danke euch für die hervorragende Zusammenarbeit.

Ich danke all meinen Lieblingskollegen und -kolleginnen für die lockere, lustige und dennoch produktive Arbeitsatmosphäre: Arno, Bernd, Christian, Daniel, Dominik, Franzi, Hannes, Jan-Niklas, Jens, Jerome, Jonas, Milan, Nadine, Niclas, Saqib, Tim und besonders Justus, Marc, Kevin und Thomas sowie meine Bürokollegen Alex und Tobi. In besonderer Weise möchte ich mich bei Thilo in seiner Dreifachrolle als mein Student, Hiwi und Promotionskollege bedanken und ganz besonders bei Florian für seine schon fast an Ämterhäufung grenzende Begleitung als mein erster Student, Promotionskollege, Dauervertretung und nun Arbeitskollege. Meine Tür steht euch immer offen.

Ich danke meinen Eltern für die Unterstützung und das Vertrauen, das meinen Weg bis hierhin und vermutlich weit darüber hinaus deutlich erleichtert hat und weiter erleichtern wird. Vor allem danke ich aber meinen Eltern und den Pfadfindern des Stammes Kardinal von Galen in Bochum für die Sozialisierung und Charakterbildung, die mich in den schwierigen Situationen auf meinem Weg den richtigen Pfad haben finden lassen.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Frau Johanna ♡, die ich zunächst als Büro- und Promotionskollegin kennenlernen durfte und die seitdem zu meiner wichtigsten Unterstützerin geworden ist - nicht nur während der Promotion, sondern für das gesamte gemeinsame Leben. Danke, dass du an meiner Seite bist.

Inhalt

Kurzzusammenfassung ..... **V**

Abstract ..... **VII**

Publikationen und Konferenzbeiträge ..... **IX**

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis ..... **XI**

1. Einleitung **1**

2. Theoretische Grundlagen **5**

2.1. Nanopartikel und Nanokatalyse 5

2.1.1. Definition und Eigenschaften von Nanopartikeln 5

2.1.2. Einführung in die Nanokatalyse 6

2.1.3. Synthesemethoden für Nanopartikel 8

2.2. Rohstoffbasis der chemischen Industrie 11

2.2.1. Fossile Rohstoffe in der chemischen Industrie 11

2.2.2. Nachwachsende Rohstoffe als Alternative 11

2.2.3. Pflanzenöle - ein bereits bekannter Rohstoff mit noch ungenutztem Potential 15

2.3. Selektive Teilhydrierung von Fettsäurederivaten 21

2.3.1. Kennzahlen der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten 22

2.3.2. Katalytische Metalle, die für Hydrierungsprozesse verwendet werden 31

2.4. Ausgewählte Funktionalisierungsreaktionen an einfach ungesättigten Oleochemikalien 32

2.4.1. Ethenolyse von Oleochemikalien 32

2.4.2. Isomerisierende Methoxycarbonylierung von Oleochemikalien 33

2.4.3. Hydroformylierung von Oleochemikalien 34

3. Selektive partielle Hydrierung von Oleochemikalien - Stand der Technik 37

3.1. Bedeutende Forschungsarbeiten zur selektiven partiellen Hydrierung 37

3.2. Katalytische Systeme für die selektive partielle Hydrierung 38

3.2.1. Heterogene Katalysatoren und allgemeine Grundsätze 39

3.2.2. Homogene Katalysatoren zur Hydrierung von Fettstoffen 58

3.2.3. Kolloidale Katalysatoren 65

3.3. Neue Reaktionskonzepte für die selektive partielle Hydrierung 68

3.3.1. Membrangestützte Reaktionen 68

3.3.2. Plasma-betriebene Systeme 71

3.4. Einordnung des Stands der Technik 73

4. Ziele 77

5. Reproduktion der selektiven Teilhydrierung von Oleochemikalien und deren Anwendung . 79

5.1. Einfluss der Teilhydrierung auf die Hydroformylierung, Ethenolyse und isomerisierende Methoxycarbonylierung 80

5.2. Einblicke in den Mechanismus der Hydroformylierung technischer Oleochemikalien 81

5.3. Einblicke in den Mechanismus der Methoxycarbonylierung technischer Oleochemikalien 82

5.4. Dieselkraftstoffe aus der sequentiellen Isomerisierung und Ethenolyse teilhydrierter technischer Oleochemikalien 83

6. Verfahrensentwicklung zur selektiven Teilhydrierung von Oleochemikalien 85

6.1. Gepulste Laserablation von Palladium-Nanopartikeln in Propylencarbonat 85

6.1.1. Herstellung und Charakterisierung der Kolloide 86

6.1.2. Stabilität der Kolloide 92

6.2. Selektive Teilhydrierung eines FAME-Gemisches im Labormaßstab 93

6.2.1. Bewertung der Reaktionsprodukte in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten 93

6.2.2. Vergleich von reduktiv hergestellten und verschiedenen durch LAL hergestellten Palladiumkolloiden in der Teilhydrierung 97

6.2.3. Vergleich des Einflusses des Katalysatormetalls auf die Teilhydrierung 98

6.2.4. Vergleich des Einflusses unterschiedlicher polarer Lösungsmittel auf die Teilhydrierung 100

6.2.5. Vergleich des Einflusses verschiedener Laserparameter auf die Teilhydrierung 101

6.3. Optimierung der Reaktionsparameter der selektiven Teilhydrierung 103

6.3.1. Einfluss der Rührerdrehzahl auf die selektive Teilhydrierung 103

6.3.2. Einfluss der Temperatur, des Druckes und des Verhältnisses zwischen Katalysator und Substrat auf die Teilhydrierung 104

6.3.3. Bestimmung der kinetischen Konstanten der Nanopartikel-katalysierten Teilhydrierung von Pflanzenölen 112

6.3.4. Konfiguration der verbleibenden Doppelbindung und Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus 115

6.3.5. Einfluss der Reaktionsführung auf die Teilhydrierung 118

6.4. Selektive Teilhydrierung verschiedener Fettsäurederivate aus unterschiedlichen Quellen 119

6.5. Skalierung der dreiphasigen selektiven Teilhydrierung 127

6.6. Rückgewinnung und Recycling des Katalysators 133

6.6.1. Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung 135

6.6.2. Untersuchungen zur Separation der Nanopartikel aus der Katalysatorphase und der Produktphase 139

7. Zusammenfassung und Ausblick 143

7.1. Herstellung und Anwendung einfach ungesättigter Fettsäurederivate in verschiedenen wertschöpfenden Folgereaktionen 144

7.2. Katalysatorsynthese 145

7.3. Selektive Teilhydrierung verschiedener Fettsäurederivate 146

7.4. Bestimmung der Reaktionskinetik und des Reaktionsmechanismus 148

7.5. Skalierung der selektiven Teilhydrierung 149

7.6. Abtrennung und Wiedereinsatz des Katalysators 149

7.7. Fazit 150

7.8. Gesellschaftliche Einordnung 151

8. Literatur XV

9. Anhang XLV

9.1. Materialien und Methoden XLV

9.1.1. Gaschromatografie XLV

9.1.2. Bestimmung der Iodzahl XLVI

9.1.3. Kernresonanzspektroskopie XLVI

9.1.4. ICP-Analytik XLVII

9.1.5. Transmissionselektronenmikroskopie XLVIII

9.1.6. Gepulste Laserablation der Metalle in Lösungsmittel XLIX

9.1.7. Herstellung der Methylester XLIX

9.1.8. Durchführung der Teilhydrierung L

9.1.9. Abtrennung der Partikel aus dem Kolloid LIV

9.1.10. Übersicht der eingesetzten Chemikalien LV

9.2. Abbildungsverzeichnis LVI

9.3. Tabellenverzeichnis LXII

9.4. Betreute studentische Abschlussarbeiten LXIII

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit demonstriert die erfolgreiche, niederschwellige Synthese und Anwendung eines neuartigen Palladium-Nanopartikel-Kolloids zur selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten, um die weitergehende stoffliche Nutzung hin zu Wertprodukten der chemischen Industrie zu ermöglichen. Angesichts der zunehmenden Notwendigkeit, fossile Rohstoffe zu ersetzen und klimaneutrale Produktionsprozesse zu entwickeln, bietet diese Arbeit eine vielversprechende Grundlage für nachhaltige industrielle Anwendungen unter Nutzung nachwachsender Rohstoffe.

In dieser Arbeit wurden die Herstellung und Anwendung eines kolloidalen Nanokatalysators auf Palladiumbasis untersucht, der durch gepulste Laserablation in Propylencarbonat als stabilisierendes Lösungsmittel synthetisiert wurde. Die erzeugten Palladium-Nanopartikel-Kolloide wiesen eine durchschnittliche Partikelgröße von 2 bis 20 Nanometern auf und blieben über mehr als sechs Monate hinweg katalytisch aktiv. Aktive Kolloide konnten mit unterschiedlichen Lasern hergestellt und erfolgreich in Hydrierreaktionen eingesetzt werden. Die selektive Teilhydrierung von Fettsäurederivaten zu einfach ungesättigten Produkten ist eine technologische Herausforderung, bei der Kolloidkatalysatoren bereits erfolgreich eingesetzt wurden. Die bislang eingesetzten Katalysatoren erfordern aber eine langwierige Synthese vorab und die resultierenden Kolloide enthalten zusätzliche Komponenten, die für diesen Syntheseweg erforderlich sind. Die Laserablation ermöglicht hingegen eine zeitlich effiziente Herstellung von flexibel kombinierbaren Metallkolloiden, frei von Zusätzen. Dadurch erschließt sich ein breiterer Anwendungsbereich für kolloidale Nanokatalysatoren. Die vorliegende Arbeit liefert im Vergleich zu einer umfassenden Studie zum Stand der Technik in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten deutlich überlegene Ergebnisse.

Palladiumkolloide, hergestellt durch Laserablation, wurden in dieser Arbeit erfolgreich in der mehrphasigen selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten eingesetzt, wobei eine vollständige Umsetzung der mehrfach ungesättigten Fettsäureketten mit hohen Aktivitäten und Selektivitäten zu einfach ungesättigten Isomeren erzielt wurde. Das katalytische Mehrphasensystem wurde erfolgreich auf eine Vielzahl technisch relevanter Triglyceride, Fettsäuremethylester und freie Fettsäuren angewendet. Der Wiedereinsatz der polaren Katalysatorphase konnte neunmal gezeigt werden, allerdings mit einem Verlust des Katalysators in das Produkt. Eine Phasentrennung nach der Reaktion bei tieferer Temperatur verspricht einen erfolgreichen Wiedereinsatz des Katalysators in mehr als 30 Reaktionen. In gemeinsamen Arbeiten mit verschiedenen Wissenschaftlern wurden die hergestellten, vorrangig einfach ungesättigten Produkte in technisch relevanten, aber industriell an nachwachsenden Rohstoffen kaum durchgeführten Reaktionen erfolgreich eingesetzt und die Gründe dafür untersucht. Dabei konnten deutliche Steigerungen der Aktivität und Selektivität in der Hydroformylierung, Methoxycarbonylierung und Ethenolyse erreicht werden.

Abstract

This work demonstrates the successful, accessible synthesis and application of a novel palladium nanoparticle colloid for the selective partial hydrogenation of fatty acid derivatives, enabling their further material use in the production of valuable products for the chemical industry. In view of the increasing need to replace fossil raw materials and develop climate-neutral production processes, this work offers a promising basis for sustainable industrial applications using renewable raw materials.

This doctoral thesis investigated the production and application of a palladium-based colloidal nanocatalyst, synthesized by pulsed laser ablation in propylene carbonate as a stabilizing solvent. The palladium nanoparticle colloids produced had an average particle size of 2 to 20 nanometer and remained catalytically active for more than six months. Active colloids were produced using different lasers and successfully employed in hydrogenation reactions. The selective partial hydrogenation of fatty acid derivatives to monounsaturated products is a technological challenge in which other types of colloidal catalysts have already been used successfully. However, these catalysts require a lengthy synthesis in advance, and the resulting colloids contain additional components that are necessary for this synthesis route. Laser ablation, on the other hand, enables the time-efficient production of flexibly combinable metal colloids free of additives. This opens up a wider range of applications for colloidal nanocatalysts, which in this work deliver superior results compared to a comprehensive study of the state of the art in the selective partial hydrogenation of fatty acid derivatives.

Palladium colloids produced by laser ablation were successfully used in this work in the multiphase selective partial hydrogenation of fatty acid derivatives, achieving complete conversion of polyunsaturated fatty acid derivatives with high activities and selectivities to monounsaturated isomers. The catalytic multiphase system was successfully applied to a variety of technically relevant triglycerides, fatty acid methyl esters, and free fatty acids. The reuse of the polar catalyst phase was demonstrated nine times, albeit with a loss of catalyst into the product. Phase separation after the reaction at a lower temperature promises successful reuse of the catalyst in more than 30 reactions. In joint work with various scientists, the primarily monounsaturated products produced were successfully used in technically relevant reactions that are rarely carried out industrially with renewable raw materials, and the reasons for this were investigated. Significant increases in activity and selectivity were achieved in hydroformylation, methoxycarbonylation, and ethenolysis.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

Artikel 1:

M. L. Spiekermann, T. Seidensticker, „Catalytic processes for the selective hydrogenation of fats and oils: reevaluating a mature technology for feedstock diversification“, Catal. Sci. Technol. 2024, 14, 4390.

Artikel 2:

Wegener, H., Reichert, R., Brede, N., Gierse, A., Spiekermann, M., Seidensticker, T., „Mechanistic Insights Into the Methoxycarbonylation of Technical Grade Oleochemicals: Catalytical and Structural Analysis of Conjugated Fatty Acid Methyl Esters“, Euro J Lipid Sci & Tech, 2025, e202400198

Artikel 3:

Roth, T., Kühl, A., Spiekermann, M., Wegener, H., Seidensticker, T., „Biodiesel as a Sustainable Platform Chemical Enabled by Selective Partial Hydrogenation: Compounds Outplace Combustion?!“, ChemSusChem, 2024, e202400036

Artikel 4:

T. F. H. Roth, M. L. Spiekermann, D. Lütkenhaus, F. Niefer, D. Vogt, T. Seidensticker, „The effect of polyunsaturation — insights into the hydroformylation of oleochemicals“, Catal. Sci. Technol. 2024, 14, 5551.

Artikel 5:

M. Kondratiuk, M. L. Spiekermann, T. Seidensticker, L. J. Gooßen, „Sustainable Diesel from Rapeseed Oil Esters by Sequential Semi-Hydrogenation, Double Bond Isomerization, and Metathesis“, Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) 2025, 31, e202500523.

Artikel 6:

T. Fromme, M. L. Spiekermann, F. Lehmann, S. Barcikowski, T. Seidensticker, S. Reichenberger, „Preferential enrichment and extraction of laser-synthesized nanoparticles in organic phases“, Beilstein journal of nanotechnology 2025, 16, 254.

Patent 1:

Maximilian Spiekermann, Thomas Seidensticker, „Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen“, 2024, DE102024001564A1

Patent 2:

Maximilian Spiekermann, Thomas Seidensticker, „Verfahren und System zur Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen“, 2024, WO2025133163A1

Konferenzbeiträge

Poster 1:

Maximilian Spiekermann, Florian Lehmann, Thomas Seidensticker, “Selective Hydrogenation of Poly-Unsaturated Fatty Acid Derivatives in Multi-Phase Catalysis”, May 2022, Dortmund, 11th workshop on fats and oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry

Poster 2:

Maximilian Spiekermann, Florian Lehmann, Thomas Seidensticker, “Selective Hydrogenation of Renewable Poly-Unsaturated Fatty Acid Derivatives Utilizing a Novel Catalyst.”, June 2022, Weimar, 55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker

Poster 3:

Maximilian Spiekermann, Florian Lehmann, Thomas Seidensticker , “Semi-Hydrogenation of Poly-Unsaturated Fatty Acid Derivatives in Multiphase Catalysis for Chemical Feedstock Supply”, October 2022, Ludwigshafen, The Role of Catalysis for the Energy-Transition DGMK Conference

Poster 4:

M. Spiekermann, M. Krause, J. Ehlhardt, M. Schwandt, T. Wattrodt, T. Seidensticker, „Selective Partial Hydrogenation of Fatty Acid Derivatives“ June 2024, Dortmund, 12th workshop on fats and oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry

In Absprache mit dem Betreuer wurden nur die ersten fünf Publikationen in dieser Dissertation berücksichtigt.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
A	Oberfläche	m^2
bara	absoluter Druck	bar
C	Kohlenstoff	-
c	Konzentration eines Stoffes	-
C18:0	Stearinsäure (gesättigte C18-Fettsäure)	-
C18:1	Ölsäure (einfach ungesättigte C18-Fettsäure)	-
C18:2	Linolsäure (zweifach ungesättigte C18-Fettsäure)	-
C18:3	Linolensäure (dreifach ungesättigte C18-Fettsäure)	-
CML	conjugated methyl linoleate	-
CO_2	Kohlenstoffdioxid	-
$CR_{C18:2}$	Umsatzrate von C18:2	-
Cu	Kupfer	-
CVD	Chemical Vapour Deposition / Chemische Gasphasenabscheidung	-
d	Durchmesser	nm
DB	Doppelbindung	-
DOO	Grad der Übersättigung	-
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
E/t-	Kennzeichnung für die *trans*-Konfiguration	-
f	Einflussfaktor	-
FAME	Fettsäuremethylester / fatty acid methyl ester	-
FID	Flammen-Ionisations-Detektor	-
GC	Gaschromatographie	-
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammen-Ionisations-Detektor / gas chromatography with flame ionization detector	-
H	Wasserstoff-Atom	-
H_2	Wasserstoff-Molekül	-
ICP	Inductively Coupled Plasma / Induktiv gekoppeltes Plasma	-
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma / inductively coupled plasma optical emission spectrometry	-
IPA	isopropanol	-
IV	Iodzahl / Jodzahl	g I_2/100 g
k	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion	-
k_0	Stoßfaktor	-

Kat./Cat.	Katalysator / Indikation für den Katalysator	-
Kat.:Sub.	Katalysator zu Substrat-Verhältnis	mol/mol
LAL	Gepulste Laserablation in Flüssigkeiten	-
m	Masse	g
M	Molare Masse	g/mol
MCM41	Trägermaterial aus Silica oder Alumosilica	
ML	Methyllinoleat / methyl linoleate	-
MO	Methyloleat / methyl oleate	-
MTBE	Methyl-tert-butylether / methyl-tert-butyl ether	-
MUFA	Monounsaturated Fatty Acid / Einfach ungesättigte Fettsäure	-
MU-FAME	monounsaturated fatty acid methyl ester / Einfach ungesättigter Fettsäuremethylester	-
n	Menge eines Stoffes	-
n_e	Stoffmenge des Edukts	mol
Ni	Nickel	-
NMR	Kernresonanzspektroskopie / nuclear magnetic resonance spectroscopy	-
n_p	Stoffmenge des Produkts	mol
NP	nanoparticle	-
NRRL	Northern Regional Research Laboratory	-
p	Druck	bar
PC	Propylencarbonat / propylene carbonate (4-methyl-1,3-dioxolan-2-one)	-
Pd	Palladium	-
PEG	Polyethylenglycol	-
PLAL	pulsed laser ablation in liquids	-
ppm	Parts per million	ppm
Pt	Platin	-
PUFA	Polyunsaturated Fatty Acid / Mehrfach ungesättigte Fettsäure	-
PU-FAME	polyunsaturated fatty acid methyl ester / Mehrfach ungesättigter Fettsäuremethylester	-
PVP	polyvinylpyrrolidone	-
R_1, R_2, R_3	Reaktoren 1, 2, 3	-
Re	Reynoldszahl	-
Rh	Rhodium	-
min^{-1}	revolutions per minute / Umdrehungen pro Minute	min^{-1}
S	Selektivität	-

SBA-15	Hexagonales Trägermaterial aus SiO_2	
SFA	Saturated Fatty Acid / Gesättigte Fettsäure	-
SII	Selektivitäts-Isomerenindex	-
Sub.	Substrat	-
t	Reaktionszeit	min
T	Temperatur	°C
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie / transmission electron microscopy	-
TOF	Turnover Frequency	h^{-1}
TOF_{20}	turnover frequency at 20 % conversion / Turnover Frequency bei 20 % Umsatz	h^{-1}
TOF_X	Turnover Frequency bei einem Umsatz X	h^{-1}
TON	Turnover Number	mol/mol
trans/cis	*Trans* zu *cis*-Verhältnis	mol/mol
TTON	Total Turnover Number	mol/mol
V	Volumen	mL
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
ν_e	Stöchiometrischer Koeffizient des Edukts	-
ν_p	Stöchiometrischer Koeffizient des Produkts	-
wt%	Massengehalt	
x	Molenbruch eines Stoffes	-
X	Umsatz	-
X_i	Umsatz der Komponente i	-
Y	Ausbeute	-
Z/c-	Kennzeichnung für die cis-Konfiguration	-

1. Einleitung

Die chemische Industrie ist als vorrangig kohlenstoffbasierte Industrie in besonderem Maße gefordert, ihre Rohstoffbasis zu diversifizieren und von fossilen Ressourcen zu entkoppeln, da die Nachfrage nach kohlenstoffbasierten Produkten stetig steigt und gleichzeitig der Klimawandel eine tiefgreifende Transformation verlangt. Viele zentrale Plattformchemikalien sind heute einfache, meist kurzkettige Olefine, die sich über ihre C-C-Doppelbindung(en) in einer Vielzahl von Funktionalisierungsreaktionen - etwa zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Epoxiden oder Aminen - in hochwertige Zwischen- und Endprodukte überführen lassen. Diese ungesättigten Moleküle werden derzeit vorrangig aus Erdöl gewonnen. In Deutschland basieren aktuell rund 87% der hergestellten chemischen Produkte auf Erdöl, und die gesamte Wertschöpfungskette - vom Rohstoff über die Prozessenergie bis zur Logistik - trägt signifikant zu den Treibhausgasemissionen bei. Mit dem deutschen Klimaschutzgesetz, das Treibhausgasneutralität bis 2045 vorschreibt, ist die Branche gezwungen, sowohl ihre Energieversorgung auf erneuerbare Quellen umzustellen als auch ihre Rohstoffbasis schrittweise von fossilen Kohlenstoffquellen auf nachhaltige Alternativen zu verlagern.[1]—[3]

Neben der Energieeffizienz rücken zunehmend Technologien in den Fokus, die chemische Prozesse von fossilen Kohlenstoffquellen entkoppeln und auf biogene oder andere emissionsarme Rohstoffe wie CO_2 oder Recyklate stützen. Diesem Bedarf folgend, stellen pflanzliche Fette und Öle eine besonders attraktive Klasse nachwachsender Rohstoffe dar. Durch einfache Hydrolyse lassen sich daraus Fettsäuren gewinnen, deren lange, unverzweigte Kohlenstoffketten (typischerweise C12-C22) mit carboxyl-funktionalisiertem Kettenende strukturelle Parallelen zu etablierten petrochemischen aliphatischen Stoffklassen aufweisen.[1],[4]—[8]

Oleochemikalien - Chemikalien aus Pflanzenölen und deren Derivaten - weisen zudem einen vergleichsweise niedrigen Sauerstoffgehalt auf und enthalten meist isolierte C-C-Doppelbindungen, sodass sie in vielerlei Hinsicht den eingangs erwähnten, auf fossilen Rohstoffen basierenden Alkenen ähneln. Sie bieten daher prinzipiell ein ähnliches Funktionalisierungspotenzial und könnten in zahlreichen etablierten Folgereaktionen zur Synthese von Wertprodukten eingesetzt werden.[7] Ein zentrales Hindernis für die Integration pflanzlicher Fette und Öle in bestehende Prozessketten ist jedoch ihre Inhomogenität: Technische Pflanzenöle sind komplexe Gemische verschiedener Fettsäuren, die sich sowohl in der Kettenlänge als auch im Sättigungsgrad unterscheiden. Die in den Fettmolekülen enthaltenen C-C-Doppelbindungen stellen zwar attraktive Ansatzpunkte für weitere Funktionalisierungen dar und eröffnen Zugang zu polyfunktionellen Molekülen sowie zu einem breiten Produktportfolio. Für viele Anwendungen ist es jedoch von entscheidendem Vorteil, nur eine definierte Stelle der Fettkette zu funktionalisieren, was in der Regel ein Isomer mit genau einer C-C-Doppelbindung (CX:1) erfordert.[9],[10]

Mehrfach ungesättigte Fettsäuren (CX:2-CX:6) führen in solchen Funktionalisierungen zwangsläufig zu Produktmischungen mit breiten Verteilungen und eingeschränkter Produktqualität. Darüber hinaus sind mehrfach ungesättigte Komponenten als potenzielle Inhibitoren von Katalysatoren in nachgeschalteten Reaktionen identifiziert worden, da sie über Nebenreaktionen wie Isomerisierung, Konjugation und starke Metall-Koordination zur Deaktivierung des Katalysators beitragen können.[11] In der Konsequenz sind mehrfach ungesättigte Fettsäuren ein entscheidender Hemmfaktor für die breite Nutzung von Oleochemikalien in bisher nicht erschlossenen Wertschöpfungsketten. Die Verfügbarkeit reiner CX:1-Produkte ist derzeit technisch nicht gegeben; die verfügbaren Fettsäure- und Triglyceridgemische können nur in Prozessketten eingesetzt werden, die signifikante Selektivitäts- und/oder Aktivitätsverluste tolerieren, oder an der Carboxylfunktion umgesetzt werden. Zudem sind existierende Verfahren häufig auf ein spezifisches Pflanzenöl als Rohstoff zugeschnitten, da die jeweilige Zusammensetzung - etwa der Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren - bei der Auslegung der Prozesse berücksichtigt werden muss. Ein Beispiel für ein Verfahren, das auf genau eine spezifische Rohstoffzusammensetzung zugeschnitten ist, findet man in der Ethenolyse von Rapsmethylester der Firma Verbio, die den Betrieb der Anlage für das Jahr 2026 plant. Ein Einsatz anderer Methylester als Rohstoff ist für das Verfahren bisher nicht vorgesehen.[8] Ein universeller Rohstoff, der unabhängig von der ursprünglichen Pflanzenölquelle einheitliche, einfach ungesättigte Strukturen bereitstellt, wäre daher in mehrfacher Hinsicht wünschenswert: Er würde sowohl die Ausbeute und Wertschöpfung pro Einsatzmenge steigern, als auch größere Flexibilität und Resilienz bei der Rohstoffauswahl ermöglichen.

Die Auftrennung der Fettsäuren nach Sättigungsgrad mittels klassischer physikalischer Trennoperationen ist aufgrund der sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften - etwa Siedepunkte und Polaritäten - nur mit immensem Aufwand möglich und wird im großindustriellen Maßstab nicht wirtschaftlich durchgeführt. Für den Forschungsbetrieb übersteigen die verfügbaren „technischen“ Qualitäten von Ölsäurederivaten selten Reinheiten von 92 %. Höhere Reinheiten über 98 % gehen häufig mit einem Anstieg des Preises um den Faktor 50 oder höher einher.[12],[13] Aufgrund dieser wirtschaftlichen Hürden erscheint eine effizientere Alternative in der „Standardisierung“ der ursprünglichen Fettsäuremischung durch chemische Umwandlung vielversprechend: Fettsäuren der Struktur CX:Y (Y > 1) werden dabei selektiv an ihren überschüssigen Doppelbindungen hydriert, sodass ein definiertes CX:1-Gemisch entsteht, während gesättigte Komponenten möglichst unverändert bleiben und idealerweise auch nicht neu gebildet werden. Die selektive partielle Hydrierung von Fettsäuren und deren Derivaten liefert damit einheitliche einfach ungesättigte Substrate und löst das Problem der Substratabhängigkeit, indem sie einen standardisierten, universell einsetzbaren Rohstoff bereitstellt. Die Zusammensetzung dieser standardisierten Produkte ist weitgehend unabhängig vom eingesetzten nachwachsenden Pflanzenöl; sie können über zahlreiche bereits demonstrierte Funktionalisierungsreaktionen in ein vielfältiges Spektrum neuer Zwischen- und Endprodukte überführt werden. Gleichzeitig werden die in den

Folgeprozessen eingesetzten Katalysatoren vor deaktivierenden Effekten mehrfach ungesättigter Diene geschützt, was sowohl die Aktivität als auch die Lebensdauer der Katalysatorsysteme erhöht.[11]

Ein solcher Standardisierungsschritt adressiert direkt die im Zuge der Energiewende entstehende Lücke: Wenn der Energiebedarf der Prozesse perspektivisch über erneuerbare Energiequellen gedeckt wird, rückt die Dekarbonisierung der Rohstoffbasis in den Vordergrund. Ein biomassebasiertes, einfach ungesättigtes Fettsäurederivat als universelle Plattformchemikalie kann hierbei eine zentrale Säule einer neuen regenerativen Rohstoffbasis bilden.

Zur Realisierung dieses Ansatzes ist die selektive Hydrierung bereits umfassend untersucht worden. Insbesondere die selektive Teilhydrierung von Fettsäuremethylestern, Triglyceriden und verwandten Derivaten hat bereits eine lange Historie. Heterogene Hydrierkatalysatoren zeigen zwar häufig hohe Aktivitäten, die Chemoselektivität ist dabei jedoch unzureichend. Homogene Katalysatoren bieten demgegenüber oft bessere Selektivität, sind jedoch in der Regel weniger aktiv. Besonders vielversprechende Ergebnisse wurden mit kolloidalen Katalysatoren erzielt, die durch chemische Reduktion von Metallsalzen in Lösung hergestellt werden.[14]

In dieser Arbeit werden gemeinsam mit anderen Wissenschaftlern diese überwiegend einfach ungesättigten Produkte, erzeugt nach dem aus der Literatur bekannten Verfahren, in mehreren Kooperationsprojekten in unterschiedlichen Folgereaktionen eingesetzt und den jeweiligen unhydrierten Edukten gegenübergestellt. Die untersuchten Reaktionen umfassen sowohl großtechnisch etablierte Prozesse wie die Hydroformylierung als auch neuere Konzepte wie sequentielle Isomerisierung und Metathese, isomerisierende Methoxycarbonylierung und Ethenolyse.[15]

Trotz dieses Potenzials weist die nasschemische Reduktion von Metallsalzen für die eingesetzten Kolloidkatalysatoren wesentliche Limitierungen auf. Zur Herstellung eines Kolloids ist eine sorgfältige Auswahl löslicher Kombinationen aus Metall- und Gegenionen sowie Lösungsmitteln nötig, und diese Herstellung führt zwangsläufig zu Kolloiden, die mit Gegenionen und Nebenprodukten der Reduktion kontaminiert sind.[14]

Um diese Limitierungen zu überwinden, wird eine neuartige Herstellungsmöglichkeit für Nanopartikelkolloide - die gepulste Laserablation in Flüssigkeiten — untersucht. Dieses vergleichsweise neue Top-Down-Verfahren erzeugt Nanopartikel direkt von einer Festkörperoberfläche in eine umspülende Flüssigkeit, ohne dass lösliche Metallsalze, zusätzliche Reduktionsmittel oder Stabilisatoren erforderlich sind. Im Vergleich zu den Limitierungen, der durch Reduktion hergestellten Nanopartikelkolloide, bietet diese Herstellungsmöglichkeit ein hohes Potential, da diese Limitierungen in dieser Herstellungsmethode keinen Einfluss auf Erfolg oder Misserfolg der Katalysatorsynthese haben. Dadurch lässt sich eine Vielzahl an Kombinationen von Metall und Flüssigphase realisieren, ohne durch Löslichkeitsgrenzen limitiert zu sein, und es entstehen weitgehend kontaminationsfreie Kolloide.

Gleichzeitig erlaubt die Variation der Laserparameter - insbesondere Wellenlänge, Pulslänge, Fluenz und Repetitionsrate - eine gezielte Einstellung der Partikelgrößenverteilung und damit der katalytischen Eigenschaften.

Trotz dieses Potenzials fehlt der Wissenschaft bisher eine genaue Betrachtung der Eignung von Nanopartikelkolloiden aus gepulster Laserablation hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Selektivität in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten. Weiterhin fehlt die Einbettung dieser Herstellungsweise und anschließender Reaktion in ein vollständiges Verfahren zur effizienten Herstellung einfach ungesättigter Fettsäurederivate für die weitergehende stoffliche Nutzung. Eine solche Betrachtung zur Bewertung dieser Nanopartikelkolloide inkludiert die Untersuchung der reaktionstechnischen Betriebsparameter sowohl für die Ablation der Partikel als auch die Hydrierreaktion inklusive einer Einschätzung der Breite der Anwendbarkeit, der Skalierbarkeit und der Grundvoraussetzungen für eine technische Umsetzung.

Diese Arbeit schließt diese Forschungslücke, indem sie zunächst die Parameter der Laserablation und der Hydrierreaktion hinsichtlich ihres Einflusses auf das teilhydrierte Produkt untersucht. Darunter fällt eine Untersuchung und Bewertung unterschiedlicher Metalle, Lösungsmittel und Laserparameter sowie die Betriebsparameter der Hydrierreaktion wie Temperatur, Druck, Rührerdrehzahl und Substrat/Katalysator-Verhältnis. Darüber hinaus erfolgt eine Vergrößerung des Reaktionsansatzes sowie der Rohstoffbasis und eine Untersuchung des Wiedereinsatzes des Katalysators und des Rückhalts des Katalysatormetalls aus dem Produkt.

2. Theoretische Grundlagen

Teile des Kapitels 2 wurden bereits in dem folgenden Zeitschriftenartikel veröffentlicht:

Spiekermann, M. L., Seidensticker, T., Catalytic Processes for the Selective Partial Hydrogenation of Fats and Oils: Reevaluating a Mature Technology for Feedstock Diversification, Catal. Sci. Technol., (2024). https://doi.org/10.1039/D4CY00488D

In dieser Arbeit wurden Technologien aus verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen miteinander kombiniert und auf die Problemstellung der katalytischen Inhibition weitergehender Verfahren durch den inhomogenen Sättigungsgrad natürlicher Oleochemikalien angewandt. Die breit gestreuten theoretischen Grundlagen dieser Arbeit werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

2.1. Nanopartikel und Nanokatalyse

Diese Arbeit befasst sich mit der Anwendung kolloidaler Nanopartikelkatalysatoren in stabilisierenden Lösungsmitteln. Im Folgenden werden die Grundlagen zu Nanopartikeln, deren Herstellungsmöglichkeiten und deren Einsatz in der Katalyse erläutert.

2.1.1. Definition und Eigenschaften von Nanopartikeln

Nanopartikel sind Materialien, deren Strukturgrößen im Nanometerbereich liegen, typischerweise zwischen 1 und 100 Nanometern. Aufgrund ihrer extrem geringen Größe zeigen Nanopartikel einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften, die sie deutlich von denjenigen ihrer makroskopischen Gegenstücke unterscheiden. Diese besonderen Eigenschaften umfassen eine hohe spezifische Oberfläche, Quanteneffekte und erhöhte Reaktivität, was sie zu idealen Kandidaten für eine Vielzahl von Anwendungen macht, darunter Medizin, Elektronik und chemische Katalyse. Nanokatalyse stellt dabei eine Brücke zwischen homogener und heterogener Katalyse dar: Sie umfasst Partikel mit 10 bis 10^6 Atomen oder Radien von 1 bis 100 nm, die in Suspension wie homogene Katalysatoren gehandhabt werden können, jedoch heterogen wirken - oft ohne Träger.[16],[17]

Die hohe spezifische Oberfläche resultiert in einer erhöhten Anzahl von Oberflächenatomen, die - im Unterschied zu Bulk-Metallen - größenabhängige (size-dependent) Eigenschaften aufweisen und eine hohe Dispersion ermöglichen: Kleinere Partikel bieten mehr zugängliche Atome an Ecken und Kanten mit unterschiedlichen Koordinationszahlen und Reaktivitäten. Kristallfacetten wie Pd{111} für Hydrierungen bestimmen Aktivität und Selektivität. Die hohe spezifische Oberfläche von Nanopartikeln resultiert in einer erhöhten Anzahl von Oberflächenatomen gegenüber Atomen im Inneren des Partikels. Diese Oberflächenatome haben oft unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften als die Atome im Inneren des Partikels, was zu veränderten Reaktionswegen führen kann. Die kleinen

Partikelgrößen und die daraus resultierenden Quanteneffekte können zudem zu veränderten elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften führen.[17]–[20]

2.1.2. **Einführung in die Nanokatalyse**

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und ihrer einzigartigen elektronischen Eigenschaften können Nanopartikel als Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen hohe katalytische Aktivität und Selektivität aufweisen. Daraus folgt eine besondere Eignung für Reaktionen unter milden Bedingungen und mit hoher Effizienz.[21],[22]

Palladium-Nanopartikel in Propylencarbonat wurden bereits von *Behr* und Mitarbeitern in den 90er-Jahren zur selektiven Teilhydrierung von Fettsäuremethylestern untersucht. Hier wurden die Partikel durch Reduktion verschiedener Palladiumsalze in Propylencarbonat hergestellt, ein klassisches Bottom-up-Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln. Dadurch werden Kolloide erzeugt, in denen Partikel eine geringere Zahl an Fehlstellen und Defekten an der Oberfläche haben (vgl. 3.2.3). Diese Arbeiten stellen die "Benchmark" für die vorliegende Arbeit dar. Ein umfangreicher Überblick über den Stand der Technik der selektiven Teilhydrierung ist in Kapitel 3 gegeben.

Die Verwendung von Nanokatalysatoren kann sich sehr unterschiedlich auf verschiedene Kennzahlen chemischer Verfahren auswirken. Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche können sie mehr Reaktanten binden und in kürzerer Zeit mehr Reaktionen katalysieren als herkömmliche heterogene Katalysatoren. Darüber hinaus weisen Nanopartikel durch ihre unterschiedlichen Größen und Formen unterschiedliche Eigenschaften auf, was eine Feinabstimmung der Katalysatoreigenschaften ermöglicht.[23],[24]

Kleinere Partikel haben eine höhere Zahl an unkoordinierten Oberflächenatomen, relativ zur gesamten Anzahl an Atomen, was die Adsorptionsstärke erhöht und die Reaktivität steigert. Gleichzeitig verändern sich elektronische Eigenschaften, wodurch mit abnehmender Partikelgröße Reaktanten leichter aktiviert werden können.[23],[25]

Nicht nur die Größe, sondern auch die Form von Nanopartikeln hat Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Partikels. Unterschiedliche Facetten stabilisieren verschiedene Übergangszustände. Beispielsweise sind Pd(111)-Flächen besonders effizient für Hydrierungsreaktionen, während Pd(100)-Flächen eine höhere Aktivität in C-C-Kupplungen zeigen.[24],[26]

Sowohl Größe als auch Morphologie bestimmen die Neigung zur Sinterung oder Agglomeration. Während kleine Partikel hochaktiv, aber instabil sind, bieten größere Partikel mehr strukturelle Stabilität, jedoch geringere spezifische Aktivität.[27],[28]

Heterogene Katalysatoren befinden sich in einer von den Reaktanten getrennten Phase, in der Regel als Feststoff in einer flüssigen oder gasförmigen Reaktionsumgebung. Diese Phasentrennung bietet den entscheidenden Vorteil einer einfachen Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion sowie einer potenziellen Wiederverwendbarkeit ohne aufwendige Trennschritte. Dies ist einer der Hauptgründe, weshalb heterogene Systeme in großtechnischen Anwendungen dominieren. Dieser Vorteil geht allerdings oftmals mit einer geminderten katalytischen Aktivität einher. Insbesondere im direkten Vergleich mit der homogenen Katalyse wird deutlich, dass heterogene Katalysatoren in vielen Fällen geringere Aktivitäten und eine eingeschränkte Selektivität aufweisen.[29]—[31]

Eine zentrale Herausforderung heterogener Katalysatorsysteme besteht in der Bereitstellung strukturell einheitlich aktiver Zentren an der Oberfläche , die nicht in gleichem Maße wie bei molekular definierten, homogenen Katalysatoren gezielt designt werden können . Diese Varianz der aktiven Oberflächenplätze führt zu einer Vielfalt konkurrierender Reaktionspfade, was die Kontrolle über Selektivität und Produktverteilung erschwert. Hinzu kommen Massentransportlimitierungen zwischen den Phasen, welche die gesamte Aktivität des Systems verringern können. Aus diesen Gründen erreichen heterogene Systeme oft nicht die hohe Genauigkeit, die für die gezielte Steuerung komplexer organischer Umsetzungen erforderlich ist.[30]—[34]

In der aktuellen Forschung werden daher zunehmend hybride Ansätze verfolgt, die versuchen, die Vorteile beider Katalysatorarten miteinander zu verbinden. Nanopartikel stellen in diesem Kontext eine besonders vielversprechende Katalysatorklasse dar: Sie kombinieren die hohe spezifische Oberfläche und die potenziell homogene Verteilung aktiver Zentren mit der vereinfachten Abtrennbarkeit nach Art klassischer Heterogenkatalysatoren. Solche Systeme bewegen sich an der Schnittstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse und eröffnen neue Möglichkeiten, die Einschränkungen klassischer Katalysatorsysteme zu überwinden.[21],[35]

Ungeträgerte kolloidale Nanopartikel zeichnen sich dadurch aus, dass sie nicht auf einem festen Trägermaterial immobilisiert sind, sondern in einer flüssigen Phase lösungsähnlich suspendiert bleiben. Dies bietet spezifische Vorteile, wie die erhöhte Beweglichkeit der Nanopartikel im Vergleich zu größeren geträgerten Systemen, was die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen mit Reaktanten erhöht und somit die Reaktionsrate steigert. Weiterhin sind alle Seiten des Partikels „offen“ für den Kontakt mit Reaktanten, was bei gleicher Katalysatormasse die relative Menge an aktiven Katalysatorzentren näher in die Richtung klassischer homogener Katalysatoren schiebt als bei geträgerten heterogenen Systemen.[35]—[37]

Kolloidale Nanopartikel sind lediglich kinetisch stabilisiert, da sie thermodynamisch zu Agglomeration und Aggregation neigen. Hohe Temperaturen oder Konzentrationen fördern Kollisionen, die zu größeren Konstrukten führen. Stabile kolloidale Systeme ermöglichen eine effiziente Umwandlung von Reaktanten und können nach der Reaktion leicht durch Methoden wie Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung im biphasischen Ansatz getrennt und recycelt werden.[15],[35],[38],[39]

2.1.3. Synthesemethoden für Nanopartikel

Die Synthese von Nanopartikeln kann grundsätzlich in zwei Ansätze unterteilt werden: Top-down- und Bottom-up-Verfahren. In Bottom-Up-Verfahren werden Nanopartikel grundsätzlich aus kleineren Vorstufen, meist einzelnen Atomen oder Ionen, aufgebaut. Top-Down-Verfahren gehen von größeren Vorstufen in der Herstellung aus und zerkleinen diese anschließend zu Nanopartikeln.[16],[40]

2.1.3.1. Bottom-Up-Ansätze

Chemische Reduktion:

Hierbei werden metallische Ionen in Lösung durch ein Reduktionsmittel zu Einzelatomen reduziert und diese bilden dann metallische Nanopartikel. Diese Methode ist weit verbreitet und einfach durchzuführen, erfordert jedoch oft Stabilisatoren, um die Partikel vor Aggregation zu schützen.[14],[41]

Sol-Gel-Verfahren:

Bei diesem Verfahren wird ein Sol (eine kolloidale Dispersion) durch Hydrolyse und Kondensation zu einem Gel, das anschließend getrocknet und kalziniert wird, um Nanopartikel zu erhalten. Diese Methode wird besonders häufig in der Herstellung von Oxidnanopartikeln eingesetzt.[40]

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD):

Bei der CVD werden gasförmige Precursor thermisch zersetzt und die resultierenden Atome oder Moleküle kondensieren auf einer Substratoberfläche zu Nanopartikeln. Diese Methode ermöglicht eine präzise Kontrolle der Partikelgröße und -zusammensetzung.[40]

2.1.3.2. Top-Down-Ansätze

Mechanische Fraktionierung:

Bei diesem Verfahren werden größere Partikel mechanisch zerkleinert, um Nanopartikel zu erzeugen. Dies kann durch Verfahren wie Hochenergie-Mahlprozesse erreicht werden. Diese Methode ist jedoch oft mit ungleichmäßiger Partikelgrößenverteilung und potenzieller Kontamination verbunden.[40]

Gepulste Laserablation:

Die gepulste Laserablation in Flüssigkeiten ist eine effiziente Methode zur Herstellung von Nanopartikeln. Hierbei wird ein gepulster Laserstrahl auf ein festes Targetmaterial gerichtet, das in einer Flüssigkeit eingetaucht ist. Durch die hohe Energie des Lasers wird das Material verdampft und bildet in der Flüssigkeit Nanopartikel.[40],[42]

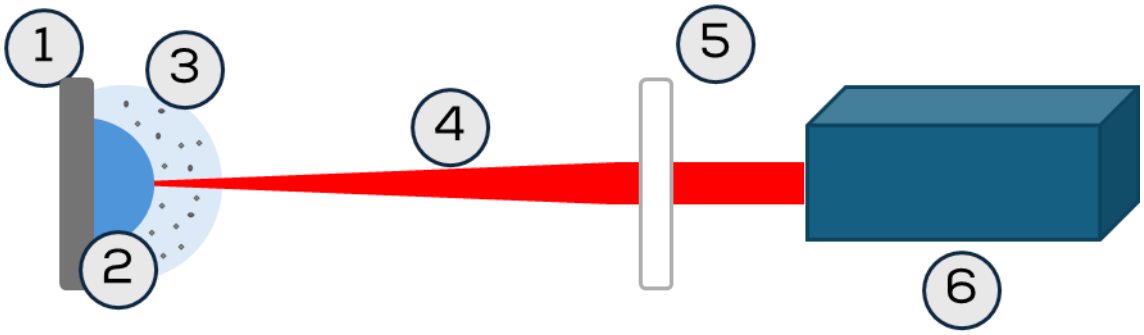


Abbildung 2.1: Schematische Abbildung der gepulsten Laserablation in Flüssigkeiten.
1: Target-Material, 2: Plasma, 3: Kavitationsblase mit Nanopartikeln, 4: Laserpuls, 5: Linse/Optischer Aufbau, 6: Laserquelle.[43]

In der Laserablation von Palladium in Propylencarbonat wird metallisches Palladium durch einen gepulsten Laserstrahl in ein flüssiges Lösungsmittel, hier Propylencarbonat, eingetragen (vgl. Abbildung 2.1). Der Prozess erzeugt Palladium-Nanopartikel, indem das Material des Targets durch die extremen Energiedichten des Laserpulses verdampft und in der Flüssigkeit kondensiert. Die Laserablation bietet verschiedene Vorteile für die Erzeugung von Nanopartikelkolloiden im Vergleich zur Reduktion von Metallsalzen in Lösungen. In der Ablation hat die Löslichkeit des Precursors im Lösungsmittel keinen Einfluss auf den Erfolg der Nanopartikelsynthese. Da von einem metallischen Target die Partikel direkt in die Flüssigkeit abgetragen werden gewinnt man einen zusätzlichen Freiheitsgrad. Dadurch wird eine deutlich größere Kombination verschiedener Kolloide möglich. Weiterhin sind die jeweiligen Gegenionen im Salz nicht Bestandteil des resultierenden Kolloids und konsequenterweise auch nicht Kontaminanten in der Katalyse. Diese Gegenionen oder Abbauprodukte der Reduktion stellen sich in der Anwendung der Kolloide in der Katalyse häufig als Inhibitoren dar. Sie blockieren die Oberfläche der Partikel und erschweren eine Adsorption der Reaktanten. Weiterhin werden in der Laserablation im Vergleich zu chemischen Bottom-up-Verfahren Partikel mit einer größeren Zahl an Defektstellen erzeugt, die sich vorteilhaft auf die Katalyse auswirken.[44]–[46]

2.1.3.3. Stabilität von Nanopartikelkolloiden in Lösungsmitteln

Im Gegensatz zu homogenen Katalysatoren, die gelöst in einer der Phasen im Reaktionsgemisch vorliegen, sind Nanopartikelkolloide Dispersionen von Nanopartikeln in einer Flüssigkeit. Diese Dispersion kann durch unterschiedliche Effekte und Hilfsmittel quasi-homogen verteilt bleiben. Die Stabilität von Nanopartikelkolloiden ist eine komplexe Größe mit verschiedenen Teilaspekten. Betrachtet werden können die Größe, die Form, die chemische Veränderung im Kern der Partikel oder auch auf der Oberfläche genau so wie die Aggregation bzw. die Bildung von Clustern aus mehreren Partikeln. Für die zuletzt genannte Betrachtung der Stabilität ist vorrangig die Reduktion der Wahrscheinlichkeit einer Kollision zweier Partikel der relevante Aspekt. Das kann sowohl durch Verringerung der Konzentration von Nanopartikeln im Kolloid erreicht werden als auch durch den Einsatz unterschiedlicher stabilisierender Hilfsmittel. Diese Unterstützung basiert grundsätzlich auf der Ausbildung einer Schicht

um das Partikel, die Kollisionen reduzieren soll. Polare Lösungsmittel haben sich als effektiv bei der Stabilisierung von Palladium-Nanopartikeln erwiesen, indem sie sich abhängig von der Oberflächenladung eines Partikels räumlich um das Partikel anordnen. Andere Methoden zur Stabilisierung von Nanopartikeln umfassen die Verwendung von Polymeren und Tensiden. Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) können die Aggregation durch sterische Hinderung verhindern. Tenside wie Natriumdodecylsulfat (SDS) bieten eine elektrosterische Stabilisierung, indem sie eine mizellenartige Struktur um die Partikel herum erzeugen, die sie auseinanderhält. In dieser Arbeit ist bzgl. der Stabilität der Kolloide vorrangig die Aggregation der Partikel der betrachtete Aspekt und die Reduktion der Aggregation die verfolgte Zielgröße, da eine Aggregation oder die Bildung von Clustern die spezifische Oberfläche und die Oberflächenenergie der Partikel beeinflusst und damit auch die Katalyse.[47]—[51]

2.1.3.4. Herausforderungen und Zukunftsperspektiven

Trotz der vielversprechenden Eigenschaften von ungeträgerten kolloidalen Nanokatalysatoren gibt es auch Herausforderungen, die bei ihrer Anwendung berücksichtigt werden müssen. Dazu gehören die Herstellung und Stabilisierung von Nanopartikeln, die Vermeidung von Aggregation sowie die Wiederverwendung von Katalysatoren.[21],[38],[49],[52],[53]

Des Weiteren ist die Beschreibung der Reaktionskinetiken dieser Systeme alles andere als trivial. Im Falle der Teilhydrierung von Fettsäurederivaten durch einen im polaren Lösungsmittel kolloidal vorliegenden Nanokatalysator ergeben sich aus der Anwesenheit von vier verschiedenen Phasen viele unbekannte oder schwer quantifizierbare Größen und Effekte. Eine Vereinfachung des Katalysator- und Reaktionssystems kann hier der entscheidende Schritt sein, um die Reaktion ausreichend zu charakterisieren. Weiterhin sind Nanopartikel Bottom-up-Methoden sehr gut reproduzierbar in Größe und Form, allerdings ist eine solche Synthese äußerst aufwendig. Top-down-Methoden sind vergleichsweise schnell durchzuführen, allerdings sind die resultierenden Nanopartikel vergleichsweise inhomogen in ihrer Größe und Form. Diese schwer vorherzusagende Häufigkeit und Komplexität der Fehlstellen führen weiterhin zu Herausforderungen bei der Beschreibung des katalytischen Systems, in dem die Kolloide eingesetzt werden. Die Zukunft der Nanokatalyse liegt daher in der Entwicklung neuer Synthesemethoden, die eine präzise Kontrolle über die Größe, Form und Zusammensetzung der Nanopartikel ermöglichen. Darüber hinaus könnten kombinierte Katalysatorsysteme, die verschiedene Arten von Nanopartikeln nutzen, neue Reaktionswege eröffnen und die Effizienz chemischer Prozesse weiter steigern.[54]—[57]

2.2. Rohstoffbasis der chemischen Industrie

Im folgenden Abschnitt wird die rohstoffseitige Situation in der chemischen Industrie beleuchtet. Sowohl der Status quo als auch die Perspektive und existierende Herausforderungen, die eine intensivere Nutzung nachwachsender Rohstoffe bieten, werden diskutiert.

2.2.1. Fossile Rohstoffe in der chemischen Industrie

Fossile Rohstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle sind seit etwa einem Jahrhundert die dominierenden Ausgangsmaterialien für die chemische Industrie. In Deutschland werden 87 % der Produkte der chemischen Industrie aus fossilen Rohstoffen hergestellt. In jedem Industriezweig finden fossile Rohstoffe weiterhin breite Anwendung, weil nahezu die gesamte Wertschöpfung mindestens teilweise auf den Molekülen aufbaut, die aus den lang etablierten Standardverfahren wie beispielsweise dem Steamcracker und der folgenden fraktionierten Rektifikation stammen. Die stoffliche Nutzung fossiler Rohstoffe spiegelt sich in der Emissionsbilanz der hergestellten Produkte wider, und dieser Anteil ist auch nur durch die Substitution des Rohstoffes generell adressierbar.[58],[59]

2.2.2. Nachwachsende Rohstoffe als Alternative

Nachwachsende Rohstoffe umfassen pflanzliche und tierische Materialien. Beispiele für nachwachsende Rohstoffe sind Holz, landwirtschaftliche Abfälle, Zucker, Stärke und Pflanzenöle. Diese können grundsätzlich eine nachhaltige Alternative zu fossilen Rohstoffen darstellen. Darüber hinaus können nachwachsende Rohstoffe durch Photosynthese CO_2 aus der Atmosphäre aufnehmen und binden, was zu einer neutralen oder sogar negativen CO_2-Bilanz führen kann. Die Substitution der Rohstoffbasis eines bestimmten Produktes, das bisher fossil hergestellt wurde, ist aber potenziell sehr aufwändig, da nahezu immer produktspezifisch ein neuer chemischer Weg für eine Synthese des gleichen oder vergleichbaren Produkts aus den chemisch divergenten nachwachsenden Rohstoffen gefunden werden muss. Dennoch konnten über diesen Weg neue Produkte und damit einhergehend andere Synthesewege aufgezeigt werden. Ein Beispiel ist die Herstellung von Nylon 11 ausgehend vom Methylester des Rizinusöls anstelle von Nylon 12 ausgehend von Butadien. [60]–[63]

Emissionen, die in der chemischen Industrie freigesetzt werden, sind in drei Kategorien eingeordnet. Scope 1 beinhaltet direkte Emissionen am Produktionsstandort, sowie den unternehmenseigenen Fuhrpark. Scope 2 beinhaltet vorrangig indirekte Emissionen aus Energieimporten hin zum eigenen Standort, wenn also im Gegensatz zum Scope 1, das Kraftwerk zur Gewinnung von elektrischer oder Heizenergie nicht auf dem Betriebsgelände steht. Diese beiden Scopes sind ähnlich zu behandeln und vergleichsweise direkt durch ein tätiges Unternehmen steuerbar. Im dritten Scope finden sich Emissionen wieder, die in der gesamten Wertschöpfungskette vor und nach dem betrachteten Unternehmen anfallen, also nicht unmittelbar aus den Prozessen eines Unternehmens stammen, jedoch entlang der

Wertschöpfungskette entstehen. Dazu zählen einerseits die Emissionen, die mit der Bereitstellung der vor allem fossilen Edukte verbunden sind angefangen bei Förderung, Transport und Aufbereitung und andererseits die Emissionen, die im Zuge der Verwendung der Endprodukte sowie am Ende ihres Lebenszyklus freigesetzt werden, also aus der Nutzung oder Entsorgung der verkauften Produkte.[60],[64]–[68]

Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe als Ausgangsmaterialien bietet das Potential zur Emmissionsreduktion vor allem im dritten Scope. Vor allem am Anfang der Wertschöpfungskette bietet der Einsatz vollständig biobasierter Rohstoffe für ein chemisches Produkt ein enormes Reduktionspotenzial. Die tatsächliche Reduktion verringert sich möglicherweise um Anteile für Ernte, Aufarbeitung und Transport der Rohstoffe; dennoch liegen die Emissionsreduktionen für unterschiedliche Produktgruppen zwischen 19 % und 73 %, unterliegen aber großen Schwankungen und sind nur durch eine intensive Betrachtung des jeweiligen Produktes zu quantifizieren.[69]

Im Fall von Pflanzenölen blickt die chemische Industrie auf eine lange Tradition zurück. Bereits vor der Dominanz fossiler Ressourcen wurden pflanzliche Öle, Fette und Zucker in großem Umfang genutzt, beispielsweise für Seifen, Lacke oder Fermentationsprodukte. Mit der Verfügbarkeit billiger fossiler Rohstoffe gerieten diese Anwendungen in den Hintergrund, erleben jedoch im Zuge der Transformation hin zu einer nachhaltigen Rohstoffbasis eine deutliche Renaissance.[60],[70]

Unter den biogenen Rohstoffen nehmen Pflanzenöle eine Schlüsselstellung ein. Sie bestehen aus Triglyceriden mit unterschiedlichen Fettsäureketten, die bereits ein Maß an chemischer Funktionalität aufweisen, welche fossilen Rohstoffen fehlt. Diese Komplexität resultiert aus der Variation in Kettenlänge, Sättigungsgrad und Position der Doppelbindungen. Weiterhin enthalten Triglyceride bereits Esterfunktionen, die mit geringem Aufwand in andere chemische Funktionen umgesetzt werden können. Dadurch eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten für die gezielte chemische Funktionalisierung. So können durch Hydrolyse, Transesterifizierung oder Hydrierung Zwischenprodukte wie Fettsäuren, Fettsäuremethylester, Fettsäurealkohole und Glycerin gewonnen werden, die eine breite Palette an Anwendungen in Tensiden, Weichmachern, Schmierstoffen und Biopolymeren bis hin zu Biokraftstoffen ermöglichen.[71],[72] Bestimmte petrochemische Basischemikalien wie Ethylen, Propylen oder Aromaten lassen sich dagegen nur schwer direkt aus Pflanzenölen gewinnen, was die Substitution in diesen Bereichen erschwert.

Neben Ölen und Fetten stellen auch Kohlenhydrate wie Zucker und Cellulose zentrale Plattform-Rohstoffe dar. Zucker können durch Fermentation effizient in Alkohole (z. B. Ethanol, Butanol) oder organische Säuren überführt werden, die wiederum als Plattformchemikalien für Kunststoffe und Weichmacher dienen.[61] Cellulose bietet großes Potenzial, erfordert jedoch energie- und chemikalienintensive Aufschlussverfahren, um in fermentierbare Zucker oder Derivate überführt zu werden. Lignin wiederum ist der komplexeste biogene Rohstoff (vgl. Tabelle 1).

Als reichhaltigste Quelle aromatischer Strukturen in der Natur gilt es als vielversprechend für die Herstellung von Phenolen, Terephthalsäure oder aromatischen Plattformchemikalien, ist aber aufgrund seiner strukturellen Heterogenität noch eine große technologische Herausforderung.[73],[74]

Tabelle 1: Ein Überblick über die verschiedenen Rohstoffklassen der chemischen Industrie.[68],[70],[73],[75]—[79]

Rohstoff/ Eigenschaft	**Erdöl**	**Erdgas**	**Kohle**	**Pflanzenöle**	**Zucker**	**Cellulose & Lignin**
Hauptprodukte	Ethylen, Propylen, Benzol, Toluol, Xylol, Paraffine	Methan, Ethan, Propan, Butan, Synthesegas	Koks, Aromaten, Teere, Synthesegas	Fettsäuren, Fettsäuremethylester, Glycerin, Alkohole	Ethanol, Milchsäure, Bernsteinsäure, Plattformchemikalien	Cellulose: Glukose, Plattformchemikalien; Lignin: Phenole, Aromaten
Charakteristische Funktionalitäten	C-C-Bindungen, aromatische Ringe, geringe Heteroatomgehalte	C-H Bindungen, C-C-Einfachbindungen	C-C-Bindungen, aromatische Netzwerke, Heteroatome (S, N)	Estergruppen, C-C-Doppelbindungen, Hydroxylgruppen	Hydroxylgruppen, Halbacetal-/Acetalstrukturen	Cellulose: Hydroxyl-gruppen, glykosidische Bindungen; Lignin: aromatische Strukturen,Methoxygrup-pen
Einsatzmengen (chem. Industrie in D) [t/Jahr]	ca. 15 Mio.	ca. 3 Mio	ca. 0,4 Mio.	ca. 1-1,5 Mio.	ca. 0,15 Mio.	ca. 0,5 Mio.
Regenerierbarkeit	Nicht regenerierbar	Nicht regenerierbar	Nicht regenerierbar	Regenerierbar	Regenerierbar	Regenerierbar
Chemische Komplexität	Relativ gering (vorwiegend C-C-Bindungen, wenige O/N-Heteroatome)	Sehr gering (fast ausschließlich aliphatische Kohlenwasserstoffe)	Hoch (heterogen, viele Heteroatome, aromatische Strukturen)	Mittel (unterschiedliche Kettenlängen, Sättigungsgrade, funktionalisierbar)	Mittel-hoch (definierte Strukturen, aber viele Hydroxylgruppen)	Sehr hoch (aromatische Netzwerke, komplexe Polymerstrukturen)
CO_2-Bilanz	Negativ (hohe Emissionen bei Förderung und Nutzung)	Negativ (CH4 als starkes Treibhausgas, CO2-Emissionen)	Sehr negativ (hohe CO2- und Schadstoffemissionen)	Nahe neutral (CO_2-Kreislauf über Photosynthese)	Nahe neutral (CO_2-Kreislauf über Photosynthese)	Nahe neutral (CO_2-Kreislauf über Photosynthese)

Der Stand der Technik zeigt, dass Pflanzenöle bereits heute in zahlreichen Industrien etabliert sind (z. B. als Biodiesel, in Tensiden, Schmiermitteln und Polymeren), während Zucker vor allem in der Biotechnologie und Fermentation breite Anwendung finden. Perspektivisch liegt das größte Potenzial darin, die Komplexität der Rohstoffe gezielt für die Herstellung wertgesteigerter Moleküle zu nutzen, statt sie nur zu entfunktionalisieren. Insbesondere bei Pflanzenölen eröffnet die selektive Funktionalisierung von Doppelbindungen in Fettsäuren neue Möglichkeiten für maßgeschneiderte Produkte mit hoher Wertschöpfung.[7]

2.2.3. Pflanzenöle - ein bereits bekannter Rohstoff mit noch ungenutztem Potential

Fette und Öle sind Triglyceride, die hauptsächlich aus einer Mischung geradzahliger langkettiger Carbonsäuren, auch Fettsäuren genannt, bestehen, von denen jeweils drei durch Estergruppen an ein Glycerinmolekül gebunden sind. Glycerin fällt daher bei der Spaltung von Triglyceriden im Verhältnis 1:3 zu den Fettsäuren als Nebenprodukt an und findet breite Anwendung im Lebensmittelbereich sowie in der Pharma- und Kosmetikindustrie. Industriell wird es zur Herstellung von Kunststoffen, als Feuchthaltemittel oder Frostschutzmittel verwendet.[80]

Fette und Öle benötigen weniger Verarbeitungsschritte im Vergleich zu vielen anderen nachwachsenden Rohstoffen, was die Bereitstellung des Rohstoffs effizienter und kostengünstiger macht. Trotz dieser Vorteile gibt es auch einige Nachteile bei der Nutzung von Oleochemikalien. Die Verfügbarkeit und Preisstruktur von Pflanzenölen können stark schwanken, abhängig von Erntebedingungen und Marktpreisen. Außerdem besteht eine Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion, da landwirtschaftliche Flächen für nicht-essbare Rohstoffe genutzt werden könnten, was zur Nahrungskonkurrenz führt.[75]

Von gesättigten Fettsäuren (SFA), zum Beispiel Caprinsäure (C10:0), über einfach ungesättigte (MUFA) wie Ölsäure (C18:1) bis hin zu mehrfach ungesättigten Fettsäuren (PUFA) wie Linolensäure (C18:3) unterscheiden sich die gängigen Pflanzenöle in ihrer charakteristischen Zusammensetzung.[81] Sie kommen als Triglyceride mit verschiedenen Fettsäuren in einem Molekül vor (vgl. Abbildung 2.2). Ölpflanzen können unter verschiedenen Bedingungen (Klima, Boden) angebaut werden. Daher sind Pflanzenöle leicht verfügbar. Die weltweite Produktion von Fetten und Ölen ist in den letzten Jahren enorm gestiegen. In der Saison 2021/22 wurden über 200 Millionen Tonnen der wichtigsten Pflanzenöle produziert.[82] Innerhalb dieser Biomasseproduktion sind über 100 Pflanzenöle für den menschlichen Verzehr bekannt. Die Menge der nicht essbaren Öle übersteigt diese Zahl sogar noch.[83]

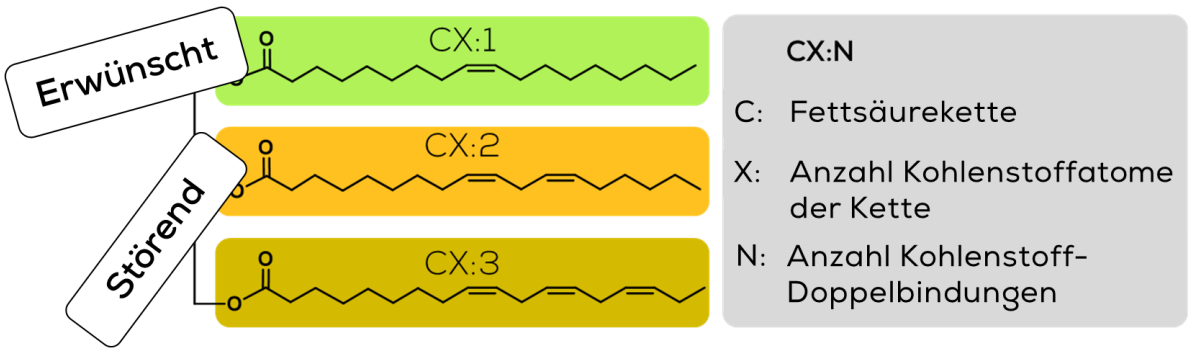


Abbildung 2.2: Ein beispielhaftes Triglycerid eines Pflanzenöls und die abgekürzte Namensgebung.[81]

Die durchschnittlichen Ölpreise lagen 2020/21 in Rotterdam bei 1.266 $ pro Tonne für Sojaöl, 1.350 $ pro Tonne für Sonnenblumenöl, 1.017 $ pro Tonne für Palmöl und 1.306 $ pro Tonne für Rapsöl, was diese Substrate für die weitere Raffination zu einheitlichen Plattformchemikalien attraktiv macht.[84],[85] Da diese Öle immer noch teurer sind als fossile Ressourcen, ist zur Zeit die Entscheidung für erneuerbare Produkte eher eine ökologische als eine rein wirtschaftliche. Die genau festgelegte Zusammensetzung und die fortschrittlichere Funktionalisierung von Pflanzenölen bieten einen Vorteil, der sich je nach Endanwendung als nützlich erweisen könnte. Die Ausgangsstoffe können jedoch aus mehr Ressourcen stammen als aus den klassischen Pflanzenölen, die zum Verbrauch bestimmt sind. Nebenströme wie Tallöl-Fettsäuren aus der Papierherstellung oder nicht essbare Pflanzenöle wie Jatropha, das auf kargen Böden und in trockenen Klimazonen wächst, können genutzt werden, um die weltweite Versorgung mit oleochemischen Stoffen sicherzustellen.[86],[87] Weltweit wurden im Jahr 2019 etwa 25 % der Öle industriell zur Herstellung von Biodiesel und oleochemischen Stoffen oder als Tierfutter verwendet; 75 % wurden für die menschliche Ernährung genutzt.[75]

Die Zusammensetzung der Pflanzenöle hinsichtlich ihres Fettsäureprofils und damit ihres Gehalts an C-C-Doppelbindungen unterscheidet sich je nach Pflanze erheblich (Tabelle 2). Alle in Tabelle 2 genannten Samenöle lassen sich leicht in ihre Methylester umsetzen, die häufigste Form von Biodiesel und ein bekanntes Substrat für die chemische Industrie. Diese Umesterungsreaktion mit Methanol ist ein Schlüsselbeispiel für industriell bewährte Reaktionen mit Oleochemikalien.[75],[88]–[91]

Tabelle 2: Ausgewählte Pflanzenöle und ihre Zusammensetzung sowie hydrierungsrelevante Informationen.[83],[92]

Name	SFA [Gew.-%]	MUFA [Gew.-%]	PUFA [Gew.-%]	Jährliche Produktion [kt/a]	Besonderes Charakteristikum
Palme	51.4	38.9	9.7	74.583	
Soja	5-20.8	23-31	51-62	59.904	
Raps	4	63.5	29	24.407	
Sonnenblume	8.2-17.5	13-41.3	48-74.3	20.054	
Palmkern	73-92.6	12-18	1-4.7	8.226	
Baumwollsamen	26.8	15-36	34-55	4.446	
Erdnuss	16-27	48-66.3	14-28.3	4.228	
Mais	9.3-22.5	20-42.6	39.9-67.1	3.541	
Kokosnuss	95.3	3.9	0.8	3.160	
Olive	8-25	55.3-86.5	3.5-22.5	3.097	
Sesam	14.8	39.1	46.1	1.034	
Leinsamen	5.35-11.3	17.8-24.3	51.4-75	738	
Färberdistel	8-11	10-20.5	68-83.2	76	
Spezielle Pflanzenöle mit geringer Produktionskapazität					
Tung	5	4-10	81-91	75	Ungenießbar α-Eleostearinsäure
Oiticica	7.2-12	6-18	78.3-85.8	20	
Stillingia[93]	4-9	7-11	72-89		
Mohnsamen	8.1-15.7	16.8-31.6	62-73	76	
Jatropha	23.3-25.3	30-44	30.3-52.3	1.735	Toxische Bestandteile
Mandel	17-20	67-73	6-15		
Salicornia[94]	~10	~20	~70		Halophyt
Rizinus	3.2	87.3	5.4	360	Hoher Gehalt an Ricinolsäure

Im Zusammenhang mit der Bereitstellung einheitlicher, einfach ungesättigter Plattformchemikalien mit einer Doppelbindung durch selektive partielle Hydrierung sind einige Pflanzenöle besser geeignet als andere. Insbesondere der hohe Gehalt an SFA in Palmöl, Kokosnussöl und Palmkernöl disqualifiziert diese Pflanzenöle. Daher sind Sojabohnenöl und Leinöl, die einen hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten C18:2- und C18:3-Fettsäuren in den Triglyceriden aufweisen, gängige Pflanzenöle, die für die selektive Hydrierung untersucht werden. Sonnenblumenöl oder Rapsöl ist ebenfalls ein geeigneter Rohstoff, da die Feinabstimmung des Sättigungsgrades eine vielversprechende Anwendung der selektiven Hydrierung darstellt.[95]

Einige Pflanzen wurden so verändert, dass sie einen höheren Anteil an Ölsäure in den jeweiligen Ölen bilden. Vor allem ölsäurereiches Sonnenblumenöl (High Oleic Sunflower Oil, HOSO) ist ein Substrat mit industriellem Potenzial, obwohl es bislang wesentlich teurer ist als das normale Sonnenblumenöl. Der hohe Gehalt von bis zu 90 % Ölsäure macht es zu einem sehr gut verwertbaren Substrat, aber auch dieses Öl könnte von einer selektiven partiellen Hydrierung profitieren, da der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren immer noch bei mindestens 3 % liegt.[9],[96]

Neben den bereits erwähnten großvolumigen Pflanzenölen könnten nicht essbare Alternativen mit geeigneter Fettsäurezusammensetzung in Jatropha-, Karanja- und Gummisamenöl zu finden sein, die überwiegend aus Öl-, Stearin-, Palmitin- und Linolsäure bestehen.[83] Diese Alternativen sind bereits als mögliche Quellen für Biodiesel untersucht worden.[97]–[100] Die Verwendung von Öl des chinesischen Tungölbaums, das hauptsächlich nicht essbare C18-Fettsäuren und eine beträchtliche Menge an α-Eleostearinsäure enthält (siehe Abbildung 2.3), könnte ein praktikabler Ansatz sein. Diese Säure, die drei konjugierte Doppelbindungen aufweist, neigt zur Autooxidation, was ihre Verwendung als Biodiesel erschwert. Außerdem ist sie wegen ihres hohen Anteils an *trans*-konfigurierten Doppelbindungen für den menschlichen Verzehr ungeeignet. Wenn die Doppelbindungskonfiguration jedoch kein kritischer Faktor ist, könnten hydrierte Methylester von Tungöl als vielversprechende pflanzliche Quelle für die Herstellung von Plattformchemikalien durch selektive partielle Hydrierung dienen.[83],[101]

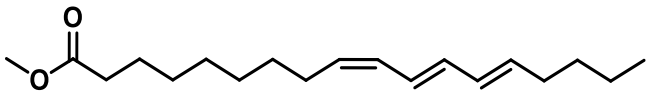


Abbildung 2.3: Aus Tungöl gewonnener Methylester des α-Eleostearats.[102]

Oleochemikalien können weltweit in großer Vielfalt unter verschiedenen Klimabedingungen hergestellt werden.[88] Ihr Beitrag als Plattformchemikalien zur Gestaltung einer nachhaltigen chemischen Industrie wird jedoch bisher unterschätzt, obwohl sie ein großes Potenzial für die chemische Forschung bieten.[90]

Ausgehend von Fettsäuren können andere Oleochemikalien wie Fettsäuremethylester und Fettalkohole durch chemische Umsetzung von Triglyceriden mittels Hydrolyse, Umesterung oder Hydrierung gewonnen werden. Ausgehend von diesen Oleochemikalien ist die Umwandlung der

Säure-/Ester-/Alkoholgruppen möglich, um Amine, Amide und Nitrile zu erhalten. Zudem werden Produkte wie Tenside, Kosmetika, Schmierstoffe und in limitiertem Maße auch Beschichtungen, Farben, Polymere und Klebstoffe direkt gewonnen.[75]

Neben der chemischen Umwandlung der terminalen funktionellen Gruppe von Oleochemikalien tragen auch Reaktionen über die C-C-Doppelbindung ungesättigter Fettsäureverbindungen zu industriell relevanten Funktionalisierungen bei. Besonders relevant sind hierbei Oxidationen, einschließlich Epoxidierung, Dihydroxylierung und oxidative Spaltung, die zur Synthese von biobasierten Wertprodukten beitragen, indem sie die Vorteile der homogenen Übergangsmetallkatalyse nutzen. Darüber hinaus sind weitere Reaktionen, die in der petrochemischen Wertschöpfungskette an Olefinen durchgeführt werden, auch an der Doppelbindung in der Fettsäurekette möglich. Die Produkte dieser und einiger weiterer Reaktionen sind in Abbildung 2.4 dargestellt.[75],[103]

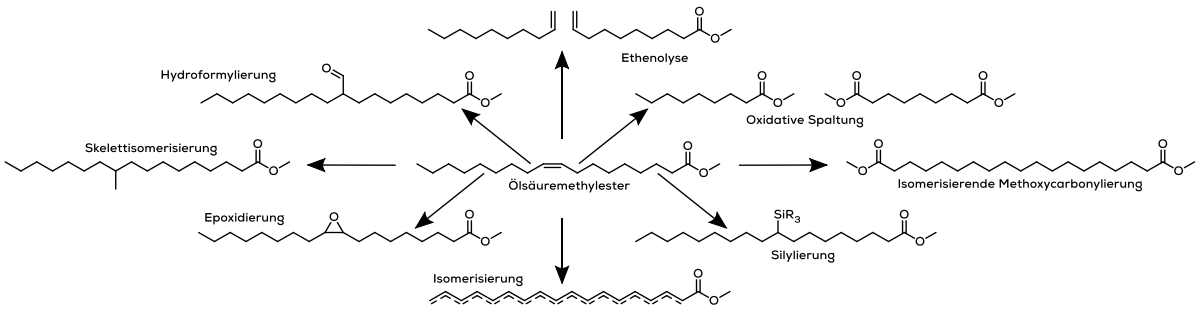


Abbildung 2.4: Verschiedene Produkte aus Reaktionen an der Doppelbindung des Ölsäuremethylesters, eines einfach ungesättigten Fettsäuremethylesters (FAME).[80],[81],[104],[105]

Darüber hinaus bieten einfach ungesättigte Oleochemikalien große Möglichkeiten für die Synthese von difunktionellen Plattformchemikalien.[75],[80],[106]–[108] Weitere Vorteile für Spaltungsanwendungen durch die oben erwähnte Standardisierung könnten in der vereinfachten nachgeschalteten Verarbeitung liegen. Nach oxidativer Spaltung oder Ethenolyse liefern Substrate mit nur einer Doppelbindung an derselben Position nur zwei Produkte, während mehrfach ungesättigte Substrate mindestens drei Produkte und isomerisierte Substratmischungen zwei Produkte pro Isomer liefern.[9],[75],[88],[89]

Nur eine begrenzte Anzahl von Reaktionen, die die C-C-Doppelbindung der Fettsäurekette einfach ungesättigter Derivate nutzen, werden industriell angewandt, da sie alle von einem bestimmten Substrat abhängen, auf das der Prozess speziell abgestimmt ist. Elevance hatte geplant, die Metathese von seinem asiatischen Standort aus durchzuführen, und Matrica führt oxidative Spaltungsreaktionen mit Safloröl mit hohem Ölsäuregehalt durch.[109],[110] Die Prozesse sind auf diese Substrate spezialisiert, aber beide stützen sich auf molekularer Ebene auf einfach ungesättigte Substrate wie Methyloleat.[111]

Die meisten dieser Funktionalisierungsreaktionen sind vorrangig an einfach ungesättigten Modellsubstraten demonstriert worden.[80],[103] Gleichermaßen werden Funktionalisierungsreaktionen an C-C-Doppelbindungen petrochemischer Edukte vorrangig an einfach ungesättigten Alkenen

durchgeführt. Vor allem in Carbonylierungsreaktionen, liegt eine katalysatorseitige Sensibilität gegenüber Dienen vor.[112] Daraus geht hervor, dass Oleochemikalien mit nur einer Doppelbindung den Vorteil haben, dass homogene Übergangsmetallkatalysatoren, wie sie für Hydroformylierungen oder andere Reaktionen an der C-C-Doppelbindung genutzt werden, nicht durch mehrfache Doppelbindungen, die nur um ein Kohlenstoffatom isoliert voneinander vorliegen, deaktiviert werden. Vermutlich geschieht dies durch eine Art der Komplexierung, die die katalytische Aktivität der Metallzentren nahezu vollständig einschränkt.[113] Zusätzlich weisen die Funktionalisierungsreaktionen an der Doppelbindung der Ölsäure über die verschiedenen Anwendungen hinweg hohe Selektivitäten und katalytische Aktivitäten auf.[114] Daher gestaltet sich ein Transfer dieser Funktionalisierungen von einfach ungesättigten Modellsubstraten hin zu technisch verfügbaren Oleochemikalien mit verschiedenen Fettsäuren im Gemisch oftmals herausfordernd.[75]

Aufgrund der geringen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften ist die Trennung der verschiedenen Fettsäuren bzw. derer Derivate voneinander äußerst energieaufwendig, was zu hohen Kosten für Reinstoffe führt. Daher trägt eine Standardisierung der Fettsäuren zu einer möglichst breiten Anwendbarkeit technischer Substrate und damit wesentlich zu einer nachhaltigen Wertschöpfungskette bei.[80]

Eine Lösung für diese Herausforderung kann durch die selektive Teilhydrierung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren hin zu Ölsäureisomeren gefunden werden. Diese Reaktion ist jedoch eine der technologischen Langzeitherausforderungen der chemischen Industrie. [9]

2.3. Selektive Teilhydrierung von Fettsäurederivaten

Seit mehr als einem Jahrhundert ist die katalytische Hydrierung von (mehrfach) ungesättigten Ölen und ihren Derivaten von großem Interesse für die Wissenschaft, die Lebensmittelindustrie und den Energiesektor. Ausgehend von dem Wunsch, eine pflanzenbasierte Alternative zu Butter zu schaffen, wurde diese Technologie heute zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Biodiesel eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Potenzial der Reaktion im Zusammenhang mit der Defossilisierung in der chemischen Industrie neu bewertet.[115]–[118]

Horiuti und Polanyi gewannen 1934 mechanistische Erkenntnisse, die bis heute weithin anerkannt sind (vgl. Abbildung 2.5). Sie stellten einen katalytischen Weg vor, der eine Erklärung für die Hydrierung und Isomerisierung von Doppelbindungen auf Metalloberflächen unter Wasserstoffdruck lieferte.[119]

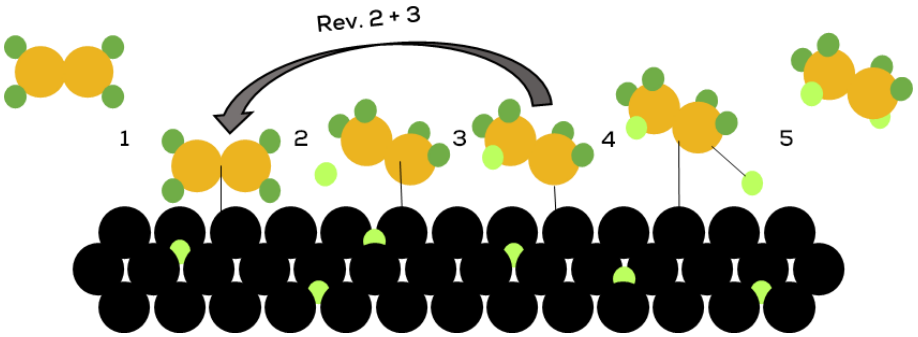


Abbildung 2.5: Mechanismus der metallkatalysierten Hydrierung von C-C-Doppelbindungen, vorgeschlagen von Horiuti und Polanyi.[119]

Das ungesättigte Substrat adsorbiert an der hydrierten Katalysatoroberfläche (1) und bildet eine Bindung zum Metallatom (2). Ein Wasserstoffatom löst sich von der Katalysatoroberfläche und bewegt sich zum β-Kohlenstoff des Alkens (3). Die letzten Schritte sind die reduktive Eliminierung des Alkans aus dem Katalysator (4), gefolgt von der Desorption des Produkts von der Katalysatoroberfläche (5). Die Isomerisierung wird in der Regel durch eine Umkehrung des zweiten und dritten Schritts verursacht, was zu einer anders konfigurierten Doppelbindung führen kann.[119]

Das Reaktionsnetzwerk einer beispielhaften C18-Fettsäuremethylester (FAME)-Hydrierung könnte vereinfacht als drei aufeinanderfolgende Additionsreaktionen beschrieben werden, die jeweils Wasserstoff als Reaktionspartner verwenden.

Je nach Katalysator können sich die Doppelbindungen in der Fettsäurekette auf und ab bewegen und ihre Konfiguration zwischen der natürlich vorkommenden *cis*- oder Z-Konfiguration und der *trans*- oder E-Konfiguration ändern (vgl. Abbildung 2.6).[120]

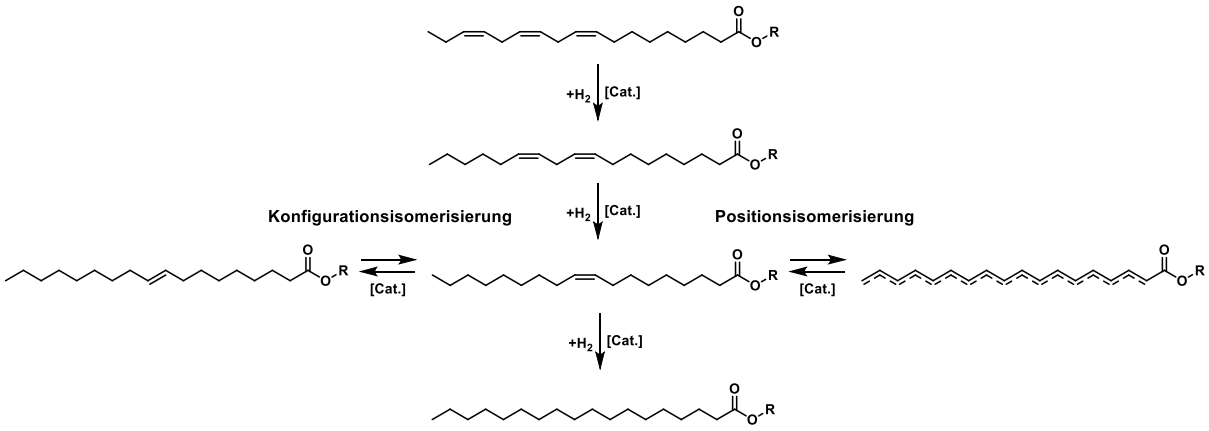


Abbildung 2.6: Vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrierung von Methyllinolenat.[90],[105]

Wenn bei dieser Reaktion nicht nur C18:0 als Produkt entsteht, entsteht ein Produktgemisch mit zahlreichen Komponenten. Bisher sind viele dieser Komponenten schwer zu identifizieren oder die Unterscheidung zwischen bestimmten Isomeren kann recht aufwändig sein. Außerdem ist für viele der bisher bestehenden Anwendungen eine vollständige Aufschlüsselung des Produktgemisches nicht erforderlich. Dies führt in der Literatur zu einem Mangel an detaillierten Informationen zur Zusammensetzung. An dieser Stelle sollte betont werden, wie wichtig es ist, die verschiedenen Komponenten in der C18:1-Fraktion identifizieren.

2.3.1. **Kennzahlen der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten**

Zur Bewertung dieser Hydrierungsreaktion sollten jedoch verschiedene Molenbrüche berücksichtigt werden, um umfassende Informationen zu erhalten, die eine vernünftige Bewertung der Katalyse in jedem Kontext ermöglichen. Der gebildete Molenbruch von $x_{C18:1}$ (1) bezieht sich auf die Menge der neu gebildeten einfach ungesättigten Verbindungen $n_{C18:1} - n_{C18:1_0}$ in der Produktmischung.

$$x_{C18:1} = \frac{n_{C18:1} - n_{C18:1_0}}{n_{C18}} \tag{1}$$

Zur Unterscheidung innerhalb der einfach ungesättigten Fraktion sollten zwei verschiedene Indikatoren herangezogen werden. Der Anteil der neu gebildeten Positionsisomere $x_{C18:1(\omega-9)}$ (2) bezieht sich auf die verschiedenen Stellungsisomere der C18:1-Verbindungen $n_{C18:1}$, die entweder durch die Hydrierung verschiedener Doppelbindungen oder durch die Isomerisierung einer Doppelbindung entlang der Fettsäurekette entstehen.

$$x_{C18:1(\omega-9)} = \frac{n_{C18:1(\omega-9)} - n_{C18:1(\omega-9)_0}}{n_{C18:1}} \quad (2)$$

In der Regel werden nicht alle Positionsisomere in einem Produktgemisch vollständig identifiziert, da z. B. für Ernährungszwecke die Hydrierung in der Regel bis zur vollständig gesättigten C18:0 erfolgt, und dieses wird mit unmodifizierten Pflanzenölen gemischt. Damit ist sichergestellt, dass nur natürlich vorkommende Fettsäureketten im Produkt enthalten sind. Für die Verwendung als Biodiesel werden FAMEs nicht vollständig hydriert, aber da das Verhalten bei der Verbrennung vergleichbar ist, ist die Position der Doppelbindung in der Regel von geringerer Bedeutung. Um eine geeignete FAME-Mischung mit hoher Oxidationsstabilität und geeigneten Fließeigenschaften bei niedrigen Temperaturen zu synthetisieren, ist ein hoher Gehalt an einfach ungesättigten *cis-konfigurierten* Isomeren erforderlich. Daher wird der Stereoselektivität innerhalb der C18:1-Fraktion mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Üblicherweise ausgedrückt als das Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-konfigurierten Fettsäureketten (3). Alle diese Abkürzungen werden in der Literatur verwendet, beziehen sich aber alle auf dieselbe Kennzahl.

$$E/Z = t - C18{:}1 : c - C18{:}1 = (E) - C18{:}1 : (Z) - C18{:}1 = \frac{n_{(E)-C18:1}}{n_{(Z)-C18:1}} \quad (3)$$

Das gewünschte Ergebnis für selektive Hydrierungsanwendungen ist die Erzeugung von natürlich vorkommenden, essbaren *cis*-konfigurierten C18:1-Fettsäuren mit unterschiedlichen Anteilen an gesättigten Säuren. Das Erreichen von rein *cis*-konfiguriertem C18:1 hat sich jedoch als schwierig erwiesen und erfordert Kompromisse bei den katalytischen Verfahren, die oft zu suboptimalen Produktzusammensetzungen führen. Diese Ergebnisse werden je nach Forschungsschwerpunkt und geografischen Erwägungen unterschiedlich bewertet, was zu uneinheitlichen Beurteilungen ähnlicher katalytischer Verfahren führt. Im Laufe des letzten Jahrhunderts wurden zahlreiche Leistungsindikatoren für die Oleochemie und die Fetthydrierung entwickelt, um diese Prozesse zu quantifizieren, was oft zu speziellen Messgrößen führte, die eine Vergleichbarkeit erschweren. In dieser Übersicht werden die wichtigsten dieser Indikatoren untersucht, wobei der Schwerpunkt auf ihrer Relevanz und ihrem Nutzen für die Herstellung von Plattformchemikalien liegt.

Der wichtigste Indikator, der diskutiert wird, ist die Fettsäurezusammensetzung, insbesondere die Maximierung des C18:1-Gehalts für Plattformchemikalien, wobei auch die Stereo- und Regioselektivität

berücksichtigt wird. Alle wichtigen katalytischen Prozesse werden in diesem Zusammenhang anhand der Kennzahlen (1), (2) und (3) unabhängig von ihren ursprünglichen Anwendungen auf ihre Durchführbarkeit hin neu bewertet.

Die chemische Leistung wird in der Regel anhand von Umsatz X_i (4), Selektivität und Ausbeute quantifiziert. Die Katalysatorleistung erweitert diese Messgrößen um die Turnover Frequency (TOF_{20}) (6) zur Angabe der Aktivität und die Turnover Number (TON) (5) zur Messung der Stabilität, einschließlich des Katalysatorrecyclings. Wenn die Wiederverwendung eines Katalysators erwogen wird, kann auch eine summierte TON berücksichtigt werden. Für eine maximale summierte TON ist es entscheidend, den größten Teil des Katalysators wiederzugewinnen, was sich auch als vorteilhaft für die Reduktion von potenziell toxischem Katalysatormaterial im Produkt erweist. Die TOF_{20}, die für die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend ist, wird häufig an einem bestimmten, niedrigen Punkt des Umsatzes, in der Regel 20 %, berechnet, obwohl die Anfangswerte auch zu Beginn oder durchgängig bei allen Versuchen gemessen werden können, was Vergleiche erschwert.

Im industriellen Kontext verlagert sich der Schwerpunkt auf prozessorientierte Messgrößen wie die Raum-Zeit-Ausbeute, die die Produktivität einer Prozesseinheit bei der Herstellung einer bestimmten Produktmenge über einen bestimmten Zeitraum hinweg misst.[121]

$$X_i = \frac{(n_{C18:i_0} - n_{C18:i})}{n_{C18:i_0}} \quad (4)^{[121]}$$

Wenn man sich mit Gemischen wie natürlichen Fetten und Ölen beschäftigt und komplexen Reaktionssystem chemisch umsetzt, kann man schnell feststellen, dass die Verwendung solch vereinfachter Kennzahlen einen Mangel an Informationen mit sich bringt.

$$TON = \frac{(n_{C18:i,0} - n_{C18:i})}{n_{Cat.}} \quad (5)$$

$$TOF_{20} = \frac{d}{dt_{X_i=20\%}} \frac{(n_{C18:i,0} - n_{C18:i})}{n_{Cat.}} \quad (6)$$

Die Zahlen geben entweder nicht die Gesamtzusammensetzung wieder oder führen durch die Zusammenfassung mehrerer Komponenten zu einer einzelnen, um die Berechnung zu vereinfachen, zu einem Mangel an detaillierten Informationen für die einzelnen Komponenten.

Die Chemie der Fette und Öle hat daher ihre eigenen Leistungsindikatoren und verwendet in der Regel eine andere Art der Visualisierung des Reaktionsverlaufs. Die Jodzahl (IV) ist eine wesentliche Kennzahl für Hydrierungsreaktionen an Doppelbindungen der Fettsäurekette. Sie gibt einen durchschnittlichen Sättigungsgrad für das gesamte Gemisch an.

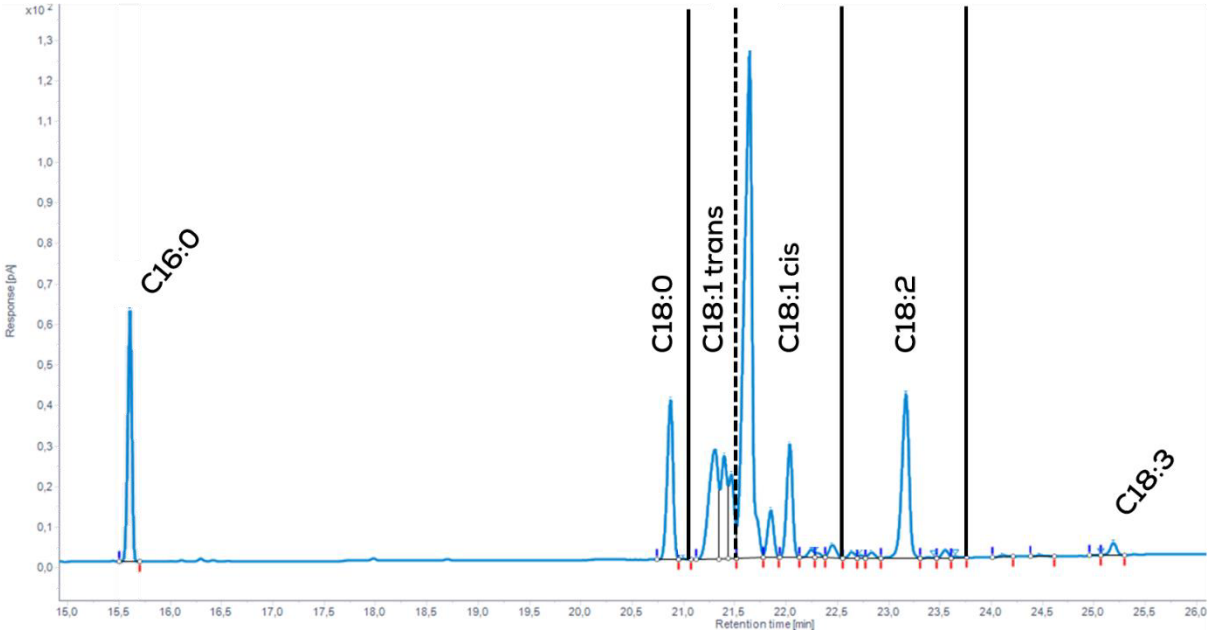


Abbildung 2.7: Chromatogramm eines partiell hydrierten Sojaöl-Methylesters, analysiert mit GC-FID. Trennung auf einer 90 m DB-FastFAME-Säule. Methylierung durch Zugabe von 50 % (w/w) TMSH in Methanol.

Sie kann durch die den verbleibenden Doppelbindungen zugesetzte Jodmenge pro 100 g Fett gemessen oder durch GC-FID-Messung der Fettsäurezusammensetzung berechnet werden. Abbildung 2.7 zeigt ein typisches Chromatogramm eines GC-FID von teilweise hydriertem Sojabohnenöl-Methylester. Die verschiedenen Peaks werden gruppiert und dann einem bestimmten Sättigungsgrad zugeordnet. Im Anschluss an die Messung wird der IV durch Multiplikation mit den komponentenspezifischen Wirkungsfaktoren berechnet (7).

$$IV = f_1 * x_{C18:1} + f_2 * x_{C18:2} + f_3 * x_{C18:3} \quad (7)^{[122]}$$

Die Einflussfaktoren der relevanten C16- und C18-Komponenten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.[122]

Tabelle 3: Einflussfaktoren der FAME-Komponenten für die rechnerische Bestimmung der Jodzahl durch GC-FID.[122]

Komponente	**Einflussfaktor f_i**
Methylpalmitat (C16:0)	0
Methylstearat (C18:0)	0
Methyloleat (c-C18:1)	0.860
Methylelaidat (t-C18:1)	0.860
Methyl-Linoleat (C18:2)	1.732
Methyl-Linolenat (C18:3)	2.605

Obwohl die Iodzahl einen guten Überblick über den gesamten Reaktionsverlauf gibt, fehlen genauere Informationen über die Zusammensetzung der Mischung. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wurden die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten oder Endzusammensetzungen zueinander in Beziehung gesetzt, was zu verschiedenen Selektivitäten und Zahlenwerten führte. Linolenat-Selektivität (S_{Ln}), Linoleat-Selektivität (S_L), Oleat-Selektivität (S_O),[123] Grad der Übersättigung (DOO),[124] Selektivitäts-Isomeren-Index (SII),[125] Umwandlung bestimmter Komponenten, das Verhältnis zwischen t-C18:1 und c-C18:1, das Massenumwandlungsverhältnis von C18:2 ($CR_{C18:2}$).[126] um nur einige zu nennen (vgl. Tabelle 4). Für den Vergleich von Reaktionen können diese Zahlen je nach den kritischen Merkmalen, auf die man sich konzentriert, herangezogen werden. Für eine tiefer gehende Bewertung einer spezifischen Forschungsfrage ist es jedoch unerlässlich, den Verlauf der molaren Anteile über den Reaktionsverlauf zu betrachten.

Für die Berechnung der Linolenat-Selektivität (S_{Ln}), der Linoleat-Selektivität (S_L) und der Oleat-Selektivität (S_O) wurde ein vereinfachtes Reaktionsnetzwerk definiert. Die Reaktionsgeschwindigkeiten, die zur Berechnung dieser Kennzahlen verwendet werden, sind damit analog zu (8) definiert.

$$C18{:}\,3 \overset{k_3}{\rightarrow} C18{:}\,2 \overset{k_2}{\rightarrow} C18{:}\,1 \overset{k_1}{\rightarrow} C18{:}\,0 \qquad (8)^{[127]}$$

Danach werden die verschiedenen Kennzahlen wie folgt berechnet:

$$S_{Ln} = \frac{k_3}{k_2} \quad (9)^{[127]}$$

$$S_L = \frac{k_2}{k_1} \quad (10)^{[127]}$$

$$S_O = \frac{k_1}{k_3} \quad (11)^{[127]}$$

Der Selektivitäts-Isomeren-Index (SII), der sich auf die Bildung von Stereoisomeren während des Hydrierungsprozesses konzentriert, gibt zusammenfassende Informationen über alle Komponenten im Gemisch,

$$\mathrm{SII} = \frac{(trans)_e - (trans)_0}{IV_0 - IV_e} \quad (12)^{[125]}$$

Angenommen, der Schwerpunkt sollte auf der optimierten Chemoselektivität gegenüber der einfach ungesättigten Fraktion insgesamt liegen, sind der Grad der Übersättigung (13) und die Umsatzrate von C18:2 (14) sehr hilfreich und liefern ausreichende Informationen zur C18:1-Fraktion, jedoch keine zu den Positions- und Konfigurationsisomeren.

$$DOO = \frac{(C18{:}\,0_e - C18{:}\,0_0)}{C18{:}\,1_e} * 100\% \quad (13)^{[124]}$$

$$CR_{\mathrm{C18:2}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (14)^{[126]}$$

Je nach geplantem Verwendungszweck der Reaktionsmischung können viele andere Kennzahlen verwendet werden. Physikalische Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Kaltfließeigenschaften, Oxidationsstabilität oder das haptische und olfaktorische Erlebnis beim Verzehr.[128]—[133] Diese Maße beziehen sich in der Regel auf das Gemisch und nicht auf die einzelnen Komponenten und werden daher nicht weiter untersucht.

Tabelle 4: Zusammenfassung der oleochemischen Kennzahlen und ihre Bedeutungen.[121]—[126]

Abkürzung	Bedeutung
$x_{C18:1(\omega-9)}$	Molanteil eines bestimmten Positionsisomers (Ölsäure)
DOO	Grad der Übersättigung
$CR_{C18:2}$	Umsatzrate von C18:2
SII	Selektivitäts-Isomerenindex
IV	Jodzahl
E/t-	Kennzeichnung für die *trans*-konfiguration
Z/c-	Kennzeichnung für die *cis*-Konfiguration

An dieser Stelle sollte deutlich geworden sein, dass diese historisch gewachsenen Kennzahlen und Größen einige Informationen vermissen lassen und nicht alle Zusammenhänge und tatsächlichen Reaktionen im Hydrierprozess abbilden. Daher muss das Reaktionsnetzwerk detaillierter beschrieben werden, um die verschiedenen katalytischen Prozesse zu ordnen und zu bewerten, die im Stand der Technik behandelt werden (Kapitel 3).

In den letzten Jahren wurden das Reaktionsnetzwerk und der katalytische Mechanismus auf der Grundlage bereits veröffentlichter Daten neu erforscht. Diese Informationen sind wichtig, um die möglichen Produktzusammensetzungen zu verstehen und die Grenzen des Hydrierungsprozesses zu definieren.[134]

Die Abbildung 2.8 veranschaulicht die Komplexität des Reaktionsnetzwerks. Wenn eine vollständige Identifizierung des Reaktionsgemisches erforderlich ist, ist die modernste Technik eine spezielle GC-FID-Analyse. Dabei werden alle Fettsäureketten im Gemisch in ihre jeweiligen Methylester umgeestert und in einer auf diese Fragestellung optimierten Säule nach ihrem Sättigungsgrad sowie der Konfiguration und Position ihrer Doppelbindungen getrennt. Diese Technik wird, wie oben erwähnt, auch für die Berechnung der IV verwendet, wodurch der Gesamtinformationsgehalt der Analyse verringert wird, um lediglich die historisch vorgegebenen Standards zu erfüllen.

Da alle Stoffe, wie bereits erwähnt, in der Regel bereits im Gemisch vorhanden sind, können alle Reaktionen gleich zu Beginn des Versuchs ablaufen. Außerdem ist die Isomerisierung die wichtigste Nebenreaktion im gesamten Reaktionsnetzwerk.[135] Dabei entstehen je nach Zweck verschiedene Zwischen-/Endprodukte, von denen einige erwünschter sind als andere. Einige Forschungsarbeiten

berichten auch über die Bildung konjugierter Doppelbindungen vor der Hydrierungsreaktion. Dieses komplexere Reaktionsschema hängt vom Katalysator ab und ist allgemein anerkannt. Dieser Mechanismus ist für das Substrat Methyl-Linoleat in Abbildung 2.8 dargestellt, wobei alle auftretenden Produkte in der einfach ungesättigten C18:1-Fraktion hervorgehoben sind.[136]

Diese Komplexität und die anwendungsspezifischen Anforderungen an das Produktgemisch erfordern eine kontextbezogene Betrachtung der einzelnen Verfahren und Katalysatoren. Darüber hinaus könnte die Leistung eines bestimmten Katalysators, die z. B. für die Biodieselanwendung aufgrund einer auftretenden Nebenreaktion unzureichend war, für die Herstellung von Plattformchemikalien als äußerst wirtschaftlich angesehen werden, da die Definition des Wertprodukts mehr Stoffe des Gemisches umfasst und somit die Ausbeute drastisch steigt.

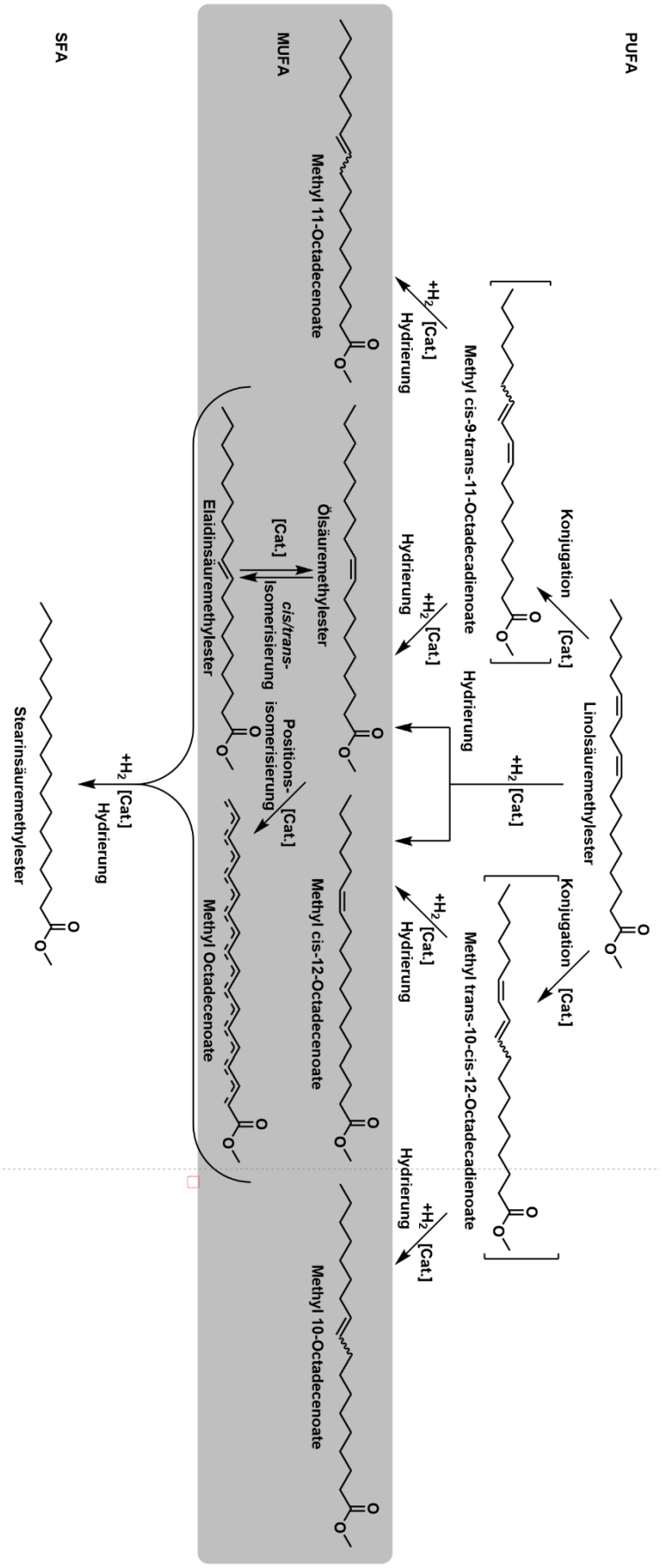


Abbildung 2.8: Reaktionsnetzwerk für die partielle Hydrierung von Linolsäuremethylester (isolierte Diene).

2.3.2. **Katalytische Metalle, die für Hydrierungsprozesse verwendet werden**

Die Wahl des katalytischen Metalls ist von grundlegender Bedeutung für die Gestaltung einer Reaktion oder eines katalytischen Systems in Richtung der gewünschten oder erwarteten Spezifikationen und Kennzahlen. In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über katalytische Metalle für Hydrierungsreaktionen gegeben, ohne dass die Verfahren näher untersucht werden.

In der Vergangenheit war Nickel das gängigste Katalysatormetall für die Hydrierung von Fettsubstraten. Aufgrund seines niedrigen Preises und seiner ausreichenden Produktivität ist es eine naheliegende Wahl für günstigere Produkte wie gehärtete Fette und Öle für die Ernährung.[137] Allerdings leiden nickelkatalysierte Prozesse in der Regel unter geringer Selektivität für MUFAs und bilden große Mengen ungesunder *trans*-konfigurierter Säuren. Daher sind industriell verarbeitete Öle im Lebensmittelbereich heute in der Regel vollständig gesättigt und werden mit unverarbeiteten Ölen gemischt. Folglich konzentrierten sich die Forscher auf die Entwicklung neuer Katalysatoren mit höherer Selektivität für *cis-konfigurierte,* einfach ungesättigte Produkte. Im Laufe des 20. Jahrhunderts wurden weitere gängige Katalysatormetalle wie Eisen, Silber, Kobalt, Zink und Kupfer, insbesondere in Kombination mit Chrom, untersucht.[138] Seltenere Übergangsmetalle wie Palladium und Platin wurden ebenfalls als Hydrierkatalysatoren eingesetzt. Ein umfassender Überblick über die wichtigsten Übergangsmetalle findet sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Reihenfolge der Edelmetalle für Hydrierungsprozesse von Fetten und Ölen nach Dijkstra.[139]

Charakteristikum	**Reihenfolge der Metalle**
Katalytische Aktivität	Pd > Rh > Pt >> Ir > Ru >> Os
Selektivität	Pd > Rh > Pt > Ru >> Ir
***cis-trans*-Isomerisierung**	Pd > Rh > Ru > Ir > Pt
Migration von Doppelbindungen	Pd > Rh Ru > Os > Ir > Pt

Um den Überblick zu vervollständigen: Gold und Zinn sind weitere Kandidaten, die nur unzureichend untersucht wurden.[139] Einige Zusatzstoffe und Promotoren für Katalysatoren wurden in Alkali- und Erdalkalimetallen gefunden.[140]

2.4. Ausgewählte Funktionalisierungsreaktionen an einfach ungesättigten Oleochemikalien

Die Entwicklung der zukünftigen stofflichen Wertschöpfung von Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern (FAME) zu hochwertigen Plattformchemikalien hängt maßgeblich von der effizienten Funktionalisierung ihrer C-C-Doppelbindungen ab - sei es durch Ethenolyse zu terminalen Alkenen, isomerisierende Methoxycarbonylierung zu linearen Diestern oder Hydroformylierung zu Aldehyden. Technische FAME aus pflanzlichen Ölen enthalten jedoch neben dem gewünschten einfach ungesättigten Methyloleat (C18:1) erhebliche Anteile mehrfach ungesättigter Komponenten (PU-FAME wie C18:2/C18:3), deren molekulare Interaktion mit den Katalysatoren (Ru, Pd, Rh) entscheidend für Aktivität und Selektivität der betrachteten Folgereaktion ist. Die folgenden Kapitel legen die etablierten Mechanismen dar, erklären die Wechselwirkungen mit mehrfach ungesättigte Komponenten und begründen, warum selektive Teilhydrierung - durch Eliminierung konjugationsfähiger Doppelbindungen - die nachfolgenden Reaktionen auf industriell relevantem Niveau ermöglicht.[9],[90],[113],[141]—[145]

2.4.1. Ethenolyse von Oleochemikalien

Die Ethenolyse von Fettsäuremethylestern ist eine besondere Anwendung der Olefinmetathese, bei der eine interne C-C-Doppelbindung unter Zufuhr von Ethen in zwei terminale Alkene gespalten wird, etwa im Fall von Methyloleat zu Methyl 9-Decenoat und 1-Decen (vgl. Abbildung 2.9).

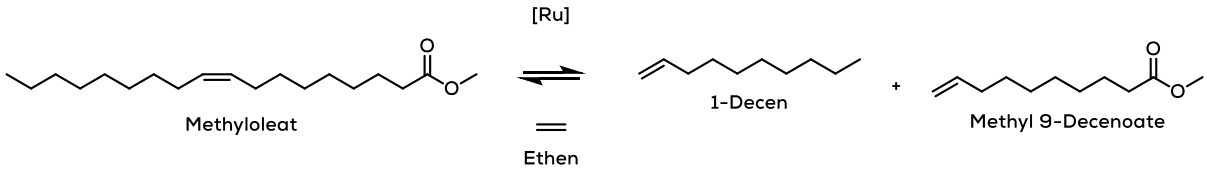


Abbildung 2.9: Rutheniumkatalysierte Ethenolyse von Methyloleat.[9],[146]

Katalytisch aktive Ru-Carbenkomplexe (Grubbs-/Hoveyda-Typ) durchlaufen dabei den klassischen Metathesezyklus: Bildung eines Metallcarben-Olefin-π-Komplexes, [2+2]-Cycloaddition zu einem Metallacyclobutan und retro-[2+2]-Cycloreversion mit Umordnung der Substituenten.[9],[144],[146],[147]

Für hochreines Methyloleat (≈99 % MU-FAME) wurden unter streng kontrollierten Bedingungen (hohe Substrat- und Ethylenreinheit, Vorreinigung über Al_2O_3) Turnover Numbers bis 340.000 h^{-1} erreicht, was zeigt, dass Ru-Metathesekatalysatoren grundsätzlich mit internen C-C-Doppelbindungen im FAME-Gerüst sehr effizient interagieren können. Dies unterstreicht die industrielle Relevanz solcher Systeme, wie derzeitige Bauvorhaben belegen: Verbio errichtet am Standort Bitterfeld eine großtechnische Ethenolyse-Anlage, die Rapsmethylester aus nachhaltig erzeugtem Rapsöl zu erneuerbaren Spezialchemikalien umsetzen soll ab 2026.[8]

Entscheidend für eine Maximierung der Prozessausbeute ist dabei, dass das Substratgemisch aus einfach ungesättigten Spezies besteht, die zum gewünschten Methyl-9-decenoat führen. Dadurch ist das Gesamtsystem stark vereinfacht: Wenn nur eine relevante, isolierte interne Doppelbindung für die Ethenolyse zur Verfügung steht gibt es mit Ethen nur die Möglichkeit, ein Metallacyclobutan zu bilden, das zum Zielprodukt führt.[9],[146],[148]

Eine Erweiterung des Reaktionssystems um eine vorgeschaltete Positionsisomerisierung der Doppelbindung im FAME führt nach der Metathese zu einer breiteren Verteilung im Molekülgewicht und in der Kettenlänge der resultierenden Ethenolyseprodukte. Verschiedene Arbeiten von Gooßen und Mitarbeitern zeigten bereits großes Potential dieser Produkte im Einsatz als biobasierter Dieselkraftstoff, der die Norm EN 590 erfüllt. Eine Reduktion der Doppelbindungen pro Molekül auf genau eine Stelle vor der Isomerisierung kann das Ausmaß an Nebenprodukten reduzieren durch die Unterdrückung von zu hochsiedenden Dimerprodukten auf der einen Seite und die Entstehung von großen Mengen an Niedrigsieder durch die vermehrten Angriffsstellen durch mehr Doppelbindungen.[144],[149]

2.4.2. Isomerisierende Methoxycarbonylierung von Oleochemikalien

Die isomerisierende Methoxycarbonylierung von Fettsäuremethylestern koppelt zwei eng verzahnte Teilreaktionen: eine metallkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung und eine Alkoxycarbonylierung mit CO und Methanol zum linearen C19-Diester. Das Standard-System auf Basis von $Pd_2(dba)_3$/1,2-DTBPMB generiert unter Reaktionsbedingungen zunächst einen Pd-Hydrid-Komplex, der über syn-Hydropalladierung an die C-C-Doppelbindung addiert und einen σ-Alkyl-Pd-Komplex bildet. Durch wiederholte β-H-Eliminierungen und Re-Insertionsschritte wandert die Doppelbindung schrittweise entlang der Kette und erreicht schließlich die terminale Position, von der aus CO-Insertion und nucleophiler Angriff von Methanol zur Bildung des Diesters erfolgen (vgl. Abbildung 2.10).[9],[150] [153],[154]

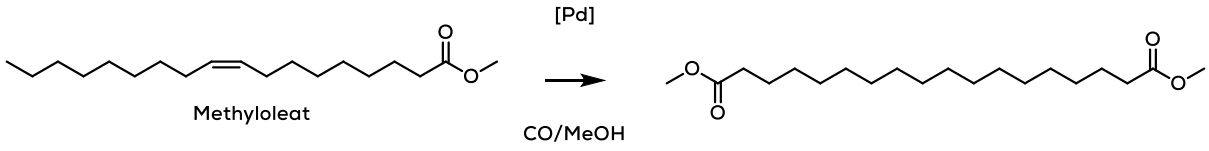


Abbildung 2.10: Palladiumkatalysierte isomerisierende Methoxycarbonylierung von Methyloleat.[9],[150],[151]

Bei Methyloleat als Modellsubstrat läuft dieser Zyklus effizient, weil nur eine interne Doppelbindung vorliegt, die relativ leicht entlang der Kette zum terminalen C-Atom wandern kann. Die Anzahl konkurrierender Koordinations- und Insertionspfade ist begrenzt, sodass ein vergleichsweise limitierter katalytischer Kanal entsteht.[9],[145],[150],[152],[153]

Bei Methyllinoleat als Substrat ändert sich dieses Bild grundlegend: Die Anwesenheit von zwei isolierten Doppelbindungen ermöglicht nicht nur die Wanderung einzelner Doppelbindungen, sondern auch deren Konjugation zu 1,3-Dien-Systemen, die eine völlig andere Koordinationschemie am Palladium

ermöglichen. Cole-Hamilton und Mecking zeigten, dass unter Methoxycarbonylierungsbedingungen Methyllinoleat bevorzugt thermodynamisch relativ stabile Pd-η^3-Allylkomplexe bildet, in denen die CO-Insertion kinetisch stark gehemmt ist, weil die delokalisierte π-Bindung zwischen Substrat und Metalzentrum stärker stabilisiert ist als im einfachen σ-Alkyl-Fall.[145],[152]

Die Konsequenz ist, dass der Katalysator sich in einem inaktiven oder nur sehr langsam reagierenden Zustand ansammelt, wodurch die effektive Konzentration des aktiven Pd-Hydrids abnimmt und die Methoxycarbonylierung von MU-FAME massiv verlangsamt wird. Wird die PU-FAME-Fraktion eines technischen Öls durch selektive Teilhydrierung weitgehend entfernt, sollte die Möglichkeit verschwinden, konjugierte 1,3-Dienstrukturen (isomerisiertes und konjugiertes Methyllinoleat) und damit Pd-η^3-Allylkomplexe zu bilden.[9],[145],[152]

2.4.3. **Hydroformylierung von Oleochemikalien**

Die Hydroformylierung von Methyloleat mit Rh-Katalysatoren und Phosphorliganden folgt dem klassischen $HRh(CO)_nL_x$-Mechanismus: Ausgehend von Rh-Carbonyl-Komplexen bilden sich unter CO/H_2-Druck Rh-Hydrido-Carbonylkomplexe, die an das Olefin koordinieren, eine Hydrid-Insertion in die C-C-Bindung vornehmen und so einen Rh-Alkyl-Komplex erzeugen. Daran schließen sich CO-Insertion in die Rh-C-Bindung und reduktive Eliminierung des Aldehyds unter H_2-Einfluss an; konkurrierend dazu laufen Isomerisierungen und vollständige Hydrierungen der Doppelbindung (vgl. Abbildung 2.11).[113],[154]

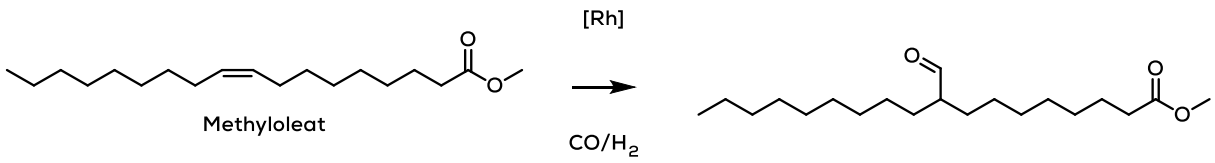


Abbildung 2.11: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Methyloleat.[154]

Für einfach ungesättigte FAME wie Methyloleat ergibt sich ein vergleichsweise übersichtliches Reaktionsnetzwerk, das im Wesentlichen aus der Hauptreaktion, der Hydroformylierung der verschiedenen Positionsisomere und den beiden Nebenreaktionen - Isomerisierung der C18:1-Doppelbindung und der Hydrierung zur C18:0-Spezies - besteht. Sobald Methyllinoleat oder -linolenat im Substrat vorhanden sind, erweitert sich das Reaktionsnetzwerk deutlich: Neben einfachen Isomerisierungen können die Doppelbindungen zu konjugierten 1,3-Dien-Systemen umgelagert werden, die eine völlig andere Koordinationschemie mit dem Rh-Zentrum eingehen. Van Leeuwen postulierte bereits 1997, dass mehrfach ungesättigte Substratanteile stabile η^3-allyl-Intermediate mit dem Rh-Katalysator bilden, die deutlich langsamer hydroformyliert werden als reine einfach Unsättigte - analog zur bekannten Hydroformylierung von 1,3-Butadien und anderen konjugierten Dienen. In diesen Komplexen ist der Rh-Kern an ein delokalisiertes π-System gebunden, in dem drei Kohlenstoffatome eine η^3-Bindung eingehen.[9],[113],[155]

Die selektive Teilhydrierung sollte daher Methyllinoleat und -linolenat als Ausgangspunkte für konjugierte Dienbildung eliminieren, sodass unter Hydroformylierungsbedingungen nahezu keine konjugierten 1,3-Diene mehr erzeugt werden können. Das Reaktionsnetzwerk sollte daher deutlich weniger komplex werden als es aus der Hydroformylierung von Butadien bekannt ist.[155],[156]

3. Selektive partielle Hydrierung von Oleochemikalien - Stand der Technik

Die Technologie der selektiven Hydrierung ist seit mehr als 100 Jahren bekannt und wird bereits vor allem in zwei Industriezweigen angewandt:[137] In der Lebensmittelindustrie wurde Margarine durch die Hydrierung von mehrfach ungesättigten Pflanzenölen zugänglich, und im Energiesektor wurden die physikalischen Eigenschaften von Biodiesel durch die partielle Hydrierung von aus Pflanzenöl gewonnenen Fettsäuremethylestern verbessert.

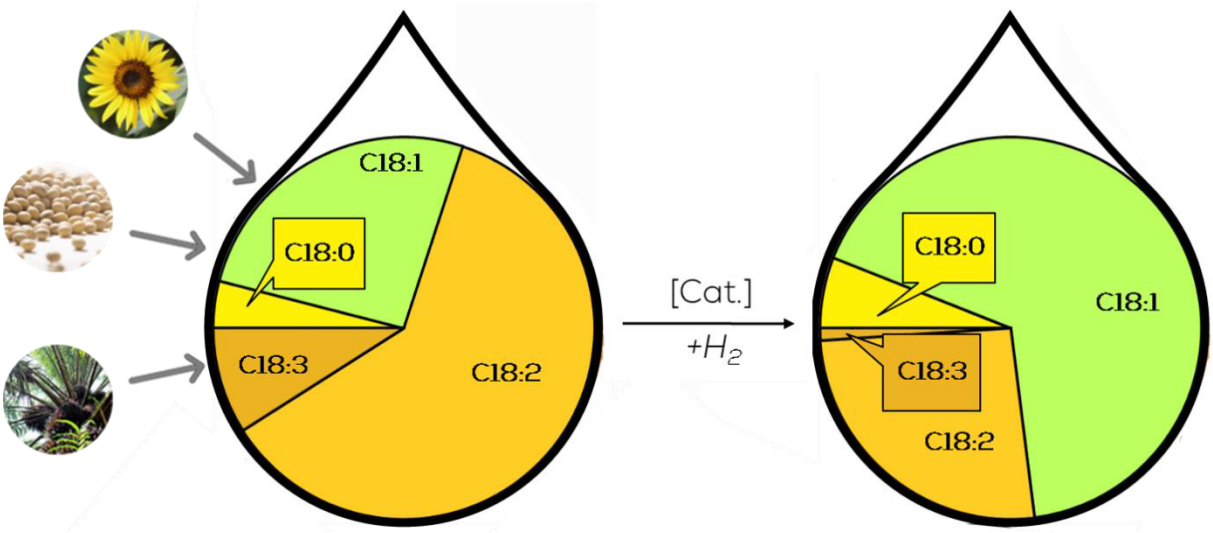


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der partiellen Hydrierung von Fettsäuregemischen.

Beide Technologien wurden umfassend untersucht und auf die jeweils wichtigen Kennzahlen und Eigenschaften hin überprüft.[95],[157] Was jedoch fehlt, ist ein umfassender Vergleich und eine kritische Bewertung der bekannten katalytischen Verfahren zur (selektiven) Teilhydrierung von Fettsäuren und ihren Derivaten, um einheitliche oleochemische Substrate für die stoffliche Nutzung in der chemischen Industrie bereitzustellen.

3.1. Bedeutende Forschungsarbeiten zur selektiven partiellen Hydrierung

In diesem Kapitel werden die vorhandenen katalytischen Systeme für die selektive partielle Hydrierung von Pflanzenölen bzw. oleochemischen Stoffen vorgestellt. Wir beginnen mit heterogenen Systemen, da diese am weitesten verbreitet sind und historisch zuerst erwähnt wurden. Anschließend bewerten wir das Potenzial molekularer homogener Systeme und gehen dann zu kolloidalen Nanokatalysatoren über. Den Abschluss bilden exotischere Systeme auf der Grundlage von Membranen und Plasmen.

Um die Eignung des gegebenen katalytischen Systems für die Bereitstellung einheitlicher Plattformchemikalien für die stoffliche Nutzung in der chemischen Industrie zu bewerten, werden wir die Ergebnisse der Hydrierungsreaktion charakterisieren wie in Abbildung 3.2. Für die Bereitstellung einheitlicher Plattformchemikalien sind die entscheidenden Faktoren eine maximale Menge an C18:1, die als große grüne Fläche in der Produktzusammensetzung dargestellt ist, eine minimale Menge an C18:0 und die entsprechenden Prozessbedingungen, Druck, Temperatur und Katalysatorbeladung, die alle in einem angemessenen Bereich für eine Hydrierungsreaktion liegen sollten. Weitere wichtige Teilaspekte sind im umstehenden Text beschrieben.

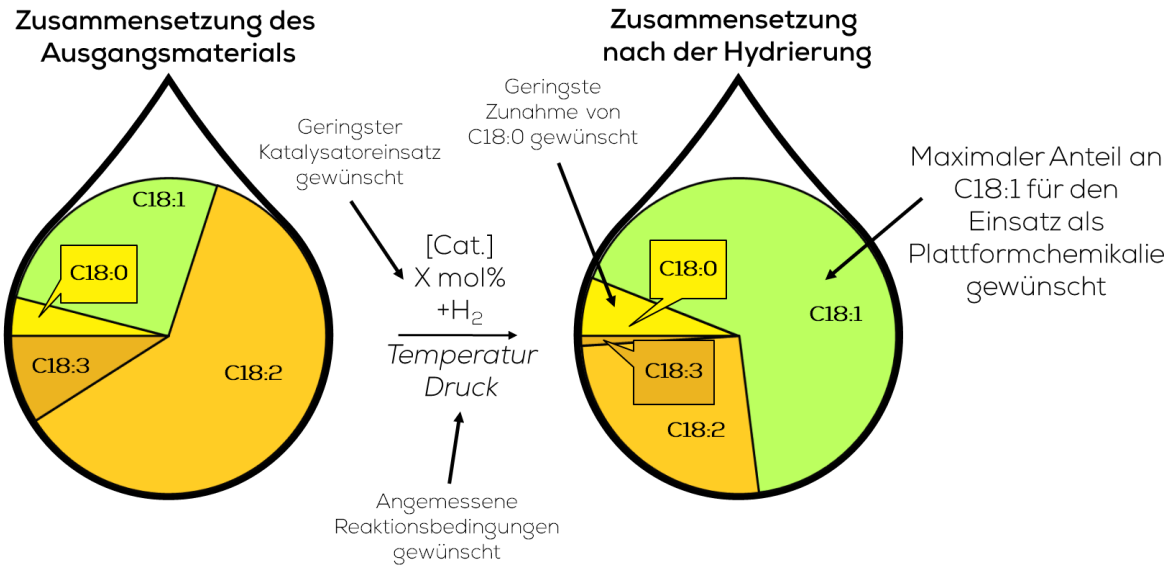


Abbildung 3.2: Beispiel für die Bewertung der gegebenen katalytischen Hydrierungsreaktion.

Die meisten Wissenschaftler haben sich jahrelang mit diesem Thema beschäftigt und ihre Erkenntnisse veröffentlicht. Nicht alle Schritte der jeweiligen Forschung werden in einer solchen Abbildung wie Abbildung 3.1 dargestellt, sondern nur die Endergebnisse einer bestimmten Forschungsrichtung oder wichtige Zwischenergebnisse.

3.2. Katalytische Systeme für die selektive partielle Hydrierung

Der umfassende Überblick über die Flüssigphasenhydrierung von Fetten und Ölen beginnt mit den Arbeiten zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Die Margarine wurde 1869 von Mege-Mouries erfunden, indem er Rindertalg mit Pflanzenölen mischte, um ein Produkt mit der gewünschten Textur zu erhalten. Normann erfand 1901 die Härtung von Ölen mit heterogenen Nickelkatalysatoren, um kostengünstigere Ressourcen für die Margarineproduktion zu erschließen. Somit mussten keine tierischen Fette mehr zugesetzt werden, um die gewünschte Textur zu erreichen. Von nun an konnten hydrierte Pflanzenöle diese Fette und Mischungen ersetzen.[158]

3.2.1. **Heterogene Katalysatoren und allgemeine Grundsätze**

In der Arbeit rund um die Hydrierung von Pflanzenölen hin zu Ersatzprodukten für Butter wurden die Pflanzenöle nicht vollständig hydriert, sondern enthielten noch einen Anteil an ungesättigten Fettsäuren. Als Substrate für diese heterogen katalysierte partielle Hydrierung dienten Lein-, Soja- und Baumwollsamenöl . Die Hydrierungsreaktion wurde zunächst bei 180 °C und darüber durchgeführt, wobei niedrigere Reaktionstemperaturen wünschenswert waren. Der Prozess wird als Fettsäurezusammensetzung vor und nach der Reaktion mit dem Katalysator und den dazwischenliegenden notwendigen Reaktionsbedingungen dargestellt (Abbildung 3.3).[159]

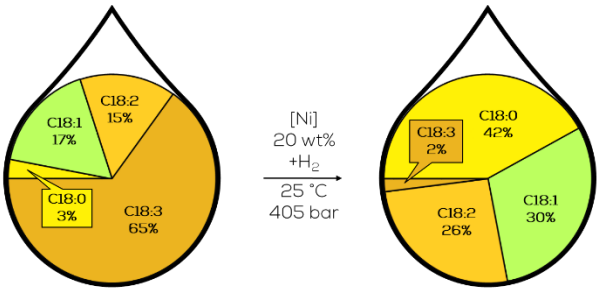


Abbildung 3.3: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der von Normann durchgeführten Hydrierung von Leinöl.[159]

Der dargestellte Prozess wurde mit raffiniertem Leinöl bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 400 atm durchgeführt. Das Reaktionsgemisch bestand aus 50 g Substrat, 100 ml Diethylether und 5 g heterogenen Nickelkatalysatoren mit einem Nickelgehalt von 20 Gew.-%. Nach 48 Stunden wurde keine nennenswerte weitere Hydrierung beobachtet. Andere Versuche mit weiter raffiniertem Leinöl führten innerhalb von 23 Stunden zu vollständig hydrierten Produkten. Obwohl mit diesem Verfahren hydrierte Öle mit für den menschlichen Verzehr geeigneten Eigenschaften hergestellt werden konnten, gelang es nicht, selektiv einfach ungesättigte Fettsäuren zu erzeugen. Diese Ergebnisse sind der historische Maßstab für selektive Hydrierungsreaktionen von Fetten und Ölen. Normann erwähnte in seinen Artikeln die Bedeutung der unvollständigen Hydrierung gegenüber C18:1-Verbindungen, bot aber keine geeignete Lösung an. In dieser Übersicht wird deutlich, dass die Selektivität gegenüber C18:1 und hohe Katalysatorbeladungen nach wie vor entscheidende Herausforderungen sind, die auch heute noch bestehen.[137],[159],[160]

Konkol und seine Mitarbeiter untersuchten die Hydrierung von Rapsöl mit Ni-Katalysatoren. Die Forschung war ein Nebenprojekt der Benzolhydrierung, welche 2016 veröffentlicht wurde. Der Schwerpunkt lag zunächst auf den Auswirkungen des Wasserstoffdrucks auf die Hydrierungskinetik. Alle Hydrierungsgeschwindigkeitskonstanten steigen mit steigendem Wasserstoffdruck, wobei sich die Hydrierung von Monoen verdoppelt. Als willkommener Nebeneffekt wurde eine Abnahme der Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten beobachtet, was zu einem Rückgang des t-C18 :1-Gehalts in den Produktmischungen von 36 % auf 23 % führte.[161] In weiteren Studien wurde der Katalysator mit Cerium angereichert, was zu einem besseren E/Z-Verhältnis führte. In Kombination mit optimierten

Wasserstoffdruck konnte der endgültige t-C18 :1-Gehalt um 48 % gesenkt werden, bezogen auf die ersten Versuche. Die abschließende Hydrierung zu C18:0 wurde durch den Cerium-modifizierten Katalysator jedoch nicht gehemmt.[162]

3.2.1.1. Heterogene Katalysatoren des NRRL

Forscher des Northern Regional Research Laboratory (NRRL) in Peoria, Illinois, haben sich intensiv mit der Untersuchung verschiedener katalytischer Verfahrensalternativen befasst. Dazu gehören verschiedene heterogene Alternativen und einige homogene Gegenstücke, die im Folgenden erörtert werden.

3.2.1.1.1. Erste Katalysatoren auf Kupferbasis

Koritala, Moulton, Dutton und Mitarbeiter untersuchten in den späten 1960er Jahren die Grundlagen der selektiven Hydrierung vorwiegend an Kupferkatalysatoren. Sie gliederten ihre Arbeiten in zwei verschiedene Themenbereiche: der eine befasste sich mit der Hydrierung von Sojabohnenöl im Allgemeinen, der andere mit einem speziellen Katalysator auf der Basis von Kupfer und Chrom.[138] Parallel zu ihnen arbeiteten Coenen und Mitarbeiter an der Hydrierung von mehrfach ungesättigten Fetten und Ölen mit ähnlichen Katalysatoren.[163]–[165]

CuCr-Katalysatoren erwiesen sich als vielversprechend bei der selektiven Hydrierung von C18:3, das für unerwünschte Geschmacksstoffe in Sojaöl verantwortlich ist und daher Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.[138] In den ersten Versuchen wurde Sojabohnenöl in Batch-Reaktoren hydriert. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen und unterschiedlicher konstruktiver Ansätze wurde bei der Abnahme von C18:3 auf weniger als 1 % fast nur t-C18 :1-Produkt gebildet.[166],[167] Als temperaturabhängiger Effekt wurden bei höheren Reaktionstemperaturen mehr gebildete konjugierte Diene und in der Folge mehr verstreute Positionsisomere im C18:1 gefunden.[167],[168] Untersuchungen zur Kinetik der Hydrierungsreaktion ergaben, dass mit steigendem Druck die Positionsisomerisierung der verbleibenden Doppelbindung abnahm und die Hydrierung schneller verlief. Außerdem fand die C18:2-Hydrierung auch dann statt, wenn noch eine C18:3-Verbindung in der Mischung vorhanden war. Es wurde auch auf die Bildung konjugierter Diene als Zwischenprodukt hingewiesen, die bis zu 22-fach schneller reagieren als natürlich vorkommendes C18:2 mit isolierten Doppelbindungen.[169]

Natürlich vorkommende Substrate wie Triglyceride aus Sojaöl und die entsprechenden Methylester in technischer Reinheit wurden daraufhin untersucht. Die Entwicklung der -CuCr-Katalysatoren ging dann in Richtung Funktionalisierung mit Nickel (Abbildung 3.4). Der daraus resultierende Katalysator zeigte eine erhöhte Aktivität bei der C18:3-Hydrierung, während die C18:2-Konzentration ähnlich wie bei den zuvor berichteten CuCr-Katalysatoren beibehalten wurde, und wurde als interessant für weitere Forschungen eingestuft. Trotz dieser Aussage konnten keine bedeutenden aktuellen Berichte zu diesem Thema gefunden werden.[170]

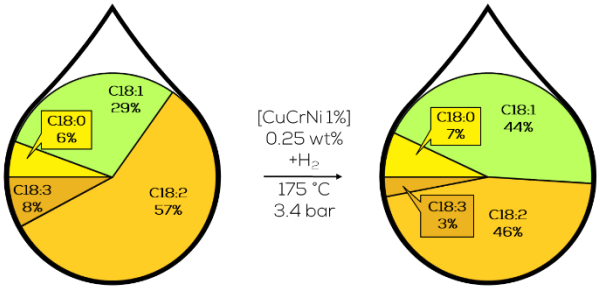


Abbildung 3.4: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von raffiniertem Sojabohnenöl mit Ni-haltigen CuCr-Katalysatoren, wie von Dutton und Mitarbeitern durchgeführt [170]

Bei der Umstellung auf natürliche Substrate sahen sich die Forscher mit Katalysatorgiften und aktivitätsmindernden Substanzen konfrontiert. Auf der Suche nach Katalysatorgiften für den CuCr-Katalysator wurden freie Fettsäuren, Natriumseifen, Phosphatide, Wasser, Monoglyceride, Glycerin, β-Carotin, und organische Phosphor- und Schwefelverbindungen gefunden. Diese Verunreinigungen verringerten die Katalysatoraktivität, die durch Raffination und Bleichen des Fettsubstrats optimiert wurde.[171] Die Aktivität der Katalysatoren wurde durch eine Änderung des Herstellungsverfahrens erhöht. Die Umstellung auf einen Kupfer-Silika-Katalysator und die Evaluierung verschiedener Fällungs- und Trocknungsmethoden steigerten die Aktivität des Katalysators auf mehr als das Dreifache im Vergleich zum ursprünglichen CuCr-Katalysator; die genaue Zusammensetzung der Fettsäuren im Produktgemisch blieb jedoch erhalten.[172]

Da alle kritischen Einflussfaktoren der Batch-Hydrierung mit verschiedenen Cu-Katalysatoren eingehend untersucht wurden, war die Vergrößerung des Reaktionsmaßstabs auf Chargen von 10 t Sojaöl der nächste logische Schritt. Die mit 2 %igen Cu-Katalysatoren durchgeführten Reaktionen wurden als erfolgreich angesehen, aber der größere Aufbau veränderte die Selektivität des Prozesses leicht. Im Vergleich zu früher durchgeführten Laborreaktionen erfolgte die vollständige Hydrierung zu C18:0 bei einer Iodzahl von 112 gI/100 g. Die Ursache hierfür könnte eine weniger effektive Durchmischung als bei Experimenten im Labormaßstab sein. Bei dieser Jodzahl ist noch eine große Menge an mehrfach ungesättigten Verbindungen in der Mischung vorhanden. Zum Vergleich: Ein Triglycerid, das nur einfach ungesättigte C18:1-Fettsäuren enthält, hat eine Iodzahl von 86,2. Der Gesamtgehalt an *trans*-konfigurierten Verbindungen in diesen Chargen sank von 27 % auf weniger als 20 %, und nach der Entfernung von C18:0 aus dem Produktgemisch lag der Cu- und Cr-Gehalt unter 1 ppm.[173]

3.2.1.1.2. Einfluss des Wasserstoffdrucks auf die Hydrierungsreaktion

Weitere signifikante Steigerungen der Reaktionsleistung wurden durch das NRRL erreicht, indem die Auswirkungen von Wasserstoffdruck, Temperatur und Katalysatorkonzentration untersucht wurden. Mit einer Erhöhung jeder dieser Variablen nahm die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu, außer bei Drücken über 1.000 bar; hier wurde kein Anstieg der Reaktivität mehr beobachtet. Das Überschreiten eines Drucks von 68 bar hatte jedoch einen zusätzlichen Effekt auf die Stereoselektivität der Reaktion. Die Menge des

gebildeten *t-C18*:1 konnte an Kupferkatalysatoren bei höheren Wasserstoffdrücken um 50 % und mehr verringert werden (Abbildung 3.5).[174],[175]

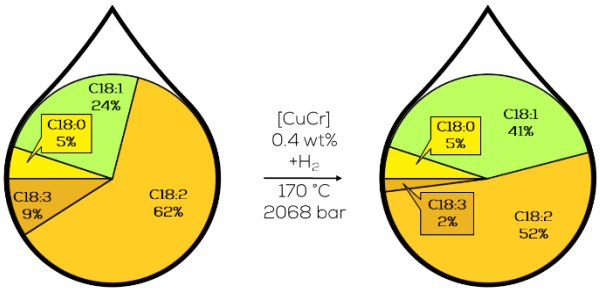


Abbildung 3.5: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sojabohnenöl bei einem Wasserstoffdruck über 2.000 bar, wie von Koritala *et al.* [175]

Johannsson *et al.* untersuchten die CuCr-Katalysatoren des NRRL erneut.[176] Sie stellten fest, dass die Aktivität des Katalysators mit der Zeit abnimmt, vor allem mit der Zeit, in der der Katalysator den Hydrierungsbedingungen ausgesetzt ist. Sie versuchten, die Reduktion der Katalysatorleistung durch einen konstanten Wasserstoffstrom über die Katalysatoroberfläche zu verringern, was zu kürzeren Hydrierungszeiten führte, wobei die meisten anderen Kennzahlen unverändert blieben.[177] Weitere Einblicke in den parallel stattfindenden Mechanismus der Katalysatorreduktion wurden durch die Druckschwankungen während der Hydrierung gewonnen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei höchstem Wasserstoffdruck nicht am höchsten.[178] Der Oxidationszustand des katalytisch aktiven Kupfers wurde nicht vollständig aufgezeigt, aber es wurde festgestellt, dass diese Aktivitätsunterschiede auch bei Cu auf Silica-Katalysatoren auftreten (vgl. Abbildung 3.6).[179] Bei heterogen katalysierten Prozessen ist diese Untersuchung unbedingt zu berücksichtigen, um eine konstante Produktqualität zu gewährleisten.

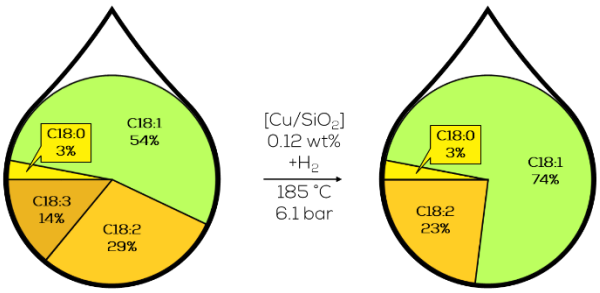


Abbildung 3.6: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Rapsöl mit heterogenen Kupferkatalysatoren, die auf SiO_2 immobilisiert sind, wie von Johannsson *et al.* durchgeführt. [179]

Insgesamt waren dies relativ neue Einblicke in den Zustand dieses heterogenen Katalysators, und in den Experimenten wurde eine gute Chemoselektivität für C18:1 erzielt. Allerdings bleiben die niedrige Aktivität und die vollständige Umwandlung aller mehrfach ungesättigten Verbindungen als deutliche Limitierungen für den Prozess.[179]

3.2.1.1.3. Modifizierung von Kupferkatalysatoren

In den letzten Versuchen zur Reaktionsoptimierung wurde der Katalysator mit verschiedenen Trialkylsilanen modifiziert (Abbildung 3.7), was zu einer Erhöhung der Katalysatoraktivität führte. Gleichzeitig wurden jedoch nur t-C18 :1-Verbindungen in der einfach ungesättigten Fraktion und auch geringe Mengen des gesättigten Methylesters gebildet.[180]

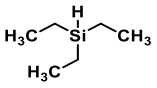


Abbildung 3.7: Triethylsilan zur Aktivierung von Kupferstearat-Katalysatoren bei der Hydrierung von Sojaöl, wie von Koritala *et al.* verwendet.[180]

Eine besondere Form des vorhandenen Kupfers erklärt diesen Selektivitätsverlust des aktiven Katalysators, der sich durch eine rote Färbung bemerkbar macht, die zuvor auch bei Natriumborhydrid-reduzierten Katalysatoren beobachtet wurde.[180] Um dieses Problem zu lösen, wurde der Kupferstearat-Katalysator mit Trialkylaluminium homogenisiert. Bei der Homogenisierung wurden verschiedene Alkylketten verwendet, wobei Diisobutylaluminiumhydrid die geringste Menge an C18:0 bildete (Abbildung 3.8). Die Bildung von *trans*-Komponenten bei der Hydrierung war bei den meisten getesteten Katalysatoren ähnlich. Die Entfernung von Kupfer erfolgte durch Waschen mit verdünnter Säure.[181] Der Wechsel des Metalls im homogenen Katalysator zu Palladium führte zu höheren Aktivitäten als beim Kupferstearat-Katalysator. Die Reaktion erfolgte unter milden Bedingungen, jedoch mit einer hohen t-C18:1-Bildung bei Temperaturen über 60 °C. Es wurde jedoch eine hohe Chemoselektivität für die C18:1-Fraktion erreicht.[182]

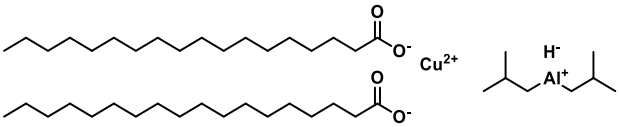


Abbildung 3.8: Kupferstearat- und Diisobutylaluminiumhydrid-Vorstufen für die homogen katalysierte Hydrierung von Sojaöl, wie von Koritala *et al*. verwendet [181]

3.2.1.1.4. Entwicklungen hin zur kontinuierlichen Prozessführung

Schließlich wurde auch die kontinuierliche Fahrweise des Prozesses untersucht. Kupferkatalysatoren wurden im Vergleich zu Ni-Katalysatoren als besser geeignet angesehen. Die hohen Wasserstoffdrücke, die erforderlich sind, um eine gute Aktivität zu erreichen, verhinderten jedoch eine industrielle Anwendung aufgrund der hohen Kosten für Hochdruck-Batch-Anlagen. Durchflussreaktoren könnten kostengünstiger in der Herstellung sein als Rührreaktoren und benötigen weniger Stillstandszeiten für eine vergleichbare Produktmenge. Für das Benchmarking des Reaktors wurde Nickel verwendet, da es

bereits zur unselektiven Härtung von Pflanzenölen eingesetzt wird. Für die Hydrierung von Sojaöl wurde ein handelsüblicher Girdler G15 Nickelkatalysator verwendet. Wie das Reaktionsschema nahelegt, wurden zunächst Reaktoren mit einer engen Verweilzeitverteilung untersucht, um Folgereaktionen wie Isomerisierung oder Sättigung der Fettsäurekette zu unterdrücken. Im Labormaßstab wurde ein Gleichstromreaktor verwendet. Im Vergleich zu einem Batch-Reaktor wurde bei vergleichbarem Reaktionsumfang 5 % weniger t-C18 :1-Verbindung (19,9 % absolut) gebildet, während die Verweilzeit auf weniger als 20 % des Batch-Reaktors verkürzt wurde.[183] Die laufenden Untersuchungen ergaben einige Einschränkungen des Prozesses. Die Hydrierung verhielt sich im Allgemeinen wie erwartet und nahm mit der Temperatur und der Verweilzeit zu. Der Nysel-Katalysator zeigte im Vergleich zu einem schwefelverstärkten Ni-Katalysator eine höhere Aktivität und neigte weniger zur Isomerisierung. Lediglich bei Öldurchsätzen über vier l/h war kein Einfluss der Temperatur zu beobachten. Die Autoren haben diesen Fall nicht erklärt. Niedrige Katalysatorbeladungen, niedrige Temperatur und hoher Wasserstoffdruck sind günstige Bedingungen für ausreichende Hydrierungsergebnisse für Ernährungszwecke mit weniger als 50 % t-C18:1 in der C18:1-Fraktion (Abbildung 3.9).[184]

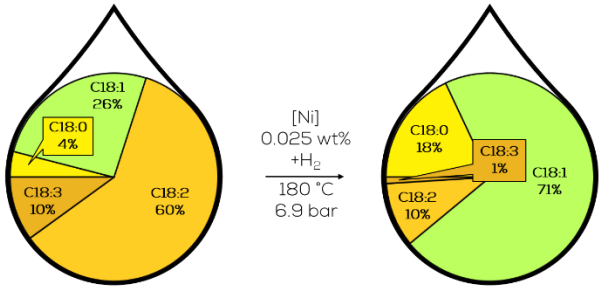


Abbildung 3.9: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der kontinuierlichen Slurry-Hydrierung von Sojaöl in einem Gleichstrom-Rohrreaktor, wie von Koritala *et al*. beschrieben. [184]

Da sich dieses Reaktorkonzept mit kommerziellen Ni-Katalysatoren als vielversprechend erwiesen hat, wurden die bereits erwähnten Kupferkatalysatoren auch im Durchflussaufbau verwendet. Zu den zu lösenden Problemen gehörten eine höhere Menge an konjugierten Dienen und ein höherer Gehalt an *trans*-Monoenen als bei Batch-Versuchen. Bei Reaktionsdrücken von mehr als 6,9 bar wurden die konjugierten Diene reduziert, abhängig von der Reaktionstemperatur. Eine Zunahme von C18:0 wurde auch bei höheren Drücken nicht beobachtet. Allerdings war die *trans*-Bildung im Verhältnis zum Umfang der Reaktion bei allen Drücken im kontinuierlichen Reaktor immer noch bedeutender als in vergleichbaren Batch-Versuchen.[185]

Eine eingehendere Untersuchung des Pfropfenströmungsreaktors (PFR) durch systematische Variation der Betriebsbedingungen ergab keine Fortschritte. Alle Parameter - Druck, Temperatur oder Katalysatorkonzentration - erhöhten die Reaktivität des Systems, jedoch ohne signifikante Veränderung der Chemoselektivität oder Isomerisierung.[186]

Die Forschung am PFR-Reaktor wurde als abgeschlossen betrachtet, und andere kontinuierliche Reaktoren wurden untersucht. Eine Ultraschallzelle wurde mit dem Schlammeintrag untersucht, aber außer einer etwas erhöhten Aktivität wurden keine signifikanten Verbesserungen festgestellt. Die Autoren konnten nicht schlüssig klären, ob diese Aktivitätssteigerung auf den Energieeintrag in Form von Ultraschall oder auf die daraus resultierende Temperaturerhöhung zurückzuführen ist.[187] Ein völlig anderer Ansatz war die Verwendung eines Festbettreaktors. Hier konnte die Reaktionstemperatur bei vergleichbarer Produktzusammensetzung um 40 K abgesenkt werden. Obwohl die apparativen Einschränkungen eine vollständige Umsetzung der Linolensäure nicht zuließen, wurde der Ansatz als vielversprechend eingestuft, insbesondere für eine schnellere Hydrierung bei niedrigeren Temperaturen mit guten Selektivitäten zu C18:1 aufgrund der engen Verweilzeitverteilung. Allerdings lagen über 80 % des erzeugten Monoens in seiner *trans*-Konfiguration vor.[188]

Im Allgemeinen wurden mit Kupferkatalysatoren gute Ergebnisse erzielt. Dennoch war die Chemoselektivität dieser Katalysatoren nicht hoch genug, was zu einer erhöhten Menge an C18:0 und damit zu einem Verlust an wertvollem Substrat führte.

3.2.1.1.5. Forschung zu verschiedenen katalytischen Metallen

Weitere frühe Veröffentlichungen des NRRL zeigten Natriumborhydrid-reduzierte Katalysatoren mit Pt, Pd, Co, Fe und Ag. Dabei wurden mit Palladium die vielversprechendsten Ergebnisse erzielt, da es eine gute Linoleat-Selektivität und eine begrenzte t-C18 :1-Bildung erzielte.[138] Die Untersuchung deutete darauf hin, dass Platin im Hinblick auf eine erhöhte E/Z-Selektivität überlegen sein könnte, wenn auch mit Abstrichen aufgrund der starken Hydrierung von C18:1. Mit Kobalt wurde kein C18:0 gebildet. Dennoch lag der größte Teil der gebildeten C18:1-Verbindung in *trans*-Konfiguration vor, trotz *trans*-Anteilen von 16,9 % und weniger je nach Metall. Dies war auf sehr unvollständige Hydrierungsreaktionen zurückzuführen. Ein Kompromiss wurde durch die Verwendung von Pd als Metall gefunden. Dies führte zu einem sehr geringen Anstieg des C18:0-Gehalts und nur zu einer begrenzten Menge an gebildetem t-C18 :1. Da die Analyse des *trans*-Anteils mittels IR-Photometrie durchgeführt wurde, die heute nicht mehr dem Stand der Technik entspricht, sollten diese Ergebnisse hinsichtlich ihrer Präzision in Frage gestellt werden.[138]

Ein Schritt in Richtung Kontinuität mit Pd, das auf verschiedenen Polymeren als Festbett immobilisiert ist, führte zu weniger t-C18:1-Produkten als beim Cu-katalysierten kontinuierlichen Prozess bei 100 °C und nur 3,4 bar Wasserstoffdruck. Die gemeldeten Festbettkatalysatoren erforderten eine umfangreiche Abstimmung der Betriebsbedingungen auf das jeweilige Substrat und erzeugten dennoch hohe Mengen an Stearaten. Die Autoren erklärten, dass die Porendiffusion des Triglycerids der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Prozess ist, der dem Katalysator genügend Zeit gibt, das adsorbierte Triglycerid vollständig zu sättigen.[189]

3.2.1.1.6. Forschung zur Konjugation und anderen Isomerisierungen

Zur Untersuchung des katalytischen Mechanismus wurden deuteriertes Methyl *cis*9 *cis*15 octadecadienoat, Methyllinoleat und die konjugierten Isomere verwendet. Alle Substrate enthalten zwei Doppelbindungen in der Kohlenstoffkette, weisen jedoch unterschiedliche Positionsverhältnisse auf. Es wurde angenommen, dass sich konjugierte Doppelbindungen bei der Hydrierungsreaktion anders verhalten als isolierte. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sich eng beieinanderliegende, aber isolierte Doppelbindungen wie in Linoleat isomerisieren und konjugierte Doppelbindungen bilden und anschließend hydriert werden. Durch die Bewertung der Hydrierungsleistung einer Verbindung wie Methyl-*cis*-9, *cis*-15octadecadienoat sollte die Wirkung konjugierbarer Doppelbindungen im Vergleich zu einfachen oder nicht konjugierbaren Isomeren quantifiziert werden. Dieses Isomer von Methyl-Linoleat muss über drei Positionen mehr in die "richtige Richtung" isomerisieren und ist daher weniger anfällig für Konjugation. Zu den gewonnenen Erkenntnissen gehört die nur geringfügig höhere Reaktivität der nicht konjugierbaren C18:2-Verbindung im Vergleich zu C18:1.[190]

Außerdem wurde Deuterium in allen Positionsisomeren der Diene nach Deuterierung statt nach Hydrierung nachgewiesen (Abbildung 3.10). Die Menge nahm mit dem Ausmaß der Isomerisierung zu. Dies wurde auch für die t-C18:1-Fraktion festgestellt-. Aufgrund der geringeren Reaktivität der nicht konjugierbaren Diene war die Menge an C18:0 in diesen Reaktionen deutlich höher, da die Doppelbindungen von Monoenen und nicht konjugierbaren Dienen mit einer ähnlichen Geschwindigkeit hydriert werden. Daher konnte keine höhere Selektivität gegenüber C18:1 beobachtet werden, da die Bildung eines Monoens aus einem nicht konjugierbaren Dien nicht so bevorzugt ist wie die Bildung aus einem konjugierbaren Dien.[191]

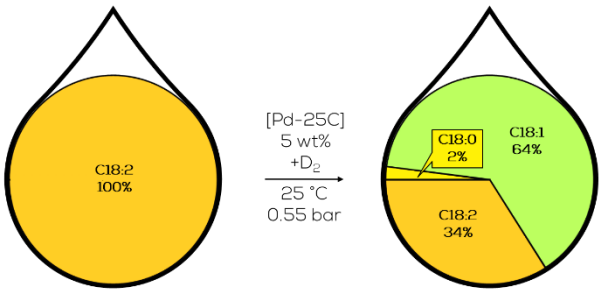


Abbildung 3.10: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Deuterierung von Linolsäuremethylester mit Pd auf Kohlenstoff, wie von Koritala *et al*. durchgeführt.[191]

Untersuchungen mit Pd-, Pt- und Lindlar-Katalysatoren haben gezeigt, dass Pt und Pd bei der Hydrierung von konjugierten Dienen oder Trienen zu Monoenen die höchste Aktivität zeigen; beide sind also bei der Hydrierung von Monoenen zu C18:0-Verbindungen aktiver als Ni- oder Lindlar-Katalysatoren.[190]–[192]

Insgesamt lieferte die Abteilung für heterogene Katalyse des NRRL einen effizienten Katalysator für die heterogene Hydrierung von Pflanzenölen für die Anwendung im Ernährungssektor. Verschiedene Kupferkatalysatoren wurden intensiv mit einem CuCr-Katalysator untersucht, was zu einem sehr selektiven und aktiven Katalysator bei hohen Wasserstoffdrücken führte. Der Schwerpunkt lag auf der Hydrierung von Linolenat, um die Haltbarkeit und den Geschmack von Sojaöl zu verbessern. In diesem frühen Stadium der Forschung konnten bereits wichtige Erkenntnisse gewonnen werden.

Der Katalysator, der in einem angemessen abgestimmten kontinuierlichen Reaktor eingesetzt wird, könnte jedoch gut geeignet sein, um eine einheitliche Plattformchemikalie bereitzustellen, da die Selektivität für C18:1 im Vergleich zu Ni-Katalysatoren deutlich erhöht ist. Andererseits sind die Reaktionsbedingungen recht hart, und das resultierende Produkt eignet sich nur für nachfolgende Prozesse, bei denen Positions- und Konfigurationsisomere keine Rolle spielen. Dennoch sind diese Katalysatoren auf Kupferbasis effektiv, wenn das E/Z-Verhältnis nicht entscheidend ist und eine hohe Aktivität nicht im Vordergrund steht. Da die Plattformchemikalien jedoch im einstelligen Preisbereich liegen, ist dieser Ansatz aufgrund der Prozessbedingungen und der hohen Katalysatorbeladung sowie des hohen Anteils an *trans*-konfigurierten Produkten nicht geeignet.

3.2.1.2. Neubewertung der NRRL-Ergebnisse

Die Ergebnisse der NRRL-Forschung zu Kupfer als Hydrierungskatalysator wurden Anfang der 2000er Jahre von Albert Dijkstra neu interpretiert. Er konzentrierte sich hauptsächlich auf mechanistische Vorschläge für die Positionsisomerisierung der C18:3-Verbindung, über die Koritala und Johannsson intensiv berichtet hatten. Er schlug einen anderen Reaktionsmechanismus eines Kupferkatalysators vor, der die Addition und Abstraktion von Wasserstoff umfasst, einschließlich mesomerer stabilisierter Zwischenprodukte mit konjugierten Dienen, die zu einer intensiveren Isomerisierung und Wasserstoffaddition nicht nur an den beiden Kohlenstoffatomen an der spezifischen Doppelbindung, sondern auch an anderen Atomen im mesomeren System führen (vgl. Abbildung 3.11).[134]

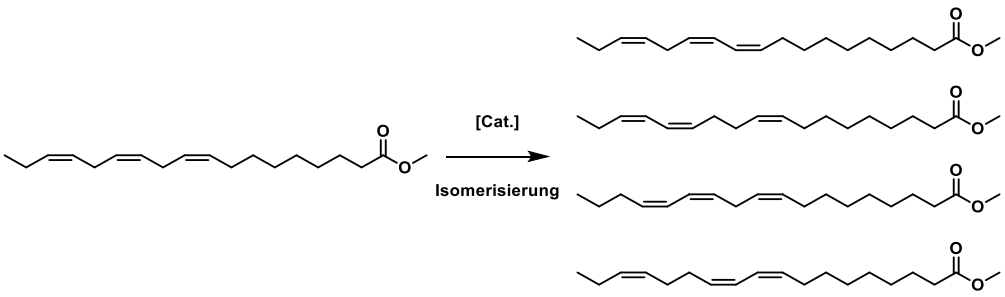


Abbildung 3.11: Produkte des Wasserstoffabstraktions- und Additionsmechanismus für Methyllinolenat, wie von Dijkstra vorgeschlagen.[134]

Anschließend erörterte er die Bildung von *Trans*verbindungen durch verschiedene Katalysatoren und verschiedene chemische und technische Modifikationen, um das Erreichen des *cis-trans*-Gleichgewicht

zu umgehen. Homogene Katalysatoren, überkritische Lösungsmittel, die Verwendung von Zeolithen, die Variation des katalytisch aktiven Metalls und andere Veränderungen am Katalysator wurden geprüft. Dabei konnte das Ziel einer geringen Bildung von *trans*-Produkten entweder nicht oder nur zu unwirtschaftlich hohen Kosten erreicht werden. Dies führte in der Regel dazu, dass diese Entwicklungen entweder gar nicht oder nur in einer sehr speziellen Anwendung industriell genutzt wurden, wobei die klassische Ni-katalysierte Härtung von Ölen nicht ersetzt werden konnte.[139],[193],[194]

3.2.1.3. Anpassungen von NRRL-Katalysatoren für die Schmierstoff- und Biodieselforschung

Die Forschungsarbeiten von Koritala *et al.* wurden 2002 von Zaccheria und Mitarbeitern aufgegriffen und im Zusammenhang mit der Herstellung biologisch abbaubarer Schmierstoffe erneut untersucht. Zunächst wurden verschiedene Kupfer-Trägerkatalysatoren auf ihre Hydrierungsfähigkeit von Rapsöl getestet (Abbildung 3.12). Ziel war es, ein Öl mit erhöhter Oxidationsstabilität herzustellen, das auch bei niedrigen Temperaturen noch flüssig ist. Ziel war die Reduzierung mehrfach ungesättigter Verbindungen, ohne dass C18:0 entsteht, und die Begrenzung der Isomerisierung auf t-C18:0. Cu auf SiO_2-Katalysatoren zeigte im Allgemeinen eine gute Leistung, wobei der beste Katalysator die vollständige Reduktion von C18:3 und C18:2 auf 5 % der Massenfraktion erreichte und dabei kein Methylstearat produzierte und die Massenfraktion von Methylelaidat unter 18 % hielt . Dieses Ergebnis wurde mit einem Katalysator auf einem nicht porösen SiO2 erzielt, der durch Chemisorptionshydrolyse hergestellt wurde. Der Versuch wurde mit einer Katalysatorbeladung von 2,5 % und einem Cu-Anteil von 7,4 % an der gesamten Katalysatormasse durchgeführt, die Reaktionszeit betrug drei Stunden.[195]

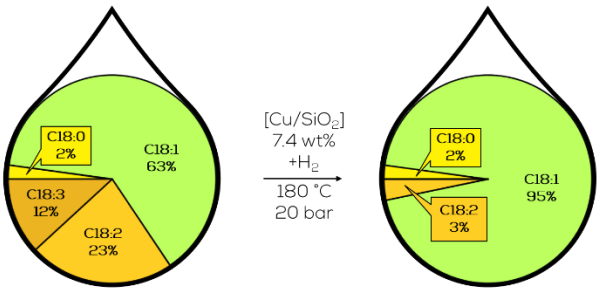


Abbildung 3.12: Zusammensetzung der C18-Fettsäurefraktion bei der selektiven Hydrierung von Rapsöl, wie sie von Zaccheria durchgeführt wurde.[195]

Andere Katalysatoren, die durch Nassimprägnierung hergestellt wurden, zeigten bei der Hydrierung von Methylestern aus Sojaöl unter ähnlichen Bedingungen keine Aktivität.[196] Mit Blick auf Biokraftstoffe und insbesondere die Herstellung aus einer größeren Vielfalt von Pflanzen wurde die Hydrierung von nicht essbaren, aus Pflanzenöl gewonnenen Methylestern untersucht. Tabaksamenöl und andere Substrate wurden zu IV zwischen 108 gI/100g und 118 gI/100g hydriert, ohne dass gesättigte Verbindungen entstanden. Die Synthese ähnlichen Biodiesels aus verschiedenen Quellen war erfolgreich, und es wurde ein geeignetes Konzept vorgestellt. Darüber hinaus wurde bisher kein Nachweis für die

Wiederverwertbarkeit des Katalysators erbracht, was ein entscheidender Schritt für katalytische Verfahren ist, um wirtschaftlich wettbewerbsfähig zu sein.[197]—[199]

3.2.1.4. Forschung über Palladium-Schwarz als Katalysator

Graydon und seine Mitarbeiter untersuchten Palladium-Schwarz. Dieser Katalysator wurde in einem Slurry-Batch-Reaktor eingesetzt und mit Katalysatoren des Typs Pd/C verglichen. Druck, Temperatur und Katalysatorbeladung wurden untersucht. Die trägerlosen Pd-Katalysatoren wiesen geringere Aktivität auf als die geträgerten Palladiumkatalysatoren. Bei optimalen Bedingungen wurde eine deutlich höhere Selektivität, insbesondere für die Bildung von c-C18 :1, als mit den Trägerkatalysatoren erreicht. Es gelang ihnen, bei einer IV von 53 bis zu 18 % *trans*-Komponenten im Gemisch zu erhalten, verglichen mit 30 % des Trägerkatalysators, wobei die Hälfte der Aktivität von Pd auf C beibehalten wurde . Die Ergebnisse wurden einerseits mit der geringeren Anzahl aktiver Stellen des trägerlosen Katalysators und andererseits mit der geringeren Porendiffusion der Substrate in den Poren des schwammartigen Trägerkatalysators begründet.[200] In späteren Ansätzen wurde Ni mit Pd-Katalysatoren kombiniert, da Ni nur an die Katalysatorgifte in natürlichen Ölen adsorbiert, wurde dadurch keine Verbesserung erzielt.[201]

3.2.1.5. Forschung über Pd-Katalysatoren auf Trägern

Romanenko und Mitarbeiter untersuchten die Semihydrierung von Pflanzenölen mit heterogenen Pd-Katalysatoren zur Verwendung in der Lebensmittelindustrie. Sie untersuchten verschiedene Pd-Beladungen auf Kohlenstoffstrukturen zwischen 0,5 % und 5 % bei der Hydrierung verschiedener Öle und Gemische freier Fettsäuren. Die Reaktion wurde in einer 40-kg-Pilotanlage durchgeführt und es wurde ein C18:2-Produkt erhalten, das 25 % SFA und 75 % MUFA mit einem E/Z-Verhältnis von 2 enthielt. In einem weiteren Scale-up wurden 320 t von 80-90 % hydrierter Produkte in einem Festbettreaktor mit einer Gesamtkatalysatorbeladung von 1,2 t 1 % Pd/C innerhalb von 500 h erhalten. Die hohe Menge des verwendeten Katalysators steht dabei in keinem Verhältnis zur geringen Menge des erzeugten Produkts. Die Gesamtlebensdauer des Katalysators und der Gesamtumsatz wurden nicht untersucht.[202] Weiterhin wurde die Kinetik der Hydrierung von Linolensäure in n-Dekan untersucht. Dabei wurde kein signifikanter Unterschied in der Hydrierungsrate von Linolsäure oder einfach ungesättigten Fettsäuren festgestellt.[136] Romanenko führte eine weitere Studie zu diesem Thema durch, die sich auf die Reaktionsbedingungen und neue Pd/Katalysator-Designs konzentrierte (Abbildung 3.13). Die Untersuchung der Reaktionsbedingungen für die bereits erwähnte Hydrierung von Sonnenblumenöl mit einem neuen Pd-Katalysator ergab, dass unter idealen Bedingungen bei einem C18:2-Gehalt von etwa 10 % und einem E/Z-Verhältnis von 0,55 nur eine 4 %ige Steigerung des C18:0-Gehalts zu verzeichnen war . Aufgrund der hohen Katalysatorbeladung ist für die Autoren keine wirtschaftlich sinnvolle Anwendung in Sicht. Zudem ist die Bildung von C18:1-t aufgrund der vergleichsweise geringen Aktivität zu hoch für Produkte aus dem Ernährungsbereich.[203]

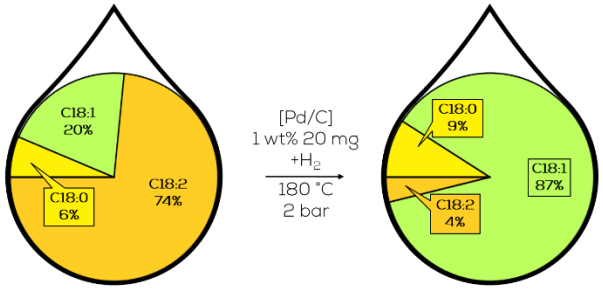


Abbildung 3.13: Zusammensetzung der C18-Fettsäurefraktion bei der selektiven Hydrierung von Sonnenblumenöl nach Romanenko.[203]

Die laufenden Forschungsarbeiten umfassten verschiedene kohlenstoffbasierte Trägerstrukturen der Sibunit-Familie, die als Pulver in einem Slurry-Reaktor auf die Substrate aufgebracht wurden. Die neu hergestellten Katalysatoren wurden intensiv untersucht, hinsichtlich Porengröße und Pd-Dispersion klassifiziert und mit anderen Katalysatoren auf Nickelbasis mit kohlenstoffbasierten Trägerstrukturen verglichen. Die Reaktionszeit konnte auf die Hälfte verkürzt werden, wobei ein ähnliches Aktivitätsniveau während der ersten acht Recyclingläufe aufrechterhalten werden konnte. Darüber hinaus war die Bildung von *trans*-Isomeren um etwa 10 % geringer als bei den vergleichbaren Nickelkatalysatoren, was einen vergleichbaren Grad an vollständiger Sättigung zeigt.[204]

Einen anderen Ansatz zur heterogen katalysierten Hydrierung verfolgten Korkut et al. ab 2015, indem sie Aktivkohle als Katalysator aus Mistelkraut ableiteten.[205] Dabei wurde die Oxidationsstabilität von aus Maisöl gewonnenem Biodiesel von 33 Minuten auf 81 Minuten erhöht. Die Zusammensetzung des Biodiesels vor und nach der Reaktion unterscheidet sich insbesondere durch den Gehalt an t-C18:2, der von 0,045 % auf 0,45 % stieg. Diese Änderung könnte jedoch noch innerhalb der Fehlermarge der GC-FID-Methode liegen, da es keine merkliche Abnahme des c C18:3- oder c C18:2-Gehalts gab, mit der der zusätzliche t C18:2-Gehalt erklärt werden könnte.[206] Daher ist dieser Katalysator für die Herstellung einer einheitlichen Plattformchemikalie ungeeignet.

3.2.1.6. Forschung der APEC zu Biodiesel

Luengnaruemitchai und ihre Gruppe haben sich intensiv mit der Integration von pflanzlichen Dieselalternativen in die Mobilitätssektoren der Asiatisch-Pazifischen Wirtschaftskooperation (APEC) befasst. Ihre Arbeit wurde hauptsächlich durch den politischen Vorstoß zur Harmonisierung von Biodieselmischungen innerhalb der APEC motiviert. Es wurden Substrate und Katalysatoren untersucht und hinsichtlich ihrer Eignung für die Biodieselveredelung bewertet. Die Ziele waren die partielle Hydrierung zu einfach ungesättigtem FAME unter Beibehaltung eines geringen Anteils an *trans*-konfigurierten Verbindungen und einer hohen katalytischen Gesamtaktivität, um die wirtschaftliche Machbarkeit zu gewährleisten.[207]

Der allgemeine Ansatz basierte auf heterogenen Pd-Katalysatoren, die auf verschiedenen sauren Strukturen auf der Basis von SiO_2 oder Al_2O_3 getragen wurden. Als Substrat wurde aus Rapsöl gewonnener Biodiesel gewählt, der im Batch-Verfahren bei 80 °C und 3 bar Wasserstoffdruck hydriert wurde. Pd auf SiO_2 zeigte die höchste Aktivität. Zusätzlich wird durch die Zugabe von Schwefelverbindungen zum Substrat und eine höhere Konzentration an schwach sauren Stellen die Selektivität gegenüber c-C18 :1-Verbindungen im Produktgemisch auf Kosten einer abnehmenden Aktivität erhöht (Abbildung 3.14).[208]

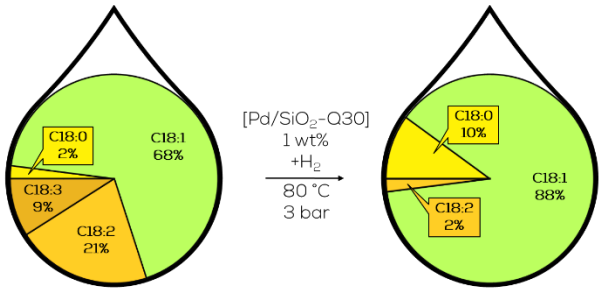


Abbildung 3.14: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von aus Rapsöl gewonnenem Biodiesel über makroporösen Pd auf SiO_2 nach Luengnaruemitchai.[209]

Auf der Suche nach dem Katalysator mit der höchsten Aktivität wurden in der folgenden Arbeit Variationen des Porendurchmessers von 3, 16, 45 und 68 nm untersucht. Die Ergebnisse wurden als TOF (Mol umgesetzte FAMEs/Mol Pd auf der Oberfläche bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten), Selektivität gegenüber einfach ungesättigten FAMEs und Selektivität gegenüber *cis*-Verbindungen quantifiziert. Die höchste Aktivität und C18:1-Selektivität wurden bei einer Porengröße von 46 nm erreicht. Die *cis-trans*-Isomerisierung war bei dem Katalysator mit einem Porendurchmesser von 3 nm weniger ausgeprägt, da die Reaktion nur an der äußeren Partikeloberfläche stattfindet. Der "mikroporöse" Pd/Q50-Katalysator zeigte eine ähnliche *Transbildung*. Daher sollte ein geeigneter Katalysator mikroporös oder nicht porös sein, um die unerwünschte t-C18:1 zu verringern.[209] Bis zu diesem Punkt wurden keine TOFs über 10.000 h^{-1} erreicht. In der Hydrierung von Sojamethylestern mit Pd auf nichtporösen SiO_2-Trägern wurde die erwartete höhere TOF pro aktiver katalytischer Stelle von fast 30.000 h^{-1} erreicht. Interessanterweise nahm die Toleranz gegenüber deaktivierenden Schwefelverbindungen mit abnehmender Partikelgröße zu.[210]

Durch die Änderung des Reaktorkonzepts zu einem Festbett-Durchflussreaktor mit Pd auf Kohlenstoff konnte die katalytische Aktivität um mehr als 400 % gesteigert werden, wobei bis zu einem Umsatz von 80 % eine ähnliche Produktzusammensetzung erhalten blieb. Ab 80 % Umsatz bis zum vollständigen Umsatz steigt der Anteil von t-C18:1 und C18:0 überproportional stark an.[211] Bei kleineren Partikeln und einer Lage außerhalb der Poren wurde die höchste Hydrierungsaktivität verzeichnet, ähnlich wie bei den SiO_2-getragenen Pd-Partikeln.[212]

Durch anschließende Variation der Pd-Partikelgröße auf einen Durchmesser von 4 nm wurden eine Erhöhung von c-C18 :1 und die geringere Bildung von t-C18 :1 während der Hydrierung erreicht, während die Gesamtaktivität abnahm. Die Nanopartikel zeigten eine höhere Affinität zu mehrfach ungesättigten Substraten und eine noch höhere Affinität zu konjugierten Doppelbindungen.[213] Die höhere Aktivität größerer Nanopartikel wurde zusätzlich durch nachfolgende Arbeiten bestätigt, bei denen verschiedene Vorläufer verwendet wurden, um Pd-Partikel mit einer größeren Größenvariation zu synthetisieren (Abbildung 3.15).[214]

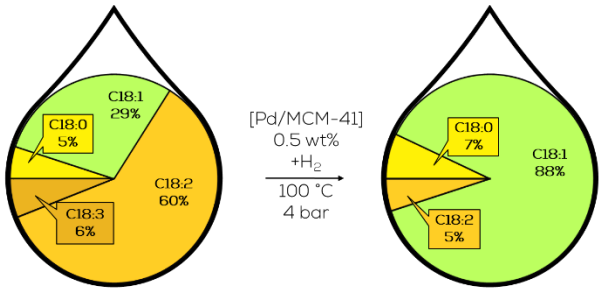


Abbildung 3.15: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von aus Sojabohnenöl gewonnenem Methylester mit Schwerpunkt auf erhöhter c-C18:1-Bildung durch 2 nm große Pd-Nanopartikel auf MCM-41, wie von Luengnaruemitchai durchgeführt.[215]

Zusätzlich wurde aus Palmöl gewonnener Biodiesel in Hydrierungsreaktionen verwendet. Da die Zusammensetzung des Rohmaterials nur 10 % PUFAMEs enthält, war die Ausbeute an C18:1 bei der vollständigen Umwandlung von C18:2 geringer als zu Beginn der Reaktion. Dabei war die Aktivität des Pd-Katalysators auf SBA-15 -anfangs bis zu 8-mal höher als die des zuvor erwähnten Pd/γ-Al_2O_3.[216] Später konnten diese anfänglichen Aktivitäten auf eine anfängliche TOF von fast 80.000 h^{-1} quantifiziert werden. Die Teilchengröße von Pd lag bei diesen Experimenten im Bereich von 5 bis 10 nm, wobei die Teilchen nur an der äußeren Oberfläche des Trägers vorhanden waren.[217]

In laufenden Arbeiten wurden MCM41-Gerüste mit unterschiedlichen Porengrößen von Luengnaruemitchai und ihrer Gruppe als Katalysatorträger für Pd untersucht. Bei der Hydrierung von aus Rapsöl gewonnenem Biodiesel überstieg die TOF bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten 5.700 h^{-1} bei Verwendung der größten durchschnittlichen Porengröße von 7,55 nm und einer durchschnittlichen Pd-Partikelgröße von 2,5 nm.[215] Eine weitere Modifizierung des -MCM41-Trägerkatalysators führte zu einer TOF von 35.000 h^{-1} mit einer besseren Selektivität für einfach ungesättigte FAMEs, wenn geringere Pd-Beladungen und damit kleinere Partikel verwendet wurden. Die Chemoselektivität der Reaktion wurde durch Änderung der Siliziumdioxidquelle für die MCM-41-Trägerstrukturen leicht erhöht. Die Einführung von Teilen des Si durch die Zugabe von Silatran verringerte die *trans*-Bildung leicht und die C18:0-Bildung um die Hälfte, während eine vergleichbare TOF von 25.000 h^{-1} beibehalten wurde (Abbildung 3.16).[218]

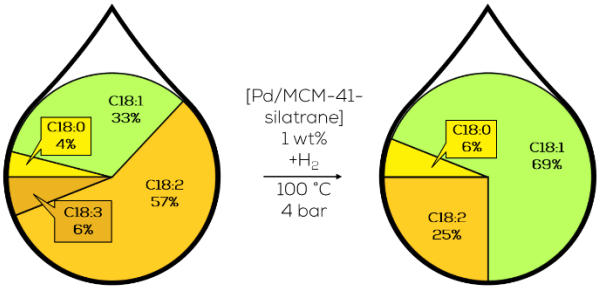


Abbildung 3.16: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sojabohnenöl-Methylester über heterogenen Pd-Katalysatoren mit Silatran-dotierter SiO_2-Trägerstruktur, wie von Luengnaruemitchai durchgeführt.[218]

3.2.1.7. Forschung über die Schwefelresistenz von Pd-Katalysatoren

Um die Stabilität und Produktivität heterogener Pd-Katalysatoren zu untersuchen, wurde kostengünstiger und ungenießbarer Biodiesel aus Jatrophaöl mit Pd/γ-Al_2O_3 hydriert. Luengnaruemitchai und Mitarbeiter berichteten, dass die Zugabe geringer Mengen Sauerstoff zu einer erhöhten Stabilität des Katalysators für mehr als 100 Stunden und zu einer erhöhten Toleranz gegenüber Schwefel in der Substratzufuhr führte. Die Heteroatome, die sich auf der Pd-Oberfläche ansammeln, werden zu SO_x und NO_x oxidiert und anschließend desorbiert (Abbildung 3.17).[219]

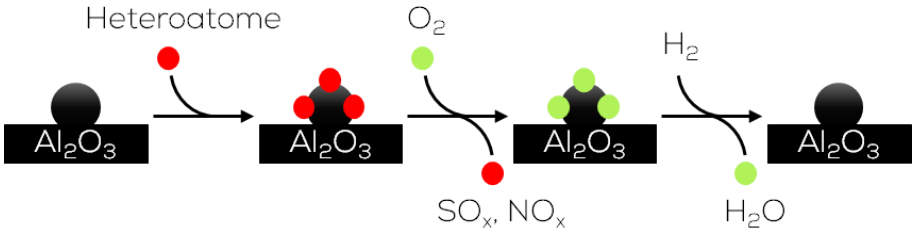


Abbildung 3.17: Regeneration von heterogenen Pd-Katalysatoren durch Sauerstoff aus einem gasförmigen Einsatzstrom, wie von Yoshimura et al. vorgeschlagen.[219]

Der auf der Oberfläche des Katalysators angesammelte Sauerstoff wird durch den vorhandenen Wasserstoff zu Wasser reduziert und hinterlässt eine freie Katalysatoroberfläche. Dieser Mechanismus verringert die Deaktivierungsrate um mehr als 75 % im Vergleich zu einer Reaktion ohne Sauerstoffzusatz.[219]

3.2.1.8. Kombination von Pd-Katalysatoren mit zusätzlichen Elementen

Belkacemi und Mitarbeiter untersuchten ab 2004 die Hydrierung verschiedener Pflanzenöle für Ernährungszwecke. Sie verwendeten Palladium und Rhodium auf verschiedenen Trägerstrukturen, um niedrige Gehalte an *trans*-Fettsäuren zu erhalten. Außerdem modifizierten sie Pd-Katalysatoren mit verschiedenen Metallen, um bimetallische Katalysatoren zu bilden (Abbildung 3.18). Außerdem untersuchten sie verschiedene Rührer und Rührwerke. Sie fanden heraus, dass ein Rührer mit Gasinduktion zu Reaktionsmischungen mit sehr niedrigen Anteilen an C18:0- und t-C18:1-Gehalten

führte, während nur ~60 % der mehrfach ungesättigten Verbindungen umgesetzt wurden. Dies unterstreicht die Bedeutung der Wasserstoffsättigung auf der Katalysatoroberfläche für eine erhöhte Selektivität für c-C18:1. Wenn die Hydrierungsreaktion in größerem Umfang durchgeführt wird, steigt die Bildung von C18:0 sowie die Bildung von t-C18:1.[220]—[225]

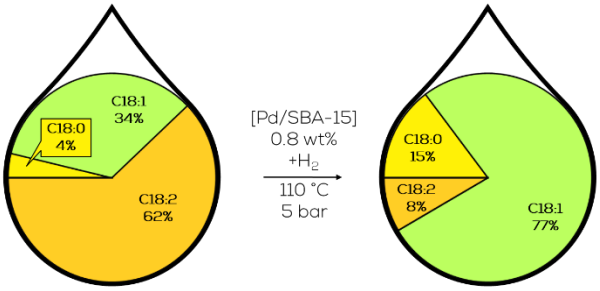


Abbildung 3.18: Zusammensetzung der C18-Fettsäurefraktion bei der selektiven Hydrierung von Sonnenblumenöl, wie sie von Belkacemi durchgeführt wurde.[224]

Seit 2005 steht die partielle Hydrierung von Sonnenblumenöl im Mittelpunkt der Forschung der Gruppe von Damiani und Tonetto. Hier werden heterogene Katalysatoren auf Palladiumbasis verwendet, die mit verschiedenen Co-Metallen abgestimmt wurden, und innovative Träger genutzt. Der Einfluss der Co-Metalle Mo, V und Pb sowie der Pd-Partikelgröße wurde in den ersten Phasen untersucht. Mo-dotierte Katalysatoren zeigten die höchste Hydrierleistung von allen untersuchten Co-Metallen (Abbildung 3.19). Der aus Sol-Gel hergestellte PdMo-Katalysator wies die höchste Selektivität für die c-C18:1-Komponente auf. Im Gegensatz dazu zeigte der nassimprägnierte Pd-Mo-Katalysator die höchste Aktivität mit steigendem t-C18:1-Gehalt in der Endmischung.[226] Die kleinste Pd-Partikelgröße von 2 nm führt dabei zur höchsten Selektivität für c-C18:1, gleichzeitig jedoch auch zur Bildung der unerwünschten C18:0-Komponente im Endgemisch.[227]

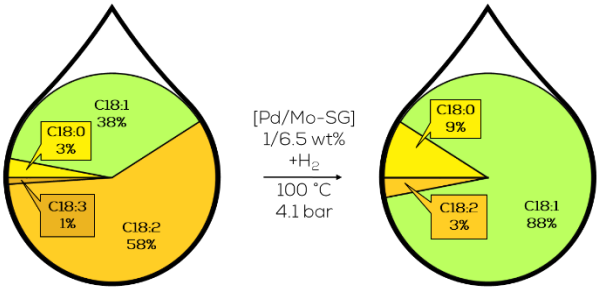


Abbildung 3.19: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sonnenblumenöl mit Mo-dotiertem Pd-Katalysator, der in Sol-Gel immobilisiert ist, wie von Tonetto durchgeführt.[226]

Sechs verschiedene Pd-Katalysatoren wurden mit einem kommerziellen Ni-Katalysator- verglichen. Im Allgemeinen wurde mit Pd eine höhere Aktivität und eine ähnliche Selektivität für die t-C18:1-Verbindung bei geringerer Selektivität für das unerwünschte C18:0 erhalten. Bei Pd-Katalysatoren auf Aluminiumoxidträgern wurde mittels kinetischer Untersuchung ermittelt, dass die *cis-trans*-Isomerisierung eine höhere Aktivierungsenergie aufweist als die Hydrierung von C18:2 zu

C18:1-Komponenten.[228] Ein spezifischer Pd-Katalysator auf einem Aluminiumoxidträger mit einer Metallbeladung von 0,78 % und einer Dispersion von 60 % zeigte eine deutlich höhere Aktivität als die anderen Katalysatoren, während dennoch eine geringere t-C18:1-Menge produziert wurde und eine höhere Selektivität für die einfach ungesättigten Verbindungen erhalten wurde. Dennoch ist der t-C18:1-Gehalt immer noch zu hoch für Lebensmittelanwendungen.[229] Weitere Versuche, die *cis-trans*-Isomerisierung *zu* verringern, beinhalteten die Verwendung essbarer Modifikatoren. Die Zugabe von Ethylbenzoat führte zu einer höheren Produktion von t-C18:1, während Magnesiumglycinat die *cis-trans*-Isomerisierung verringerte. Die Gesamtaktivität der Katalysatoren nahm jedoch mit der Zugabe der beiden Modifikatoren ab, die daraufhin nicht weiter untersucht wurden.[230] Durch den Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel und Katalysatormetalle wurden leichte Unterschiede in der Produktzusammensetzung erhalten. Zum einen wurde eine geringere *cis-trans*-Isomerisierung beobachtet, zum anderen aber eine vermehrte Gesamthydrierung zu C18:0 bei Verwendung von superkritischem Propan und Platinvorläufern verzeichnet. Die Modifizierung des Katalysators mit Kalium erhöhte die c-C18:1-Selektivität sogar noch weiter. Diese Ergebnisse wurden jedoch nicht weiterverfolgt.[231]

Alshaibani und seine Mitarbeiter untersuchten ab 2012 die Hydrierung von Palmöl. Ihre Forschung umfasste heterogene Palladiumkatalysatoren, die mit Bor modifiziert waren. Sie verglichen den Katalysator mit kommerziellen und selbst hergestellten Pd-Katalysatoren ohne Bormodifikation. Sie (31 % Bor-dotiertes; 58 % reines Palladium geträgert) wiesen eine höhere Aktivität und eine geringere Selektivität für *trans*-konfigurierte Verbindungen auf. Diese Ergebnisse wurden für SiO_2 , Al_2O_3 und Kohlenstoff als Trägerstrukturen für den Katalysator gefunden.[232]–[234]

Weiterhin wurden die Reaktionsbedingungen untersucht. Erhöhte Bewegung, Wasserstoffdruck und Temperatur führten zu schnelleren Reaktionen. Im Gegensatz dazu nahm der Gehalt an *trans*-konfigurierten Komponenten mit höherer Temperatur und geringerem Druck und Rühren zu, was vermutlich die Wasserstoffzufuhr an der Katalysatoroberfläche verringerte.[235] Insgesamt werden durch die Ergebnisse die bereits vom NRRL veröffentlichten Kernaussagen gestützt und bieten keinen wesentlichen Mehrwert für den Stand der Technik.

Luengnaruemitchai und Mitarbeiter untersuchten neben Pd auch andere Metalle auf einem Träger und anschließend Kombinationen davon. Die beobachtete Gesamtaktivität war Pd>Pt>>Ni, was mit den bereits von Dijkstra berichteten Aktivitäten übereinstimmt.[139] Die geringere Ausbeute an t-C18:1 mit Pt-Katalysatoren soll ein Nebeneffekt der höheren Bildung von gesättigten FAMEs sein, da das einfach ungesättigte Zwischenprodukt direkt in C18:0 umgewandelt wird.[236] Eine konsistente Verbesserung wurde durch die Zugabe von Mg-Modifikatoren zum Pd-Katalysator erreicht. Die Bildung von t-C18:1 war stets geringer als bei Versuchen ohne Mg-Zusatz zum Katalysator.[237] Dieses vielversprechende Ergebnis motivierte zu weiteren Untersuchungen zur Modifizierung von Pd-Katalysatoren mit Alkali- und

Erdalkalimetall-Promotoren. Es wurde festgestellt, dass die geringere Selektivität für t-C18:1 durch Na, Ca und Ba beibehalten werden kann, wobei durch mit Barium modifizierte Katalysatoren eine TOF(11) bei 11 % Umwandlung von mehr als 90.000 h^{-1}- erreicht wurde.[140]

Luengnaruemitchai und Mitarbeiter untersuchten auch bimetallische Pt/Pd-Katalysatoren zu gleichen Teilen, was zu einem Biodiesel führte, der den internationalen Normen entspricht. Die gemeldete TOF_{20} lag bei knapp 200 h^{-1}.[124] Dieser Wert wurde auf mehr als 3 900 h^{-1} mit einem *trans-Anteil* von mehr als 50 % in der einfach ungesättigten Fraktion bei einer 99-%igen Umwandlung von PU-FAMEs erhöht, wobei die Schwefelresistenz des Katalysators erhalten blieb.[238]

Insgesamt wurden in den Arbeiten von Luengnaruemitchai, Alshaibani und Damiano sowie Tonetto und Mitarbeitern einige wichtige Erkenntnisse gewonnen. Dazu gehören das Doping mit verschiedenen Elementen, insbesondere Ba, zur Steigerung der Selektivität gegenüber C18:1 und *cis*-konfigurierten Komponenten und die Informationen über die Abhängigkeit der Gesamtaktivität und Selektivität von der Partikelgröße und die Affinität kleinerer Partikel gegenüber konjugierten Doppelbindungen und mehrfach ungesättigten Substraten im Allgemeinen.

3.2.1.9. Prozessintensivierung durch Katalysatorkonstruktion

Weitere Forschungsarbeiten von Damiano, Tonetto und Mitarbeitern konzentrierten sich auf den Einfluss der Platzierung und des Aufbaus des Katalysators. Das Hauptziel, die Verringerung der t-C18:1-Menge, wurde mit Katalysatoren auf Cordierit (2 MgO 2 Al_2O_3 5 SiO_2) Monolithen erreicht. Die Bildung von C18:0 unterschied sich nicht zwischen dem Slurry-System und den monolithischen Katalysatorträgern.[239] Durch den Wechsel des monolithischen Trägermaterials zu anodisiertem Aluminium wurde eine Anfangsaktivität von 50 % Umsatz nach 30 Minuten Reaktionszeit erhalten. Bei höheren Umsätzen von mehrfach ungesättigten Fettsäuren überschritt das E/Z-Verhältnis Werte von 2,5. Bei Recyclingexperimenten nahm die Aktivität des Katalysators im Vergleich zum ersten Durchlauf um mehr als 80 % ab.[240] Weitere Untersuchungen in "monolithischen Rührreaktoren" konzentrierten sich auf die Stoffübergangswiderstände von Wasserstoff und Triglycerid auf die Katalysatoroberfläche. Obwohl es gelang, die Grenzen, insbesondere für Wasserstoff, zu untersuchen und das System bis zu einem bestimmten Punkt zu optimieren, war die Bildung von *trans*- Isomeren oder die vollständige Hydrierung zur gesättigten C18:0-Verbindung weiterhin ein Problem. Zusätzlich wies der Katalysator mechanische Schwächen auf und wurde bereits bei einer geringen Anzahl von Recyclingläufen deaktiviert.[241]

Darauf aufbauend wurde die industrielle Machbarkeit der beschriebenen katalytischen Reaktoren bewertet. Dies beinhaltete ein Modell der Reaktionsparameter und Untersuchungen zum besseren Katalysatorrecycling. Verbesserungen der Katalysatorkonstruktionen und der Wechsel zu Pt als Edelmetall, der zu einer bis zu 40-fachen Wiederverwertbarkeit führt, begünstigen die technische Anwendbarkeit.[242]–[246]

Eine Limitierung für die Anwendung dieser Technologie könnte die arbeitsintensive Herstellung von Katalysatorvorläufern und die Platzierung in den Reaktoren sein, da die Wiederverwertbarkeit noch begrenzt ist und der platinkatalysierte Prozess bei 180 °C abläuft.

3.2.1.10. Heterogen katalysierte Transferhydrierung

Die Gruppe von Gungtao Wei begann 2018 mit der Arbeit an der partiellen Hydrierung von Biodiesel, das aus Jatrophaöl gewonnen wurde, auf der Grundlage heterogener Katalysatoren. Die Arbeit konzentrierte sich zunächst auf Raney-Nickel-Katalysatoren, die über Mikrowellen erhitzt wurden und bei der Transferhydrierung Wasser als Lösungsmittel und Isopropanol als Wasserstoffdonator verwendeten (Abbildung 3.20). Unter optimalen Bedingungen war die Zusammensetzung des resultierenden Biodiesels nach 50 Minuten Reaktionszeit wie folgt: 2,5 % Methyl-Linoleat, 76,6 % C18:1-Verbindung und 8,5 % gesättigtes Methylstearat.

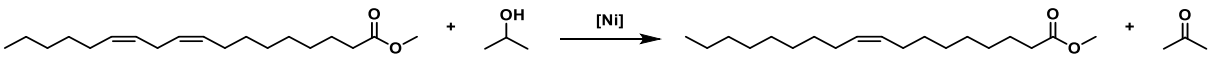


Abbildung 3.20: Ni-katalysierte, mikrowellenerhitzte Transferhydrierung von Methyl-Linoleat zu Methyl-Oleat mit Isopropanol als Wasserstoff-Donor, durchgeführt von Wei et al. [247]

Das erzeugte C18:1 war überwiegend Methylelaidat, was zu einem hohen E/Z-Verhältnis im Produkt führte. Es wurden jedoch hohe Katalysatorbeladungen von 6-14 Gew.-%, bezogen auf die Biodieselmasse, verwendet (Abbildung 3.21).[247]

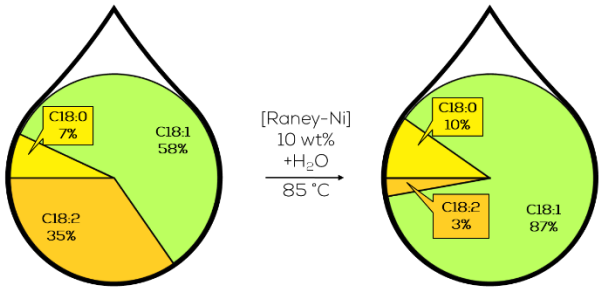


Abbildung 3.21: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Jatropha-Öl gewonnenem Methylester, wie von Wei durchgeführt.[247]

Eine Erhöhung der Mikrowellenintensität von 50 W auf 150 W und eine höhere Menge an Katalysator und Isopropanol im Verhältnis zum Substrat erhöhten die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität für die einfach ungesättigten Verbindungen erheblich. Mit diesen Vorteilen geht ein Anstieg der Bildung von t-C18:1-Methylestern um den Faktor drei als Produkt der Isomerisierung von Methyloleat einher, was zu einem höheren E/Z-Verhältnis im Produkt führt.[248]

Weitere Erkenntnisse über diese Reaktion wurden durch eine intensive Untersuchung des Mechanismus der Transferhydrierung unter dem Einfluss von Mikrowellen gewonnen. Es zeigte sich, dass die

verstärkende Wirkung auf die Reaktion nicht in erster Linie durch die Erwärmung des Katalysators erreicht wurde, sondern durch Effekte auf Wasser und Isopropanol, die der Reaktion mehr Wasserstoff zuführen. Die Autoren haben jedoch keine tiefergehenden Informationen zu diesem Aspekt geliefert. Außerdem wurde eine verstärkte Deaktivierung durch FAMEs auf der Katalysatoroberfläche aufgrund der erhöhten Mikrowellenleistung beobachtet.[249]

In laufenden Arbeiten verwendete die Gruppe einen heterogenen Ni-La-B-Katalysator und verwendete Natriumborhydrid als Wasserstoffspender anstelle von Isopropanol. Bei diesem Ansatz wurden 10 wt% des Katalysators im Verhältnis zum Fettsubstrat eingesetzt, doch wurde nach 150 Minuten Reaktionszeit keine vollständige Umwandlung von C18:2 erreicht. Außerdem wurde ein E/Z-Verhältnis von mehr als 1,5 in der einfach ungesättigten Fraktion überschritten.[122]

Schließlich wurde Ni/Bentonit unter direkten Hydrierungsbedingungen mit einem Wasserstoffdruck von 0,3 MPa verwendet. Die Katalysatormenge wurde ebenfalls auf 3,33 Gew.-% verringert, und unter optimalen Reaktionsbedingungen wurden 75 % des C18:2 mit einem endgültigen E/Z-Verhältnis von weniger als 0,66 hydriert (Abbildung 3.22). Auch das Katalysatorrecycling war erfolgreich, wobei fünf durchgeführte Zyklen keinen Verlust der katalytischen Aktivität zeigten.[126]

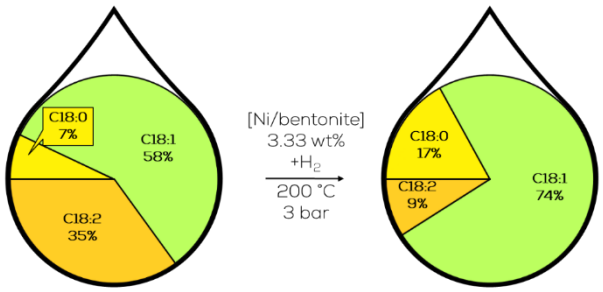


Abbildung 3.22: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der Hydrierung von aus Jatropha-Öl gewonnenem Methylester, wie von Wei durchgeführt.[126]

Trotz der erzielten Leistungssteigerungen bei mikrowellenunterstützten Hydrierungsreaktionen bleiben einige Systemlimitierungen: Der Energieverbrauch des Systems, die hohe Katalysatorkonzentration und Lösungsmittelmenge sowie die relativ hohe Bildung von Sättigungs- und *Trans-Komponenten*, ohne dass eine vollständige Umwandlung von C18:2 erreicht wird, machen es für die wirtschaftliche Bereitstellung von Plattformchemikalien ungeeignet.

3.2.2. **Homogene Katalysatoren zur Hydrierung von Fettstoffen**

Homogene Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen sind in der Regel gelöste Metallsalze. Sie können in der gleichen Phase wie das Substrat oder in einer anderen nicht mischbaren flüssigen Phase durch Funktionalisierung oder Verwendung verschiedener Liganden gelöst werden. Bei anderen Ansätzen wird der Katalysator in polymeren Strukturen "immobilisiert", entweder durch kovalente Bindungen, wodurch der Katalysator heterogen wird, oder durch intensive Koordinierung mit polymeren Strukturen, die als

eine andere Art von Liganden betrachtet werden können. In diesen Ansätzen sind in der Regel zwar Limitierungen des Massentransports durch die Interphase , jedoch auch gute katalytische Ergebnisse zu erwarten. Den größten Vorteil stellt die einfachstmögliche Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion dar.

3.2.2.1. Homogene Katalysatoren in der Reaktantenphase

Im Hinblick auf die Reaktionsleistung ist die Lösung des Katalysators in der Reaktantenphase vielversprechend. Da weniger Grenzflächen vorhanden sind, die den Massentransport behindern könnten, sind die Reaktionen in der Regel schneller als mit einem in einer zweiten Phase gelösten Katalysator. Demgegenüber steht die Herausforderung der Katalysatorrückgewinnung, um ein potenziell wirtschaftlich machbares Verfahren zu entwickeln.[250]

Die Rückgewinnung des katalytischen Metalls sollte auch aus wirtschaftlichen Gründen in Betracht gezogen werden, da die üblicherweise verwendeten Übergangsmetalle und Liganden kostspielig sind und das Recycling für die wirtschaftliche Durchführbarkeit eines Verfahrens entscheidend sein kann.[104],[250]

Parallel zu den oben erwähnten Forschungsarbeiten im Bereich der heterogenen Katalyse wurden am NRRL einige Untersuchungen zu homogenen Katalysatoren für die selektive Hydrierung von Fetten und Ölen durchgeführt. Frankel und Mitarbeiter verwendeten homogene Katalysatoren zur Hydrierung von mehrfach ungesättigten Methylestern und Triglyceriden aus Lein- und Sojaöl. Im Vergleich zu den von Koritala untersuchten heterogenen Katalysatoren waren mit den homogenen Acetylacetonat-Komplexen niedrigere Reaktionstemperaturen möglich, aber höherer Wasserstoffdruck erforderlich. Bereits bei niedrigen Katalysatorbeladungen wurde ein moderater Umsatz erreicht. Für die Hydrierung wurden zunächst Nickel, Kupfer, Kobalt und Eisen verwendet und in Methanol gelöst.[104],[250]

Die katalytische Aktivität stieg von Fe über Cu und Co zu Ni; in Abwesenheit von Lösungsmitteln wurde jedoch keine Hydrierungsaktivität beobachtet. Die Analyse der C18:1-Fraktion des Produktgemisches ergab eine Streuung der Doppelbindung im t-C18:1-Anteil und nur natürlich vorkommende Positionen im *cis*-konfigurierten Anteil.[251] Da die getesteten Acetylacetonatkomplexe auch einige unerwünschte C18:0-Komponenten bildeten, war die Verwendung von PtSn-Komplexen Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die Komplexe wurden mit Triphenylphosphin- (TPP) oder Triphenylarsin- (TPA) Liganden gebildet und zeigten Aktivität ab 30 °C ohne Bildung von C18:0. In der einfach ungesättigten Fraktion waren jedoch 57 % bis 78 % als unerwünschtes Methylelaidat vorhanden.[252] Um die hohe t-C18:1-Bildung zu minimieren, wurde von da an Kohlenmonoxid als Ligand eingesetzt. Verschiedene Carbonylkomplexe wurden als Katalysatoren bei der Hydrierung von Sojamethylestern eingesetzt. Mit dem aktivsten $Cr(CO)_3$-Katalysator wurde C18:3 bei höheren Temperaturen vollständig hydriert und bis zu 67 % Monoene mit nur 3 - 7 % t-C18:1-Gehalt gebildet (Abbildung 3.23).[253],[254]

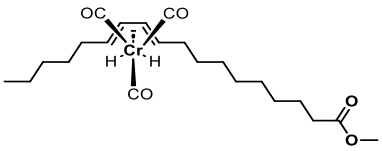


Abbildung 3.23: Chromcarbonylkomplex, der an ein konjugiertes Dien koordiniert, das zur Hydrierung von ungesättigten Fettsäureestern verwendet wird (Frankel *et al.)*[253]

Darüber hinaus wurde nur sehr wenig C18:0 gebildet. Bei der Vertiefung in diese Richtung wurden verschiedene Substrate, von Distelöl bis Sojaöl, untersucht, wobei der *trans*-Gehalt meist unter 10 % blieb, während keine zusätzlichen gesättigten Verbindungen entstanden und die Iodzahl auf Werte unter 60 gesenkt wurde. Dies ist auf den Reduktionsmechanismus zurückzuführen, bei dem es sich um eine 1,4-Addition von Wasserstoff an ein konjugiertes Dien handelt, die durch die Zugabe von Deuterium nachvollzogen werden konnte. Die verwendeten Chromcarbonylkomplexe zeigten jedoch unterhalb von 165 °C und bei anfänglichen Wasserstoffdrücken von 35 bar wenig Aktivität (Abbildung 3.24). In weiteren Optimierungen sollten die Betriebsbedingungen verbessert und ein Katalysatorrecycling vorgenommen werden.[254]

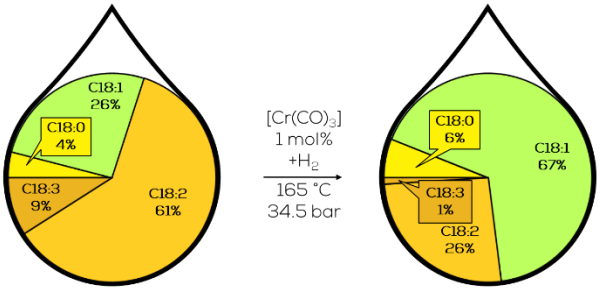


Abbildung 3.24: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sojabohnenöl durch Chromcarbonylkomplexe nach Frankel *et al.*[254]

Die Rezyklierbarkeit wurde durch die Polymerbindung der Chromcarbonyle erreicht. Die Polymerstabilisierung wies jedoch Instabilitäten auf, sodass sie nur zweimal rezykliert werden konnte.[255] Weitere Katalysatormetalle wurden auf Polymerstrukturen untersucht. Pd ist bereits unter 50 °C aktiv. $PdCl_2$ war ein Vorläufer, der Aktivität aufwies, die geringfügig unter der von vergleichbaren heterogenen Pd/Al_2O_3-Katalysatoren lag.[256] Mit diesen Ergebnissen wurde die Forschung im Bereich der Hydrierung von Pflanzenöl im NRRL abgeschlossen. Unter den untersuchten homogenen Katalysatoren zeigte $Cr(CO)_3$ eine überlegene Hydrierungsaktivität gegenüber *cis*-konfigurierten Monoenen, allerdings auf Kosten harter Hydrierungsbedingungen und eines Mangels an praktikablen Recyclingkonzepten.

Bailar und Itatani erforschten homogene Katalysatoren, und verschiedene Übergangsmetallkomplexe wurden intensiver untersucht. Der Fokus lag auf Platin- und Palladiumkatalysatoren.[257]

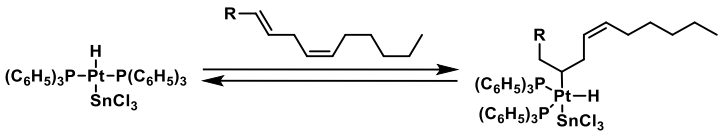


Abbildung 3.25: Koordination des PtSn-TPP-Komplexes an eine ungesättigte Fettsäurekette, wie von Bailar und Itatani vorgeschlagen.[257]

Die Zugabe von $SnCl_2$ zu den Pt-Komplexen steigerte die Aktivität bei gleichbleibend hoher Chemoselektivität gegenüber einfach ungesättigten Verbindungen (Abbildung 3.26). Allerdings lagen fast alle gebildeten Monoene in der *Trans*konfiguration vor, abgesehen von einigen konjugierten *trans, trans*- Dienen.

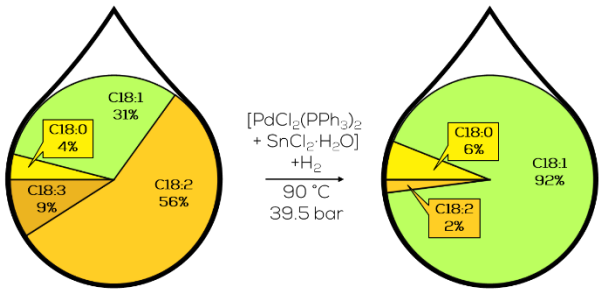


Abbildung 3.26: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der selektiven Hydrierung von Sojamethylester nach Bailar und Itatani.[258]

Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltete die Isomerisierung der Doppelbindungen in Konjugation. Die Produktzusammensetzung und die Aktivität änderten sich geringfügig in Abhängigkeit vom Pt- oder Pd-Vorläufer -und den Zusätzen, zu denen Si, Ge, Pb oder Triphenylphosphine gehören (Abbildung 3.25).[257]–[260] Darüber hinaus wurde festgestellt, dass in Abwesenheit von Wasserstoff eine Isomerisierung von C18:2 stattfindet, eine Isomerisierung von Ölsäure jedoch nicht erfolgt.[261]

Graydon und Diosady und Mitarbeiter untersuchten die Hydrierung von Rapsöl mit homogenem $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$, das sich zumindest als sehr aktiv erwies, aber keine Chemoselektivität gegenüber C18:1-Komponenten aufweist. Mit Ruthenium-Katalysatoren werden während der Hydrierungsprozesse sehr niedrige t-C18:1-Anteile gebildet.[262] Da die Hydrierung von Fetten ursprünglich durch Ernährungszwecke motiviert ist, ist die geringe Bildung von *trans*-konfigurierten Komponenten sehr vorteilhaft. Die Aktivität wurde durch die Kombination mit einem heterogenen Nickelkatalysator erhöht, wobei die geringe Bildung von *Trans*-isomeren beibehalten wurde.[263] Für eine Anwendung in der Bereitstellung von Plattformchemikalien ist die hohe Reaktivität gegenüber vollständig gesättigten Verbindungen nicht erwünscht, da es sich bei diesen Produkten um inerte Verbindungen für die Herstellung von z. B. difunktionalisierten Verbindungen handelt.

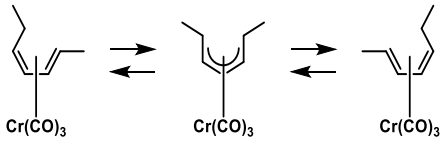


Abbildung 3.27: Koordination eines homogenen $Cr(CO)_3$ - Komplexes an *cis-trans-konjugierte* Diene, wie von Tucker und Riley vorgeschlagen.[264]

Tucker und Riley von Procter & Gamble untersuchten einen homogenen (Naphthalin)(Tricarbonyl)chrom-Katalysator für die hochselektive Hydrierung verschiedener Modellsubstrate zu *cis*-konfigurierten Isomeren von Methyloleat (Abbildung 3.27). Im Produktgemisch wurden unabhängig vom Substrat nur *cis*-konfigurierte Isomere gefunden, entweder methylenunterbrochene oder konjugierte *cis*-konfigurierte Diene. Bemerkenswerterweise bildeten selbst *trans,trans*-konfigurierte konjugierte Diene nur *cis-Isomere* von Methyloleat. Entscheidend für diese Ergebnisse war die Reaktionstemperatur von 130 °C, bei der keine Positionsisomerisierung stattfand. Dennoch wurden aufgrund des Mechanismus vier Positionsisomere der Ölsäure im Produktgemisch nachgewiesen. Edelstahlreaktoren erweisen sich als nicht inert, da sich die Produktgemische zwischen emaillierten und reinen Stahlreaktoren erheblich unterscheiden.[264] Insgesamt sind diese Ergebnisse aufgrund der überlegenen Stereoselektivität zu *cis*-konfigurierten Monoenen beeindruckend. Der Einsatz in der Synthese von Plattformchemikalien ist jedoch aufgrund der extrem hohen Katalysatorbeladung von 10 % und der Verwendung von Lösungsmitteln, die zu vergleichsweise hohen Prozesskosten führen, fraglich. Die Wahl des Lösungsmittels ist bei diesem katalytischen System von entscheidender Bedeutung, nicht nur wegen der spezifischen Betriebsbedingungen, sondern auch, weil ein auch nur geringfügig koordinierendes Lösungsmittel um die aktiven Stellen des Metallzentrums konkurriert. Auch die Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und dem Edelstahlreaktor ist für die industrielle Anwendung kontraproduktiv.

3.2.2.2. Kombination von homogenen und heterogenen Katalysatoren

Graydon und seine Mitarbeiter untersuchten homogene Katalysatoren im NRRL erneut. Ihr Ziel ist ein aktives katalytisches System für die Fetthydrierung durch die Kombination von homogenen und heterogenen Katalysatoren, um Produkte mit geringer *Umwandlung* für Ernährungszwecke zu erhalten. Sie konzentrierten ihre Forschung zunächst auf eine Mischung aus heterogenen Ni-Katalysatoren und homogenen -Benzoat-Chrom-Carbonyl-Komplexen, über die bereits Frankel berichtete. Dieser Versuch, die positiven Eigenschaften zu kombinieren, führte zu keinen vielversprechenden Ergebnissen, da keine Hinweise darauf gefunden wurden, dass die beiden Katalysatoren in ihren Mechanismen interagieren.[265]

3.2.2.3. Homogene Zwei-Phasen-Katalyse

Ab 2007 untersuchten Papadogianakis und Mitarbeiter wasserlösliche Rhodiumkomplexe, hauptsächlich unter Verwendung von sulfoniertem Triphenylphosphit (STPP) und trisulfoniertem Triphenylphosphin

(TPPTS) als Liganden, für die Herstellung von verbessertem Biodiesel aus verschiedenen aus Pflanzenöl gewonnenen Methylestern. Unter biphasischen Bedingungen wurde der Phasentransfer des Substrats aus der organischen Phase in die wässrige Katalysatorphase durch Tenside verbessert. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C, einem Wasserstoffdruck von 50 bar und einem molaren Katalysatorverhältnis von 15.000 pro Doppelbindung im Sonnenblumenmethylester wurden TOFs von über 100.000 h^{-1} erreicht. In der Literatur finden sich keine Angaben zur genauen Berechnung dieser Werte. Eine vollständige Umwandlung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren wurde jedoch nie erreicht, aber am Ende der Reaktion eine hohe Bildung von t-C18:1. Der Katalysator war einmalig wiederverwendbar, ein weiterer Wiedereinsatz wurde nicht untersucht (Abbildung 3.28).[266]–[269]

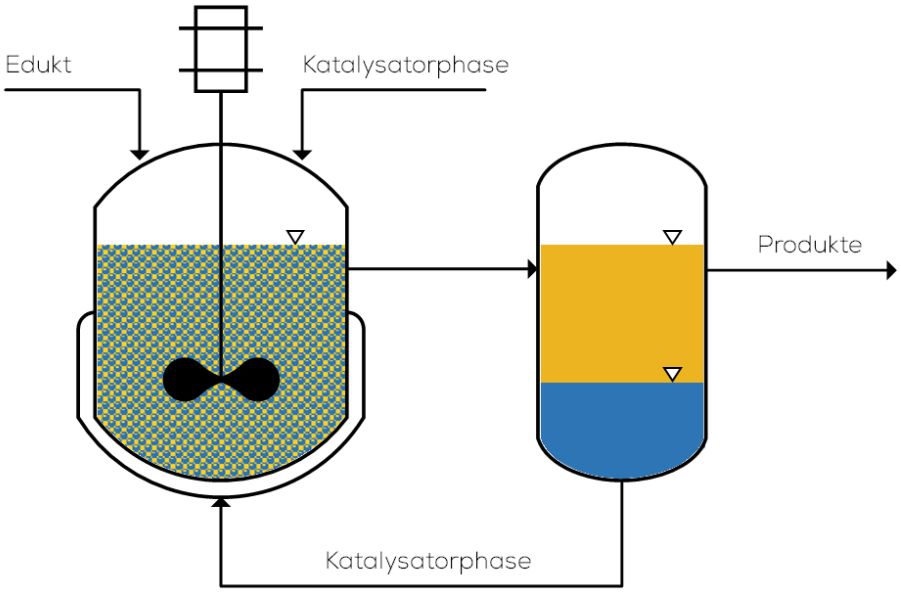


Abbildung 3.28: Konzept für Reaktionen mit einem homogenen Katalysator, der in der zweiten wässrigen Phase immobilisiert ist.

Die laufenden Forschungsarbeiten umfassten verschiedene metallorganische Katalysatoren. Mit einatomigen Komplexen auf Platinbasis und ligandenmodifizierten Palladium-Nanopartikeln wurden ähnliche Reaktivitäten (Palladium, TOF=110.000 h^{-1}) und eine höhere Selektivität für *cis*-konfigurierte Monoene (Platin, 5 % t-C18:1 pro gebildetem c-C18:1, TOF=6.820 h^{-1} oder weniger) erhalten (Abbildung 3.29).[270],[271]

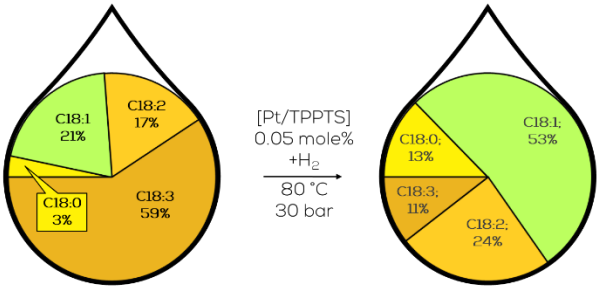


Abbildung 3.29: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Leinöl gewonnenem Methylester nach Papadogianakis.[271]

Insgesamt führte dieses System zu guten Ergebnissen und wenig t-C18:1, und die Autoren stellten einen Ansatz für das Katalysatorrecycling vor. In Anbetracht der hohen Katalysatorbeladung und niedrigen TOFs bei Platinkatalysatoren ist jedoch eine mehrfache Rezyklierbarkeit erforderlich, um wirtschaftliche Relevanz und Anwendbarkeit zu erlangen.

3.2.2.4. Homogene Katalysatoren, die an lösliche Polymere gebunden sind

Schumann und Bayer unternahmen Anstrengungen mit immobilisierten homogenen Katalysatoren. Ihr Ansatz bestand darin, Pd-Komplexe in Polyvinylpyrrolidon einzubauen, das wie ein chelatbildender Ligand um das Metallzentrum angeordnet ist und eine hohe Selektivität bei der Umwandlung von Sojaöl bietet. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren wurden selektiv hydriert, wobei nur Spuren von C18:0 gebildet wurden und die Selektivität gegenüber *cis*-konfigurierten C18:1-Verbindungen 97 % betrug. Der biphasische Ansatz mit Wasser als Katalysatorphase zeigte eine gute Rezyklierbarkeit, ohne dass eine wiederholte Aktivierung des Katalysators erforderlich war, bei 30 bis 50 % längeren Reaktionszeiten im Vergleich zum monophasischen System (Abbildung 3.30).[272]

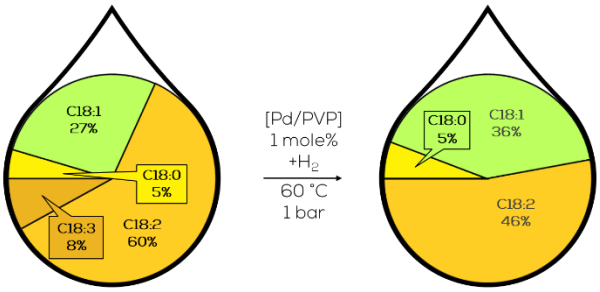


Abbildung 3.30: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Leinöl gewonnenem Methylester nach Schumann und Bayer.[272]

Im Allgemeinen wiesen die verschiedenen homogenen katalytischen Systeme bisher entweder beeindruckende Selektivitäten auf, die für die Bereitstellung von Plattformchemikalien nachweislich nicht erforderlich sind, oder sie hatten keine nennenswerten Vorteile gegenüber ihren heterogenen Gegenstücken. Die von Graydon und Diosady untersuchten Ru-Komplexe zeigten zum Beispiel keine erhöhte Selektivität für einfach ungesättigte Verbindungen. Außerdem zeigten die von Tucker und Riley

berichteten hochselektiven Katalysatoren eine geringe Gesamtaktivität, was der industriellen Anwendung für kostengünstige Zwischenprodukte entgegen spricht. Ru-Katalysatoren könnten jedoch eine attraktive Option für speziellere Anwendungen darstellen. Auch wenn einige Forschungsarbeiten die prinzipielle Recyclingfähigkeit gezeigt haben, wurde eine Langzeitbewertung der katalytischen Aktivität und Stabilität nicht gezeigt, sodass bisher für keinen homogen katalysierten Prozess eine Empfehlung für eine industrielle Anwendung zur Bereitstellung von Plattformchemikalien gegeben werden kann.

3.2.3. **Kolloidale Katalysatoren**

Ein anderer Ansatz als die üblichen heterogenen und homogenen Katalysatoren ist die Verwendung von trägerlosen kolloidalen Nanopartikeln. Die gängige Vorstellung ist, dass Nanokatalysatoren die Vorteile beider herkömmlichen katalytischen Methoden vereinen. Dazu gehören hohe Aktivität, enorme Oberfläche, Modifizierbarkeit durch Liganden und gute Zugänglichkeit für Substrate. Je nach Ansatz der Nanopartikelsynthese können die katalytischen Eigenschaften so eingestellt werden, dass sie die Selektivität der jeweiligen Reaktion beeinflussen.[273] Es gibt jedoch auch Nachteile, die für diese Systeme berichtet werden. In der Regel ist die Herstellung komplex, und es kann zu Stabilitäts- und Trennungsproblemen kommen, da sie keine Trägerstruktur haben.[274] Im Allgemeinen müssen Nanopartikel stabilisiert werden, da die Thermodynamik die Partikel zur Aggregation zwingt, was zu einer anderen Morphologie und damit zu einer schlechteren katalytischen Leistung führt. Es gibt verschiedene Stabilisierungsmethoden, darunter die Zugabe von Polymeren, Tensiden oder Liganden als Stabilisatoren, die aufgrund ihrer intensiven Wechselwirkung mit den Partikeln die katalytischen Eigenschaften verändern können. Schließlich können polare Lösungsmittel Nanopartikel in einem kolloidalen Zustand stabilisieren, der mehrere Monate lang stabil bleiben kann. Diese polaren Lösungsmittel wirken ebenfalls als eine Art Ligand mit der Oberfläche der Partikel, aber die Wechselwirkung ist weniger intensiv. Die Lösungsmittel verändern die katalytischen Eigenschaften nicht in ähnlicher Weise wie klassische Liganden.[14],[250],[275] Im folgenden Teil werden alle relevanten Forschungsarbeiten zur partiellen Hydrierung von Fettsubstraten dargestellt und im Hinblick auf die Anwendbarkeit bei der Bereitstellung von Plattformchemikalien für die chemische Industrie kritisch überprüft.

3.2.3.1. Lösungsmittelstabilisierte Systeme

Da die Kolloide aus Übergangsmetall-Nanopartikeln nur in polaren Lösungsmitteln ausreichend stabilisiert werden können, bildet das Fettsubstrat in der Regel eine zweite flüssige Phase, wenn kein zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird. Diese Situation muss bei der Bewertung der Reaktionsleistung im Vergleich zu einem homogen katalysierten System berücksichtigt werden. Sie kann jedoch für die Katalysatorabtrennung ausgenutzt werden.

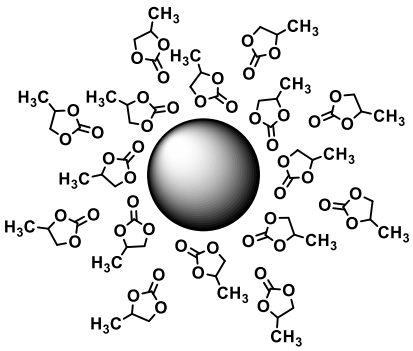


Abbildung 3.31: Lösungsmittelstabilisierte kolloidale Pd-Nanopartikel in Propylencarbonat, wie von *Behr* publiziert.[275]

Behr und Mitarbeiter führten in den frühen 1990er Jahren die ersten katalytischen Untersuchungen mit trägerlosen kolloidalen Nanopartikeln durch. Sie synthetisierten Pd-Nanopartikel durch die Reduktion verschiedener Vorstufen, unter anderem $PdCl_2$ und $Pd(OAc)_2$, in Propylencarbonat (Abbildung 3.31) und setzten sie bei der Hydrierung verschiedener Öle und ihrer jeweiligen Methylester ein. Die Produktgemische enthielten bei Reaktionszeiten unter 30 Minuten weniger als 1 % mehrfach ungesättigte Verbindungen, wobei der Gehalt an C18:0 auf dem Niveau der Ausgangszusammensetzung gehalten wurde (Abbildung 3.32). Die kolloidalen Partikel wurden in einem biphasischen Ansatz für ein einfacheres Katalysatorrecycling verwendet, das bis zu 8-mal durchgeführt wurde. Die Bildung von *trans*-konfigurierten Komponenten war ein Problem, das jedoch mit der Reaktionstemperatur bis zu einem *trans-cis-Verhältnis* von 2 zunahm.[276]

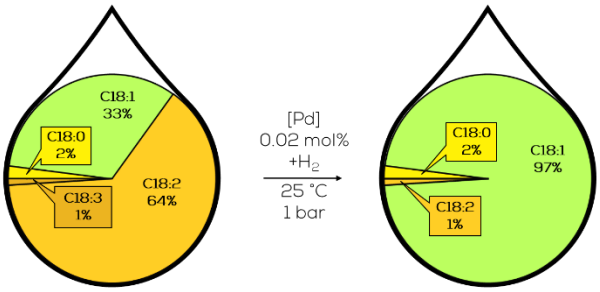


Abbildung 3.32: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Sonnenblumenöl gewonnenem Methylester nach Behr *et al.*[276]

Bemerkenswert ist, dass diese selektive Synthese unter moderaten Reaktionsbedingungen abläuft und dabei eine extrem hohe Chemoselektivität bei nahezu vollständiger Umwandlung der mehrfach ungesättigten Komponenten beibehält.[276] Der Katalysator zeigte auch eine signifikante Hydrierungsaktivität mit anderen Dienen als oleochemischen Stoffen.[277] Diese Verfahren wurden ebenfalls von der Henkel KGaA patentiert, aber es wurde keine spezifische Anwendung für diese Technologie angegeben. [278]—[280] Interessanterweise hat diese Arbeit in der Fachwelt wenig bis gar keine Beachtung gefunden, obwohl sie über 30 Jahre alt ist und einige der höchsten Aktivitäten und Selektivitäten für die Erzeugung einfach ungesättigter Fettsäuren aufweist.

3.2.3.2. Polymerstabilisierte Systeme

Wei und Mitarbeiter untersuchten die Hydrierung von Linolsäuremethylester und aus Sonnenblumenöl gewonnenen FAMEs mit Pd-Nanopartikeln in Polyethylenglykol (PEG). Das System war für die selektive Hydrierung von C18:1-Verbindungen geeignet, aber da der Ansatz auf die Biodieselproduktion abzielte, war auch das E/Z-Verhältnis von großer Bedeutung. Eine Bewertung von Faktoren wie der PEG-Molekularmasse, der Reaktionstemperatur, dem Reaktionsdruck, der Partikelgröße und der Metallkonzentration ergab die optimalen Prozessbedingungen: eine Temperatur von 75 °C, den höchsten getesteten Wasserstoffdruck von 20 bar und eine PEG-Molekularmasse von 4.000 g/mol. Unter diesen Bedingungen waren nach der vollständigen Umwandlung von C18:3 und C18:2 nur noch 24 % *trans*-Isomere vorhanden, wobei der C18:0-Gehalt bei unter 2 % der Massenfraktion gehalten werden konnte (Abbildung 3.33). Die Rezyklierbarkeit des Katalysators war ebenfalls gegeben, und über fünf Recyclingläufe wurde konstanter Umsatz erhalten.[281],[282]

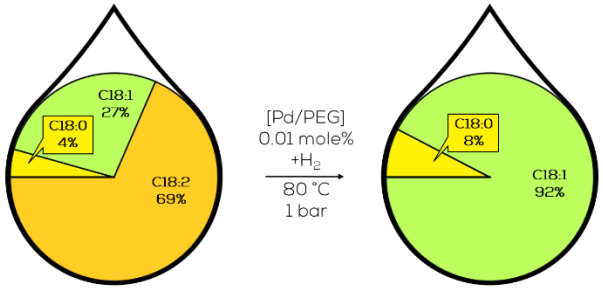


Abbildung 3.33: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der von Wei Liu durchgeführten partiellen Hydrierung von aus Sonnenblumenöl gewonnenem Methylester.[282]

3.2.3.3. Tensidstabilisierte Systeme

Monflier und seine Kollegen untersuchten im Rahmen ihrer Cyclodextrin (CD)-Forschung die partielle Hydrierung von mehrfach ungesättigten Verbindungen. CDs sind zylindrische Strukturen, die innen und außen unterschiedlich funktionalisiert sind. So kann eine ölige Verbindung in einer polaren Phase stabilisiert werden und den Stofftransport zwischen Substrat- und Katalysatorphase erhöhen, der sonst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein und die Produktivität begrenzen kann. CD-verstärkte Reaktionen wurden mit wässrigen Rhodium-Nanopartikeln durchgeführt. Die Hydrierung zu C18:1 bei 30 °C und 10 bar H_2 erfolgte mit begrenzter Selektivität (maximal 79 %) bei vollständiger Umwandlung im Vergleich zu anderen katalytischen Systemen mit Pd oder Ni. Die Hydrierung der Carboxylfunktion zu Alkoholen erfolgte ebenfalls mit bis zu 39 %, je nach dem spezifischen CD-Polymer. Eine Erhöhung des Substitutionsgrades führte zur Bildung von mehr als 40 % C18:0, verringerte aber die Bildung des Fettalkohols auf weniger als 3 % des Massenanteils. Der Katalysator zeigte eine Rezyklierbarkeit in dem Maße, dass er nach vier Durchläufen an Aktivität verlor. Dennoch ist die Recyklierbarkeit für Rhodium als Katalysatormetall begrenzt.[283]

Letztlich könnten kolloidale Katalysatoren aus Nanopartikeln eine geeignete Alternative darstellen, um Fettsubstrate selektiv zur einfach ungesättigten Verbindung zu hydrieren. Da die Zahl der aktiven Oberflächenatome viel höher ist als bei klassischen heterogenen porösen Katalysatoren, ist die Gesamtaktivität bei gleicher Metallbeladung höher. Auch die Möglichkeit, die Selektivität eines Systems durch Veränderung der Partikelgröße und -form einzustellen, stellt eine Option dar. Allerdings schmälern die zusätzlichen Komponenten, die zur Realisierung der Nanopartikelkatalyse erforderlich sind, die Vorteile. Der Aufwand, der für die Präparation betrieben werden muss, ähnlich wie bei heterogenen Katalysatoren, ist nach wie vor hinderlich. Bezüglich der Trennung und der begrenzten Wiederverwertbarkeit verhalten sich Nanopartikel ähnlich wie homogene Katalysatoren.

3.3. Neue Reaktionskonzepte für die selektive partielle Hydrierung

Neben den bereits erwähnten homogenen, heterogenen und kolloidalen katalytischen Systemen wurden in jüngster Zeit verschiedene Konzepte erforscht. In den folgenden Kapiteln wird nicht nur die Einführung strukturierter Membranreaktoren für eine wohldefinierte Substratwechselwirkung auf dem katalytischen Material, sondern auch die Verwendung katalysatorfreier, plasmabetriebener Systeme vorgestellt.[284],[285]

3.3.1. Membrangestützte Reaktionen

Membranen für die partielle Hydrierung sind mit einer modifizierten Deckschicht ausgestattet, die den Katalysator enthält. Prinzipiell gibt es zwei Ansätze, die sich in ihrer Strömungskonfiguration im Reaktor unterscheiden. Bei allen Systemen handelt es sich um eine Spezifikation eines klassischen heterogenen katalytischen Festbettreaktors, der zu einem definierteren Strömungsprofil und Massentransport führt und sich im Vergleich zu herkömmlichen Festbettreaktoren ideal für aufeinanderfolgende Reaktionen eignet sollte.[285] Andere Ansätze qualifizieren sich für eine gute Wasserstoffsättigung an der Katalysatoroberfläche.[286]–[288]

Der folgende Teil geht tiefer ins Detail und gibt einen Überblick über die veröffentlichten Forschungsarbeiten, bei denen eine Membran für die katalytische partielle Hydrierung von Fettsubstraten im Zusammenhang mit der Herstellung chemischer Zwischenprodukte verwendet wird.

3.3.1.1. Parallelfluss-Konfiguration

Schomäcker und seine Gruppe arbeiteten an einem getrennten Ansatz, bei dem die beiden Reaktanten, Wasserstoff und ein ungesättigtes Substrat (Cyclooctadien, Octin, Geraniol und Phenylacetylen), in einer Sättigungskammer in Kontakt gebracht werden, bevor sie die katalytische Membran in einem separaten Reaktor passieren (Abbildung 3.34). Sie verglichen den Membranreaktor mit einem Festbettreaktor in der gleichen Anordnung.

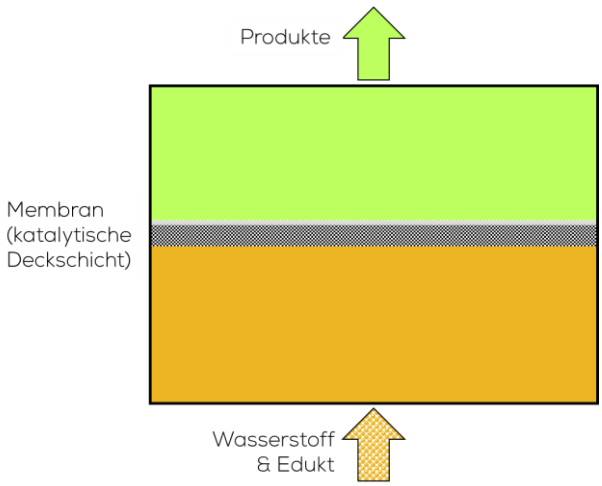


Abbildung 3.34: Parallelfluss-Konfiguration für Membranreaktoren, wie sie von Schomäcker verwendet wird.[289]

Eine hohe Selektivität für das teilhydrierte Produkt wurde aufgrund der scharfen Verweilzeitverteilung im Membranreaktor erwartet. Dies konnte jedoch in den Versuchen nicht nachgewiesen werden. In den Membranreaktoren wurden kürzere Reaktionszeiten als in Festbettreaktoren erreicht.[285] Diese Ergebnisse motivierten zur Hydrierung von Sonnenblumenöl. Pd und Pt wurden als katalytisches Material an den aktiven Stellen der Membran verwendet, wobei Pd außergewöhnlich hohe Hydrierungsraten von C18:2 zeigte. Der Membranaufbau funktionierte auch wie erwartet für die teilweise hydrierte C18:1-Verbindung und führte zu weniger als der Hälfte des C18:0-Gehalts im Vergleich zum Slurry-Reaktor, konnte aber nicht die Selektivität vieler anderer berichteter katalytischer Systeme erreichen (Abbildung 3.35). Es wurde eine verstärkte Isomerisierung zu t-C18:1-Verbindungen beobachtet, was auf eine zu geringe Bereitstellung von Wasserstoff über die gesamte Katalysatorschicht zurückzuführen war. Es wurde vermutet, dass der gesamte gelöste Wasserstoff bereits verbraucht wurde, bevor das flüssige Substrat die katalytisch aktiven Bereiche der Membran vollständig durchlief.[290]

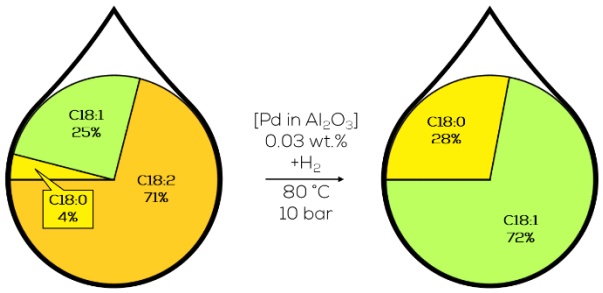


Abbildung 3.35: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der Hydrierung von Sonnenblumenöl in einem Membranreaktor mit einer Pd-modifizierten Membran in Parallelflusskonfiguration nach Schomäcker.[290]

Zumindest konnte dieses System erfolgreich für die partielle Hydrierung von Cyclooctadien mit einer Selektivität von mehr als 92 % bei vollständiger Umsetzung eingesetzt werden.[289] Ohne die Möglichkeit, die Wasserstoffkonzentration übermäßig zu erhöhen, verbietet die fehlende Kontrolle über die Bildung von *Trans*-verbindungen die Anwendung für Ernährungszwecke. Auch die Anwendbarkeit bei der

Herstellung von Plattformchemikalien ist fraglich, da die allgemeine Aktivität der Hydrierung nicht auf dem gleichen Niveau liegt wie beim Slurry-Reaktor.

3.3.1.2. Kreuzstrom-Konfiguration

Veldsink unternahm den ersten Versuch, Sonnenblumenöl in Membranreaktoren in Kreuzstromkonfiguration teilweise zu hydrieren. Er verwendete Pd-modifizierte Membranen aus Aluminiumoxid oder Zirkoniumdioxid. Je nach verwendeter Membran lag die katalytische Aktivität bei 5 nm großen Poren nahe Null, zeigte aber bei Zirkoniumdioxid-Membranen mit einer Porengröße von 20 nm einen guten Umsatz. Aber selbst mit der aktiven Membran wurde nur die Bildung von entweder *trans*-konfigurierten Produkten oder vollständig hydrierten Tristearaten erhalten.[291]

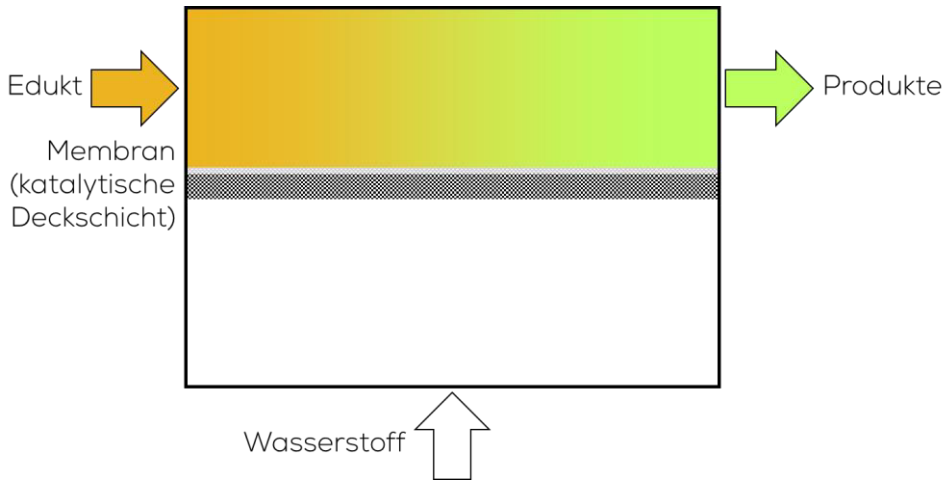


Abbildung 3.36: Crossflow-Konfiguration für Membranreaktoren, wie sie von Rezac verwendet wird.[286]

Rezac und ihre Gruppe arbeiteten an Membranreaktoren in der Kreuzstromkonfiguration (Abbildung 3.36).[288] Die Forschung konzentrierte sich auf Anwendungen im Ernährungsbereich; daher war das Ziel, den t-C18:1-Gehalt bei der Hydrierung von Sojaöl so niedrig wie möglich zu halten. Mit dem verwendeten Katalysator, einem Pt-Träger auf einer Polyetherimid-Membran, wurden nur 40 % der Menge an Elaidinsäure produziert, die in dem verglichenen Slurry-Reaktor unter ähnlichen Bedingungen erzeugt wurde. Die Hydrierung wurde bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C und einem Wasserstoffdruck von 4,5 bar durchgeführt. Die erhöhte Selektivität gegenüber *cis*-konfigurierten Produkten ging mit einer geringeren Gesamtaktivität im Vergleich zum Slurry-Reaktor einher (Abbildung 3.37).[286] Dies könnte auf die Querstromkonfiguration des Reaktors zurückzuführen sein, die die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung von Ölmolekülen mit der Katalysatoroberfläche zugunsten einer hohen Wasserstoffsättigung verringert, um die Isomerisierung gering zu halten. In laufenden Forschungsarbeiten wurden verschiedene Membranen und Pt-Partikelgrößen untersucht. Alle getesteten Membranen ergaben einen ähnlich niedrigen t-C18:1-Gehalt zwischen 2 % und 5 % der Massenfraktion. Es wurde auch gezeigt, dass eine Erhöhung der Katalysatorbeladung auf der Membran zu einer höheren Selektivität gegenüber einfach ungesättigten Produkten führte und eine Erhöhung der Partikelgröße den

t-C18:1-Gehalt in dem Maße verringerte, wie die Stearinsäurekonzentration zunahm.[292] Der Wechsel von Pt als katalytisches Metall zu Pd führte zu einer Halbierung der Reaktionszeiten, einer ähnlichen Chemoselektivität gegenüber C18:1 und einer höheren Isomerisierung.

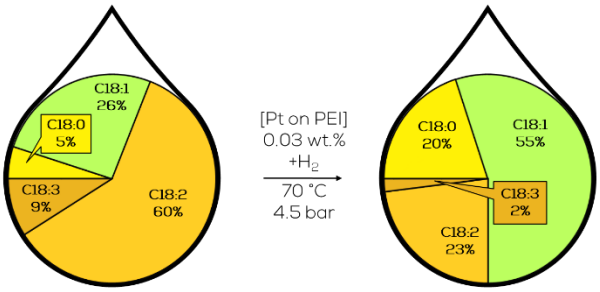


Abbildung 3.37: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von Sojaöl in einem Querstrom-Membranreaktor nach Rezac.[286]

Die Erhöhung des Drucks änderte nichts an der Zusammensetzung des Produktgemisches, da alle katalytischen Stellen wahrscheinlich bereits mit H_2 gesättigt waren. Andererseits durch eine höhere Temperatur die Gesamtaktivität erhöht, ohne dass sich die Isomerisierung veränderte. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Wasserstoffsättigung an der Katalysatoroberfläche im Vergleich zum Einfluss der Temperatur auf das E/Z-Gleichgewicht besonders wichtig sein könnte.[293] In weiteren kinetischen Untersuchungen wurde die Überlegenheit des bei 2 bar Wasserstoffdruck betriebenen Membranreaktors gegenüber einem Slurry-Reaktor bei 50 bar anhand der Gesamtaktivierungsenergie der Hydrierung E_a festgestellt. Es wurde auch erreicht, einen Membranreaktor mit einer palladiummodifizierten katalytischen Membran zu betreiben, die aus handelsüblichen Membranen hergestellt wurde, was eine mögliche Anwendung realistischer erscheinen lässt.[294]

3.3.2. **Plasma-betriebene Systeme**

Eine völlig neue Art der Veredelung von FAME oder Triglyceriden mit Wasserstoff ist die Anwendung eines nichtthermischen Parallelplattenplasmas mit dielektrischer Barriereentladung (DBD) (Abbildung 3.38). Der Hauptunterschied besteht in der Ionisierung und damit in der Aktivierung des Wasserstoffs, wodurch er für die Hydrierungsreaktion leichter verfügbar wird.

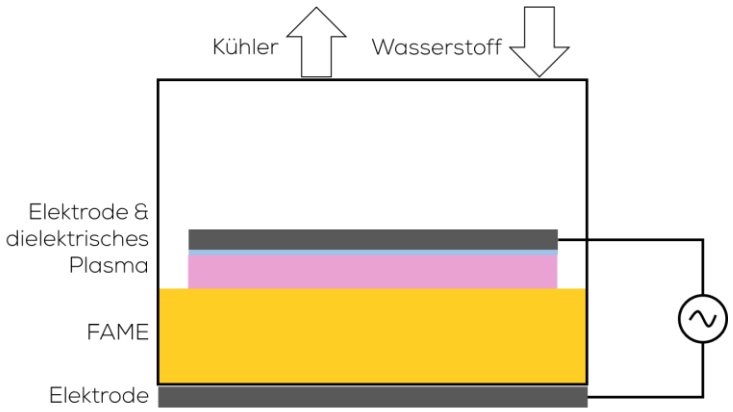


Abbildung 3.38: Konzept der FAME-Hydrierung mit Nutzung eines DBD-Plasmas, wie von Wongsawaeng durchgeführt.[295]

Unter atmosphärischen Bedingungen wird das Fettsubstrat katalysatorfrei hydriert, was umweltfreundlich ist und weder einen Katalysatorvorbereitungsschritt noch einen zusätzlichen Trennungsschritt erfordert, wie es bei katalysierten Verfahren der Fall ist. Wongsawaeng und seine Mitarbeiter beschrieben erstmals plasmagestützte Fetthydrierungen im Zusammenhang mit der Biodieselproduktion. Die Reaktion war unselektiv gegenüber der einfach ungesättigten Verbindung und es wurde auch t-C18:1 gebildet.[295] In weiteren Studien wurden die Reaktionsbedingungen im Hinblick auf eine höhere Gesamtreaktivität und eine Verringerung des t-C18:1-Gehalts optimiert, wodurch sich der Zweck eher auf die Herstellung von *trans*fettfreier Margarine verlagerte, da die Reaktion für die partielle Hydrierung sehr unselektiv blieb. Darüber hinaus wurde als Nebenreaktion eine Spaltung der Kohlenstoffkette beobachtet, die zu einer erhöhten Menge an C16:0 führte (Abbildung 3.39).[284]

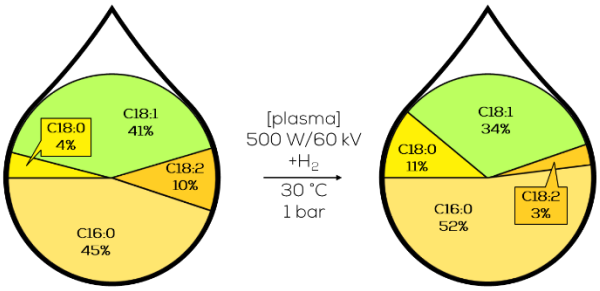


Abbildung 3.39: Zusammensetzung der Fettsäuren bei der Hydrierung von Palmöl, wie sie von Wongsawaeng durchgeführt wurde.[284]

Schließlich wurde das Reaktionssystem auf raffiniertes Palmöl angewandt, was zu einer Produktionsmethode für *trans*-freie Margarine mit einer ähnlichen Textur wie der kommerziellen Alternative führte.[296] Obwohl dieses Verfahren aus technologischer Sicht sehr beeindruckend ist, verhindert die mangelnde Selektivität gegenüber C18:1 eine Anwendung zur Herstellung einer Plattformchemikalie mit maximalem C18:1-Gehalt.

Dielektrisches Plasma wurde auch in einem katalysatorhaltigen System verwendet, wie von Wang im Jahr 2021 beschrieben. Aus Sojaöl gewonnener Methylester wurde über Raney-Nickel-Katalysatoren in einem

Durchflussreaktor mit ionisiertem Wasserstoff hydriert, der durch ein mikrowelleninduziertes DBD-Plasma geleitet wurde. Durch das Plasma konnte die Reaktionstemperatur auf 25 °C und der Wasserstoffdruck auf atmosphärischem Druck im Vergleich zu anderen heterogenen Verfahren auf Ni-Basis deutlich gesenkt werden. Die starke Bildung von Sättigungsprodukten und Nebenreaktionen bei der Addition von Kohlenstoffketten war jedoch die vorherrschende Limitierung.[297]

3.4. Einordnung des Stands der Technik

Für die selektive Hydrierung von FAMEs (Fatty Acid Methyl Esters) und Triglyceriden zur Herstellung einfach ungesättigter Analoga wurden verschiedene katalytische Systeme erforscht. Im Laufe der Zeit hat sich die Motivation für die Erforschung dieser Reaktion erheblich verändert. Von der Herstellung von Margarine in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts bis hin zur Bereitstellung von Biodiesel aus verschiedenen Pflanzenölen haben sich Forschungsgruppen diese Chemie zunutze gemacht, um Produkteigenschaften zu erhalten, die auf ihre spezifischen Anwendungsbedürfnisse zugeschnitten sind. In dieser Übersicht wurden die berichteten Technologien kritisch untersucht und ihr Potenzial für die Bereitstellung von Plattformchemikalien bewertet. Besonderes Augenmerk wurde auf die Aktivität, die Chemo- und Stereoselektivität gegenüber c-C18:1 und die allgemeine Anwendbarkeit der jeweiligen katalytischen Systeme zur Herstellung einer Plattformchemikalie aus Pflanzenölen mit maximalem C18:1-Gehalt gelegt. Die relativ neuen Beschränkungen in Europa und den USA für die Verwendung von *Trans*fetten in Lebensmitteln haben eine Neubewertung der historischen Forschungsarbeiten zur Fetthydrierung erforderlich gemacht. Für einige technische Anwendungen (in der chemischen Industrie) stellt die Bildung solcher *trans*-Isomere jedoch keine Einschränkung dar, sodass diese historischen Erkenntnisse weiterhin gültig und potenziell wertvoll sind.

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, gelten einige Aspekte generell für die meisten katalytischen Systeme zur selektiven partiellen Hydrierung von mehrfach ungesättigten Fettsäurederivaten: Durch die Erhöhung des Wasserstoffdrucks wird die Hydrierungsaktivität gesteigert und die Bildung von t-C18:1-Komponenten verringert. Ein Nachteil ist jedoch die vermehrte Bildung gesättigter Ketten, was zu einem Verlust an verwertbarem Substrat für nachfolgende Reaktionen führt. Durch geringere Katalysatormengen und niedrigere Reaktionstemperaturen wird die Stereoselektivität zu c-C18:1 verbessert, während eine Erhöhung der Reaktionstemperatur in der Regel kürzere Reaktionszeiten ermöglicht. Eine ausreichende Wasserstoffzufuhr an der katalytischen Stelle ist wichtig, damit die Hydrierung gegenüber der Isomerisierung dominiert. Dies kann durch eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks oder die Begrenzung der Verfügbarkeit von Fettreagenzien bei optimaler Reaktorkonfiguration sichergestellt werden. Palladiumkatalysatoren zeigen im Allgemeinen eine höhere Hydrierungsaktivität als Platinkatalysatoren, jedoch mit geringerer Regioselektivität. Kupfer- und Kobaltkatalysatoren benötigen Temperaturen von über 150 °C und sind weniger aktiv, sodass hohe Katalysatorbeladungen erforderlich sind.

Bei heterogen katalysierten Systemen beeinflussen die Wahl des Trägers, die Porengröße und die Partikelgröße die Hydrierungsaktivität erheblich. Die Katalysatoren werden teilweise modifiziert, z. B. durch Zugabe von Stabilisatoren oder Co-Metallen, um die Bildung *cis*-konfigurierter Monoene zu begünstigen. Insgesamt ist die Gruppe von Luengnaruemitchai mit guten Ergebnissen für Palladium in Bezug auf Aktivität und Chemoselektivität zu C18:1 weit fortgeschritten. Die Komplexität der Katalysatoren ist jedoch beträchtlich. Zaccheria und ihre Gruppe sind bei der Erforschung heterogener Kupferkatalysatoren zu vielversprechender Selektivität gekommen, aber die hohen Reaktionstemperaturen und die begrenzte Aktivität begrenzen die industrielle Anwendung.

Nanopartikelkolloide haben großes Potenzial gezeigt, wobei Palladium-Nanopartikel unter Umgebungsbedingungen bereits die Hydrierung katalysieren und zu sehr hohen Chemoselektivitäten mit akzeptabler Aktivität führen. Die Reduktion von Metallsalzen zu Nanopartikeln ist jedoch nach wie vor sehr aufwändig, und die gezeigten Beispiele verwenden angesichts der geringen Gewinnspannen zu teure Lösungsmittel. Während einige Verfahren mit homogenen Katalysatoren zu wünschenswerten Produktzusammensetzungen mit außergewöhnlich hoher Chemo- und Regioselektivität zu c-C18:1 führen, wie die von Schumann und Bayer mit immobilisierten Pd-Komplexen auf PVP erzielten Ergebnisse, sind andere lediglich mit heterogen katalysierten Methoden vergleichbar. Vergleicht man die von Papadogianakis et al. mit Pt-TPPTS-Komplexen erzielten Ergebnisse mit den von Koritala et al. mit Pt auf Celit oder mit Pt auf PEI untersuchten Ergebnissen von Rezac et al., so fällt auf, dass alle Pt-basierten Systeme trotz des Einsatzes von Liganden zu einer Übersättigung der Substrate neigen. Insgesamt übersteigen die verwendeten Mengen an Katalysatorbeladungen die akzeptablen Mengen für ein Produkt im Ein-Dollar-Bereich pro kg. Darüber hinaus hat sich für keines der Verfahren ein effizientes Katalysatorrecycling ohne messbaren Aktivitätsverlust nach mehr als fünf Durchläufen bzw. acht Durchläufen bei Nanopartikeln im Slurry-Verfahren gezeigt werden.

Bei membranbasierten Reaktorkonzepten gibt es Herausforderungen wie Einschränkungen beim Massentransport, die die Selektivität beeinträchtigen. Die Verwendung von Membranen zur Rückhaltung von Katalysatoren könnte jedoch ein vielversprechender Weg für künftige Forschungen sein. Katalysatorfreie, plasmagestützte Verfahren könnten sich als Alternativen erweisen, aber es besteht weiterer Forschungsbedarf, um die Selektivitäten anzupassen und die Produktzusammensetzung zu optimieren. Außerdem ist der Energieverbrauch für die ständige Bereitstellung von Plasma bisher ein Hindernis für die wirtschaftliche Durchführbarkeit.

Einige Systeme haben möglicherweise mehr Potenzial, als von den jeweiligen Personen angegeben wurde. Dies liegt unseres Erachtens vor allem daran, dass bei der Entwicklung der verschiedenen Verfahren nicht alle gleichermaßen wichtigen Teilaspekte angemessen berücksichtigt werden. Dazu gehören z.B. die Auswahl des Katalysatormetalls, die Einstellung geeigneter Reaktionsbedingungen und die Berücksichtigung maßgeschneiderter Reaktor- und Verfahrenskonzepte.

Trotz umfangreicher Forschung ist keine der untersuchten katalytischen Methoden vollends für die Herstellung standardisierter Plattformchemikalien geeignet. Aufgrund der geringen Kosten dieser Chemikalien und der Konkurrenz zu etablierten rohölbasierten Verfahren muss die selektive partielle Hydrierung sehr kosteneffizient sein. Zu den derzeitigen Herausforderungen gehören die Notwendigkeit hoher Temperaturen und Drücke sowie der übermäßige Einsatz teurer Edelmetalle.

Obwohl die Verwendung von Palladium vielversprechend erscheint, wird durch die meisten heterogenen Methoden nicht die gewünschte Selektivität zu Ölsäure-Isomeren erreicht. Dies könnte auf suboptimale Trägerstrukturen zurückzuführen sein. Homogenkatalysierte Verfahren sind bisher keine Alternative, insbesondere angesichts des Fehlens eines wirksamen Recyclingkonzepts und der hohen Kosten von Edelmetallkatalysatoren.

Trotz umfassender Kenntnisse über die verschiedenen Katalysatoren, die für diese Substrate zur Verfügung stehen, hat sich bisher keiner als ausreichend erwiesen. Es besteht ein eindeutiger Bedarf an einem tieferen molekularen Verständnis, das zu einer Zusammenführung der positiven Eigenschaften der verschiedenen vorgestellten Katalysatorkonzepte führen könnte.

4. Ziele

Übergeordnet soll durch diese Arbeit ein robuster und zuverlässiger Zugang zu einfach ungesättigten Plattformchemikalien aus pflanzlichen Fetten und Ölen erschlossen werden und damit das Potential dieser nachwachsenden Rohstoffe zu einer breiteren Verwendung hin zu biobasierten polyfunktionalen Molekülen in der chemischen Industrie ermöglicht werden.

Um dieses Ziel zu erreichen wird auf den vielversprechenden Arbeiten zu reduktiv hergestellten Kolloidkatalysatoren von *Behr* und Mitarbeitern aufgebaut. Die vielversprechenden Ergebnisse der Teilhydrierung von Sonnenblumenöl mittels reduktiv hergestellter Palladiumkolloide in Propylencarbonat sind die Maßgabe für diese Arbeit. Der katalytische Ansatz wird im apparativen Aufbau dieser Arbeit auf ein vorliegendes Modellsubstrat angewandt, um einen belastbaren Vergleich zu ermöglichen. Die einfach ungesättigten Produkte aus diesen Untersuchungen werden in verschiedenen vorrangig homogen katalysierten Funktionalisierungsreaktionen eingesetzt und mit den technisch verfügbaren Oleochemikalien verglichen. Die untersuchten Funktionalisierungen sind die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung, die Metathese mit Ethen, die Methoxycarbonylierung und die wechselnde Isomerisierung und Ethenolyse zur Herstellung eines Biokraftstoffs.

Nach Feststellung des enormen Potentials in der weitergehenden Funktionalisierung einfach ungesättigter Fettsäurederivate soll ein katalytisches Verfahren entwickelt werden, in dem Kolloidkatalysatoren aus Palladium und anderen Metallen durch gepulste Laserablation in Propylencarbonat und anderen Lösungsmitteln hergestellt werden. Diese Herstellungsmethode reduziert die Abhängigkeiten des katalytischen Systems um den Zwang der Kompatibilität zwischen Lösungsmittel und Metallsalz aus der bereits publizierten Methode von Behr. Diese Verfahrensweise verspricht dadurch generell eine größere Flexibilität und die resultierenden Katalysatorkolloide werden in einem mehrphasigen Ansatz in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäuren und deren Derivaten mit gasförmigem Wasserstoff eingesetzt.

In der Teilhydrierung von Fettsäurederivaten liegt die klare Zielvorgabe darin, den Anteil von einfach ungesättigten Fettsäuren zu maximieren, bei gleichzeitiger vollständiger Reduktion der mehrfach ungesättigten Bestandteile. Zusätzlich soll die vollständige Hydrierung zum gesättigten Produkt möglichst unterdrückt werden und die verbleibende Doppelbindung in cis-Konfiguration vorliegen.

Wie in Kapitel 3 umfassend analysiert, ist ein dazu taugliches katalytisches Verfahren bisher nicht gefunden. Palladiumkolloide aus gepulster Laserablation bieten das Potential, die bekannte hohe Selektivität zu einfach ungesättigten Produkten anderer Palladiumkatalysatoren mit der potenziell hohen Aktivität bei moderaten Bedingungen zur Unterdrückung der Bildung von trans konfigurierten Produkten zu kombinieren. Hinsichtlich dieser Vorgaben wird der Effekt verschiedener Einflussgrößen auf das Ergebnis der Hydrierreaktion untersucht. Zur Identifikation der Produkte und Bewertung der katalytischen Leistung der Kolloide wird eine State-of-the-Art GC-Analytik weiterentwickelt und auf die Ansprüche

dieser Arbeit (Identifikation des Sättigungsgrades, Identifikation der Position und Konfiguration der verbleibenden Doppelbindung, mindestens in der Fraktion der einfach ungesättigten Produkte) optimiert. Anschließend wird das Verfahren auf verschiedene pflanzliche Ölquellen mit unterschiedlichen Fettsäurekompositionen sowie abweichenden Derivatisierungen am Kettenende übertragen. Schließlich wird die Hydrierreaktion in ein um den Faktor 20 vergrößertes Reaktionsset-up überführt, um die Robustheit und Übertragbarkeit des katalytischen Systems zu bewerten. Abschließend wird eine Strategie zum Wiedereinsatz des Katalysators entwickelt. Das Katalysatorkolloid liegt in einer zweiten Phase vor, die nach der Hydrierreaktion abgetrennt und anschließend wieder eingesetzt werden soll. Dazu werden verschiedene Methoden zum Recycling der Katalysatorphase untersucht und die Effekte auf die erneute Hydrierung von frischem Substrat werden analysiert. Sowohl die Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung, als auch Abtrennung der Partikel sowohl aus der Produktphase als auch der Katalysatorphase werden untersucht um eine Rückgewinnung des Palladiums zu demonstrieren.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist somit die Entwicklung eines belastbaren und robusten Zugangs zu einfach ungesättigen Plattformchemikalien aus Fettsäurederivaten über folgende Teilziele:

I. Anwendung des katalytischen Ansatzes der selektiven Teilhydrierung von Behr mit reduktiv hergestellten Nanopartikelkolloiden auf ein vorliegendes Modellsubstrat zur Herstellung teilhydrierter Öle und deren Derivate.
II. Einsatz der hergestellten, einfach ungesättigten Oleochemikalien in verschiedenen katalysierten Funktionalisierungsreaktionen.
III. Entwicklung eines katalytischen Systems basierend auf laserablatierten Nanopartikeln für die selektive partielle Hydrierung von Fettsäurederivaten.
IV. Entwicklung einer gaschromatografischen Analytik auf die vorliegende Produktverteilung.
V. Parameteroptimierung der gepulsten Laserablation und der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten mittels Palladium-Nanopartikelkolloiden.
VI. Erweiterung des Substratscopes auf verschiedene natürliche Oleochemikalien.
VII. Skalierung der Teilhydrierung auf den Miniplantmaßstab (3 Liter Batch).
VIII. Entwicklung einer Strategie zur Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators.

5. Reproduktion der selektiven Teilhydrierung von Oleochemikalien und deren Anwendung

Wie in Kapitel 3.2.3.1 beschrieben, wurden bereits von Behr et al. kolloidale Palladium-Nanopartikel in einem stabilisierenden Lösungsmittel zur selektiven Hydrierung von Fettsäuremethylestergemischen eingesetzt. Dabei wurden sowohl nahezu quantitative Umsätze als auch sehr hohe Selektivitäten zu einfach ungesättigten Produkten erreicht. Diese molekulare Vereinheitlichung stellt eine wesentliche Voraussetzung dar, um Oleochemikalien als technisch nutzbare Substrate in katalytischen Folgeanwendungen einzusetzen.

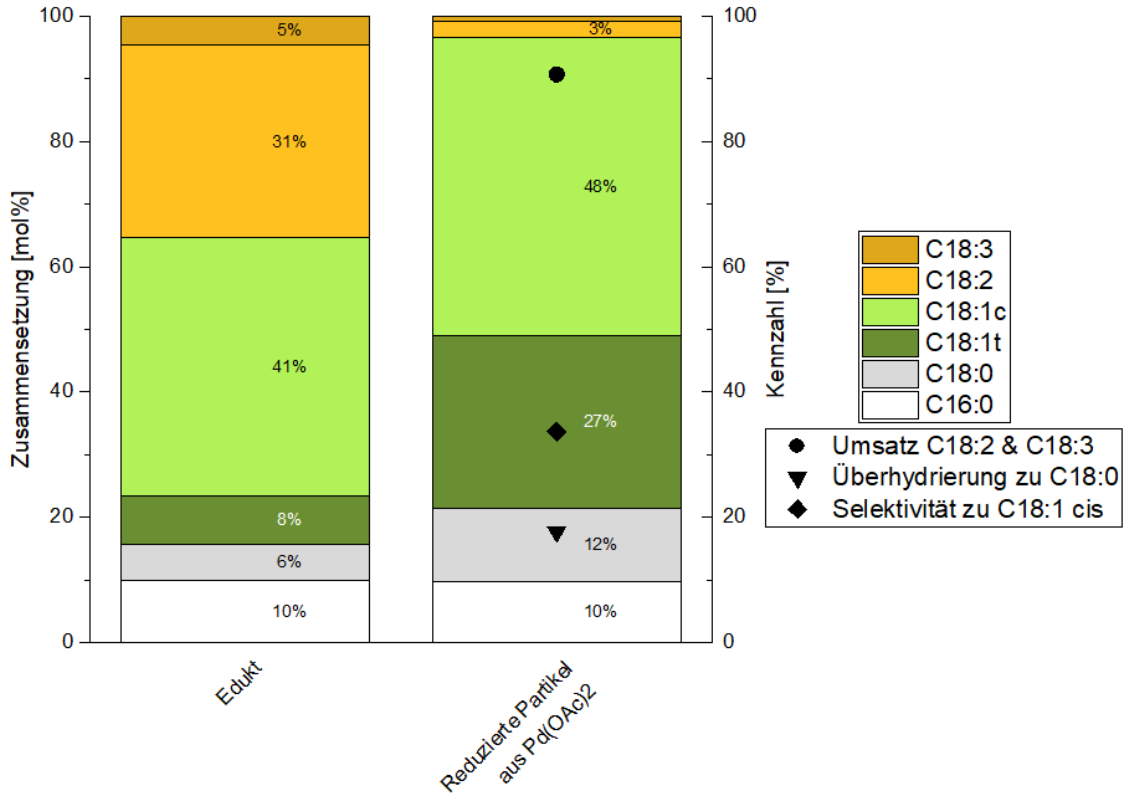


Abbildung 5.1: Ergebnis der Hydrierung eines Fettsäuremethylestergemisches mittels reduktiv hergestellter Palladium Nanopartikel in Propylencarbonat. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol

Zu Beginn dieser Arbeit wurde der katalytische Ansatz im apparativen Aufbau dieser Arbeit auf ein vorliegendes Modellsubstrat angewandt (vgl. Abbildung 5.1), um eine Benchmark im verwendeten Set-up aufzustellen und den Einfluss der teilhydrierten Produkte auf verschiedene Folgeanwendungen zu untersuchen. Die standardisierten, teilhydrierten Oleochemikalien wurden darauf aufbauend in folgenden Anwendungen getestet: Hydroformylierung, isomerisierende Methoxycarbonylierung, Doppelbindungsisomerisierung und Ethenolyse. In jeder dieser Anwendungen zeigten die teilhydrierten

Substrate im Vergleich zu unbehandelten Fettsäuregemischen signifikante Vorteile: höhere Umsatzraten, verbesserte Selektivitäten und eine reduzierte Katalysatordeaktivierung (vgl. Kapitel 5.1 & 5.2 & 5.3 & 5.4).

Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die katalytische Leistungssteigerung durch die vorgelagerte Teilhydrierung und bewerten den Einfluss der Substratreinheit auf die Effizienz und Selektivität der Folgeprozesse. Damit wird aufgezeigt, dass die Kombination aus selektiver Teilhydrierung und katalytischer Funktionalisierung einen Ansatz für Prozesse darstellt, der zur effizienten stofflichen Nutzung pflanzenbasierter Rohstoffe beiträgt.

5.1. Einfluss der Teilhydrierung auf die Hydroformylierung, Ethenolyse und isomerisierende Methoxycarbonylierung

Dieses Kapitel basiert auf dem folgenden Zeitschriftenartikel:

T. F. H. Roth, A. Kühl, M. L. Spiekermann, H. W. Wegener, T. Seidensticker, "Biodiesel as a Sustainable Platform Chemical Enabled by Selective Partial Hydrogenation: Compounds Outplace Combustion?!", ChemSusChem 2024, e202400036, DOI: 10.1002/cssc.202400036.

Im Kontext einer nachhaltigen chemischen Industrie stellt die selektive Teilhydrierung mehrfach ungesättigter Fettsäurederivate einen zentralen Schritt zur Standardisierung pflanzenbasierter Rohstoffe dar. Diese Arbeit verdeutlichte das Potenzial der selektiven Teilhydrierung als Schlüsseltechnologie für die Nutzung oleochemischer Rohstoffe anhand von drei Fallstudien. Am Beispiel der Hydroformylierung, Methoxycarbonylierung und Ethenolyse wurde zunächst auf Grundlage bestehender Arbeiten gezeigt, dass ein hoher Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuremethylestern die Aktivität und Selektivität dieser Reaktionen deutlich verringert.[9],[113]

Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass durch eine vorgeschaltete selektive Teilhydrierung sowohl die katalytische Aktivität als auch die Selektivität der Folgehydrierungen signifikant gesteigert werden können, was sich in höheren Ausbeuten der Endprodukte widerspiegelt. So wurde, ausgehend vom hergestellten MU-FAME, bei der Hydroformylierung eine zwanzigfache Aktivitätssteigerung bei 80 % höherer Selektivität beobachtet. [9]

Bei Anwesenheit mehrfach ungesättigter FAME (z. B. Methyllinoleat, Methyllinolenat) im Substrat, können mehrere konjugierbare bzw. räumlich nahe Doppelbindungen in der Ethenolyse potenziell am Katalysator koordinieren. Experimentell spiegelt sich das in einem drastischen Einbruch der TON wider, wenn von reinem Methyloleat auf technischen Soja- oder Raps-Biodiesel umgestellt wird: Bei einem Soja-ME mit etwa 56 Gew-% PU-FAME sinkt die TON in der Ethenolyse mittels Ultracat um rund 72 % gegenüber dem Methyloleat-Benchmark, bei einem Ansatz mit Raps-Biodiesel sogar um etwa 96,5 %. Die Verringerung der Selektivität zu Methyl-9-decenoat ist konsistent mit dem Bild, dass der Katalysator signifikant Zeit in

unproduktiven Zyklen mit PU-FAME verbringt. Nach der Durchführung der Teilhydrierung verläuft die Ethenolyse mit Soja- und Raps-Biodiesel mit einer Aktivitätssteigerung um den Faktor vier bis sechs - je nach Edukt. In der isomerisierenden Methoxycarbonylierung ergaben sich eine fünffache Steigerung der Aktivität und ein Selektivitätsgewinn von 20 %.[9]

Die selektive Teilhydrierung reduziert die Anzahl der in einem gegebenen FAME-Molekül verfügbaren Doppelbindungen auf eine und reduziert dadurch solche Doppelbindungskonstellationen, die leicht zu konjugierten Dienstrukturen isomerisieren können. Dadurch wird das Gesamtsystem stark vereinfacht: Fast jedes FAME-Molekül bietet nur noch eine relevante, isolierte interne Doppelbindung zur Verfügung, die für die Funktionalisierung genutzt werden kann. Diese Ergebnisse unterstreichen die zentrale Bedeutung der selektiven Teilhydrierung für die effiziente Umsetzung oleochemischer Rohstoffe.[9],[145]

5.2. Einblicke in den Mechanismus der Hydroformylierung technischer Oleochemikalien

Dieses Kapitel basiert auf dem folgenden Zeitschriftenartikel:

T. F. H. Roth, M. L. Spiekermann, D. Lütkenhaus, F. Niefer, D. Vogt, T. Seidensticker, "The effect of polyunsaturation — insights into the hydroformylation of oleochemicals", Catal. Sci. Technol. 2024, 14, 5551—5558, DOI: 10.1039/D4CY00839A.

Die Hydroformylierung ungesättigter Fettsäurederivate ist ein zentraler Reaktionsschritt in der funktionellen Umwandlung oleochemischer Basisprodukte. Durch die Einführung einer Aldehydfunktion entlang der Kohlenstoffkette wird die Synthese zahlreicher bifunktionaler Folgeprodukte ermöglicht. Dazu gehören Alkohole, Amine, Carbonsäuren sowie im weiteren Verlauf der Wertschöpfung auch Polymere. Der Einsatz bio-basierter Substrate stellt dabei die Herausforderung dar, dass technische Pflanzenölderivate häufig komplexe Gemische aus einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren enthalten. Diese inhomogene Zusammensetzung beeinträchtigt Selektivität, Aktivität und Lebensdauer homogener Hydroformylierungskatalysatoren.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss natürlich vorkommender mehrfach ungesättigter Fettsäuremethylester (PU-FAME) auf die Hydroformylierung von Methyloleat untersucht. Erstmals konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung der Doppelbindungen in den mehrfach ungesättigten Komponenten zur Bildung konjugierter Doppelbindungssysteme führt, die stabile Rh-η^3-Allyl-Spezies ausbilden. Dadurch wird zu Beginn der Reaktion ein erheblicher Anteil des Katalysators deaktiviert und erst im Verlauf der langsamen Umsetzung der konjugierten Verbindungen wieder freigesetzt, was zu einem charakteristischen S-förmigen Reaktionsprofil führt.

Bereits ein PU-FAME-Gehalt von 5 wt.% führt zu einem Aktivitätsverlust von rund 90 %. Durch eine gezielte selektive Teilhydrierung der PU-FAMEs zu einfach ungesättigten FAMEs konnte dieser Effekt vollständig kompensiert und die Aktivität in der anschließenden Hydroformylierung signifikant gesteigert werden. Molekular lässt sich dies so deuten, dass die Teilhydrierung den Anteil des Katalysators, der in stabilen Rh-η^3-Allyl-Spezies verankert wird, minimiert und damit mehr Rhodium-Komplexe dem produktiven Hydroformylierungs-Zyklus zur Verfügung stehen. Die Kinetik wird von einem durch Deaktivierung dominierten, S-förmigen Verlauf zu einem „klassischen" pseudo-ersten-Ordnung-Profil verschoben, in dem die Anfangsrate hoch ist und monoton mit der Substratkonzentration abnimmt. Experimentell resultiert daraus eine massive Aktivitätssteigerung: Für einen Rapsmethylester wurde eine 24-fache Aktivitätssteigerung erreicht, während bei Sonnenblumenmethylester die katalytische Aktivität um den Faktor 7,7 auf 3172 h^{-1} stieg - der nach aktuellem Kenntnisstand höchste berichtete Wert für die Hydroformylierung von technischem Methyloleat.

Insgesamt liefert diese Arbeit ein vertieftes Verständnis dafür, warum PU-FAME negative Auswirkungen auf homogenkatalysierte Folgereaktionen haben. Dadurch wird deutlich, dass die selektive Teilhydrierung mittels Kolloidkatalysatoren als vorbereitender Schritt die Reaktivität, Selektivität und Nachhaltigkeit oleochemischer Prozesse maßgeblich verbessern kann.

5.3. Einblicke in den Mechanismus der Methoxycarbonylierung technischer Oleochemikalien

Dieses Kapitel basiert auf dem folgenden Zeitschriftenartikel:

H. W. Wegener, R. Reichert, N. Brede, A. Gierse, M. L. Spiekermann, D. Vogt, T. Seidensticker, "Mechanistic Insights Into the Methoxycarbonylation of Technical Grade Oleochemicals: Catalytical and Structural Analysis of Conjugated Fatty Acid Methyl Esters", Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2025, 127, DOI: 10.1002/ejlt.202400198.

Die isomerisierende Methoxycarbonylierung von Methyloleat ist seit langem Gegenstand intensiver Forschung, jedoch bereitet die Übertragung des Prozesses auf technische Öle weiterhin Schwierigkeiten. Hauptursache ist der hemmende Einfluss mehrfach ungesättigter Komponenten, insbesondere des Methyllinoleats, auf die Katalysatoraktivität. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung der Doppelbindung zur Bildung konjugierter Doppelbindungssysteme führt, die stabile Katalysator-Zwischenkomplexe bilden und somit die Aktivität signifikant mindern.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits geringe Mengen mehrfach ungesättigter Fettsäuremethylester eine deutliche Aktivitätsreduktion in der Methoxycarbonylierung hervorrufen. Um diesen hemmenden Effekt zu vermeiden, ist eine gezielte Vorbehandlung der Ausgangsstoffe erforderlich - insbesondere

durch selektive Teilhydrierung. Diese stellt den entscheidenden Schritt dar, da sie die störenden PU-FAME eliminiert und in ein homogen reagierendes Substrat umsetzt.

Über alle bisher betrachteten Reaktionen lässt sich feststellen, dass selbst geringe Reste PU-FAME messbare Aktivitätsverluste hervorrufen. Das unterstreicht, dass die Deaktivierungsmechanismen stark nichtlinear sind: Schon wenige Moleküle, die zu konjugierten Dien-Komplexen isomerisieren, reichen aus, um einen signifikanten Bruchteil der Metallzentren in η^3-Allyl-Formen zu binden.

Im Gegensatz zu energie- und materialintensiven Trennverfahren bietet die Teilhydrierung als chemische Umsetzung eine wirtschaftliche und prozessnahe Lösung, um katalytische Inhibitionen zu vermeiden und die Gesamtreaktion deutlich effizienter zu gestalten. Darüber hinaus führt sie nicht nur zur Entfernung der mehrfach ungesättigten, problematischen Komponenten, sondern generiert gleichzeitig neue, reaktiv gut zugängliche C18:1-FAME-Spezies, die sich besonders für die gezielte Weiterverarbeitung in der Methoxycarbonylierung eignen. Damit trägt die Teilhydrierung wesentlich zur Erweiterung der Rohstoffbasis und zur industriellen Umsetzung oleochemischer Carbonylierungsprozesse bei.

5.4. Dieselkraftstoffe aus der sequentiellen Isomerisierung und Ethenolyse teilhydrierter technischer Oleochemikalien

Dieses Kapitel basiert auf dem folgenden Zeitschriftenartikel:

M. Kondratiuk, M. L. Spiekermann, T. Seidensticker, L. J. Gooßen, "Sustainable Diesel from Rapeseed Oil Esters by Sequential Semi-Hydrogenation, Double Bond Isomerization, and Metathesis", Chem. - Eur. J. 2025, 31, e202500523, DOI: 10.1002/chem.202500523.

In dieser Arbeit wird die Herstellung eines modernen Biodiesels in einer Abfolge von drei Reaktionsschritten beschrieben. Die Umwandlung von Rapsmethylester (RME) in ein Gemisch aus Olefinen und Estern mit Siedeeigenschaften, die den Anforderungen der Norm EN 590 für Dieselkraftstoffe entsprechen, erfolgt durch selektive Teilhydrierung, Isomerisierung der verbleibenden Doppelbindung und anschließender Ethenolyse. Den entscheidenden ersten Schritt stellt die palladiumkatalysierte Teilhydrierung dar, bei der mehrfach ungesättigte Fettsäuremethylester selektiv zu einfach ungesättigten Derivaten umgesetzt werden. Diese Vorstufe ist von zentraler Bedeutung, da sie die Bildung von Oligomeren verhindert und eine vorzeitige Deaktivierung des Katalysators in der anschließenden Isomerisierung deutlich verlangsamt. Damit wird die Effizienz der gesamten Prozesskette maßgeblich erhöht. Diese Effekte waren in der sequentiellen Isomerisierung und Ethenolyse ohne vorherige Teilhydrierung des eingesetzten Rapsmethylesters beobachtet worden.

In der nachfolgenden Isomerisierung werden die Doppelbindungen entlang der Kohlenstoffketten durch Kontakt mit einem Ionenaustauscherharz migriert. Bereits 100 °C genügen für diesen Schritt. Eine präzise

Einstellung der Verweilzeit ist dabei entscheidend, um eine ausreichende, aber kontrollierte Doppelbindungswanderung zu erzielen: zu weite Migration würde die Bildung von Lactonen oder hoch- und niedersiedenden Nebenprodukten in der anschließenden Ethenolyse begünstigen.

In der dritten Reaktionsstufe werden die Kohlenstoffketten an den Positionen der Doppelbindungen mittels Kreuzmetathese mit Ethen selektiv gespalten. Dabei konnte unter Verwendung des CAAC-Ruthenium-Katalysators M1001 (50 ppm) eine hohe Umsetzung und Selektivität zugunsten terminaler Olefine erreicht werden. Die Effizienz dieser Stufe zeigt sich in der Minimierung der leicht und schwer siedenden Nebenfraktionen (80-150 °C bzw. 300-350 °C). Ausgehend von rohem RME entstand so ein Produktgemisch mit einer Siedekurve, die vollständig innerhalb der EN 590-Spezifikation für fossilen Dieselkraftstoff liegt.

Die Kombination aus niedrigen Katalysatorkonzentrationen (20 ppm Pd, 50 ppm Ru), einem metallfreien, heterogenen Katalysator für die Isomerisierung sowie der Robustheit gegenüber Ethylen- und Esterverunreinigungen unterstreicht das Potenzial dieses Prozesses. Die vorgeschaltete Teilhydrierung ist dabei der Schlüsselschritt, der die nachfolgenden Reaktionen mit hoher Selektivität und Stabilität erst ermöglicht.

6. Verfahrensentwicklung zur selektiven Teilhydrierung von Oleochemikalien

Nachdem die technische Relevanz der Teilhydrierung für die katalysierten Folgeanwendungen in Kapitel 5 umfassend belegt wurde, wird nun eine alternative Herstellungsweise des Katalysatorkolloids im Gesamtkontext der Teilhydrierung von Fettsäurederivaten untersucht. In den folgenden Kapiteln wird ein neues Kolloidsystem auf Basis gepulster Laserablation für die partielle Hydrierung entwickelt und in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten mit reduktiv hergestellten Palladiumkolloiden nach Behr verglichen.

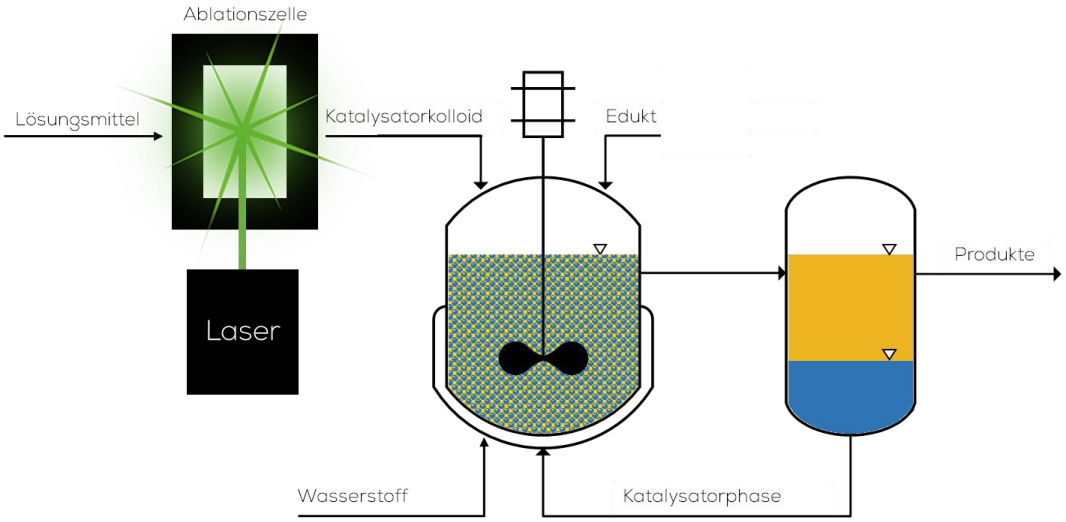


Abbildung 6.1: Konzeptionelles Blockfließbild der laserablationsgestützten kolloidkatalysierten Teilhydrierung.

Anschließend werden sowohl die Parameter der Kolloidherstellung als auch die Parameter der Teilhydrierung hinsichtlich der Ergebnisse der Teilhydrierung optimiert. Danach wird dieses System auf verschiedene natürliche Oleochemikalien übertragen und ein 20-fach skaliertes Reaktionssetup getestet. In einem weiteren Schritt werden Strategien zur Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators untersucht. Schließlich werden die erhaltenen einfach ungesättigten Oleochemikalien in verschiedenen katalytischen Funktionalisierungsreaktionen mit ihren naturbelassenen Gegenstücken verglichen. Ein Blockfließbild dieses Verfahrens kann in Abbildung 6.1 gefunden werden.

6.1. Gepulste Laserablation von Palladium-Nanopartikeln in Propylencarbonat

Die gepulste Laserablation bietet großes Potenzial als Herstellungsverfahren für Nanopartikelkolloide. Sowohl sind die möglichen Kombinationen zwischen Lösungsmittel und Metall nicht mehr durch die Löslichkeit eines Metallsalzes im Lösungsmittel limitiert, als auch enthält das resultierende Kolloid weniger

Begleitstoffe, weil die Partikel in der Laserablation direkt von der reinen Metalloberfläche abgetragen werden.

6.1.1. Herstellung und Charakterisierung der Kolloide

Die Laserablation erfolgt typischerweise mit einem gepulsten Laser (z.B. Nd:YAG), der bei einer Wellenlänge von 1064 nm (Infrarot) und Pulslängen im Nanosekundenbereich arbeitet. Die Intensität der Laserpulse und die Wiederholrate sind dabei entscheidend für die Partikelgröße und Konzentration der Nanopartikel in der Lösung. Die Ablation findet in einem geschlossenen, kontinuierlich mit Propylencarbonat durchströmten Gefäß, der Ablationszelle, statt. PC dient als Lösungsmittel und trägt zur Stabilisierung der erzeugten Nanopartikel bei.

Die in dieser Arbeit genutzten Partikel wurden mit vier verschiedenen Lasern hergestellt. Ein Laser mit Wellenlängen im ultravioletten Bereich (IV), zwei Laser mit Wellenlängen im infraroten Bereich (I&II) und ein Laser mit grünem Licht (III). Die Spezifikationen und Arbeitsbereiche der Laser sind in Tabelle 6 gelistet.

Tabelle 6: Betriebsparameter der verschiedenen Laser für die gepulste LAL.

Laser/ Eigenschaft	**Kolloidgenerator (Nanonium GmbH)**	**Nd:YAG-Laser (RSM 100D, ROFIN-SINAR Laser GmbH)**	**Nd:YAG-Laser (IS160-1-T, Edgewave GmbH)**	**Nd:YAG-Laser (IS400-1-L, Edgewave GmbH)**
	(I)	**(II)**	**(III)**	**(IV)**
Wellenlänge [nm]	1064	1064	532	266
Maximale Leistung [W]	0,5	27	50	130
Pulsdauer [ns]	1	35	7	7
Pulsenergie [mJ]	0,5	5,4	10	26
Filmdicke der Flüssigkeit [mm]	3	6	6	6
Spotdurchmesser [µm]	100±6	45±4	72±4	72±4
Brennweite [mm]	50	74	130	130
Repetitionsrate [kHz]	1	5	5	5
Fluenz [J/cm²]	1,6	324	245	638

Die Konzentration der erzeugten Nanopartikel hängt stark von der Ablationsdauer, der Verweilzeit in der Ablationszelle und der Laserintensität ab. Längere Ablations- und Verweilzeiten oder höhere Laserenergien führen zu einer höheren Konzentration der Nanopartikel im Kolloid. Typischerweise sind die erzeugten Konzentrationen im niedrigen ppm-Bereich, variieren jedoch je nach Prozessbedingungen. In dieser Arbeit wurden Kolloide mit Metallgehalten zwischen 5 und 24 ppm (Massenanteil Metall/PC) hergestellt. Die Herstellung der Partikel erfolgte mit den Lasern II-IV im gleichen apparativen Aufbau mit einem Vorlage- und Produktbehälter, einer Membrankolbenpumpe und einer Ablationszelle, in der das Metalltarget gehalten wird und von der jeweiligen Flüssigkeit kontinuierlich umspült wird (siehe Abbildung 6.2). Dabei steigt die Konzentration an ablatiertem Metall im Lösungsmittel je länger das Lösungsmittel im Kreis gepumt wird bis zu dem Punkt, in dem die Energie des Laserpulses durch die Trübung der Flüssigkeit soweit reduziert wurde, dass keine Ablation vom Metalltarget mehr erfolgt (vgl. Abbildung 6.3).

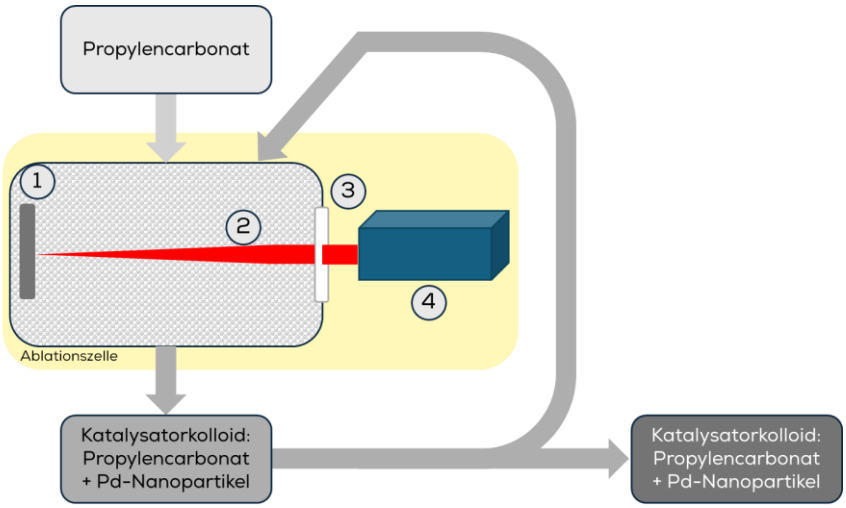


Abbildung 6.2: Set-up der kontinuierlichen LAL von Metallen in Lösungsmitteln bei Laser II - IV. 1: Target, 2: Laserstrahl, 3: Linse, 4: Laser.

Der resultierende Massenanteil an ablatiertem Metall hängt daher sowohl von der Laserleistung, der Pumpleistung als auch der Dauer des Versuchs ab. Der apparative Aufbau bei Laser I bot keine Möglichkeit zur Zirkulation des bereits mit Nanopartikeln beladenen Kolloids. Daher konnte die Konzentration der Partikel im Kolloid nur über die Verweilzeit in der Ablationszelle gesteuert werden, da der Laser keine Variation der Laserleistung ermöglichte.

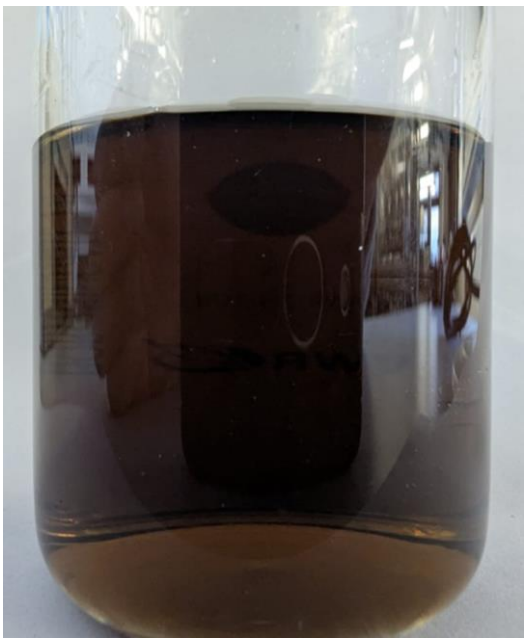


Abbildung 6.3: Kolloid D aus der Laserablation von Palladium in Propylencarbonat, drei Tage nach Ablation.

Für diese Arbeit wurden verschiedene Kolloide aus Palladium und Propylencarbonat mittels gepulster Laserablation hergestellt (A-G).

Tabelle 7: Versuchsparameter der LAL zur Herstellung der verwendeten Palladiumkolloide in PC.

Kolloid	**A: Pd in PC**	**B: Pd in PC**	**C: Pd in PC**	**D: Pd in PC**	**E: Pd in PC**	**F: Pd in PC**	**G: Pt in PC**
Laser	III	II	III	III	IV	I	II
Pulsenergie [mJ]	5,2	5,4	9,6	10	26	0,5	5,4
Leistung [W]	26	27	48	50	130	0,45	27
Massenanteil Metall im Kolloid [ppm]	15	24	11	11	11	11	20
Fluenz [J/cm²]	127	324	233	245	638	1,6	340±4
Flüssigkeitsfilm [mm]	6	6	6	6	6	3	6
Volumenstrom [ml/min]	40	40	40	40	40	3	40

Zum weiteren Vergleich wurden zudem Kolloide H-K aus verschiedenen anderen Metallen, die bereits zur Hydrierung von C-C-Doppelbindungen eingesetzt wurden, in Propylencarbonat hergestellt. Weiterhin wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die selektive Teilhydrierung in der Ablation untersucht, indem Metallkolloide L&M sowohl in Wasser als auch in Isopropanol hergestellt wurden. Zum Vergleich der laserablatierten Kolloide mit den bereits von Behr eingesetzten, reduktiv hergestellten

Kolloiden, wurde ein Kolloid N aus Pd in PC durch Autoreduktion von $Pd(OAc)_2$ bei 80 °C hergestellt. Die Bedingungen zur Herstellung der verschiedenen Kolloide sind in Tabelle 6, Tabelle 7 und Tabelle 8 gelistet.

Tabelle 8: Versuchsparameter der LAL zur Herstellung von Kolloiden diverser Hydriermetalle in verschiedenen Lösungsmitteln.

Kolloid	**H: Fe in PC**	**J: Ir in PC**	**K: Cu in PC**	**L: Pd in IPA**	**M: Pt in H_2O**	**N: $Pd(OAc)_2$ in PC**
Massenanteil Metall [ppm]	5	19	6	11	20	11
Laser	III					-
Pulsenergie [mJ]	10					-
Leistung [W]	50					-
Fluenz [J/cm²]	245					-
Flüssigkeitsfilm [mm]	6					-
Volumenstrom [ml/min]	40					-

Die erzeugten Palladium-Nanopartikel variieren in ihrem Größenbereich aufgrund der bereits beschriebenen Mechanismen, die bei der Ablation auftreten. Primäre Partikel mit kleineren Feret-Durchmessern um 5 nm und sekundäre Partikel und Aggregate aus mehreren primären Partikeln mit größeren Feret-Durchmessern bis hin zu 20 nm und mehr. Höhere Pulsenergien, kürzere Pulslängen und Wellenlängen tendieren dazu, kleinere Partikel zu erzeugen. Die Partikelgrößenverteilung kann durch eine Optimierung der Laserparameter weiter eingegrenzt werden, um eine enge Verteilung zu erreichen, wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. In den vorliegenden Experimenten wurden Kolloide erzeugt, in denen die Partikel mit Feret-Durchmessern zwischen 3 nm und 20 nm vorliegen (siehe Abbildung 6.4).

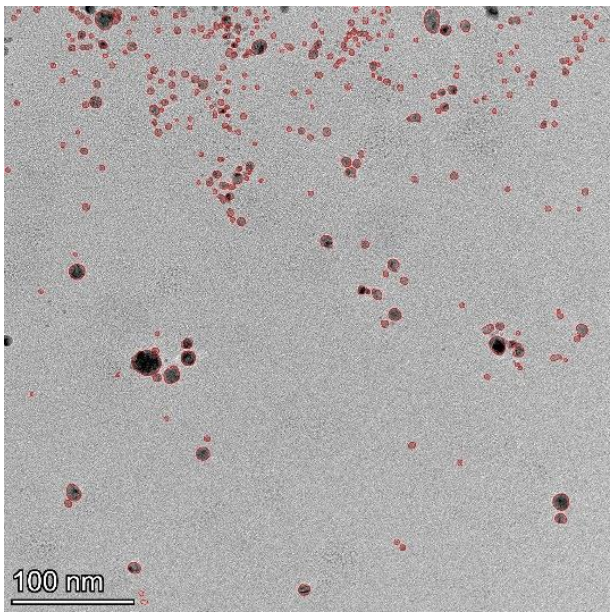


Abbildung 6.4: Rot umrandete, gezählte Palladiumpartikel in einer TEM-Aufnahme des Palladiumkolloids B in Propylencarbonat nach Ablation.

Die Partikel unterteilen sich dabei in primäre Partikel, die direkt im Impuls des Lasers aus der Metalloberfläche herausgeschlagen werden, und sekundäre Partikel, die im Wesentlichen Agglomerate der primären Partikel sind, die sich beim Kollaps des Plasmas auf der Partikeloberfläche bilden. Die Zählung der im TEM (vgl. Abbildung 6.4) untersuchten Kolloidproben ist in Abbildung 6.5 aufgetragen und entspricht dem für die Laserablation von Edelmetallen typischen Muster. Die Partikelgrößenverteilung der Nanopartikel ist bimodal und weist zwei Maxima im betrachteten Größenbereich auf.[298]

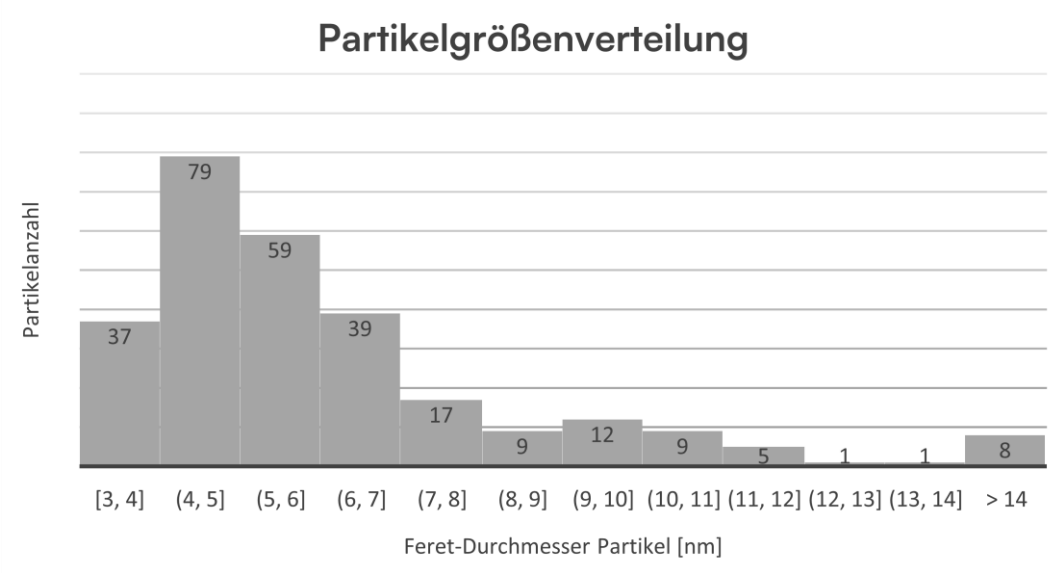
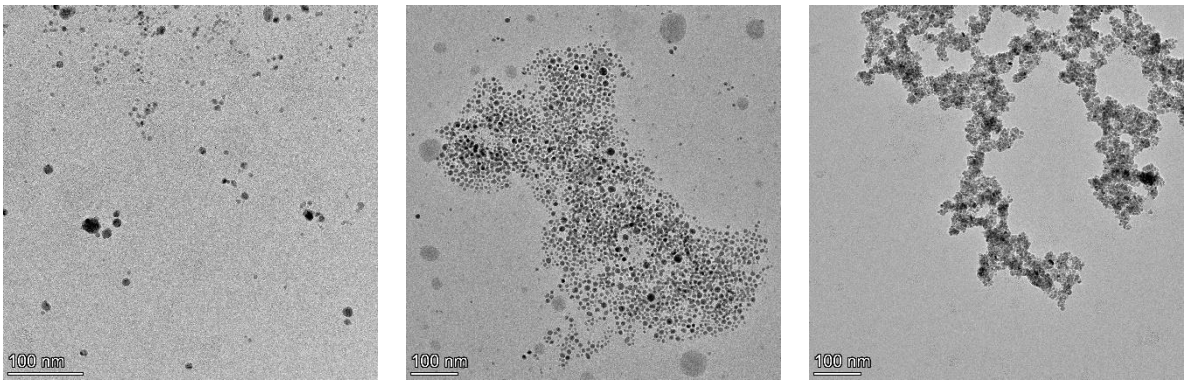


Abbildung 6.5: Partikelgrößenverteilung der Palladiumpartikel in einer TEM-Aufnahme von Palladiumkolloid B in Propylencarbonat (vgl. Zählung aus Abbildung 6.4).

Die durch LAL erzeugten Partikel haben grundsätzlich durch die Herstellungsmethode bedingt eine größere Zahl an Defekten und Fehlstellen an der Oberfläche, durch die die umliegenden Atome unterschiedliche Eigenschaften haben als die Atome in einem kontinuierlichen Gefüge.[299] In der Literatur werden diesen Atomen energetische Eigenschaften zugeschrieben, wodurch sie besonders für die Katalyse geeignet sein sollen.[36],[299] Gleichzeitig eignet sich die gepulste Laserablation in organischen Lösungsmitteln auch dazu, andere Elemente wie etwa Kohlenstoff in die Partikel zu integrieren und auch eine wenige Atome starke Schicht um den metallischen Kern der Partikel herum aufzubauen. Diese teilweise ungleichmäßig verteilten Kohlenstoffatome können auch die Katalyse hinsichtlich Selektivität und Aktivität beeinflussen.[300]

6.1.2. **Stabilität der Kolloide**

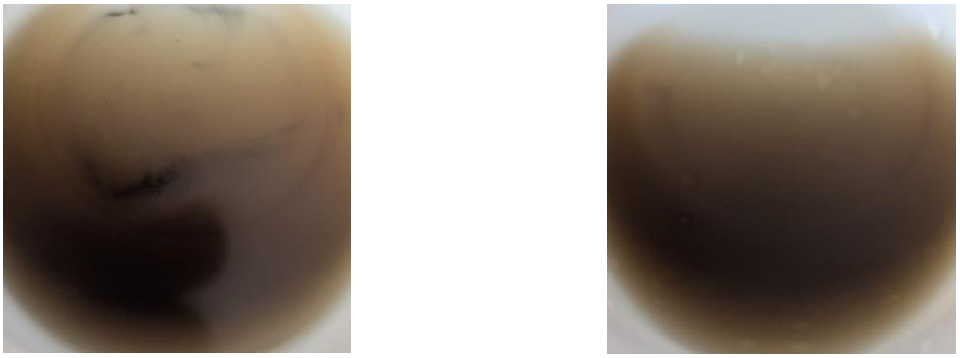
Palladium-Nanopartikel neigen zur Agglomeration, wenn keine Stabilisatoren hinzugefügt werden. Allerdings wirkt das Propylencarbonat als Stabilisierungsmittel, indem es eine mizellenartige Struktur um die Nanopartikel bildet, die eine gewisse Stabilität gewährleistet.[275]



a b c

Abbildung 6.6: TEM-Aufnahmen verschiedener Zustände von Palladiumkolloid B in Propylencarbonat. a: Einzelne Partikel umgeben von PC. b: Lokal aufkonzentrierte Partikel mit stellenweiser Aggregatbildung vorrangig in einer Ebene. c: Großes räumliches Agglomerat mehrerer 100 Palladiumpartikel.

Dennoch ist die langfristige Stabilität begrenzt, und es kann mit der Zeit zu einer Aggregation oder sogar Agglomeration kommen. Die Veränderungen im Kolloid aus Abbildung 6.6 sind über eine Zeitdifferenz von jeweils 12 Monaten dokumentiert worden. Dabei ließen sich Kolloide, die sich in einem vergleichbaren Zustand zu b befanden, durch eine Behandlung mittels Ultraschall wieder in einen kolloidal dispersen Zustand überführen (siehe auch Abbildung 6.7).



b b*

Abbildung 6.7: Palladiumkolloid B in Propylencarbonat. b: Schwarzer Niederschlag nach 12 Monaten Lagerung des Kolloids. b*: Redispergiertes Kolloid aus b nach 15 Minuten Behandlung im Ultraschallbad.

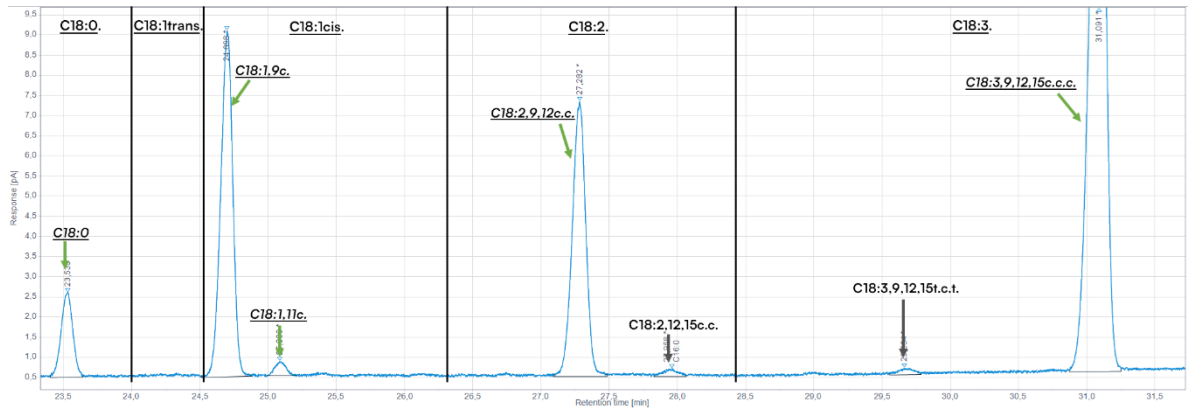
Kolloide im Zustand c konnten durch eine vergleichbare Behandlung mit Ultraschall nicht wieder zurückgeführt werden. Die hergestellten Kolloide in stabilisierenden Lösungsmitteln sind daher als stabil über einen Zeitraum mehrerer Monate und darüber hinaus reversibel manipulierbar einzustufen.

6.2. Selektive Teilhydrierung eines FAME-Gemisches im Labormaßstab

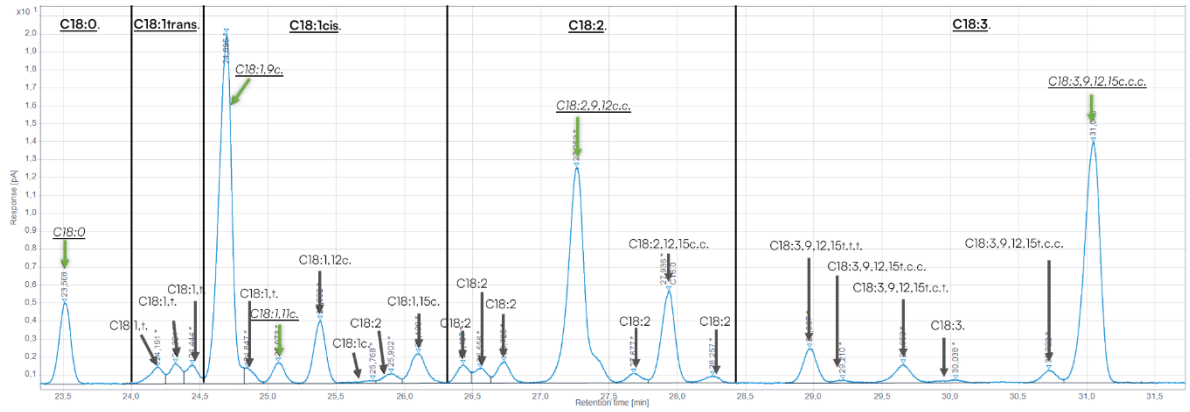
In diesem Abschnitt wird auf die Hydrierung von Fettsäuremethylestern in 200-ml-Glasreaktoren eingegangen. Das oft betrachte Substrat/Katalysator-Verhältnis bezieht sich dabei immer auf die Stoffmenge an Fettsäure zur Stoffmenge an Palladium, um eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Edukten zu gewährleisten. Dabei wird zunächst der Vergleich mit reduktiv hergestellten Partikeln in Propylencarbonat hergestellt. Danach werden verschiedene Metalle, Lösungsmittel und Laserbedingungen untersucht, um den Einfluss auf die Hydrierung zu bestimmen.

6.2.1. Bewertung der Reaktionsprodukte in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten

Alle Aussagen zur Zusammensetzung des Produktgemisches der selektiv teilhydrierten Fettsäurederivate beruhen auf einer äußerst detaillierten, fettsäurespezifischen gaschromatografischen Analyse. Ein Teilziel dieser Arbeit war, eine belastbare, schnelle Analytik zu entwickeln, die den Anforderungen der aufbauenden Funktionalisierungsreaktionen gerecht wird. Diese Anforderungen sind die Identifikation des Sättigungsgrades, und vor allem in der Fraktion der einfach ungesättigten Produkte eine Identifikation der Position und Konfiguration der verbleibenden Doppelbindung aus einer Messung. Die selektive Teilhydrierung von Leinöl ergibt ein breites Spektrum an Isomeren unterschiedlicher Sättigungsgrade, deren Separation und Identifikation im Rahmen dieser Arbeit umfassend erarbeitet wurden. Die Basis der gaschromatografischen Untersuchung ist eine 90 m lange DB-FastFAME-Säule der Firma Agilent, in Kombination mit einem Flammenionisationsdetektor. Bei der Untersuchung eines unvollständig teilhydrierten Produktgemisches aus Leinmethylester, das nennenswerte Anteile an Linolensäure enthält, erhält man ein Chromatogramm wie in Abbildung 6.8. Zum Vergleich der Fettsäurekompositionen vor und nach der Hydrierung ist das Chromatogramm der zugehörigen Nullprobe mit dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 6.8: Typische Chromatogramme einer a: Nullprobe eines Leinmethylesters zum Start der Teilhydrierung, und b: Probe eines unvollständig teilhydrierten Leinmethylesters, mit Zuordnung der wesentlichen Peaks der Isomere (grüne Pfeile zeigen die natürlich vorkommenden Isomere), Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol, Reaktionszeit = a: 10 s. b: 5 min.

Die Zuordnung der Peaks zu den jeweiligen Molekülen erfolgte sowohl durch die Untersuchung hochreiner Standards, vorrangig für die C18:3-Fraktion, als auch für die Methylester der Elaidinsäure sowie die verschiedenen Konfigurationsisomere der Linolsäure. Zusätzlich sind die mechanistisch erwartbaren Isomere der Fraktionen C18:2 und C18:1 die Komponenten, die bei unvollständigem Umsatz in den jeweiligen Bereichen die höchsten Peaks ausmachen. Das sind zusätzlich zur Ölsäure die Isomere mit einer *cis*-konfigurierten Doppelbindung an Position 12 und 15 und zusätzlich zur Linolsäure das Isomer mit *cis*-konfigurierten Doppelbindungen an Position 12 und 15 zusammen. Für die unnatürlichen Isomere in der einfach ungesättigten Fraktion konnten über Zugabe von Standards die *cis*-konfigurierten Komponenten mit Doppelbindungen an Position 12 oder 15 bestätigt werden. Vaccensäuremethylester, das einfach ungesättigte *cis*-konfigurierte Isomer an Position 11, ist in verschiedenen Edukten bereits enthalten und nachweisbar bei Minute 21,8. Im Verlauf der Reaktion fällt auf, dass die Fläche dieses Peaks nicht zunimmt. Dieses Produkt scheint aus der Hydrierung mehrfach ungesättigter Komponenten in

keinem messbaren Maß zu entstehen. Wenn man einen symmetrischen Mechanismus in der Katalyse annimmt, muss daraus gefolgt werden, dass für die einfach ungesättigten Komponenten in *cis*-Konfiguration an Position 10, Position 13 und Position 14 Vergleichbares gelten muss (vgl. 6.3.4). Auf diese Erkenntnisse aufbauend, werden die letzten kleinen Signale, denen keine Position der Doppelbindung zugeordnet ist, über die Nutzerinformationen von Agilent zur DB-FastFAME-Säule erschlossen. Demnach folgt die Affinität der Komponenten zur funktionellen Oberfläche der Säule einem einfachen Muster: Eine höhere Konzentration an Doppelbindungselektronen führt zu einer stärkeren Interaktion mit der funktionalisierten Säulenoberfläche. Dem untergeordnet ist die Position der Doppelbindungselektronen in Bezug auf die Kopfgruppe des Methylesters; je größer der Abstand, desto höher die Retentionszeit. Der Teilaspekt mit dem geringsten Einfluss lässt sich in der Konfiguration der Doppelbindung finden. Doppelbindungen in *cis*-Konfiguration sorgen für eine höhere Retentionszeit der Komponente.[301] Methylester mit konjugierten Doppelbindungen konnten zu keinem Zeitpunkt als Zwischenprodukte nachgewiesen werden. Allein aufgrund des Rohstoffs Tungöl konnte im Chromatogramm ab Minute 40 das Methyl α-Eleostearat detektiert werden (vgl. Abbildung 2.3). Der nähere Bereich hinter Minute 22,5, vorrangig die Differenzierung, ob es sich um ein Produkt mit einer oder zwei Doppelbindungen handelt, musste durch eine Zusammenführung der Erkenntnisse aus ^{1}H-NMR-Experimenten und den gaschromatografischen Messungen erschlossen werden. Über die ^{1}H-NMR-Experimente konnten die Methylengruppen zwischen den Doppelbindungen quantifiziert werden (Hellblau in Abbildung 6.9).

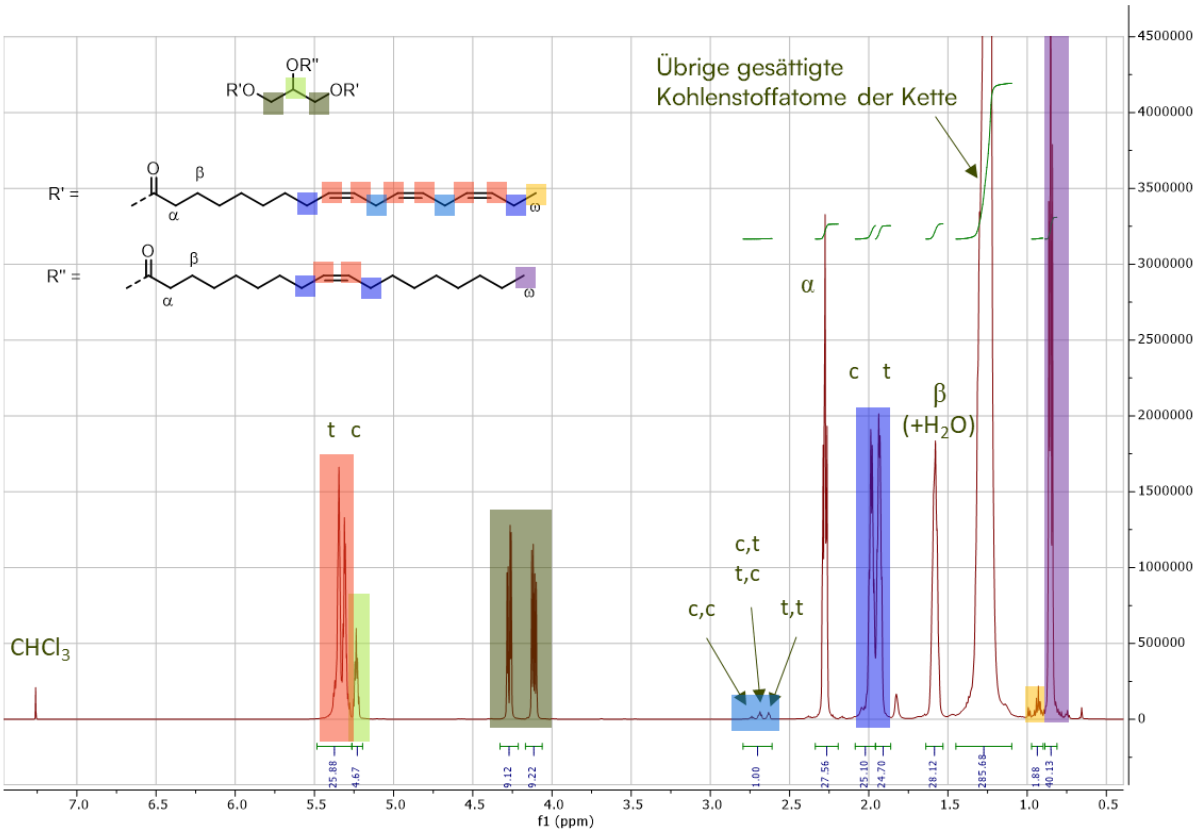


Abbildung 6.9: Identifikation der verschiedenen Kohlenstoffatome in Fettsäuren aus teilhydriertem Rapsöl im ^{1}H-NMR-Spektrum (600 MHz) gelöst in d^{3}-Chloroform bei 25 °C.

Darüber hinaus wurde anhand von Reaktionsprodukten aus Sojaöl mit einem Umsatz von über 90 % der überschüssigen Doppelbindungen quantifiziert, wie viele Kohlenstoffatome doppelt gebunden an anderen Kohlenstoffatomen vorliegen (Rot in Abbildung 6.9). Darüber konnte noch ein Peak dem *cis*-Isomer an Position 16 zugeordnet werden. Die Signale hinter diesem, bis zu den eindeutig identifizierten Konfigurationsisomeren der Linolsäure, sind damit auch Produkte mit zwei Doppelbindungen. Die bisherigen Erkenntnisse zu dieser Analyse legen nahe, dass es sich um Doppelbindungen handelt, die mehr als eine Methylengruppe voneinander isoliert sind.

6.2.2. **Vergleich von reduktiv hergestellten und verschiedenen durch LAL hergestellten Palladiumkolloiden in der Teilhydrierung**

Wie in Kapitel 3.2.3.1 beschrieben, wurden bereits von Behr et al. kolloidale Palladium-Nanopartikel in einem stabilisierenden Lösungsmittel zur mehrphasigen selektiven Hydrierung von Fettsäuremethylestergemischen genutzt (vgl. Abbildung 6.11). Dabei wurden sowohl nahezu quantitative Umsätze als auch sehr hohe Selektivitäten zu einfach ungesättigten Produkten erreicht. Zu Beginn der Untersuchung von laserablatierten Metallnanopartikeln in stabilisierenden Lösungsmitteln wird der Vergleich zu den bereits bekannten reduktiv hergestellten Partikeln gezogen (vgl. Abbildung 6.10). Die Konzentration der Kolloide auf Basis von Palladium wurde zur besseren Vergleichbarkeit stets auf 11 ppm Massenanteil verdünnt.

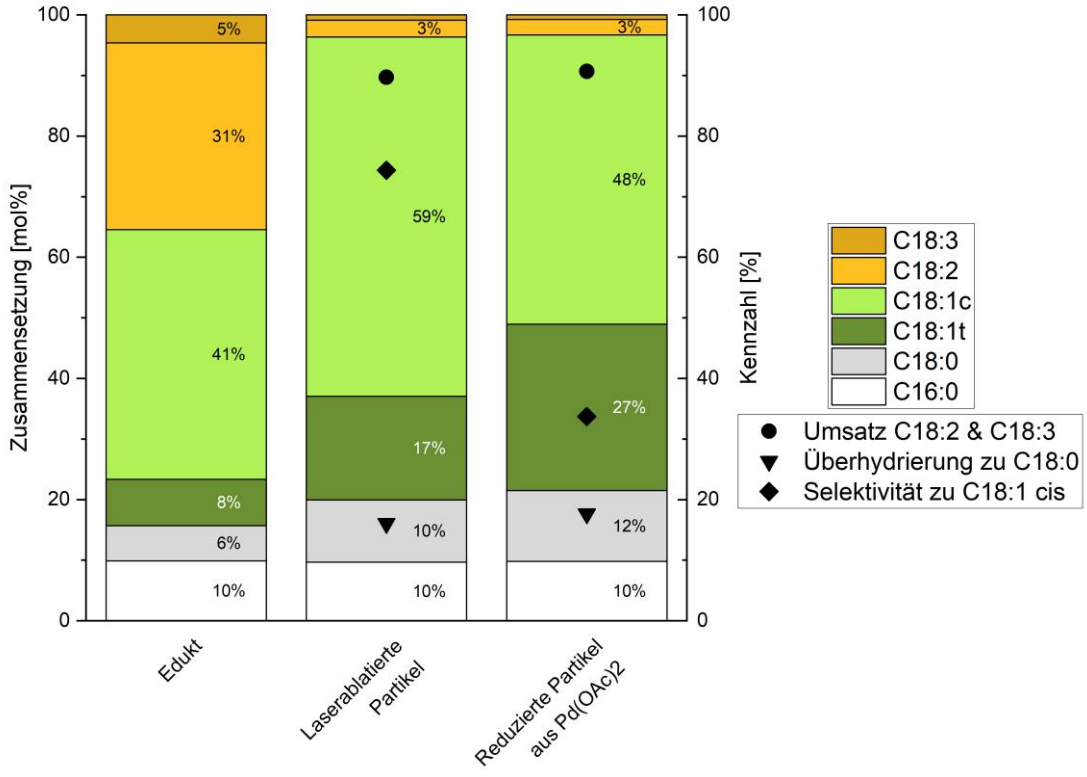


Abbildung 6.10: Vergleich der Hydrierung eines Fettsäuremethylestergemisches mittels laserablatierter und reduktiv hergestellter Palladium-Nanopartikel in Propylencarbonat. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol, Kolloide (Metall/Laser/Katalysatorkonzentration [ppm wt.]):N (Pd/-/11) & D (Pd/Laser III/11). Reaktionszeit = 90 min.

Dabei lässt sich feststellen, dass bei einem Wechsel des Eduktes von Methylester aus Sonnenblumenöl einer alten Sorte von Behr et al. aus den 90er Jahren hin zu einem bereits vom Anbieter teilweise hydrierten Methylester basierend auf Sojaöl, der ursprüngliche Umsatz und die vollständige Selektivität zu C18:1 sich nicht reproduzieren lässt (vgl. 3.2.3.1). Eine Reproduktion der Versuche von Behr und

Kollegen angewandt auf das in dieser Arbeit genutzte Substrat, zeigt einen Umsatz von über 90 % an mehrfach ungesättigten Fettsäuren.

Im Vergleich dazu zeigen die laserablatierten Partikel nur die Hälfte der Bildung an einfach ungesättigten *trans*-konfigurierten Isomeren und 33 % weniger Bildung des gesättigten Konsekutivproduktes bei gleichem Umsatz.



Abbildung 6.11: Typischer zweiphasiger Reaktionsansatz in der Palladiumkolloid-katalysierten Teilhydrierung von FAME vor der Reaktion.

Der wesentliche Unterschied in der Katalyse liegt in der Herstellung der Katalysatorkolloide. Die reduktiv hergestellten Partikel werden über eine Reaktionsdauer von zwei Stunden aufgebaut und weisen im Vergleich zu den Partikeln durch Laserablation, die sich innerhalb weniger Sekundenbruchteile bilden, eine einheitlichere Formgebung auf. Gleichermaßen liegen die Partikel durch Laserablation ohne weitere Kontamination wie Gegenionen des ursprünglichen Salzes oder andere Stabilisatoren vor, abgesehen von der umgebenden kontinuierlichen Phase. Hierdurch weisen laserablatierte Partikel generell eine höhere katalytische Aktivität auf.[45],[302]

6.2.3. **Vergleich des Einflusses des Katalysatormetalls auf die Teilhydrierung**

Für eine weitergehende Untersuchung der Leistungsfähigkeit der laserablatierten Katalysatorpartikel wurden insgesamt fünf Metalle in der Teilhydrierung untersucht. Dabei wurde jeweils der gleiche Reaktionsansatz gewählt und die Hydrierung des bereits o.g. Methylestergemisches aus Sojaöl durchgeführt. Dabei wurde die molare Konzentration der Metallpartikel in PC konstant gehalten, wodurch der Massenanteil naturgemäß mit der molaren Masse der Elemente variiert.

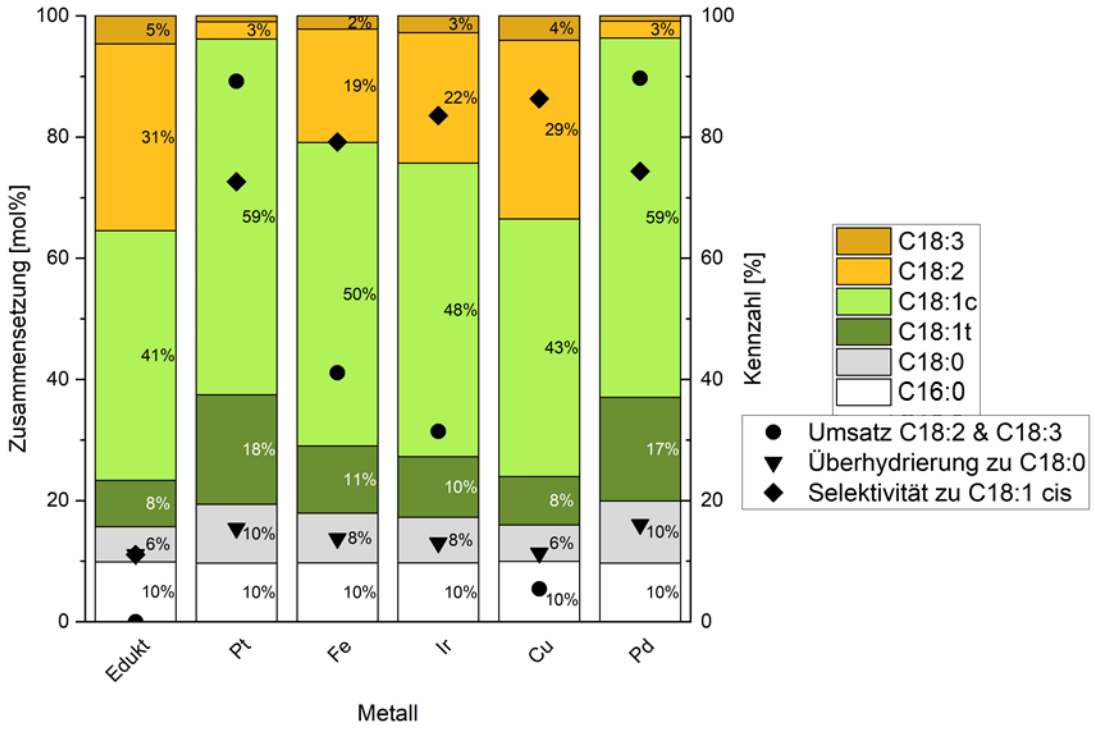


Abbildung 6.12: Vergleich verschiedener Metallpartikel in Propylencarbonat in der Hydrierung eine Methylestergemisches auf Sojabasis. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol, Kolloide (Metall/Laser/Katalysatorkonzentration [ppm wt.]): G (Pt/Laser II/20), H (Fe/Laser III/5), J (Ir/Laser III/19), K (Cu/Laser III/6), D (Pd/Laser III/11), Reaktionszeit = 90 min (Pt, Pd) 22 h (Cu, Fe, Ir).

Von den untersuchten Metallen zeigen nur Palladium und Platin sehr vergleichbare Ergebnisse in der Katalyse (vgl. Abbildung 6.12). Sowohl der Umsatz, als auch die Selektivität zu C18:1, speziell dem *cis*-konfigurierten Produkt, sind mit jeweils 90 % und 74 % am höchsten unter den bisher untersuchten Kolloiden, jeweils nach 90 Minuten Reaktionszeit. Eisen und Iridium zeigen nach 22 Stunden Reaktionszeit einen deutlich geringeren Umsatz der mehrfach ungesättigten Komponenten von 30-40 %. Ein Vergleich hinsichtlich der Selektivität zum einfach ungesättigten Wunschprodukt ist durch die nicht vollständig abgelaufene Reaktion nicht sinnvoll, es zeigt sich im Verlauf der Reaktion aber ein ähnlicher Selektivitätsverlauf. Sehr unterschiedlich zu den vier zuvor genannten Metallen verhält sich Kupfer bei der Hydrierung. Obwohl es bereits vielfach in der Fetthärtung erfolgreich eingesetzt wurde (vgl. Kapitel 3.2.1.1), zeigen die laserablatierten Partikel in PC auch nach über 22 Stunden keinen nennenswerten Umsatz. Die molaren Massen von Palladium und Platin liegen bei 106 und 195 g/mol. Dadurch wurde für ein vergleichbares Ergebnis in der Katalyse fast die doppelte Masse an Platin wie an Palladium genutzt. Daher wird von nun an für die weiteren Untersuchungen vorrangig Palladium weiter betrachtet.

6.2.4. Vergleich des Einflusses unterschiedlicher polarer Lösungsmittel auf die Teilhydrierung

Die Stabilität von laserablatierten Metallnanopartikeln ist in verschiedenen polaren Lösungsmitteln bereits umfangreich gezeigt worden.[303],[304] Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Katalyse in der selektiven Teilhydrierung wird nun anhand der Metalle Palladium und Platin weiter untersucht. In Abbildung 6.13 wird der Vergleich zwischen Pd jeweils in IPA und PC zu Pt in Wasser dargestellt.

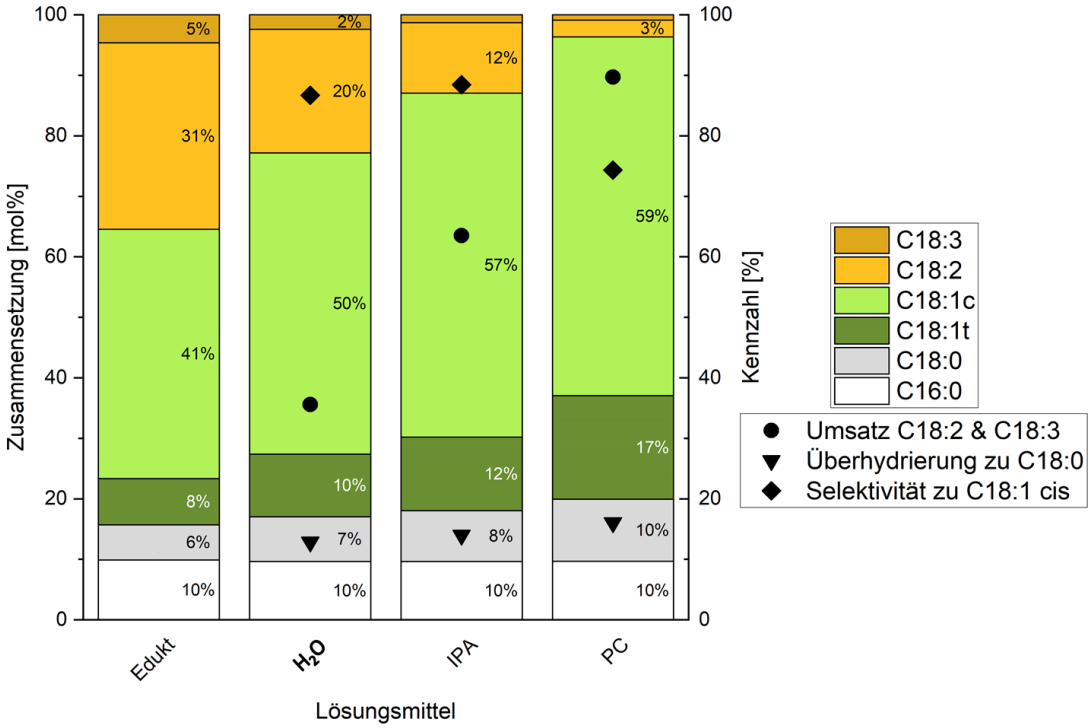


Abbildung 6.13: Vergleich verschiedener Lösungsmittel als umgebende Phase für verschiedene Nanopartikel in der Hydrierung eines Methylestergemisches auf Sojabasis. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol,
Kolloide (Metall/Laser/Lösungsmittel/Katalysatorkonzentration [ppm wt.]): M (Pt/Laser III/Wasser/20), L (Pd/Laser III/IPA/11), D (Pd/Laser III/PC/11), Reaktionszeit = 90 min (IPA & PC), 6,5 h (Wasser).

Platinpartikel wurden unter den gleichen Bedingungen in Wasser ablatiert und in dem Standardreaktionsansatz untersucht. Dieses Kolloid zeigt unter den Vergleichsbedingungen nach 6,5 Stunden nur einen Umsatz von 35 % an mehrfach ungesättigten Komponenten bei ansonsten vergleichbaren Selektivitäten über den Reaktionsfortschritt zum Pd in PC-System. Der größte Unterschied liegt bei der Herstellung dieses Kolloids in der sich unterscheidenden Ablationsumgebung, insbesondere in der Abwesenheit von Kohlenstoffatomen im Lösungsmittel . Daher können sowohl in die Partikel keine Kohlenstoffatome eingeschlossen werden als auch kann sich keine graphitähnliche Hülle um das Partikel bilden. Die Abwesenheit einer solchen Schicht um die Partikel führt auch zu größeren Partikeln und damit zu einem verringerten Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen der Partikel in Wasser, was bei

gleicher Masse an Metall im Kolloid eine weniger katalytisch aktive Oberfläche bedeutet.[303] Stattdessen können sich bei der Ablation von Metallen in Wasser Metalloxide bilden, die grundlegend andere Eigenschaften als die Partikel aufweisen, die während der Bildung nicht oxidiert sind.[305]

Palladiumpartikel wurden unter den gleichen Bedingungen in Isopropanol ablatiert und in dem Standardreaktionsansatz untersucht. Hier zeigt sich zwar auch eine geringere katalytische Aktivität als im Vergleichssystem aus Pd in PC; die Selektivitäten zu sowohl einfach ungesättigten Produkten als auch speziell diesen mit einer Doppelbindung in cis-Konfiguration sind zum Abbruchzeitpunkt der Reaktion ähnlich dem Vergleichssystem. Bei einem Umsatz von unter 70 % an überschüssigen Doppelbindungen ist ein ganz klarer Vergleich nicht vollständig zu ziehen, da die Bildung an *trans*-konfigurierten Produkten erst ab einem Umsatz von 80 % stark ansteigt (vgl. Abbildung 6.15).

Eine Begründung für die unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten kann in der Polarität der Lösungsmittel gefunden werden. Zyklische Carbonate weisen im Vergleich zu Wasser und Alkoholen höhere Dipolmomente auf und diese Polaritätsdifferenz ist einer der wesentlichen Gründe für Unterschiede in der Stabilisierung der Partikel.[303] Daher liegen die Partikel während der Reaktion, dem aus der Literatur bekannten Verhalten nach, feiner verteilt vor und bieten daher die größere katalytisch aktive Oberfläche im Vergleich zu bereits aggregierten Partikeln in weniger stark stabilisierenden Lösungsmitteln.[303],[306]

6.2.5. **Vergleich des Einflusses verschiedener Laserparameter auf die Teilhydrierung**

Nachdem die bisherigen Untersuchungen die Metall-Lösungsmittel-Kombination Palladium-Propylencarbonat in den Fokus gerückt haben, wird nun der Einfluss der Herstellung der Kolloide mittels gepulster Laserablation auf die selektive Teilhydrierung untersucht. Variationen experimenteller Parameter erfolgen vor allem durch die Wellenlänge des Lasers und die Pulsenergie. Dadurch ändert sich mit der Pulsenergie bei gleichbleibender Spotgröße auch die Fluenz der Ablation. Vor dem Einsatz in der Reaktion wurden die Kolloide auf 11 ppm Massenanteil Pd in PC verdünnt. Dabei lassen sich grundsätzlich wenige Unterschiede zwischen den verschiedenen Kolloiden, unabhängig von Wellenlänge und mittlerer Leistung erkennen (vgl. Abbildung 6.14).

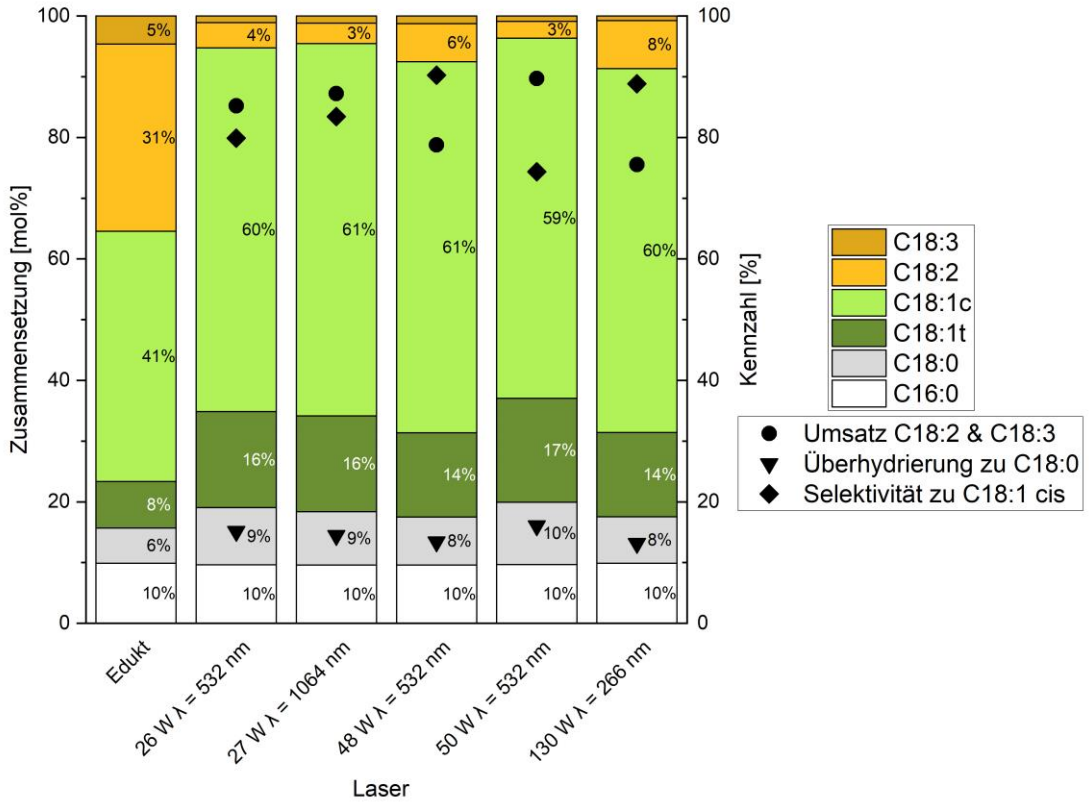


Abbildung 6.14: Einfluss der Variation der Laserparameter auf die selektive Teilhydrierung eines Methylestergemisches. Kolloide (Metall/Laser/Laserleistung [W]/Wellenlänge [nm]): A (Pd/Laser III/26/532), B (Pd/Laser II/27/1064), C (Pd/Laser III/48/532), D (Pd/Laser III/50/532), E (Pd/Laser IV/130/266), Reaktionszeit: A - D: t = 90 min; E: t = 60 min; Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Lösungsmittel Propylencarbonat, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol.

Lediglich Kolloid E, das mit einem Laser mit ultraviolettem Licht (Laser IV) hergestellt wurde, zeigt etwas höhere katalytische Aktivität durch den gleichen Umsatz nach 33 % weniger Reaktionszeit im Vergleich zu Kolloid C. Wobei die Selektivitäten zu unterschiedlichen Produkten sich nicht nennenswert unterscheiden. Es lässt sich daher annehmen, dass entweder die deutlich kürzere Wellenlänge oder die mehr als verdoppelte Fluenz den Ablationsvorgang so beeinflussen, dass beispielsweise Partikel entstehen, die kleiner sind und dadurch mehr aktive Oberfläche bieten, oder dass sich Partikel mit einer etwas weniger runden Form bilden und dadurch die Aktivität positiv beeinflussen. Ein dauerhafter Zugang zu einem UV-Laser war für den Zeitraum dieser Arbeit nicht möglich. Laser I erfüllt aufgrund der geringen Laserleistung im Vergleich zu den anderen Geräten den Anspruch an eine technologische Umsetzung des Verfahrens am wenigsten. Daher wird auch dieser Laser für die weiteren Untersuchungen nicht betratchtet. Die geringen Unterschiede zwischen IR und grünen Lasern für die Teilhydrierung ermöglichten keine klare Entscheidung für eines der beiden Systeme, die noch zur Verfügung standen. Ein Argument für IR-Laser kann im günstigen Anschaffungspreis und in der breiten Nutzung über verschiedene Industrien gefunden werden. Oftmals werden grüne Laser vor allem durch den Einsatz eines IR-Lasers mit Frequenzverdoppler konstruiert, sodass das gesamte Gerät deutlich komplexer und

dadurch kostenintensiver ist. Daher wurde in dieser Arbeit mit Kolloiden aus dem leistungsstärkeren IR-Laser (II) weitergearbeitet.

Da in dieser Arbeit die verschiedenen Kolloide nur aus einer Anwendersicht betrachtet werden, enden die Untersuchungen bzgl. der gepulsten Laserablation an dieser Stelle. Der Fokus der Arbeit liegt vorrangig auf der Anwendung von Kolloiden als Katalysatoren bei der selektiven Teilhydrierung von Fettsäurederivaten.

6.3. Optimierung der Reaktionsparameter der selektiven Teilhydrierung

Nach der Entscheidung für das Katalysatorkolloid B wird zunächst der Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen untersucht. Dabei wurden die Effekte von Temperatur, Druck, Rührerdrehzahl und Substrat/Katalysator-Verhältnis auf den Umsatz mehrfach ungesättigter Substrate, die Anteile einfach und vollständig gesättigter FAMEs sowie das *trans*/*cis*-Verhältnis untersucht. Die Betriebsparameter wurden durch Vorversuche und Literaturwerte von Behr und Kollegen festgelegt, wobei eine konstante Katalysatorkonzentration im Kolloid beibehalten wurde.

6.3.1. Einfluss der Rührerdrehzahl auf die selektive Teilhydrierung

Der Energieeintrag durch den Rührer wurde durch die Drehzahl variiert. Dabei konnte, wie bei einer Mehrphasenreaktion zu erwarten, gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Drehzahl von 900 min^{-1} auf 3.450 min^{-1} zu einem signifikanten Anstieg der Turnover-Frequency (TOF_{20}) führt.

Die TOF_{20} stieg unter vergleichbaren Bedingungen von 41.000 h^{-1} (bei 900 min^{-1}) auf 78.000 h^{-1} (bei 3.450 min^{-1}). Dieser Anstieg wird vor allem auf die vergrößerte Phasengrenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen sowie auf den größeren Eintrag von Wasserstoff durch den Gaseintragsrührer in die Flüssigkeit zurückgeführt. Durch die höhere Drehzahl wird die Durchmischung intensiviert, was die Versorgung der Katalysatoroberfläche mit Wasserstoff verbessert und damit die Hydrierung beschleunigt. Weiterhin steigt der Stofftransport aus der Reaktandenphase in die Katalysatorphase, und damit erhöht sich die Verfügbarkeit des flüssigen Edukts am Katalysator. Die Ergebnisse zeigen damit eine deutliche Limitierung der Reaktion durch den Massentransport. Durch die Anwesenheit von drei verschiedenen fluiden Phasen und einem heterogenen Nanokatalysator findet an verschiedenen Stellen im System ein Massentransport über Phasengrenzflächen statt.

6.3.2. **Einfluss der Temperatur, des Druckes und des Verhältnisses zwischen Katalysator und Substrat auf die Teilhydrierung**

Bei Betrachtung des Reaktionsprofils über die Zeit zeigt sich eine sehr hohe Selektivität von 96 % zu einfach ungesättigten Produkten bis zu einem Umsatz von < 95 % der überschüssigen Doppelbindungen (vgl. Abbildung 6.15). Weiteres Fortschreiten der Reaktion führte zu Überhydrierung zum Stearat und zu verstärkter Umlagerung der verbleibenden Doppelbindung hin zur *trans*-Konfiguration. Die Selektivität zu *cis*-konfigurierten Produkten war in den Vorversuchen zu Beginn der Reaktion mit 63 % am Maximum und fällt über den Verlauf der Reaktion weiter ab. Die übergeordnete Selektivität hin zu den gewünschten Intermediaten mit nur einer Doppelbindung entlang einer Fettkette erreichte bereits vor der intensiveren Betrachtung der Effekte von Reaktionstemperatur, Druck und Verhältnis zwischen Katalysator und Substrat 96,6 % bei einem Umsatz von < 95 % der überschüssigen Doppelbindungen.

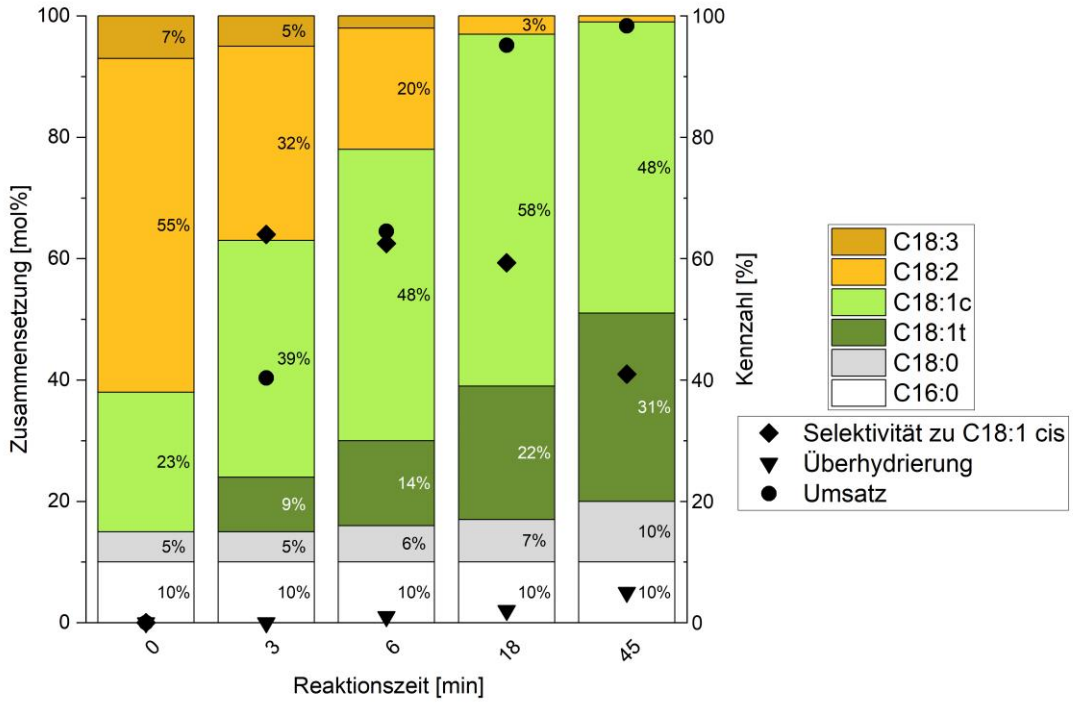


Abbildung 6.15: Stoffmengenverlauf über die Zeit in der selektiven Teilhydrierung eines Fettsäuremethylestergemisches basierend auf Sojaöl, Temperatur = 80 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol.

Aus diesen Beobachtungen heraus wurde für die Parameteroptimierung die Reaktionszeit nicht als Kriterium gewählt; stattdessen wurde zur Bewertung der katalytischen Aktivität bei einem Zielumsatz von 20 % die Turnover Frequency herangezogen. Die Berechnung der Turnover Frequency erfolgt in dieser Arbeit auf Basis des Wasserstoffverbrauchs der Reaktion, analog zu Gleichung 6.

Zur Bewertung des *trans*/*cis*-Verhältnisses und der Selektivität zu einfach ungesättigten Produkten wird ein Umsatz von 50 % targetiert. Weiterhin wurde zur tiefergehenden Untersuchung auch der Einfluss von Druck und Temperatur bei einem Umsatz von X = 80% untersucht. Der gesamte Parameterbereich ist in Tabelle 9 dargestellt. Die Drehzahl wurde nach den Ergebnissen der initialen Versuche konstant bei 3.450 min^{-1} gehalten.

Tabelle 9: Bereiche der untersuchten Reaktionsparameter in der palladiumkatalysierten Teilhydrierung.

Parameter	Minimum	Maximum
Reaktionstemperatur [°C]	0	90
Reaktionsdruck [bara]	2	10
Substrat/Katalysator-Verhältnis [mol/mol]	5.000	500.000

Bei Erreichen des Zielumsatzes an mehrfach ungesättigten Substraten sollen sowohl die Überhydrierung zu vollständig gesättigten Produkten als auch die Bildung von *trans*-konfigurierten Produkten möglichst unterdrückt werden. Höhere Temperaturen begünstigen grundsätzlich die Aktivität des Katalysators. Dabei konnten TOF_{20} Werte von über 400.000 Umsetzungen des Katalysators pro Minute bereits bei 80 °C erreicht werden. Im Vergleich dazu lag die Aktivität bei 50 °C im Bereich von 40.000 - 60.000 und bei 0- 20 °C unter 20.000 Umsetzungen pro Minute (vgl. Abbildung 6.16).

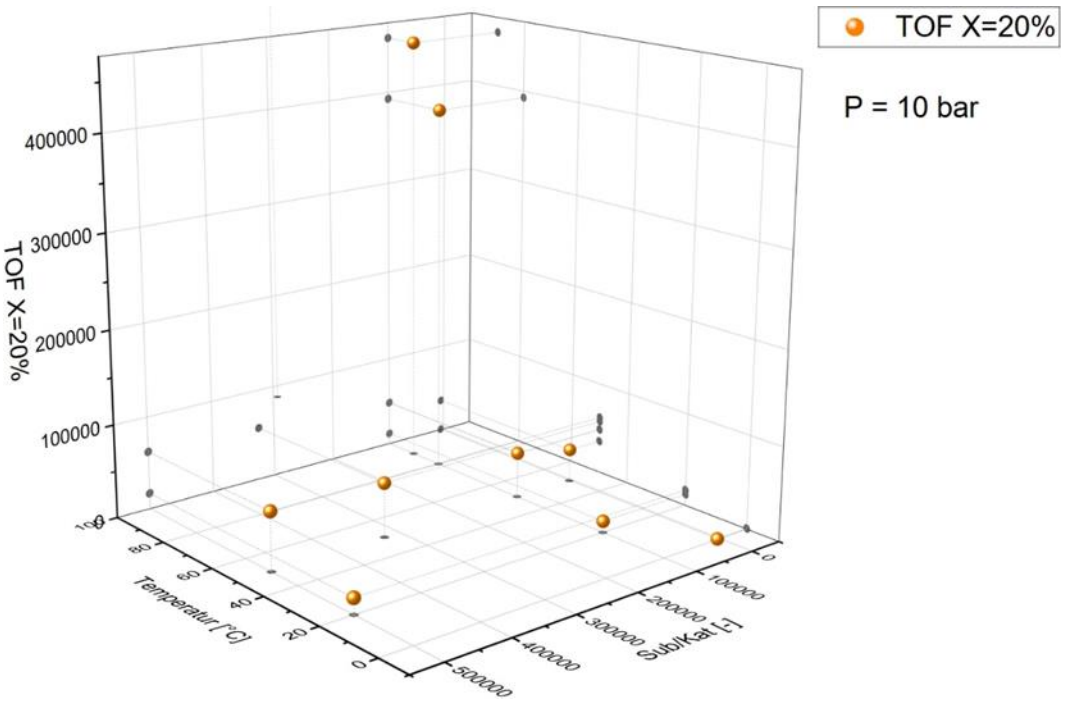


Abbildung 6.16: Entwicklung der Turnover Frequency in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Substrat/Katalysator-Verhältnis bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Wasserstoffdruck von 10 bar.

Das Substrat/Katalysator-Verhältnis hat nur einen geringen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Generell lässt sich festhalten, dass im betrachteten Bereich die Aktivität bei einer Verringerung des Katalysatoranteils leicht ansteigt. Dabei lässt sich festhalten, dass unter diesen Bedingungen die Reaktion kinetisch limitiert ist.

Bei der Betrachtung der Stereoselektivität durch die Variation des Katalysatoranteils und der Reaktionstemperatur lässt sich festhalten, dass sowohl mit einem Anstieg der Reaktionstemperatur, als auch mit einer erhöhten Katalysatormenge bei einem Umsatz von 50 % an mehrfach ungesättigten Edukten die Bildung von *trans*-konfigurierten Produkten ansteigt. Im Hinblick auf die erhöhte Reaktionstemperatur lässt sich auch ein Anstieg der Bildung von *trans*-konfigurierten Isomeren beobachten. Währenddessen begünstigt ein höheres Substrat/Katalysator-Verhältnis den Erhalt von *cis* Produkten (vgl. Abbildung 6.17).

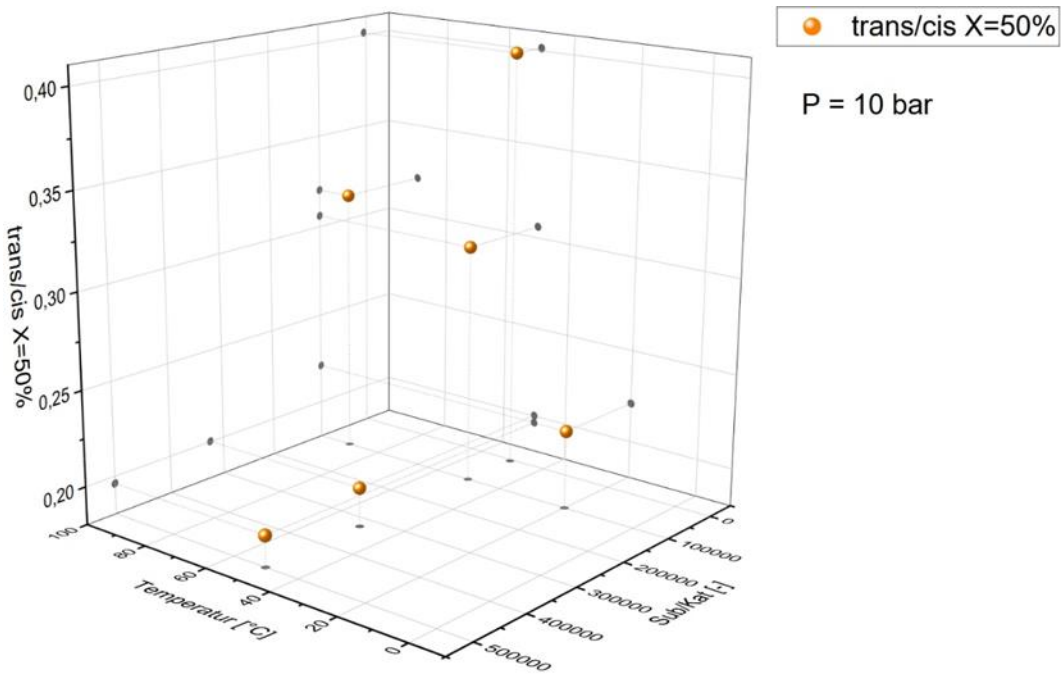


Abbildung 6.17: Entwicklung des *trans/cis*-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Substrat/Katalysator-Verhältnis bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Wasserstoffdruck von 10 bar.

Eine Reduktion des Substrat/Katalysator-Verhältnisses von 500.000 auf 10.000 hat eine Steigerung des *trans/cis*-Verhältnisses von unter 0,2 auf über 0,4 bei gleicher Reaktionstemperatur zur Folge. Dieses Verhalten könnte dadurch begründet sein, dass bei gleichem Wasserstoffdruck die Verfügbarkeit von Wasserstoff pro aktivem katalytischen Zentrum größer ist. Dadurch läuft im Mechanismus zu einem wesentlich geringeren Anteil die Abstraktion des zuerst addierten Wasserstoffatoms und damit die Rückbildung der Doppelbindung in entweder *cis*- oder *trans*-Konfiguration ab.

Bei der Betrachtung der Chemoselektivität zu einfach ungesättigten Produkten fällt auf, dass in einem breiten Parameterbereich von Temperatur und Katalysatoranteil bei einem Druck von 10 bar die Selektivität oberhalb von 70 % liegt. Eine Reduktion der Temperatur hat einen negativen Einfluss auf die Selektivität zu einfach ungesättigten Isomeren. Dies liegt eventuell darin begründet, dass die nötige Energie zur Aktivierung der Hydrierung der letzten verbleibenden Doppelbindung höher ist als eines Doppelbindungssystems vorher und sich dadurch die Geschwindigkeiten der beiden Schritte, Hydrierung zum einfach ungesättigten Produkt und Hydrierung zum gesättigten Endprodukt annähern (vgl. Abbildung 6.18).

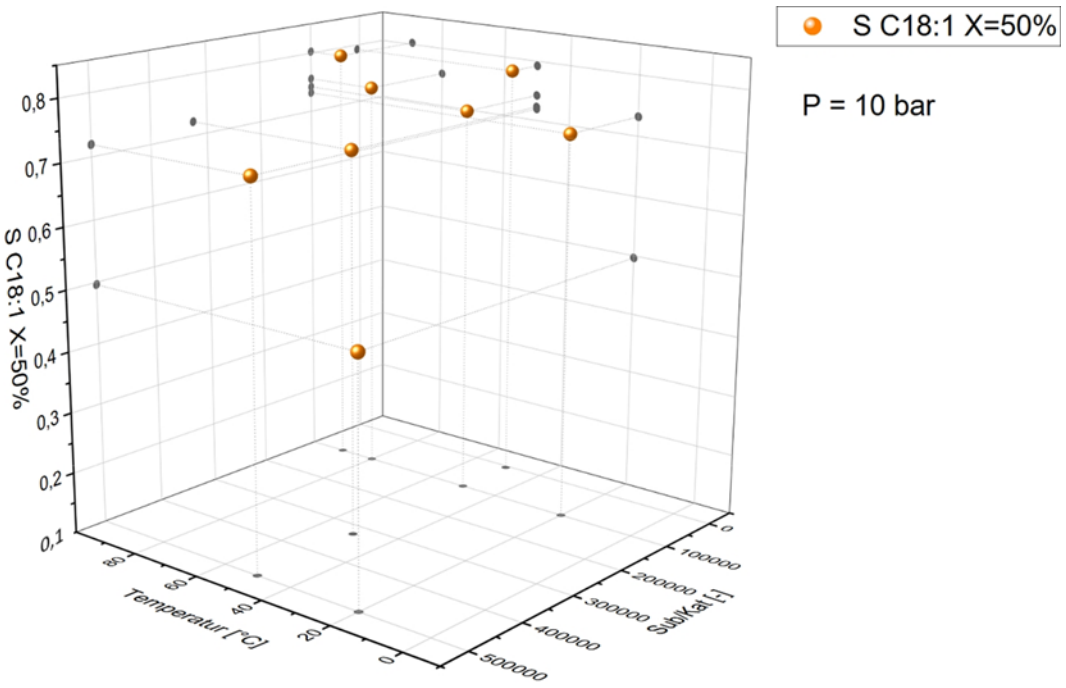


Abbildung 6.18: Entwicklung der Chemoselektivität zu einfach ungesättigten Produkten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Substrat/Katalysator-Verhältnis bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Wasserstoffdruck von 10 bar.

Eine Erhöhung des Substrat/Katalysator-Verhältnisses hat einen negativen Einfluss auf die Selektivität zu C18:1 durch eine verstärkte Bildung des vollständig hydrierten Produkts. Das bedeutet, dass bei Erhöhung der Katalysatormenge eine Totalhydrierung unterdrückt wird und die Selektivität zu einfach ungesättigten Produkten steigt. Auch eine Temperaturerhöhung ändert diesen Umstand nicht signifikant, denn die Linearkombination beider Faktoren hat ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Menge des unerwünschten Hydrierprodukts.

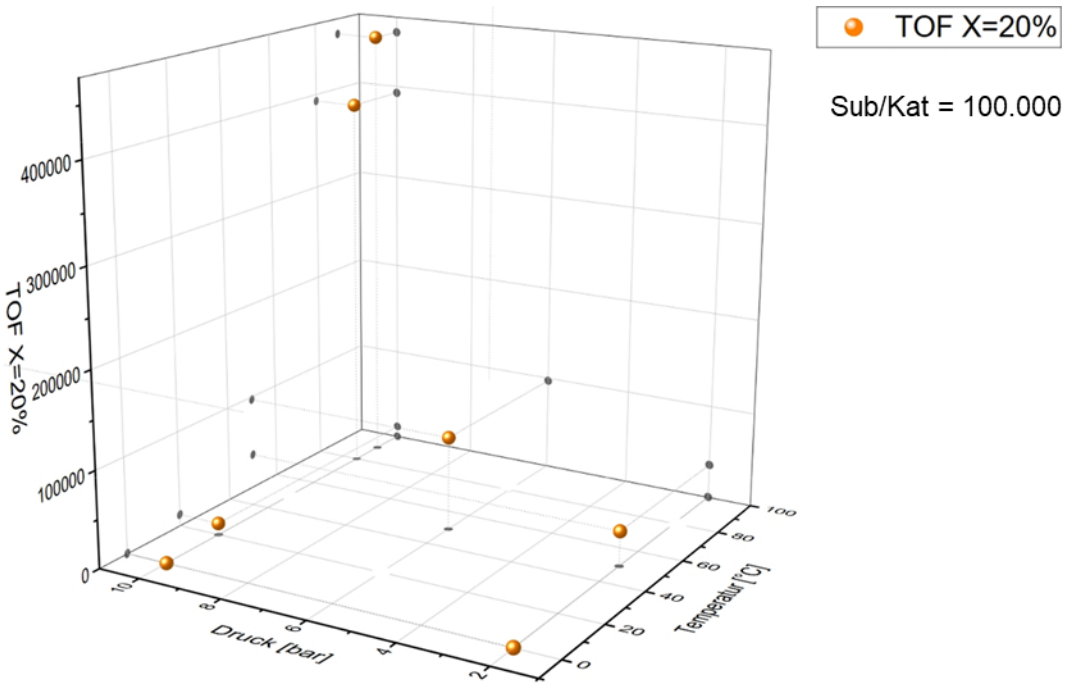


Abbildung 6.19: Entwicklung der Turnover Frequency in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffdruck bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 100.000/1 mol/mol.

Die Erhöhung des Wasserstoffdrucks hat auch einen leicht positiven Effekt auf die katalytische Aktivität (vgl. Abbildung 6.19), allerdings im Vergleich zur Erhöhung der Temperatur deutlich geringer. Dieses Verhältnis zueinander begründet sich durch die Einwirkung beider Größen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Druck als Faktor und die Temperatur mit viel größerem Einfluss im Exponenten der Geschwindigkeitskonstante.

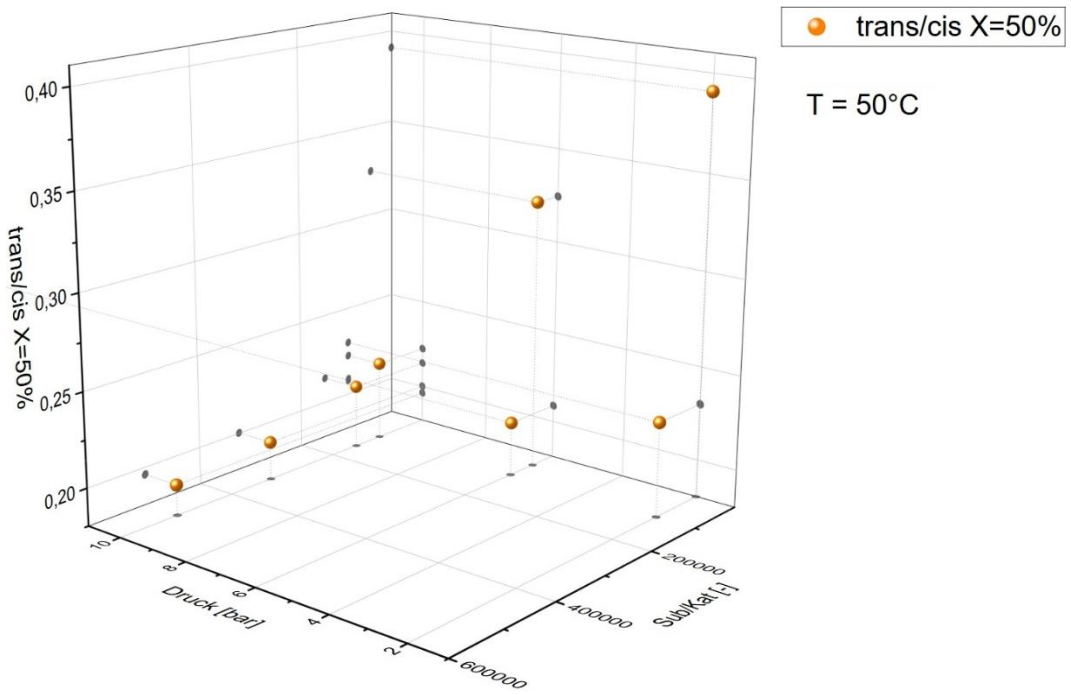


Abbildung 6.20: Entwicklung des *trans/cis*-Verhältnisses in Abhängigkeit des Substrat/Katalysator-Verhältnisses und des Wasserstoffdrucks bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einer Reaktionstemperatur von 50 °C.

Das ist insofern kontraintuitiv, weil sich ein Einfluss auf das *trans/cis*-Verhältnis durch eine vergrößerte Verfügbarkeit von Wasserstoff am Katalysator genauso zeigen sollte, vergleichbar mit dem Effekt der Reduktion der Menge an Katalysator im Reaktionsgemisch. Eine nennenswerte Reduktion des *trans/cis*-Verhältnisses ist im betrachteten Bereich des Reaktionsdrucks jedoch nicht zu beobachten. Begründet in der Vergrößerung des Substrat/Katalysator-Verhältnisses zeigt sich in der Entwicklung des *trans/cis*-Verhältnisses jedoch ein klarer Trend zur Verringerung des Anteils an *trans*-konfigurierten Komponenten (vgl. Abbildung 6.20).

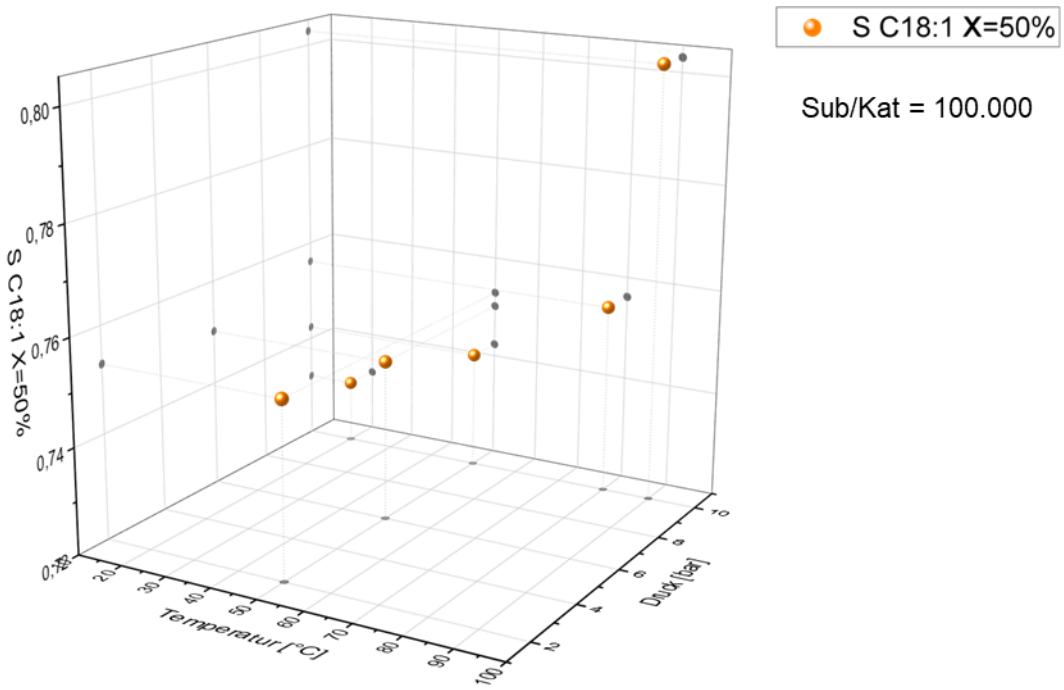


Abbildung 6.21: Entwicklung der Chemoselektivität zu einfach ungesättigten Produkten in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserstoffdrucks bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 100.000/1 mol/mol.

Im Gegenzug dazu sollte eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks auch die Überhydrierung zum Stearat bevorzugen, aber auch diese Wirkung konnte im betrachteten Bereich nicht nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 6.21).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine möglichst große Phasengrenzfläche in Kombination mit erhöhter Reaktionstemperatur und geringer Katalysatorbeladung zu hoher katalytischer Aktivität führt. Gleichzeitig begünstigen diese Bedingungen eine hohe Selektivität gegenüber dem einfach ungesättigten Produkt unter Erhalt eines moderaten *trans*/*cis*-Verhältnisses (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Zusammenfassung der Auswirkungen der Variation der verschiedenen Betriebsbedingungen und derer Kombinationen auf die wesentlichen Reaktionskennzahlen der selektiven Teilhydrierung.

Einfluss des Anstiegs von → auf	**T**	**Drehzahl**	**p**	**S:K**	**T * Drehzahl**	**T * (S:K)**
$S_{C18:1}$	+	+	(-)	(-)	+	0
trans/cis	+	0	(-)	-	0	-
$TOF\ (20)$	+	+	(+)	+	+	+

Zum Erreichen eines hohen Anteils *cis*-konfigurierter Komponenten im Produkt sollte der Wasserstoffdruck mutmaßlich über den betrachteten Bereich hinaus maximiert und die Temperatur moderater gewählt werden, wobei gleichzeitige Einbußen der Chemoselektivität gegenüber ungesättigten Produkten zu akzeptieren sind.

6.3.3. Bestimmung der kinetischen Konstanten der Nanopartikel-katalysierten Teilhydrierung von Pflanzenölen

Basierend auf Versuchen mit Rapsöl als Edukt bei drei verschiedenen Temperaturstufen wurden die kinetischen Konstanten des vereinfachten Reaktionssystems bestimmt. Das zugrunde liegende vereinfachte Reaktionssystem ist in Abbildung 6.22 dargestellt und berücksichtigt lediglich die stufenweise Sättigung der Fettsäurekette. Aus der Literatur sind Systeme zur Teilhydrierung von Fettsäurederivaten auf Basis von Palladium bekannt und umfassend beschrieben. Dabei lassen sich die Erkenntnisse zu einem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten vor allem zwischen k2_0 und k1_0 auf ein 10:1-Verhältnis zusammenfassen.[242],[307]

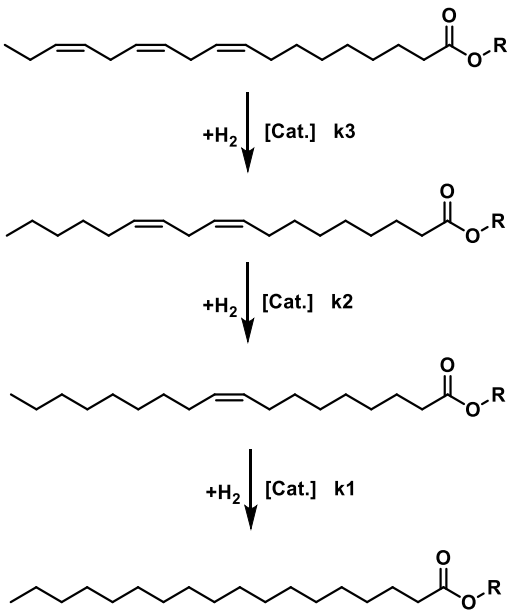


Abbildung 6.22: Vereinfachtes Reaktionsschema der selektiven Teilhydrierung von C18:X-Fettsäurederivaten.

Zur Berechnung der kinetischen Daten wurden drei Versuche bei 10 bara Wasserstoffdruck durchgeführt, die jeweils mit 11 ppm Massenanteil Pd in PC bei einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 100.000:1 mol/mol katalysiert wurden. Die Experimente wurden bei 30 °C, 50 °C und 80 °C durchgeführt und die Geschwindgkeitskonstanten jeweils über einen Arrhenius-Ansatz für eine Reaktion erster Ordnung bzgl. der Fettsäurekette grafisch bestimmt (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11: Bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl.

	k1 [s^{-1}]	**k2 [s^{-1}]**	**k3 [s^{-1}]**
80 °C	1.0657e-4	7.9086-3	7.5289e-3
50 °C	9.3062e-6	2.8977e-4	5.2164e-4
30 °C	1.9343e-6	5.8314e-5	1.1510e-4

Die Drehzahl wurde mit 3.450 min^{-1} der zuvor durchgeführten Optimierung der Reaktion entsprechend gewählt.

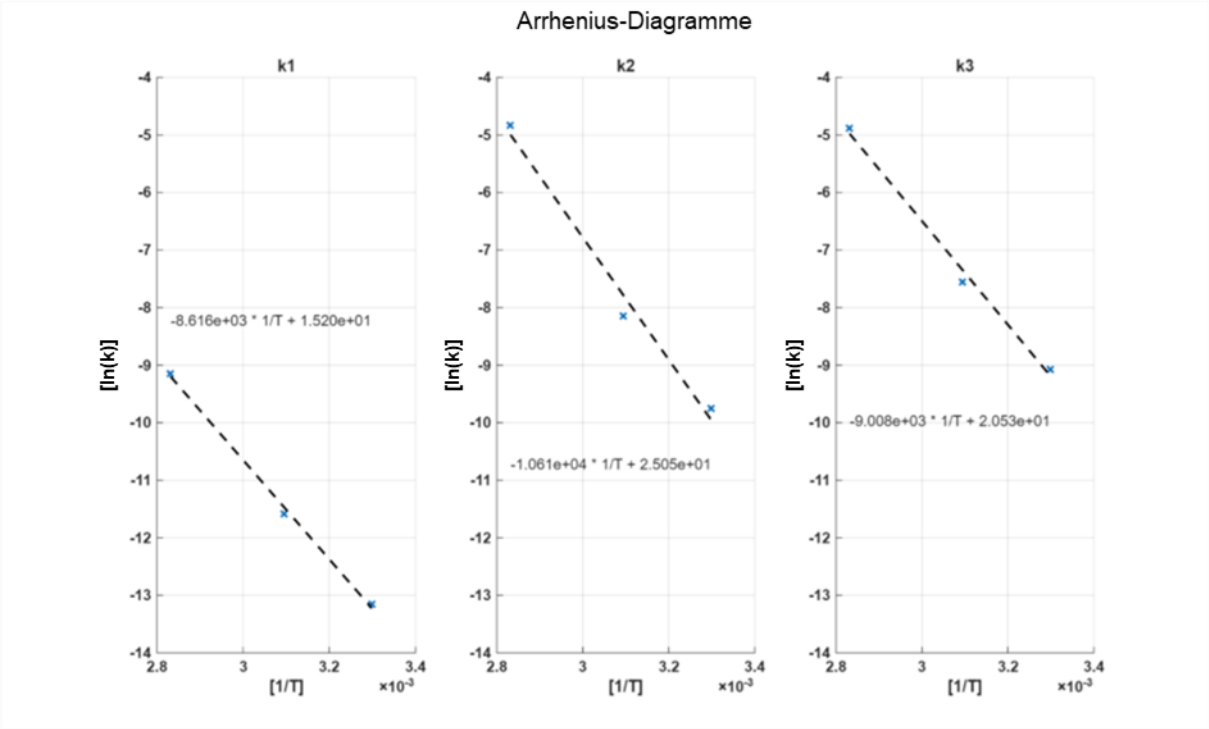


Abbildung 6.23: Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Stoßfaktoren und der Aktivierungsenergie der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl.

Über die Steigung der gefitteten Geraden und die y-Achsenabschnitte lassen sich die Aktivierungsenergien und die Stoßfaktoren der drei Konsekutivreaktionen zu folgenden Werten in Tabelle 12 bestimmen.

Tabelle 12: Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der drei konsekutiven Hydrierschritte in der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl.

	k1_0	**k2_0**	**k3_0**
K_0	3.9894e6	7.5381e10	8.2167e8
E_A [J/mol]	7.1636e4	8.8209e4	7.4893e4

Im Vergleich zu den bereits publizierten Kinetiken verschiedener Pd-katalysierter Reaktionen liegen hier die Stoßfaktoren k2_0 und k1_0 nicht im Verhältnis von 10:1 vor, sondern oberhalb von 10.000:1. Aus diesen Werten lässt sich eindeutig die hohe Selektivität des katalytischen Systems gegenüber einfach ungesättigten Komponenten ablesen. Eine Erklärung dafür kann eventuell in der besonderen Geometrie der ungeträgerten kolloidalen Nanopartikel gefunden werden. Die exponierten Atome der kolloidalen Partikel können die Möglichkeit bieten, die mehrfach ungesättigten Fettsäuren nicht nur über zwei Kohlenstoffatome einer Doppelbindung, sondern viel eher über mehrere Kohlenstoffatome mit π-Elektronen zu adsorbieren. Vor allem können die Kohlenstoffatome zweier konjugierter

Doppelbindungen mit vier π-Elektronen gut an ein exponiertes Palladiumatom anlagern und damit für die Hydrierung aktiviert werden. Eine Fettsäurekette mit nur einer Doppelbindung kann sich zwar geometrisch vergleichbar gut an das Partikel anlagern, hat aber aufgrund der reduzierten Anzahl an π-Elektronen weniger Attraktion zur geladenen Partikeloberfläche. Dadurch ist die Verfügbarkeit mehrfach ungesättigter Komponenten für die Hydrierung am Partikel deutlich größer als die der einfach ungesättigten Komponenten.

6.3.4. Konfiguration der verbleibenden Doppelbindung und Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus

Zusätzlich zum Horiyuti-Polanji-Mechanismus und zum in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Reaktionsnetzwerk ergeben sich weitere Hinweise auf den Ablauf der Reaktion aus der Bildung - beziehungsweise Nicht-Bildung - verschiedener Positions- und Stereoisomere in der einfach ungesättigten Produktfraktion. In diesem Kapitel wird über mechanistische Wirkweisen entsprechend einer homogen katalysierten Hydrierung das erhaltene Produktspektrum erklärt.

Der Ausgangsstoff ist Linolsäure mit zwei isolierten Doppelbindungen, die durch eine CH_2-Gruppe voneinander getrennt sind. Diese können entweder direkt hydriert oder zunächst konjugiert werden. Die direkte Hydrierung führt bevorzugt zu den gewünschten Produkten: den *cis*-Isomeren C18:1(Δ9/c.) und C18:1(Δ12/c.), die nahezu vollständig und in etwa gleichen Mengen gebildet werden.

Im Gegensatz dazu zeigt die *trans*-Fraktion ein komplexeres Bild: Neben den erwarteten Isomeren C18:1(Δ9/t.) und C18:1(Δ12/t.) treten zusätzlich die Positionsisomere C18:1(Δ10/t.) und C18:1(Δ11/t.) auf. Diese Vielfalt deutet auf einen Umweg im Reaktionsweg hin - nämlich auf die vorherige Konjugation der Doppelbindungen. Bei der Konjugation wird eine Doppelbindung verschoben, sodass entweder C18:2(Δ9,11/c.t.) oder C18:2(Δ10,12/t.c.) entsteht. In diesen Fettsäuren liegen die Doppelbindungen nun konjugiert vor, also durch nur eine Einfachbindung getrennt. Diese konjugierten Systeme können anschließend hydriert werden, wobei der Katalysator - typischerweise ein Metall - über die Bildung von Allyl-Komplexen wirkt.[308]

Dabei koordiniert das Metall an drei benachbarte Kohlenstoffatome des konjugierten Systems. Man unterscheidet zwischen einem η^3-Allyl-Komplex und einem η^1-Allyl-Komplex (vgl. Abbildung 6.24), wobei die Bindungsart die Selektivität und damit die entstehenden Isomere beeinflussen kann .[291,292]

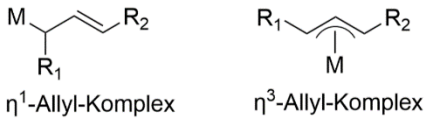


Abbildung 6.24: Darstellung eines η^1-Allyl-Komplexes und eines η^3-Allyl-Komplexes.[309]

Bei der Hydrierung einer konjugierten zweifach ungesättigten Fettsäure wie C18:2(Δ9,11/c.t.) wird zunächst durch Addition einer Hydrido-Metall Spezies an das 1,3-Dien ein η^3-Allyl-Komplex gebildet. Dabei bindet das metallische Katalysatorzentrum an die drei benachbarten Kohlenstoffatome des konjugierten Systems, wodurch die Elektronendichte delokalisiert wird. Anschließend kann ein weiteres H-Atom vom Metall an das Substrat in einer reduktiven Eliminierung übertragen werden. Dieser schrittweise Mechanismus führt zur Reduktion einer Doppelbindung des 1,3-Dien Systems und zur Bildung einer einfach ungesättigten Fettsäure.

Wie in Abbildung 6.25 dargestellt, können auf diesem Weg aus C18:2(Δ9,11/c.t.) sowohl C18:1(Δ9/c.) als auch die *trans*-Isomere C18:1(Δ10/t.) und C18:1(Δ11/t.) entstehen - abhängig davon, an welcher Position die Hydrierung erfolgt und ob die verbleibende Doppelbindung in *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegt.

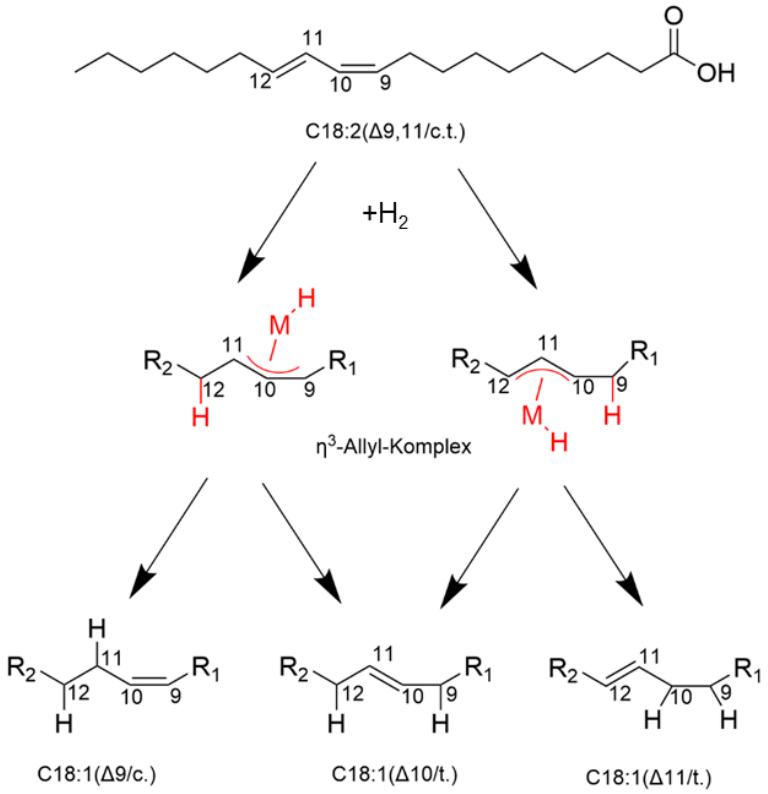


Abbildung 6.25: Mechanismus der Hydrierung eines konjugierten Isomers der Linolsäure zu Ölsäureisomeren über die Zwischenstufe η^3-Allyl-Komplex.[309]

Analog dazu entstehen aus der konjugierten Fettsäure C18:2(Δ10,12/t.c.) die einfach ungesättigten Isomere C18:1(Δ10/t.), C18:1(Δ11/t.) und C18:1(12/c.). Dabei ist anzunehmen, dass über den Reaktionsweg

der konjugierten Doppelbindungen vorwiegend *trans*-Isomere gebildet werden, da diese aufgrund geringerer sterischer Hinderung energetisch begünstigt sind.

Die Bildung spezifischer Isomere wie C18:1(Δ9/t.) oder C18:1(Δ12/t.) erfordert eine Umstellung der Doppelbindungskonfiguration, die nicht direkt über eine Rotation möglich ist - insbesondere dann nicht, wenn die π-Elektronen im η^3-Allyl-Komplex delokalisiert sind. Stattdessen muss ein dynamischer Umlagerungsprozess stattfinden: der Übergang vom η^3- in einen η^1-Allyl-Komplex, gefolgt von einer erneuten Rückkehr zum η^3-Zustand (η^3-η^1-η^3-Umlagerung). Diese temporäre Aufhebung der Delokalisation ermöglicht eine Rekonfiguration des Allyl-Systems und damit die Bildung von Isomeren, die nicht direkt aus der primären Konjugation hervorgehen. Diese Isomerisierung von Allylkomplexen ist aus der Koordinations- / Organometallchemie bereits bekannt und auch für verschiedene Reaktionen außerhalb der Hydrierung von konjugierten 1,3-Dienen umfassend beschrieben. Dabei ist auch die sterische Hinderung durch große Substituenten am koordinierten Kohlenstoff bekannt, die zu einer Erhöhung der nötigen Aktivierungsenergie für den Ablauf der syn/anti-Isomerisierung führt.[310]

Dieser Mechanismus ist, obwohl er durch die großen Substituenten in Form der Fettkette eher vermindert abläuft, in Abbildung 6.26 beispielhaft für die Entstehung von C18:1(Δ9/t) dargestellt, ausgehend vom η^3-Allyl-Komplex aus Abbildung 6.25.

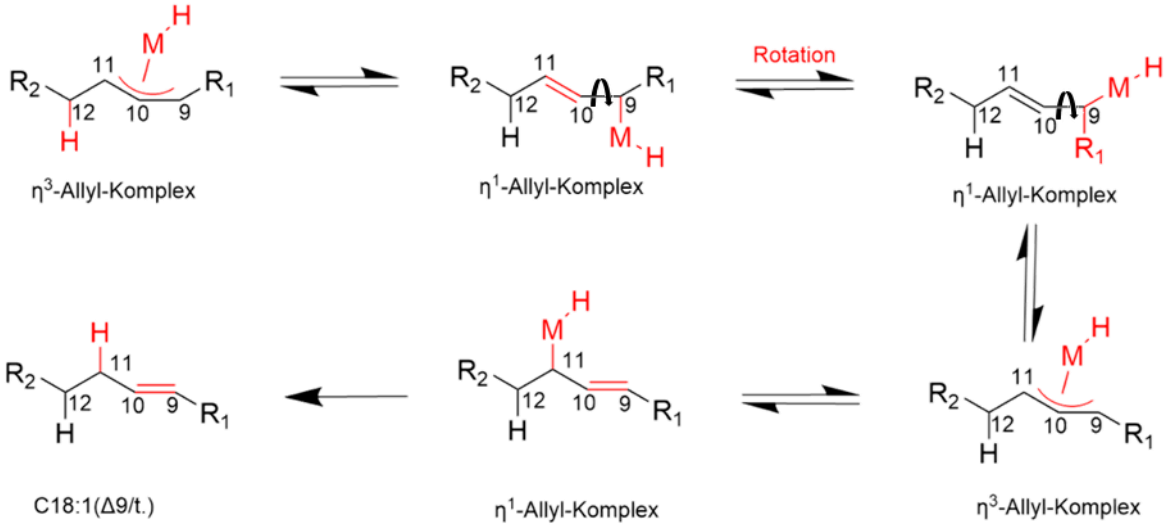


Abbildung 6.26: Schematische Darstellung der Rotation über eine η^3-η^1-η^3-Umwandlung.[309]

Durch die η^3-η^1-η^3-Umlagerung wäre theoretisch auch die Bildung der einfach ungesättigten *cis*-Isomere C18:1(Δ10/c) oder C18:1(Δ11/c) möglich, da diese Konfigurationen nach einer entsprechenden Reorientierung des Allyl-Systems entstehen könnten. Tatsächlich werden diese Produkte jedoch nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass der Mechanismus der *cis*-Bildung über diesen Weg nicht relevant ist (vgl. 6.2.1). Bei der dafür nötigen syn/anti-Isomerisierung kommt die sterische Hinderung durch die großen Substituenten stärker zum tragen und ist daher vermeintlich mit einer noch höheren

energetischen Hürde verbunden. Stattdessen ist anzunehmen, dass die Entstehung der *cis*-Isomere vorrangig durch die direkte Hydrierung der nicht konjugierten Linolsäure erfolgt - also ohne vorherige Isomerisierung. Die fehlende Bildung von *cis*-Isomeren über das konjugierte System lässt sich durch zwei Faktoren erklären: Zum einen sind *cis*-Doppelbindungen im Vergleich zu *trans*-Doppelbindungen aufgrund größerer sterischer Spannung energetisch benachteiligt. Zum anderen könnte eine sterische Hinderung innerhalb des Katalysators und durch die Substituenten an den koordinierten Kohlenstoffen die Ausbildung der *cis*-Konfiguration im Allyl-Komplex verhindern, da die räumlichen Anforderungen für die *cis*-Orientierung am aktiven Zentrum nicht erfüllt sind.[310]

6.3.5. Einfluss der Reaktionsführung auf die Teilhydrierung

In den bisherigen Experimenten wurde das Katalysatorkolloid vorgelegt und mit Wasserstoff kontaktiert, bevor das flüssige Edukt zugegeben wurde. Dieses Prozedere ist aus der heterogenen Katalyse hinlänglich bekannt.[311] Die Oberfläche des Katalysators wird dadurch - falls nötig - reduziert und von eventuell vorliegenden Verunreinigungen wie Sauerstoff oder organischen Resten, die aus der Laserablation stammen können, befreit.[221],[311]–[313] Die wesentliche Fragestellung hier ist, ob anstelle der Zufuhr von Wasserstoff zum Katalysatorkolloid vor der Zugabe des flüssigen Edukts eine Veränderung dieser Reihenfolge beim vorliegenden Kolloidkatalysator die Aktivität des Systems beeinflusst. Daher wurde diese Reihenfolge umgedreht, und der Wasserstoff wurde nach der Kontaktierung des Kolloids mit dem flüssigen Edukt zugegeben (vgl. Tabelle 13 & Tabelle 14).

Tabelle 13: Kontaktierung des Kolloids mit Wasserstoff nach Zugabe des flüssigen Edukts, Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol. Reaktionszeit 116 Stunden.

Substrat	**Komposition vor Hydrierung [wt%]**				**Komposition nach Hydrierung [wt%]**				**TOF_{20} [h^{-1}]**
	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	<1.000
SojaME	5,0	23,1	53,6	6,8	5,3	27,8	50,3	4,7	

Das Beispiel zeigt eine stark verminderte Hydrieraktivität, wenn das Kolloid ohne vorherige Absättigung mit Wasserstoff mit dem ungesättigten Edukt kontaktiert wird. In diesem Verfahrensverlauf kommt es in der Hydrierung fast zu keinem Umsatz.

Im Vergleich dazu zeigt sich, wenn das Kolloid vorher mit Wasserstoff kontaktiert wird, die Reaktion nach weniger als 2,5 h nahezu vollständig abläuft, wenn man die übrigen Bedingungen nicht varriiert.

Tabelle 14: Kontaktierung des Kolloids mit Wasserstoff vor Zugabe des flüssigen Edukts bei Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol. Reaktionszeit 142 Minuten.

Substrat	**Komposition vor Hydrierung [wt%]**				**Komposition nach Hydrierung [wt%]**				**TOF_{20} [h^{-1}]**
	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	88.000
SojaME	5,0	23,1	53,6	6,8	5,9	79,8	2,7	0,1	

Anstelle von TOF_{20}-Werten über 80.000 h^{-1} wurden nur Werte <1.000 h^{-1} bestimmt. Eine Erklärung dafür, dass die Adsorption von Wasserstoff an der Katalysatoroberfläche nach bereits erfolgter Adsorption von mehrfach ungesättigten Fettsäureketten bei gleichzeitiger Umgebung durch das polare, stabilisierende Lösungsmittel PC nur noch sehr gehindert abläuft, kann darin gefunden werden. Zusätzlich kann die zuvor erfolgte Absättigung des Katalysators durch Wasserstoff dazu beitragen, dass organische Reste, auch aus der Laserablation, auf der Katalysatoroberfläche reduziert werden und die Oberfläche dadurch befreit wird.

6.4. Selektive Teilhydrierung verschiedener Fettsäurederivate aus unterschiedlichen Quellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kolloidales Palladium-Katalysatorsystem entwickelt, das in polarem Lösungsmittel Propylencarbonat eine hohe Selektivität und Aktivität bei der selektiven Teilhydrierung von pflanzenölbasierten Substraten aufweist. Unter dem Gesichtspunkt einer technischen Anwendung und der weltweit unterschiedlich verfügbaren Ölquellen wurde die Teilhydrierung verschiedener Edukte untersucht.

Wie in Tabelle 2 bereits dargestellt, unterscheiden sich die verschiedenen Pflanzenöle in ihrer Fettsäurezusammensetzung. Daher eignen sich nicht alle Pflanzenöle für eine Teilhydrierung mit dem Ziel eines möglichst an C18:1 angereicherten Produktes. Palmöl und Kokosfett beispielsweise enthalten bereits einen stark erhöhten Anteil an gesättigten Fettsäuren, wodurch sie für eine stoffliche Nutzung unter Funktionalisierung einer verbleibenden Doppelbindung ungeeignet sind. Sowohl technisch relevante Pflanzenöle und deren Methylester mit großer Produktionskapazität als auch weitere Triglyceride, Methylester und Fettsäuregemische konnten erfolgreich teilhydriert werden.

Untersucht wurden verschiedene Pflanzenöle und deren Methylester: Leinöl, Sojaöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl sowie spezielle Substrate wie Tallöl, Hanföl, Tungöl und die besondere hochölsäurehaltige Züchtung der Sonnenblume (HOSO). Diese Erweiterung wurde unternommen, um den bisherigen Standard für homogenkatalytische Funktionalisierungsreaktionen entlang der Fettsäurekette zu optimieren. Die Hydrierungen zeigten, dass nahezu alle Substrate erfolgreich teilhydriert werden konnten, wobei die Reaktivität jedoch deutlich von der Herkunftspflanze und der Art des Substrats (Öl, Methylester oder freie Säure) abhing. Weiterhin stellt die Sensitivität von Hydrierkatalysatoren gegenüber unterschiedlichen schwefelhaltigen Verbindungen eine bekannte Herausforderung bei der Härtung von Fetten und Ölen dar. Darüber hinaus sind auch Phospholipide und andere anorganische Komponenten dafür bekannt, Hydrierkatalysatoren bereits bei geringer Konzentration zu inhibieren.[124],[314],[315]

Die Methylester aus verschiedenen pflanzlichen Quellen zeigen eine hohe Reaktivität in der selektiven partiellen Hydrierung mit dem Pd-Nanokolloidkatalysator. Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen bei einer maximalen Drehzahl von 3.450 min^{-1}, einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 100.000:1 mol/mol und 10 bar Wasserstoff durchgeführt.

Der Leinmethylester wird bei 80 °C innerhalb von 22 Minuten mit einem Umsatz von 95 % der mehrfach ungesättigten Doppelbindungen hydriert, mit einer hohen TOF von 710.000 h^{-1}, was auf die hohe Konzentration an sehr effizient umsetzbarer Linolensäure mit drei Doppelbindungen im Leinöl zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 6.27).

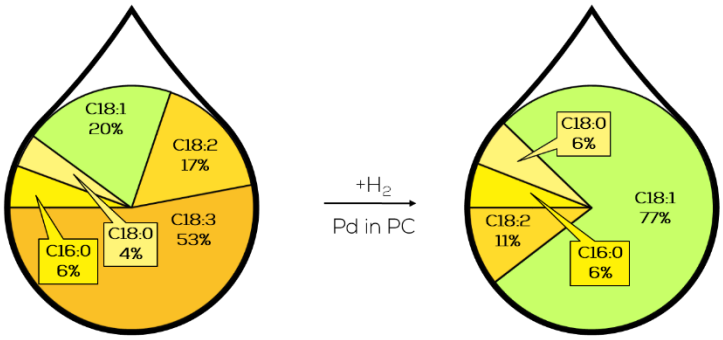


Abbildung 6.27: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Leinmethylester bei 80 °C.

Der Sonnenblumenmethylester erreicht bei 80 °C einen Umsatz von 95 % in 29 Minuten mit einer TOF von 430.000 h^{-1}, und zeigt eine kontinuierliche Abnahme von C18:2 bei gleichzeitigem Anstieg von C18:1 (vgl. Abbildung 6.28).

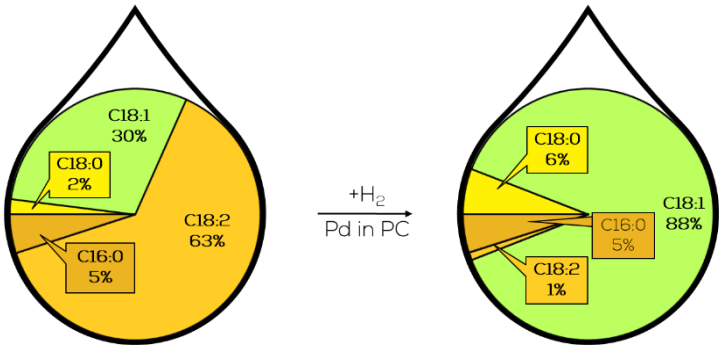


Abbildung 6.28: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Sonnenblumenmethylester bei 80 °C.

Der Rapsmethylester hydriert in 81 Minuten zu 91,8 % Umsatz mit einer TOF von 82.000 h^{-1}. Zeigt damit im Vergleich zum Sonnenblumenmethylester eine deutlich geringere Aktivität (vgl. Abbildung 6.29).

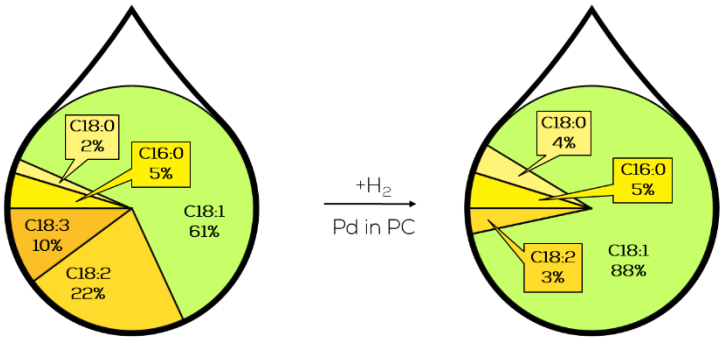


Abbildung 6.29: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Rapsmethylester bei 50 °C.

Der Methylester aus hochölsäurehaltigem Sonnenblumenöl (HOSO) zeigt eine sehr hohe Aktivität mit einer TOF von 410.000 h^{-1} und vollständiger Umsetzung der verbleibenden C18:2-Doppelbindungen innerhalb von 30 Minuten bei 80 °C (vgl. Abbildung 6.30). Die Selektivität liegt nominell nur bei 33 %. Dieser Wert ist bei mehr als 90 % des Wunschprodukts Ölsäure im Edukt und bei vollständigem Umsatz der Linolsäure nicht übermäßig entscheidend für die Qualität der Hydrierreaktion.

Vor dem Hintergrund einer vollständigen Reduktion der mehrfach ungesättigten Fettsäuren ist diese Katalyse dennoch als erfolgreich zu bewerten.

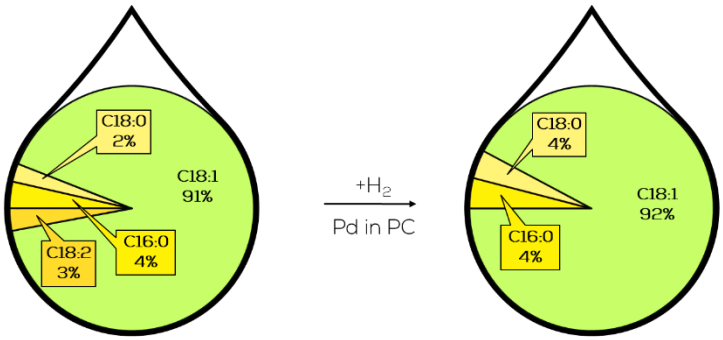


Abbildung 6.30: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Methylester aus HOSO bei 80 °C.

Im Gegensatz dazu zeigt der selbst hergestellte Sojamethylester eine deutlich verlangsamte Reaktion mit einer TOF von nur 78.000 h^{-1} und benötigt 166 Minuten für 98 % Umsatz (vgl. Abbildung 6.31).

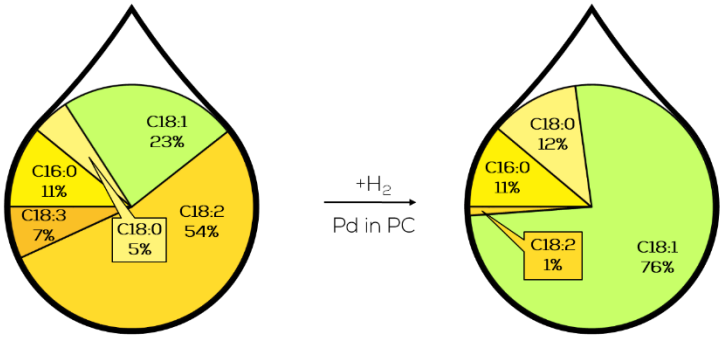


Abbildung 6.31: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Sojamethylester bei 50 °C

Die freien Fettsäuren zeigen ein stark divergierendes Reaktionsverhalten, das jedoch nicht auf die Säuregruppe zurückzuführen ist.

Die partielle Hydrierung der freien HOSO-Fettsäure verläuft erfolgreich: Es wird ein Produkt mit 93 % C18:1, 3 % C18:0 und 4 % C16:0 erzielt (vgl. Abbildung 6.32).

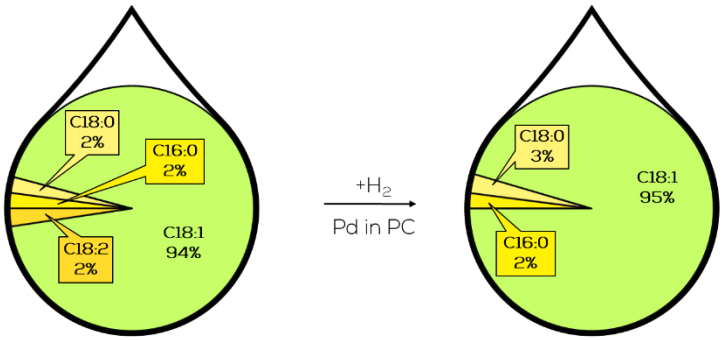


Abbildung 6.32: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von HOSO-Fettsäure bei 50 °C.

Im Gegensatz dazu können die Fettsäuren aus Tallöldestillat unter den Standardbedingungen nicht hydriert werden, trotz hohen Gehalts an ungesättigten Fettsäuren. Die ICP-OES-Analyse zeigt einen hohen Schwefelgehalt von 310 ppm, der als Vergiftung für den Katalysator wirkt, sowie die Anwesenheit von Harzsäuren mit aromatischen und zyklischen Strukturen, die die Pd-Nanopartikel passivieren.

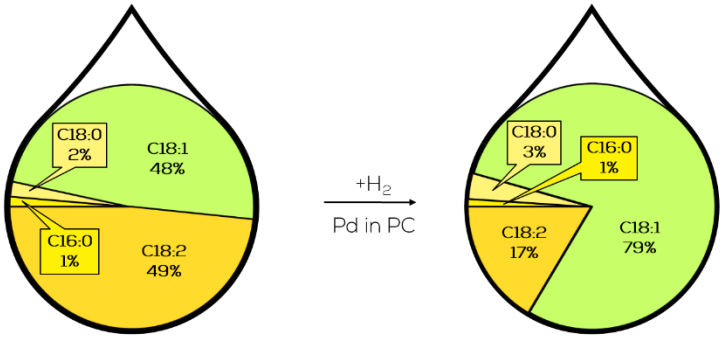


Abbildung 6.33: Zusammensetzung des Edukts und Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäuren aus Tallöldestillat bei 80 °C und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 5.000:1 mol/mol.

Die Reaktion bleibt bei den Standardbedingungen ohne nennenswerte Umsetzung, was die Empfindlichkeit des Pd-Katalysators gegenüber hohen relativen Konzentrationen an Schwefelverbindungen unterstreicht (vgl. Tabelle 15).

Nur bei einer 20-fach höheren Beladung an Katalysator lässt sich ein Umsatz der Tallölfettsäuren feststellen (vgl. Abbildung 6.33).

Tabelle 15: Über ICP-OES bestimmte Schwefelgehalte ausgewählter Rohstoffe für die selektive Teilhydrierung.

Substrat	**Schwefelgehalt [mg/kg]**
Tallöl	310
Leinöl	44
HOSO Methylester	13
Tungöl	7
Sonnenblumenöl	4
Rapsöl	4
Sojaöl	3
Fettsäuremethylestergemisch aus Soja	2

Die Rückschlüsse auf die Schwefelgehalte zeigen, dass Gehalte weit über der Beladung an Katalysator eine vollständige Inhibierung verursachen, während Substrate mit Schwefelgehalten unter 13 ppm (wie HOSO, Soja, Raps) gut umsetzbar sind, sofern keine weiteren Inhibitoren vorliegen. In der Literatur findet man sowohl Grenzwerte für die ideale Ölzusammensetzung von weniger als 5 ppm Schwefel als auch von 5 ppm Phosphor, mit einer leicht erhöhten Toleranz bei kleineren Metallpartikeln.[316],[317]

Sojaöl erreicht bei 50 °C in 53 Minuten einen Umsatz von 98,9 % mit einer TOF von 190.000 h^{-1} (vgl. Abbildung 6.34).

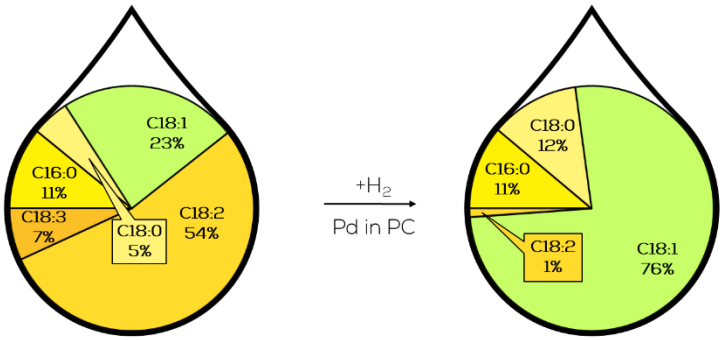


Abbildung 6.34: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Sojaöl bei 50 °C.

Leinöl (Triglycerid) wird bei 80 °C in 65 Minuten zu 83,5 % Umsatz der überzähligen Doppelbindungen mit einer TOF von 430.000 h^{-1} hydriert, während der Methylester in nur 22 Minuten und mit höherer TOF (710.000 h^{-1}) reagiert (vgl. Abbildung 6.35).

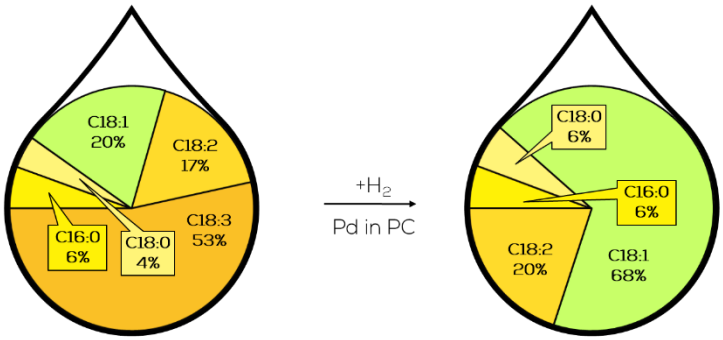


Abbildung 6.35: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Leinöl bei 80 °C.

Sonnenblumenöl benötigt 40 Minuten für 95 % Umsatz (TOF: 290.000 h^{-1}), während der Methylester in 29 Minuten und mit höherer TOF (430.000 h^{-1}) umgesetzt wird. Rapsöl zeigt mit 90 Minuten und einer TOF von 53.000 h^{-1} die langsamste Kinetik unter den Triglyceriden, während der Methylester in 81 Minuten und mit höherer TOF (82.000 h^{-1}) reagiert (vgl. Abbildung 6.36).

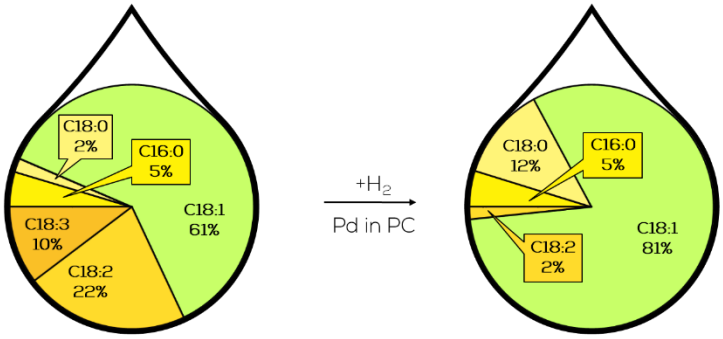


Abbildung 6.36: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl bei 50 °C.

Tungöl (Triglycerid) ist stark gehemmt (20,6 % Umsatz in 50 Minuten, TOF: 40.000 h^{-1}), eventuell begründet durch Adsorption des mehrheitlich *trans*-konfigurierten α-Eleostearats an den Katalysator, während der Methylester deutlich besser reagiert (98,3 % Umsatz in 50 Minuten, TOF: 79.000 h^{-1}).

Die Rückschlüsse auf die Unterschiede zwischen Ester und Triglyceriden zeigen, dass die Methylester generell eine höhere TOF und kürzere Reaktionszeiten aufweisen, was auf eine bessere Diffusion des Wasserstoffs und eine geringere Viskosität zurückzuführen ist. Ausnahmen wie Sojamethylester und Hanföl deuten auf spezifische inhibitorische Effekte durch Begleitstoffe hin, die unabhängig von der Esterform wirken können.

Die systematische Untersuchung der partiellen Hydrierung verschiedener pflanzlicher Substrate - in Form von Methylestern, freien Fettsäuren und Triglyceriden - mit dem Pd-Nanokolloidkatalysator hat gezeigt,

dass das katalytische System eine hohe Anwendungsbreite auf global verfügbare, nachwachsende Rohstoffe besitzt. Methylester aus Soja, Raps, Sonnenblume, Lein und hochölsäurehaltiger Sonnenblume (HOSO) reagieren mit hohen Umsätzen und TOF-Werten, wobei die bessere Reaktivität der Säuren und Methylester durch die geringe Viskosität und die bessere Positionierbarkeit an der Katalysatoroberfläche sowie die dadurch erhöhte Kontaktierung mit chemiesorbiertem Wasserstoff begründet ist. Auch freie Fettsäuren, wie die aus HOSO, können erfolgreich hydriert werden, sofern inhibitorische Begleitstoffe wie Schwefelverbindungen oder aromatische Harzsäuren fehlen. Insbesondere der extrem hohe Schwefelgehalt von Tallöldestillat (310 ppm) führt zu umfangreicher Katalysatorvergiftung, während Substrate mit Schwefelgehalten unter 13 ppm - wie die meisten untersuchten Öle - keine signifikante Hemmung zeigen. Eine Perspektive für die Kolloide aus Laserablation könnte in der gezielten Kombination verschiedener Metalle in den Partikeln liegen. In der Literatur sind Pd/Pt-Katalysatoren beschrieben, die bei erhöhten Schwefelkonzentrationen im Edukt die katalytische Aktivität im Vergleich zum unvergifteten Edukt nahezu konstant halten konnten.[124] Ausnahmen wie Hanföl und Tungöl deuten auf spezifische Wechselwirkungen zwischen Inhaltsstoffen und Katalysator hin, die unabhängig von der Esterform wirken können. Insgesamt erzeugt das System aus allen geeigneten Edukten ein deutlich wertgesteigertes Produkt: eine definierte, einfach ungesättigte Fettsäurezusammensetzung.

6.5. Skalierung der dreiphasigen selektiven Teilhydrierung

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit der labormaßstäblich etablierten Hydrierbedingungen auf den Technikumsmaßstab wurde ein Scale-up des Reaktionsansatzes um den Faktor 20 untersucht. Die tatsächliche Reaktorgröße wurde um den Faktor 15 von 200 ml auf den 3-Liter-Maßstab verändert (vgl. Abbildung 6.37 & Abbildung 6.38). Damit gehen verschiedene Änderungen einher, die sich potenziell auf die Reaktion auswirken können. Vor allem unterschiedliche Dimensionierungen der Apparate, die sich auf den Stoff- und Wärmetransport auswirken können, sollten durch Beibehaltung verschiedener dimensionsloser Kennzahlen kompensiert werden. Weiterhin gibt es konzeptionelle Unterschiede, die bei einem Scale-up auftreten können. Sowohl die gasseitige als auch die flüssigkeitsseitige Peripherie, die Utilities wie das Temperiermedium und die verfügbare Sensorik müssen vor allem hinsichtlich der Reaktionsdurchführung berücksichtigt werden. Die Analyse der Umsätze, Selektivitäten und TOF-Werte im 3-Liter-Edelstahlreaktor ermöglicht eine erste Bewertung des weitergehenden Potenzials des Verfahrens.



Abbildung 6.37: Experimentelles Set-up für die Skalierung der selektiven Teilhydrierung von Oleochemikalien in den 3-L-Maßstab.

Das experimentelle Set-up basiert auf einem Büchi Midiclave Reaktor mit einem Volumen von 3 L welcher gezielt dafür ausgelegt wurde, die im kleinen Maßstab identifizierten Reaktionsparameter auf größere Substratmengen zu übertragen.

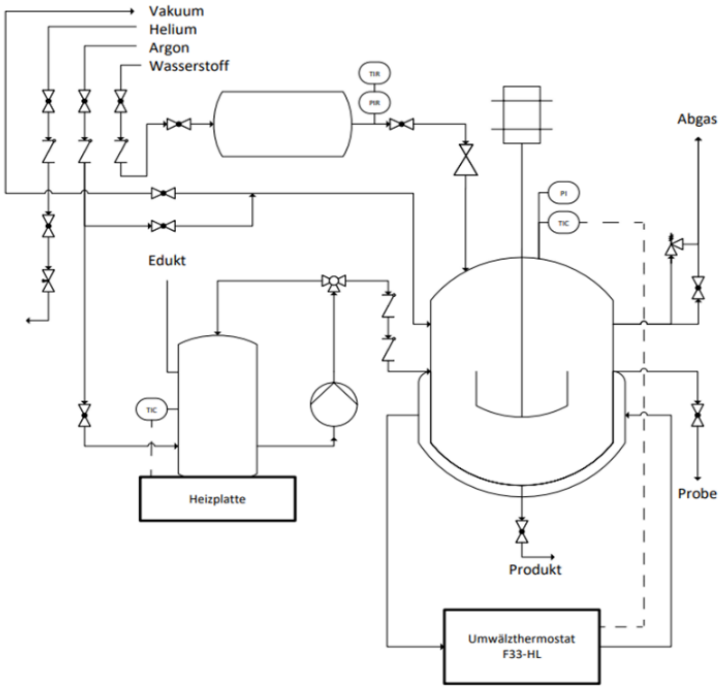


Abbildung 6.38: Verfahrensfließbild des Reaktors im 3-L-Maßstab.

Der Reaktor ist mit einer Temperaturregelung über einen Doppelmantel sowie einer Wasserstoffbegasungsanlage zur Druckerhaltung ausgestattet und ermöglicht damit die Aufrechterhaltung des Druckhandlings (10 bara H_2), der Temperierung, des Stofftransports und der grundsätzlichen Reaktionsdurchführung analog zum kleineren Set-up (vgl. 9.1.8). Die wesentlichen Unterschiede in der Konfiguration der beiden Set-ups sind die Zugabe des flüssigen Edukts aus einer geheizten Substratvorlage über eine Zahnringpumpe anstelle der Zugabe über einen druckausgeglichenen Vorlagebehälter. Weiterhin die Zugabe und Regelung des Wasserstoffdrucks anstatt eines MFCs über eine Vorlage mit Druckaufzeichnung zur Verfolgung des Umsatzes und einem Druckminderer zum Erhalt des Reaktionsdrucks. Ein Überblick über die Geometrie der beiden Reaktoren ist in Tabelle 16 gegeben.

Tabelle 16: Geometrien und Daten der verschiedenen Rührkesselreaktoren.

Geometrie	200 mL Glasreaktor	3 L Edelstahlreaktor	Skalierungsfaktor
Höhe Reaktor [mm]	100	200	2
Durchmesser Reaktor [mm]	60	150	2,5
Arbeitsvolumen [L]	0,1	2	20
Verhältnis Oberfläche zu Volumen A/V [m^{-1}]	76,6	23	0,3
Temperierung	Wasserbad	Thermoöl im Doppelmantel	
Wärmeleitfähigkeit Wandmaterial [W/(m*K)]	0,9	14,5	
Drehzahl [min^{-1}]	3.450	2.000	0,58
Durchmesser Rührer [mm]	30	100	3,33
Dimensionsloser Rührerdurchmesser	0,5	0,5	1
Rührermodell	4-Blatt Impeller	4-Blatt Schrägblattrührer 45°	

Besonderes Augenmerk lag auf der Entwicklung eines geeigneten Gas-Flüssig-Kontaktierungssystems, das durch einen speziell ausgelegten Gaseintragrührer realisiert wurde. Dieses System gewährleistete eine effiziente Begasung des Reaktionsmediums mit Wasserstoff sowie eine homogene Durchmischung. Der gewählte Gaseintrag ist ein passives Konzept, bei dem Gas durch eine hohle, rotierende Rührwelle angesaugt und über Öffnungen in den Rührerblättern in die Reaktionsmischung injiziert wird. Die Gasförderung ist primär von der Rührerdrehzahl und der Flüssigkeitssäule über den Rührerblättern abhängig. Die verminderte Drehzahl und der höhere Füllstand im Reaktor erfordern einen größeren Abstand zwischen den Öffnungen zum Gasauslass an den Enden der Rührblätter und den Öffnungen zum Gaseinzug an der Rührwelle. Daher wurde der Rührer speziell für den größeren Rührkessel und das

vorliegende Reaktionssystem konzipiert und mittels FDM-3D-Druck realisiert (vgl. Abbildung 6.39). Die verfügbare Druckdifferenz durch die Zentrifugalkraft am Rührerblatt beträgt im Labormaßstab 254,5 mbar und im Pilotmaßstab 1007,8 mbar, während die erforderliche Saughöhe nur 3,6 mbar (Labor) bzw. 12,0 mbar (Pilot) erfordert.



Abbildung 6.39: Links: 3D-Modell des Rührers im 3-L-Reaktor. Rechts: Inneres des 3-L-Reaktors vor der Montage des Rührers.

Damit liegt der verfügbare Druck um das 70- bis 84-fache über dem Erforderlichen, was eine sichere und zuverlässige passive Gasförderung in beiden Reaktoren ermöglicht (vgl. Tabelle 17).

Tabelle 17: Abschätzung des Gaseintrags über die Druckdifferenz durch die Ausströmkanäle im Gaseintragsrührer.

Gaseintrag durch die Rührblätter	**200 mL Glasreaktor**	**3 L Edelstahlreaktor**	**Skalierungsfaktor**
Erforderliche Druckdifferenz [mbar]	3,6	12,0	3,33
Verfügbare Druckdifferenz [mbar]	254,5	1.007,8	3,96
Druckbilanz	70,6x	83,8x	1,19

Ein Mangel an Wasserstoff kann, wie bereits in Kapitel 6.3.2 genannt, starken Einfluss auf die Selektivität zu *cis*-konfigurierten Produkten haben.

Über den Gaseintrag hinaus wurde auch die Durchmischung der beiden flüssigen Phasen mit großem Dichteunterschied berücksichtigt. Der bereits vorhandene Rührer im Labormaßstab ist geometrisch eine Mischkonstruktion aus einem Blatt- und einem Impellerrührer (vgl. Abbildung 6.40). Beide Rührertypen sorgen vorrangig für eine radiale Durchmischung des Reaktorinhalts; im vorliegenden Fall unter intensiver Trombenbildung.



Abbildung 6.40: Mischtyp des Gaseintragrührers, wie im 200-ml-Reaktor eingesetzt.

Im größeren Maßstab wurde der Rührertyp in einen Schrägblattrührer umgewandelt, um einen größeren Teil der eingetragenen Energie in axiale Richtung einzubringen. Die weitere Geometrie des Rührers wurde so konzipiert, dass sich zwar eine deutlich höhere Reynolds-Zahl in direkter Rührerumgebung ergibt, durch die Abwandlung des Rührertyps über eine durch das Rührerdesign abweichende Newton-Zahl sich jedoch ein proportionaler Anstieg des Energieeintrags zur Reaktorgröße erzielen lässt. Somit steigt der Energieeintrag bei einem Anstieg des Reaktorvolumens auf 3 L bei einem Füllstand von 2 L um den Faktor 27, etwa proportional zum Reaktionsvolumen (vgl. Tabelle 18).

Tabelle 18: Vergleich der strömungsmechanischen Abschätzungen und des Leistungseintrags im 3-L-Maßstab mit dem 200-ml-Glasreaktor.

	200-ml Glasreaktor	**3 L Edelstahlreaktor**	**Skalierungsfaktor**
ρ_{SME} [kg m^{-3}]	875	875	1
Dynamische Viskosität bei 50 °C η_{SME} [kg m^{-1} s^{-1}]	0,0034	0,0034	1
Reynoldszahl $Re_{SME} = \frac{n*d^2*\rho}{\eta}$	10.300	68.000	6.6
Newtonzahl (abgeschätzt nach Reschetilkowski)[318] $Ne_{SME} = \frac{P}{\rho * n^3 * d^5}$	0,9	0,3	0,33
Leistunsgeintrag [W]	3,8	102,1	26,9

Die Skalierung vom 200-mL-Labormaßstab auf den 3-L-Maßstab verlief erfolgreich. Die selektive Hydrierreaktion zeigte vergleichbare Produktselektivität in beiden Maßstäben. Die Reaktionszeit der selektiven Teilhydrierung von Sojamethylester sank von 142 Minuten (Labor) auf 60 Minuten (Pilot), bei gleichzeitig leicht erhöhter Ausbeute gegenüber einfach ungesättigten Produkten von 98,4 % im Vergleich zu 93,4 % (vgl. Tabelle 19).

Tabelle 19: Ergebnis der selektiven Teilhydrierung eines Sojamethylesters im 3-L-Maßstab im Vergleich zum 200-mL-Glasreaktor. Reaktionsbedingungen: Kat.-Verhältnis 1/100.000 mol/mol, p=10 bar, T=50 °C, n=3.450 min^{-1}(200 ml), n=2.000 min^{-1}(3 Liter)

Reaktor	Zeit [min]	C16:0 [Gew. %]	C18:0 [Gew. %]	C18:1 [Gew. %]	C18:2 [Gew. %]	C18:3 [Gew. %]
Substrat	-	11	5	23	54	7
200 ml	142	11	6	80	3	0
3-Liter	60	11	5	83	1	0

Das erfolgreiche Scale-up wird auf den zum Verhältnis der Ansatzgröße proportionalen Energieeintrag zurückgeführt. Bei vergleichbarem Energieeintrag liegt zusätzlich eine größere axiale Mischung des Reaktorinhalts durch den 4-Blatt-Schrägblattrührer vor, die die beiden flüssigen Phasen intensiver miteinander kontaktiert. Da der Eintrag von Wasserstoff über die Rührwelle vergleichbar sichergestellt ist, kann die verkürzte Reaktionszeit durch eine verstärkte Kontaktierung des flüssigen Edukts mit den kolloidalen Katalysatorpartikeln in der polaren Phase begründet werden. Dieser Effekt konnte im kleinen Maßstab nicht in gleichem Maße erreicht werden, da dort die Eduktzugabe deutlich schneller erfolgte und das Rührerdesign keine intensive axiale Durchmischung sicherstellt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Verfahren der selektiven Teilhydrierung mit einem kolloidalen Palladiumkatalysator robust skalierbar ist und die verfahrenstechnischen Prinzipien des Labormaßstabes erfolgreich auf größere Maßstäbe übertragen werden können.

6.6. Rückgewinnung und Recycling des Katalysators

Die Entwicklung eines wiederverwendbaren Katalysatorsystems ist eine zentrale Voraussetzung für die technische Anwendung katalytischer Prozesse, insbesondere bei der Verwendung teurer Edelmetalle wie Palladium. Im vorliegenden System wird ein kolloidaler Pd-Nanokatalysator in Propylencarbonat (PC) als polares Lösungsmittel synthetisiert und eingesetzt, während die Reaktanden - Fettsäuren und deren Derivate - die unpolare Phase bilden. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Polaritäten und Dichten der beiden Phasen erfolgt nach der Reaktion eine Trennung der beiden flüssigen Phasen, bei der die PC-Phase als untere Schicht vorliegt.

Diese klare Phasenteilung legt die Abtrennung des Katalysators durch Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung nahe: Nach Beendigung der Hydrierung sollte die Produktphase oberhalb der Katalysatorphase dekantiert werden können, ohne dass aufwändige Filtrations- oder

Destillationsverfahren notwendig sind. Das Katalysatorkolloid sollte dabei in der polaren Phase verbleiben und kann direkt für den nächsten Reaktionszyklus wiederverwendet werden. Dieses Prinzip kombiniert die hohe Aktivität eines quasi-homogenen Katalysators mit der einfachen Abtrennbarkeit einer zusätzlichen Phase. Die Rückgewinnung und der erneute Einsatz eines Katalysators, auch das Recycling genannt, sind in der homogenen und der kolloidalen Katalyse eine der größten Herausforderungen, die die industrielle Umsetzbarkeit eines Projektes bestimmen.

Die Trennbarkeit des Systems ist nicht nur praktisch, sondern auch chemisch begründet: Propylencarbonat stabilisiert die Pd-Nanopartikel durch schwache Koordination an der Metalloberfläche und verhindert deren Agglomeration, während die unpolaren Reaktanden und Produkte nur geringe Löslichkeit in der polaren Phase aufweisen. Dadurch sammeln sich die Produkte bevorzugt in der oberen Phase an, was eine weitgehende Trennung ermöglicht. Die Wiederverwendung des Katalysators über mehrere Zyklen hinweg wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Dabei stehen die Stabilität der Nanopartikel, der Erhalt der katalytischen Aktivität sowie die Möglichkeiten zur Prozessoptimierung im Fokus. Eine schematische Abbildung des Konzepts des Flüssigphasenrecyclings ist in Abbildung 6.41 gegeben.

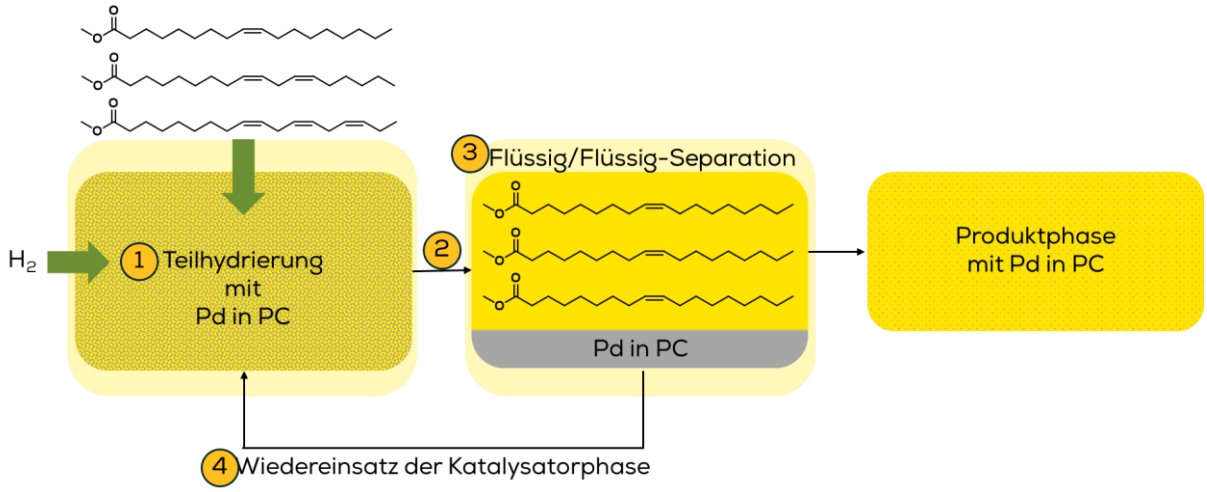


Abbildung 6.41: Konzept der durchgeführten Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung. 1: Reaktionsstufe, 2: Überführung zur Phasentrennung, 3: Phasentrennung, 4: Rückführung der Katalysatorphase.

6.6.1. **Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung**

Für einen erfolgreichen Wiedereinsatz der Katalysatorphase ist es entscheidend, dass der Katalysator weiterhin aktiv ist und in dieser Phase verbleibt. Dazu wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der sowohl die Aktivität des Katalysators während des ersten Reaktionsdurchlaufs als auch die kolloidale Stabilität der Katalysatorphase nach diesem visuell bestimmt wurden.

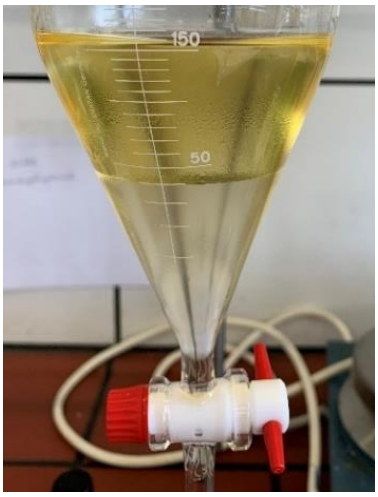


Abbildung 6.42: Reaktionsgemisch aus teilhydriertem Sojamethylester mit Pd in PC 5 ppm; Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol



Abbildung 6.43: Reaktionsgemisch aus teilhydriertem Sojamethylester mit Pd in PC 20 ppm; Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol

Dabei zeigte sich, dass bei Katalysatorbeladungen von 2 und 5 ppm Massenanteil nach der Reaktion kein Niederschlag an der Gefäßwand zu erkennen war (vgl. Abbildung 6.42). Bei Gehalten von 10 ppm und höher zeigen sich deutlich sichtbare Schlieren, die durch Agglomerate und Aggregate der nicht mehr kolloidal stabilisierten Palladiumpartikel entstehen (vgl. Abbildung 6.43). Die übrigen Verfahrensparameter wurden konstant auf den in Kapitel 6.3.2 etablierten Werten gehalten. Die katalytische Aktivität des Katalysators in Form der Turnover Frequency steigt bei einer Erhöhung der Katalysatorbeladung von 2 auf 5 ppm Massenanteil um den Faktor 10 an und verbleibt bei Beladungen oberhalb von 5 ppm auf einem vergleichbaren Niveau von 35.000 Umsetzungen pro Stunde (vgl. Abbildung 6.44).

Daher wurde für die weitere Untersuchung des Recyclings der Katalysatorphase eine Beladung von 5 ppm Massenanteil Palladium in PC als favorisierte Option angenommen.

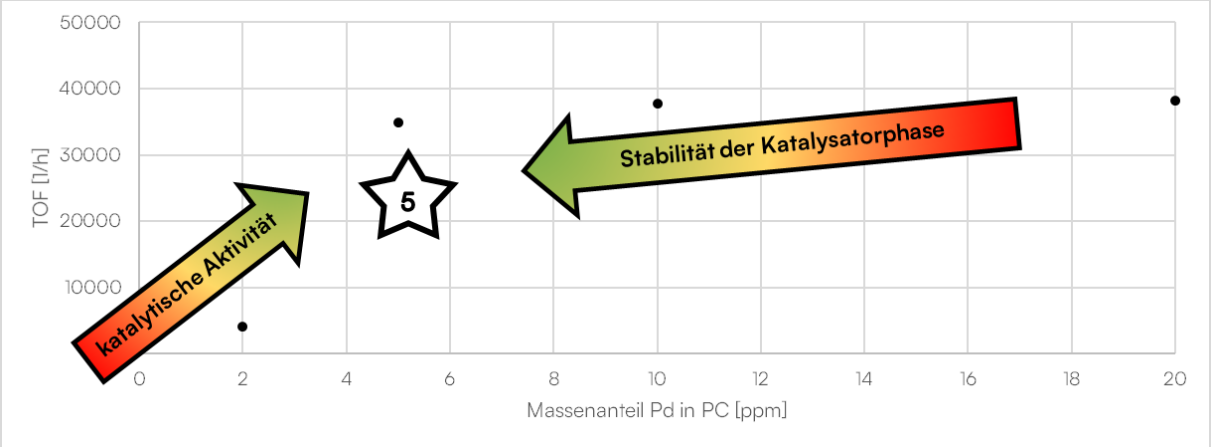


Abbildung 6.44: Entwicklung der katalytischen Aktivität und der Stabilität der Katalysatorphase abhängig vom Massenanteil Pd im Kolloid.

Weitergehend wurde untersucht, welchen Einfluss das Equipment hat, indem die Phasen voneinander getrennt wurden. Dabei wurden zwei Verfahrensweisen unterschieden. Einmal wurde das Reaktionsgemisch nach Durchführung der Teilhydrierung in einen Scheidetrichter überführt und nach dem erneuten Absetzen der beiden Phasen die dichtere Katalysatorphase abgezogen und wieder in den Reaktor überführt.

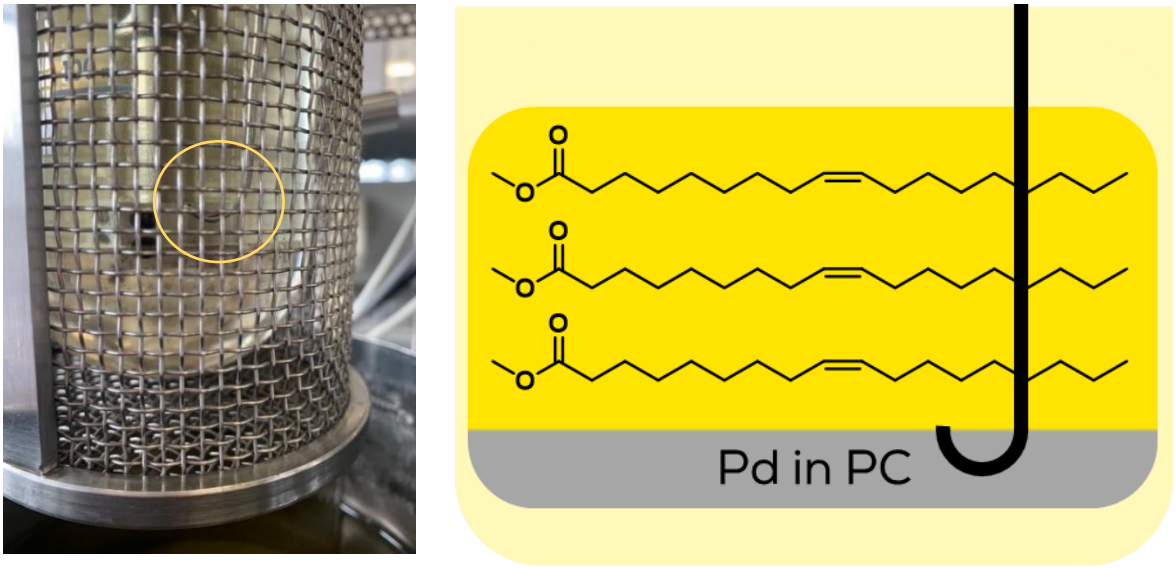


Abbildung 6.45: Schema (rechts) und apparativer Aufbau (links) mit Steigrohr zur Phasentrennung im Glasreaktor.

Die andere Verfahrensweise verzichtet auf eine Überführung des Katalysatorkolloids in andere Behältnisse, benötigt dafür jedoch eine apparative Änderung am Reaktor in Form einer Steigleitung, die kurz oberhalb der Phasengrenzfläche die weniger dichte Produktphase abhebt und die Katalysatorphase

im Reaktor hält (vgl. Abbildung 6.45). Diese unterschiedlichen Verfahrensweisen wurden gewählt, da die Partikel im Kolloid nach der Reaktion konzentrationsabhängig sichbare Schlieren bilden, die zumindest bei höheren Konzentrationen sichtbar sind. Es ist nicht auszuschließen, dass bei geringeren Konzentrationen der Effekt in geringerem Ausmaß auch ohne visuell sichtbare Auswirkungen auftritt. Eine Überführung der Katalysatorphase in andere Gefäße hätte dabei das Potential Palladium an den anderen Gefäßwänden zu verlieren, das für den nächsten Reaktionsdurchlauf nicht mehr zur Verfügung steht und das Recycling sich dadurch weniger effektiv gestaltet.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden drei Versuchsreihen durchgeführt, in denen die Katalysatorphase bis zum Erliegen der Reaktivität recycelt wurde. Dabei wurde in jedem Durchlauf die katalytische Aktivität anhand der Turnover-Frequency bewertet. Die Versuchsreihen A und B wurden jeweils mittels Scheidetrichter dekantiert. Dabei hat Reihe A eine initiale Katalysatorbeladung von 20 ppm Massenanteil Palladium in Propylencarbonat zu Beginn der Recyclingexperimente. Reihe B wurde mit 5 ppm durchgeführt (vgl. Abbildung 6.46).

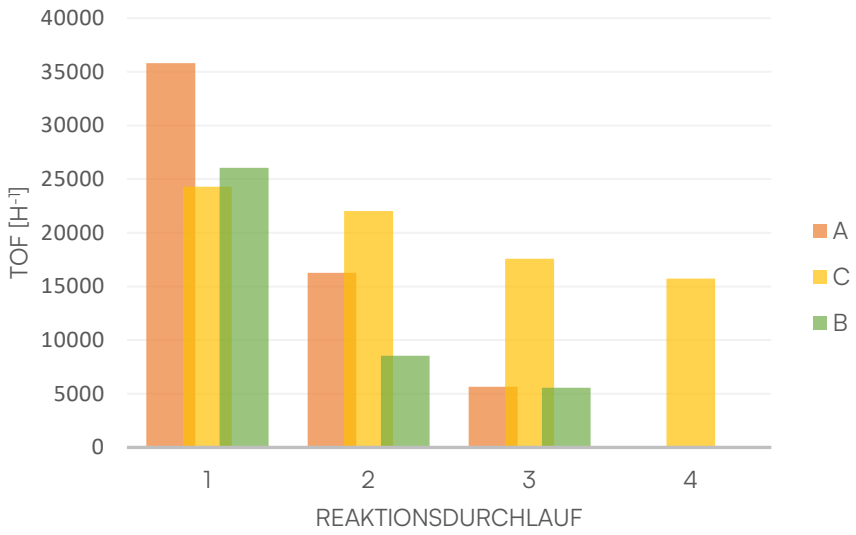


Abbildung 6.46: Vergleich der TOFs zwischen Recycling A, B und C.

Reihe C wurde mit einer Katalysatorbeladung von 5 ppm gestartet, und die Phasentrennung erfolgte über die Steigleitung direkt im Reaktor. Bei allen Versuchsreihen lässt sich ein Verlust der Aktivität normiert auf diejenige im initialen Run beobachten. Die Abnahme der Aktivität ist vorrangig durch die Verfahrensweise als durch die Katalysatorbeladung begründet. Ein vermehrtes Überführen der kolloidhaltigen Reaktionsgemische oder Katalysatorphasen geht mit einem Verlust an Aktivität sowie an Palladium an den Wänden der Gefäße einher. Der Aktivitätsverlust in Versuchsreihe C lässt sich vorrangig durch den Verlust der palladiumhaltigen Katalysatorphase in der Produktphase erklären. Bei einer Trenntemperatur von 20 °C wurde im ersten Recyclingdurchgang ein Verlust von 5,3 % der Katalysatorphase gemessen, der etwa der Hälfte des Verlusts der Katalysatoraktivität zwischen den

beiden Durchgängen entspricht. In den weiteren Recyclingdurchläufen ist ein Verlust der Katalysatorphase von 12,2 % zwischen Versuch 2 und 3 sowie von 11,6 % zwischen Versuch 3 und 4 zu beobachten. Der Verlust an Katalysatorphase verhält sich etwa proportional zu den Aktivitätsverlusten zwischen den Recyclingläufen. Ein Verlust von 11,6 % zwischen Run 3 und 4 entspricht etwa dem Aktivitätsverlust von 10,3 % zwischen Run 3 und 4.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Minimierung des Phasenverlusts der Katalysatorphase in die Produktphase weiter untersucht. Eine Trenntemperatur von 0 °C wurde gewählt, um einerseits die Querlöslichkeit von Propylencarbonat im FAME-Produktgemisch zu reduzieren und andererseits die Produktphase flüssig zu halten, um sie über das Steigrohr aus dem Reaktor abzuziehen. Die Erwartung liegt klar auf der Reduktion des Verlusts an Katalysatorphase, da die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit in der Produktphase für polare Flüssigkeiten hinlänglich bekannt ist.[319] Dabei wurde der Verlust an Katalysatormasse im Vergleich zur Trenntemperatur von 20 °C gemessen.

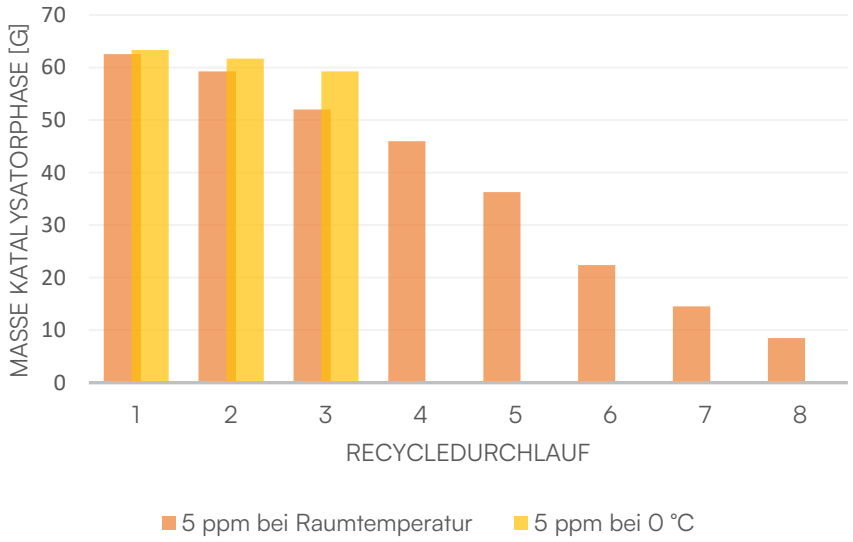


Abbildung 6.47: Veränderung der Kat.-Phasenmenge im Recycling nach Verfahrensweise C mit und ohne Kühlung.

Dabei fällt auf, dass bei einer Reduktion der Trenntemperatur auf 0 ° apparativ gleich zur vorher beschriebenen Variante C der Verlust an Katalysatorphase in den ersten Versuchen jeweils deutlich reduziert wird, auf etwa 4 % oder 2 g. Bei Raumtemperatur während der Trennung konnte bis in den achten Run eine stetige Abnahme von 7 g bis 11 g beobachtet werden. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung bedingt durch eine höhere Querlöslichkeit nicht miteinander mischbarer Stoffe bei höheren Temperaturen. Die Katalysatoraktivität zeigte eine Entwicklung, die sich dazu etwa proportional verhält. Bis in den achten Run konnte die Reaktion erfolgreich durchgeführt werden unter Anpassung der Reaktionszeiten an die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Anpassung der Trenntemperatur und die damit einhergehende Reduktion des Katalysatorphasenverlusts lassen daher auch eine erfolgreiche Reaktion erwarten, bis zu dem Punkt, an dem sich keine Katalysatorphase mehr

zurückgewinnen lässt. Dieser Punkt ist bei den gezeigten Ergebnissen etwa bei Run 30 zu erwarten (vgl. Abbildung 6.47).

6.6.2. Untersuchungen zur Separation der Nanopartikel aus der Katalysatorphase und der Produktphase

Während der Untersuchung des Recyclings der Katalysatorphase hat sich gezeigt, dass ein Verlust von Kolloid in die Produktphase nicht vollständig zu vermeiden ist. Da Palladium ein wertvolles Edelmetall ist, wird eine Möglichkeit gesucht, den Metallgehalt der Produktphase zu reduzieren. Die Form, in der das Palladium in den verschiedenen flüssigen Phasen vorliegt, lässt sich nicht immer vollständig quantifizieren. Zwar lässt sich sagen, dass das Palladium im Propylencarbonat eher kolloidal stabilisiert in Form kleiner Nanopartikel mit einem Feret-Durchmesser unter 20 nm vorliegt. Bei einem Übergang in die unpolare Produktphase wird die Bildung von Aggregaten oder Agglomeraten aufgrund der geringeren kolloidalen Stabilisierung deutlich schneller eintreten als im polaren Lösungsmittel. Weiterhin liegt kolloidales Palladium grundsätzlich in der gewünschten potenziell aktiven Form vor, was einen zusätzlichen Anspruch an die Abtrennung des Palladiums stellt. Optimalerweise kann eine Trennoperation gefunden werden, die Palladium vollständig aus der Produktphase entfernt und gleichzeitig kolloidales Palladium in der Katalysatorphase nicht beeinflusst. In der pharmazeutischen Entwicklung haben sich Adsorptionsmethoden zur Entfernung unterschiedlicher Palladiumspezies als sehr erfolgreich erwiesen.[320],[321] Beginnend bei einfachen, günstigen Materialien wie Aktivkohle oder auf Basis von SiO_2 wie Silicagel bis hin zu hochgradig funktionalisierten Schwefelverbindungen gebunden an SiO_2 für anspruchsvollere Trennungsaufgaben gibt es verschiedene Ansätze.[320],[321] Unter Berücksichtigung der Oberflächenladung der Partikel, der daraus resultierenden Affinität zu polaren Adsorptionsmaterialien und einer mit der Partikelgröße wachsenden sterischen Hinderung wurde eine Adsorption basierend auf Materialien aus SiO_2 untersucht. Da die Adsorption nur aus der unpolaren, weniger stark stabilisierenden Produktphase erfolgen, und die polare Katalysatorphase in der Adsorption nicht beeinflusst werden sollte, wurden zwei unterschiedliche Silicagele und zwei unterschiedliche Kieselgurmaterialien eingesetzt.

Die eingesetzten Materialien waren Celite 545 und Silicagel jeweils mit Porengrößen von 7-12 µm und 0,5 µm. Als flüssige Phase wurden sowohl Katalysatorkolloid als auch palladiumhaltiger Methylester aus Sojaöl untersucht. Das Katalysatorkolloid wurde sowohl direkt nach der Herstellung untersucht als auch nach einem Tag Lagerung.

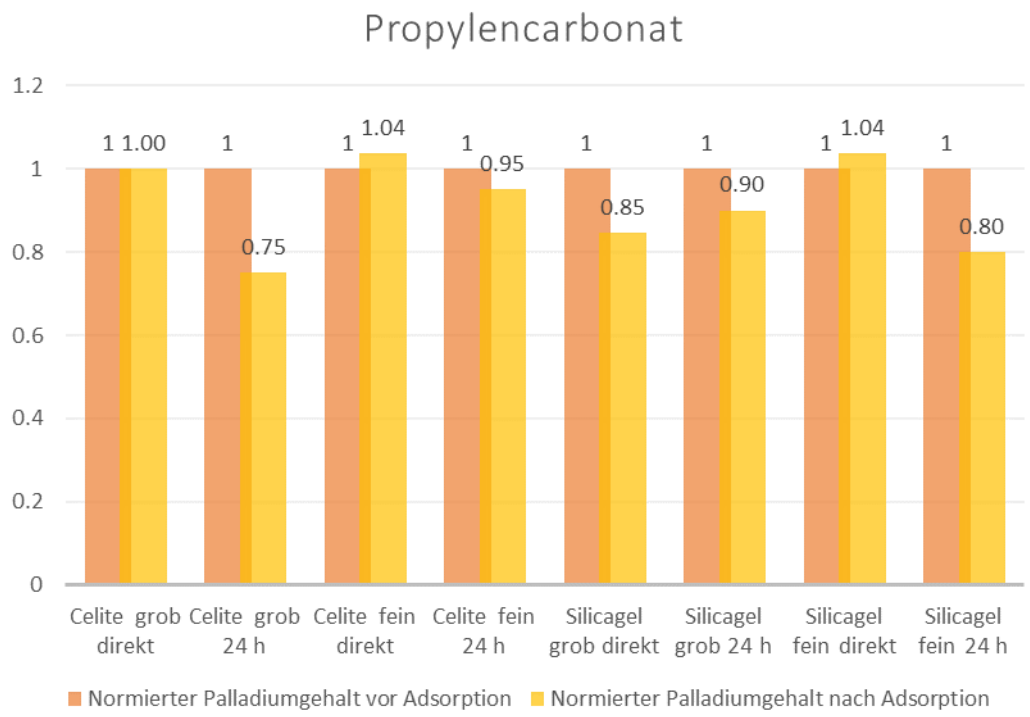


Abbildung 6.48: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen von Palladium in Propylencarbonat an verschiedenen siliziumoxidhaltigen Materialien. Werte nach Adsorption normiert auf Werte vor Adsorptionsuntersuchung. Trennbedingungen: T = 20 °C, Schüttungshöhe = 3,5 cm.

Dabei lässt sich erkennen, dass das frische Kolloid nicht im Palladiumgehalt reduziert werden konnte (vgl. Abbildung 6.48). Auch der Palladiumgehalt im gelagerten Kolloid wird nur minimal reduziert, zeigt aber eine leichte Tendenz. Eine genauere Interpretation der Ergebnisse ist an dieser Stelle aufgrund des anspruchsvollen und mit großen Ungenauigkeiten behafteten analytischen Prozederes der ICP-OES-Analytik bei Nanopartikelkolloiden nicht sinnvoll.

Beim palladiumhaltigen Methylester zeigt sich ein anderes Bild. Sowohl die direkt durchgeführten Experimente als auch die Experimente nach einer Lagerung von einem Tag zeigen eine deutliche Reduktion des Palladiumgehalts über alle Adsorptionsmaterialien hinweg (vgl. Abbildung 6.49).

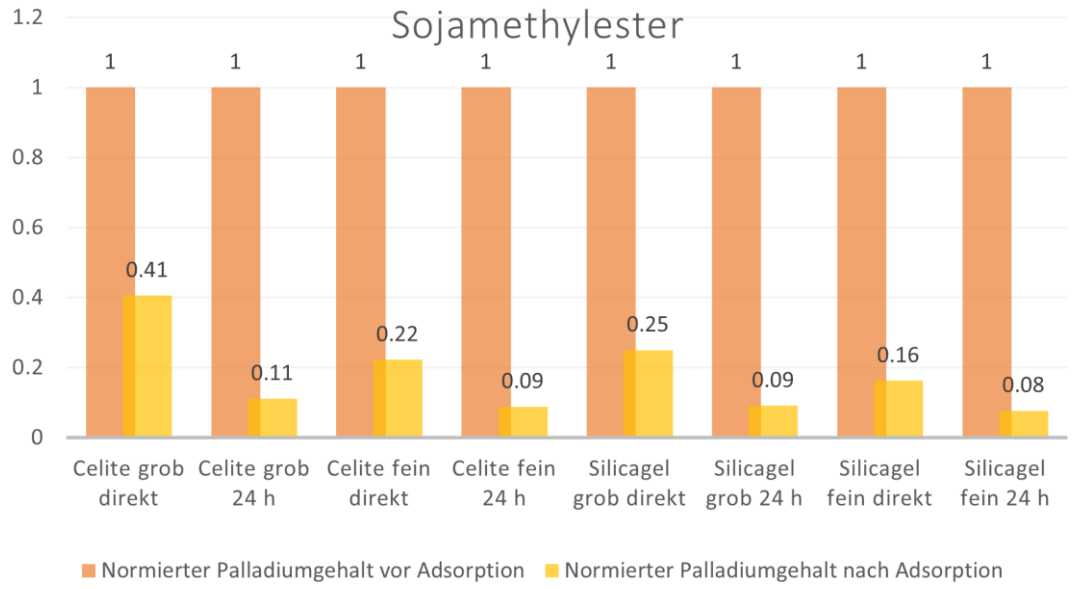


Abbildung 6.49: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen von Palladium in Sojamethylester an verschiedenen siliziumoxidhaltigen Materialien. Werte nach Adsorption normiert auf Werte vor Adsorptionsuntersuchung. Trennbedingungen: T = 20 °C, Schüttungshöhe = 3,5 cm.

Die gelagerten Proben werden dabei jeweils durch die Adsorption in ihrem Palladiumgehalt auf die Hälfte der Werte der frischen Kolloide nach Adsorption reduziert. Zusätzlich zeigt sich eine größere Reduktion des Palladiumgehalts bei Materialien mit feineren Porengrößen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine starke Tendenz zur besseren Abtrennbarkeit der Partikel im Methylester gegenüber dem Propylencarbonat erkennen. Diese Beobachtung entspricht auch der Erwartung, da die Stabilisierung eines Partikels mit einer Oberflächenladung in einem polaren Lösungsmittel wie Propylencarbonat mit einer deutlich größeren Dichte an freien Elektronenpaaren pro Molekül ist als an einer langen aliphatischen Kohlenstoffkette mit einer terminalen Esterfunktion.

Zusätzlich zur Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung, die vorrangig die Rückführung des Katalysators zum Wiedereinsatz ermöglicht, kann eine weitergehende Reduktion des Palladiumgehalts aus der Produktphase durch Abtrennung der Partikel mittels polarer Adsorptionsmaterialien erreicht werden. Die Abtrennung konnte den Palladiumgehalt bei Proben, die bereits 24 Stunden gelagert wurden, konsistent über alle Materialien um 90 % reduzieren. Eine weitergehende Reduktion des Palladiumgehalts könnte durch potentere Scavenger wie funktionalisierte Schwefelverbindungen, gebunden an siliziumbasierte Pellets, erfolgen.[320],[321]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren zur selektiven Teilhydrierung von Pflanzenölen und deren Derivaten werden erstklassige Selektivitäten bei geringem Energieeinsatz und einer hohen katalytischen Aktivität bei erfolgreicher mehrfacher Rezyklierbarkeit des Katalysators erreicht. Dadurch eröffnet sich enormes Potential in der wirtschaftlichen Anwendbarkeit. Während in bisherigen wertschöpfenden Prozessen ausgehend von Fetten und Ölen lediglich die Funktionalisierung der Fettsäuregruppe im Fokus liegt, wurde in dieser Arbeit darüber hinaus die Anzahl der Doppelbindungen pro Fettkette mittels selektiver Teilhydrierung angepasst. Das Resultat sind einfach ungesättigte Fettsäuren, die vielfältig und zielgenau zu weiteren Wertprodukten umgesetzt werden können.

Bei umfassender Betrachtung des Stands der Technik wurde festgestellt, dass es über alle katalytischen Disziplinen hinweg Bemühungen gegeben hat, die selektive Teilhydrierung sowohl selektiv zu einfach ungesättigten Wunschprodukten, als auch mit hoher katalytischer Aktivität in einem Verfahren mit begrenzter Komplexität abzubilden. Vollständig erfolgreich war keiner der beschriebenen Ansätze. Großes Potential bieten kolloidale Nanokatalysatoren, da diese hohe Selektivität mit Aktivität verbinden. Die reduktive Herstellung der Katalysatoren ist aber ein eigener Syntheseschritt mit zusätzlichem Aufwand und sie stößt an verschiedene Grenzen, die sowohl die Kombinationsmöglichkeiten zwischen Metallsalz und Lösungsmittel, als auch die Anwesenheit von Kontaminationen im Katalysatorkolloid betreffen. Um diese Hürden zu umgehen und gleichzeitig die hohe Qualität der Kolloide für die Katalyse zu erhalten, wurde in dieser Arbeit ein von Grund auf neues Verfahren entwickelt. Die hier betrachteten Schritte inkludieren die Synthese des kolloidalen Katalysators und dessen Anwendung in der Hydrierung, die Übertragung auf eine breite Palette von Oleochemikalien, sowie ein Scale-up und das Katalysatorrecycling. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Kooperationsprojekte angestoßen, in denen der Einsatz teilhydrierten Oleochemikalien im Vergleich zu den unbearbeiteten Gegenstücken für enorme Verbesserungen in der Reaktionsperformance in Form der katalytischen Aktivität oder der Ausbeute gesorgt haben. Abschließend wurde das Verfahren unter Berücksichtigung aller Entwicklungsschritte bewertet und es wurde aufgezeigt, inwiefern diese Arbeit der Grundstein für eine Revolution in der (oleo)chemischen Industrie sein kann.

7.1. Herstellung und Anwendung einfach ungesättigter Fettsäurederivate in verschiedenen wertschöpfenden Folgereaktionen

In dieser Arbeit wurde ein robuster und zuverlässiger Zugang zu einfach ungesättigten Plattformchemikalien aus pflanzlichen Fetten und Ölen entwickelt. Damit konnte gezeigt werden, dass diese nachwachsenden Rohstoffe über das Werkzeug der Wahl, die selektive Teilhydrierung der überschüssigen Doppelbindungen entlang der mehrfach ungesättigten Fettsäureketten unter Erhalt genau einer Doppelbindung pro Kette, gezielt zur Herstellung biobasierter, polyfunktionaler Moleküle für Anwendungen in der chemischen Industrie genutzt werden können.

Aufbauend auf den grundlegenden Arbeiten von Behr und Mitarbeitern zu reduktiv hergestellten Palladium-Kolloidkatalysatoren wurde das katalytische Konzept in dieser Arbeit erfolgreich auf ein Modellsubstrat übertragen. Dabei gelang es, die selektive Teilhydrierung in Propylencarbonat unter milden Reaktionsbedingungen durchzuführen. Die erzielten Ergebnisse belegen, dass kolloidale Palladium-Nanopartikelkatalysatoren sich gut für die gezielte Herstellung einfach ungesättigter Produkte eignen und somit eine attraktive Grundlage für die stoffliche Nutzung pflanzlicher Öle darstellen.

Die teilhydrierten Produkte hergestellt über die Katalysatortechnologie von Behr konnten erfolgreich in verschiedenen Folgeanwendungen eingesetzt werden, um die Notwendigkeit dieses Schrittes zu prüfen. Sowohl seit langer Zeit großindustriell durchgeführte Reaktionen wie die Hydroformylierung, als auch neue Verfahren wie die sequentielle Isomerisierung und Metathese von Fettsäuremethylestern zur Herstellung von neuartigen Treibstoffen konnten erfolgreich an teilhydrierten Produkten durchgeführt werden. Dabei profitierte jede der Folgeanwendungen in entscheidendem Maße von der vorherigen Teilhydrierung der Fettsäurederivate. In der Hydroformylierung konnte die katalytische Aktivität um den Faktor 20 erhöht werden. Zur Kompensation der geringen katalytischen Aktivität der Reaktion mit unhydrierten Edukten ist eine Anpassung der Katalysatorbeladung nötig, die durch Einsatz der hydrierten Produkte vermeidbar ist. Für eine Reaktion, die industriell vorrangig mit Rhodiumkomplexen katalysiert wird, eine Verfahrensverbesserung, die die industrielle Machbarkeit beeinflussen kann.

In der Ethenolyse und der isomerisierenden Methoxycarbonylierung wurden Steigerungen der Selektivität zu den jeweiligen Wertprodukten von bis zu 80 % erreicht. In der sequentiellen Isomerisierung und Ethenolyse konnte nur durch die vorherige Teilhydrierung des Rapsmethylesters ein Produkt erzielt werden, das die Norm für einen Dieselkraftstoff erfüllt. Diese entscheidende Verbesserung ist auf eine wesentliche Reduktion der Bildung von Nebenprodukten wie Oligomeren oder γ-Lactonen zurückzuführen.

In einem Kooperationsprojekt im Rahmen dieser Arbeit konnte zusätzlich aufgeklärt werden, weshalb die Anwesenheit mehrfach ungesättigter Fettsäuren zu einer Limitierung der Homogenkatalysatoren führt. Erstmals konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung der Doppelbindungen in den mehrfach

ungesättigten Komponenten zur Bildung konjugierter Doppelbindungssysteme führt, die stabile η^3-Rh-Allyl-Spezies im Falle der betrachteten Hydroformylierung ausbilden. Es kommt also zu einer anfänglichen Deaktivierung des Katalysators, welche durch die Teilhydrierung des Rohstoffs auf ein insignifikantes Maß reduziert werden konnte.

7.2. Katalysatorsynthese

Das Werkzeug der gepulsten Laserablation in Flüssigkeiten ist ein vergleichsweise neuartiges Top-Down-Verfahren, das eingesetzt wird, um Nanopartikel zu erzeugen, die in einem definierten Größenbereich vorliegen und über die Wahl der Laserparameter in ihren Charakteristika variiert werden können. Die Wellenlänge, Pulslänge und Fluenz sind die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Verteilung der erzeugten Partikelgrößen. Die Partikel werden direkt von einer Festkörperoberfläche eines Metalls oder Metalloxids abgetragen und durch die umspülende Flüssigkeit abgefangen. Schließlich liegen sie mit der Flüssigkeit als Kolloid vor. Grundsätzlich sind der Kombination von Partikel und Flüssigkeit nach dieser Verfahrensweise keine Grenzen gesetzt, was theoretisch vielfältiges Anwendungspotential bietet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Nanopartikelkolloidkatalysatoren durch gepulste Laserablation hergestellt. Ein fokussierter Laserstrahl wird auf ein Metalltarget gerichtet, das von einer Flüssigkeit umspült wird. Die Laserenergie verdampft das Metall, wobei in Sekundenbruchteilen Nanopartikel entstehen. Als Metalle wurden solche ausgewählt, die bereits umfangreich in der Hydrierung von C-C-Doppelbindungen eingesetzt worden sind, darunter Platin, Palladium, Kupfer, Eisen und Iridium. Diese Metalle bilden bekanntermaßen Nanopartikel mit einer polaren Oberfläche aus; daher wurden Propylencarbonat, Wasser und Isopropanol als polare Lösungsmittel mit freien Elektronenpaaren untersucht. Palladiumpartikel in Propylencarbonat zeigten sowohl die höchste katalytische Aktivität, als auch die größte Selektivität zu einfach ungesättigten Produkten, von über 90 %. Platinpartikel in Propylencarbonat zeigten sehr vergleichbare Ergebnisse in der Hydrierung, benötigen dafür aber etwa den doppelten Materialeinsatz und verursachen entsprechend hohe Kosten. Vor dem Hintergrund der Ausarbeitung einer technisch realisierbaren Lösung ist bei vergleichbarer Reaktionsperformance die günstigere Verfahrensvariante zu favorisieren, damit in der weitergehenden Verwendung des Reaktionsprodukts eine möglichst große Zahl an Anwendungen kommerziell sinnvoll ist.

Für die Variation der Laserbedingungen konnte auf vier verschiedene Geräte zurückgreifen werden. Dabei wurden verschiedene Parameter systematisch variiert. Die Laserwellenlängen umfassten sowohl infrarotes Licht mit 1064 nm als auch grünes Licht mit 532 nm sowie ultraviolettes Licht mit 266 nm. Die Fluenz lag zwischen 1,6 und 638 J/cm², die Repetitionsrate zwischen 1 und 5 kHz und die Ablationsdauer betrug typischerweise 30 bis 180 min. Die resultierenden Kolloide lagen in Konzentrationen von 5-20 ppm Massenanteil Metall vor. Der Einfluss der Laserparameter wurde anhand der katalytischen Aktivität des Kolloids und der Selektivität in der Teilhydrierung bewertet. Grundsätzlich zeigte sich im

betrachteten Parameterbereich bei allen Palladiumkolloiden eine hohe katalytische Aktivität und Selektivität. Die höchste Chemoselektivität zu einfach ungesättigten Produkten in *cis*-Konfiguration von 84 % bei einem Umsatz von etwa 90 % konnte mit den Partikeln erreicht werden, die mit infrarotem Licht hergestellt wurden. An dieser Stelle sind sowohl die Reaktionsperformance, als auch die technische und wirtschaftliche Betrachtung ein großes Argument für den Einsatz eines IR-Lasers in der Katalysatorsynthese. Nicht nur zeigen die Reaktionen die besten Ergebnisse, sondern IR-Laser sind auch technisch weit verbreitet, sodass sie vergleichsweise günstig verfügbar sind. Häufig bilden diese auch die Basis für Laser im grünen Wellenlängenbereich. Ein leistungsstarker IR-Laser wird genutzt, und das Licht wird durch Frequenzverdopplung in seine Wellenlänge in den grün-sichtbaren Bereich umgesetzt. Für diese Frequenzverdopplung ist aber zusätzliche Hardware nötig, die sich auf den Preis der Laserablation auswirkt.

Das Kolloid aus dem UV-Laser wies bei vergleichbarer Selektivität zwar eine höhere Aktivität auf und bietet dadurch viel Potential, war aber für diese Arbeit nur in sehr geringen Mengen verfügbar. Aufgrund der weitreichenden technischen Verfügbarkeit von IR-Lasern wurde für die weitergehende Betrachtung lediglich dieser Ansatz weiterverfolgt.

Die Partikelgrößen der Nanopartikel variierten je nach gewähltem Laserparameter in ihrem Feret-Durchmesser zwischen 3 und 20 nm und zeigten dabei eine bimodale Größenverteilung mit primären Partikeln um 5 nm und sekundären Aggregaten zwischen 15 und 20 nm. Die Kolloide wiesen eine hohe Langzeitstabilität über mindestens sechs Monate auf. Die Aggregation der Partikel, die während der Lagerung auftritt, ist reversibel und lässt sich durch Ultraschallbehandlung lösen, was für die spezifische Oberfläche der Partikel und damit für katalytische Anwendungen essentiell ist. Die Lösungsmittel wirken dabei als stabilisierend durch elektrostatische Wechselwirkungen.

7.3. Selektive Teilhydrierung verschiedener Fettsäurederivate

Die Hydrierungsreaktionen, katalysiert durch ein Palladiumkolloid, wurden mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm in Propylencarbonat hergestellt und zunächst in einem 200-ml-Glasreaktor im Labormaßstab durchgeführt und optimiert. Dabei wurden die Effekte von Temperatur, Druck, Rührerdrehzahl und Substrat/Katalysator-Verhältnis auf den Umsatz mehrfach ungesättigter Substrate bzw. die katalytische Aktivität, die Anteile einfach und vollständig gesättigter FAMEs sowie das *trans/cis*-Verhältnis untersucht, wobei eine konstante Katalysatorkonzentration von 11 ppm Massenanteil Palladium im Kolloid beibehalten wurde.

Die optimalen Betriebsbedingungen für die Bildung eines definierten einfach ungesättigten Produkts konnten in einer Maximierung der Reaktionstemperatur und der Rührerdrehzahl im betrachteten Bereich ermittelt werden (vgl. Tabelle 20). Die Reaktionstemperatur wirkt sich nicht nur positiv auf die Aktivität des Systems aus, ein überproportionaler Anstieg des *trans*-Anteils in der Fraktion der einfach

ungesättigten Produkte kann auch beobachtet werden. Ein erhöhter Reaktionsdruck wirkt sich entschieden geringer, aber auch positiv auf die Aktivität des Systems aus, gleichermaßen zeigt sich auch eine leichte Reduktion der Chemoselektivität zu C18:1. Das Substrat/Katalysator-Verhältnis erzeugt bei einer Steigerung sowohl einen Anstieg der TOF, als auch eine Reduktion des *trans/cis*-Verhältnisses. Gleichermaßen lässt sich auch eine leichte Reduktion der wichtigsten Kennzahl für die Bildung eines einfach ungesättigten Produktes, der Selektivität zu C18:1 Isomeren identifizieren.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Auswirkungen der Variation der verschiedenen Betriebsbedingungen auf die wesentlichen Reaktionskennzahlen der selektiven Teilhydrierung.

Einfluss des Anstiegs von→ auf	T	**min**$^{-1}$	p	S:K	T · **min**$^{-1}$	T · (S:K)
$S_{C18:1}$	+	+	(-)	(-)	+	0
trans/cis-Verhältnis	+	0	(-)	-	0	-
TOF_{20}	+	+	(+)	+	+	+

Die TOF_{20} betrug normiert auf die Katalysatormenge >700.000 Umsetzungen pro Stunde, was verglichen mit Literaturdaten für selektive sowie unselektive Hydrierreaktionen an der Fettkette eine außerordentlich hohe Aktivität ist. Die Produktselektivität bei vollständigem Umsatz der mehrfach ungesättigten Fettsäuren zeigte einfach ungesättigte Produkte mit einem Anteil von über 80 % bei einem Methylester aus Sojaöl. Dieser enthielt bereits vor der Teilhydrierung 15 % gesättigte Fettsäuren, konsequenterweise sind nur 5 % vollständig zu Stearin (C18:0) gesättigt wurden. Besonders bemerkenswert war das *trans/cis*-Verhältnis von 20 bis 40%, was je nach Bedingungen keinem messbaren Anstieg im bereits *trans*-konfigurierten Edukt entspricht.

Die optimalen Betriebsbedingungen für die effiziente Bildung eines universell einsetzbaren einfach ungesättigten Produktes, unter möglichst vollständiger Reduzierung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren, mit einem zusätzlichen Fokus auf die *cis*-Konfiguration der verbleibenden Doppelbindung sind daher nicht vollständig trivial zu finden und hängen auch von der Jodzahl des eingesetzten Edukts ab. Grundsätzlich sind für den betrachteten Bereich moderate Reaktionstemperaturen von 50 — 80 °C ideal, bei einem hohen Reaktionsdruck, maximaler Drehzahl und einem mittleren Substrat/Katalysator-Verhältnis von 100.000:1 mol/mol. Der Trade-off zwischen Aktivität und *Trans*fett-Bildung vorrangig bedingt durch die Reaktionstemperatur und der Trade-off zwischen Überhydrierung und *trans*-Isomerisierung sollten für jedes Edukt und jede Folgeanwendung spezifisch bewertet werden.

Die Substrate, die erfolgreich mit diesem System hydriert wurden, umfassen Fettsäuremethylester aus Soja-, Raps-, Lein- und Sonnenblumenöl, die entsprechenden Triglyceride, verschiedene freie Fettsäuren

sowie Tallölfettsäuren als Abfallprodukt aus der Papierherstellung. Diese Vielseitigkeit des Substratscopes ist ein wesentlicher Schritt in Richtung eines technisch robusten Standardisierungsverfahrens, da die Produkte mit leichten Variationen im Verfahren ausnahmslos in universell einsetzbare Rohstoffe umgesetzt werden konnten.

7.4. Bestimmung der Reaktionskinetik und des Reaktionsmechanismus

Für eine technische Umsetzung eines solchen Verfahrens ist die Bestimmung der kinetischen Daten des katalytischen Systems unabdingbar. Die hohe Selektivität des Systems spiegelt sich vor allem in den Stoßfaktoren der unterschiedlichen Additionsschritte wieder. Diese lassen sich mit den Aktivierungsenergien der drei Konsekutivreaktionen des vereinfachten Reaktionssystems auf die Werte in Tabelle 21 berechnen.

Tabelle 21: Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der drei konsekutiven Hydrierschritte in der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl.

	k1_0	**k2_0**	**k3_0**
k_0	3.9894e6	7.5381e10	8.2167e8
EA [J/mol]	7.1636e4	8.8209e4	7.4893e4

Die Vergrößerung der Stoßfaktoren um mehrere Größenordnungen mit absteigendem Sättigungsgrad ist dabei konsistent zur resultierenden Selektivität zu den einfach ungesättigten Produkten, die in dieser Arbeit den Fokus darstellten. Weiterhin kann dieses System nicht nur erstmalig hochaktiv und selektiv zur Produktion von Ölsäureisomeren genutzt werden, sondern mit dem Unterschied um den Faktor 100 zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung von C18:3 zu C18:2 im Vergleich zum nächsten Schritt, auch die selektive Hydrierung von C18:3-Komponenten gezielt katalysieren. Eine Anwendung könnte in der gezielten Steigerung der Oxidationsstabilität von Fettstoffen mit geringen weiteren Auswirkungen auf die physikalischen Eigeschaften des Produktes gefunden werden. Dadurch wird das in dieser Arbeit entwickelte katalytische System noch vielseitiger einsetzbar.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit Rückschlüsse zur beschriebenen Katalyse ausgehend von der parallel entwickelten detaillierten gaschromatografischen Analytik gezogen. Dabei konnte gezeigt werden, dass nach Konjugation der Doppelbindungen einer C18:2-Komponente das resultierende Produkt über die Ausbildung verschiedener Allylspezies vorrangig in *cis*-Konfiguration nur an den Positionen entsteht, an denen vorher auch die Doppelbindung vorlag (vgl. Abbildung 6.25). Dieser postulierte Mechanismus

deckt sich mit Beobachtungen im detaillierten Chromatogramm über den Verlauf einer Teilhydrierung, in denen vor allem der klar identifizierbare C18:1-*cis*-11-Peak konstant bleibt.

7.5. Skalierung der selektiven Teilhydrierung

Für die umfangreiche Anwendung der Reaktionsprodukte und auch grundsätzlich in der Entwicklung eines neuen katalytischen Verfahrens ist die Skalierung des Prozesses eine wesentliche Fragestellung. Unter proportionaler Anpassung der wesentlichen apparateseitigen Kennzahlen, wie der Reynoldszahl und dem Energieeintrag durch das Rührwerk, der Reaktionsbedingungen und dem Design eines maßgefertigten Rührers, der sowohl die axiale und radiale Durchmischung, als auch den Gaseintrag durch die hohle Rührwelle gewährleistet, konnte das System erfolgreich um den volumetrischen Faktor 20 skaliert werden und die hohen Selektivitäten bei sogar gesteigerter Produktivität des Systems vollständig erhalten werden. Eine weitergehende Skalierung des Verfahrens in Batch-Fahrweise, in der entweder der Gas- oder Energieeintrag nicht gleichermaßen gewährleistet werden kann, kann dennoch auf Grundlage der kinetischen Daten des katalytischen Systems optimistisch angegangen werden. Einschränkungen in der Chemoselektivität zu C18:1-Isomeren sind durch die unterschiedlichen Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten nicht zu erwarten. Ein Teilaspekt, dem in weitergehender Skalierung mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden sollte, ist die Sicherung der weiterhin niedrigen Bildung von *trans*-konfigurierten Produkten, durch lokale verminderte Verfügbarkeit von Wasserstoff und einer dadurch erfolgenden Umlagerung der Doppelbindung in die *trans*-Konfiguration anstelle der Hydrierung. Die Skalierung des Systems kann also bis zum vorliegenden Stand als äußerst erfolgreich betrachtet werden. Die weitergehende Skalierung kann auch optimistisch mit einem Fokus auf das Wärmemanagement des Systems und den apparativ zu gestaltenden Gaseintrag angegangen werden.

7.6. Abtrennung und Wiedereinsatz des Katalysators

Der letzte untersuchte Schritt in der Entwicklung dieses katalytischen Verfahrens ist der Wiedereinsatz des Katalysators. Für ein wirtschaftliches Verfahren ist die Abtrennung und der Wiedereinsatz unerlässlich, um zum einen ein metallfreies Produkt bereitzustellen und damit Nebenreaktionen in der Folgechemie auszuschließen, und zum anderen Kosten durch Ressourcenschonung einzusparen.

Mit Palladium in Propylencarbonat wurden zwar die besten Ergebnisse in der Katalyse erzielt, doch das Katalysatorsystem ist sehr kostenintensiv. Das Reaktionssystem liegt bereits in zwei flüssigen Phasen vor. Daher ist die Untersuchung des Katalysatorrecycling im Rahmen einer Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung ein wenig komplexer und vielversprechender Ansatz. Eine Anpassung des Metallanteils im Katalysatorkolloid auf 5 ppm Massenanteil gewährleistet sowohl eine hohe katalytische Aktivität, als auch eine Stabilität der Partikel im Katalysatorkolloid nach Durchführung der Reaktion. Die Durchführung der Phasenseparation direkt im Reaktionsgefäß ermöglicht bereits ein

erfolgreiches Recycling der Katalysatorphase über neun Zyklen bei einer Trenntemperatur von 20 °C. Der Anstieg der Reaktionszeit in den späteren Zyklen lässt sich dabei ausschließlich auf den Verlust der Katalysatorphase infolge der Löslichkeit in der Produktphase erklären. Ein Verlust der katalytischen Aktivität ist nicht zu verzeichnen. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verhält sich über alle Zyklen des durchgeführten Recycling etwa proportional zum Verlust an Katalysatorphase in das Produkt. Ein weitergehender Wiedereinsatz der Katalysatorphase kann durch Absenken der Trenntemperatur auf 0 °C und verringerten Übergang der Katalysatorphase in die Produktphase pro Zyklus voraussichtlich auf über 30 Zyklen gesteigert werden. Das Potenzial der $\sum \mathrm{TON}$ des Systems liegt bei Werten > 3.000.000 mol/mol Katalysator. Das erfolgreich durchgeführte Recycling und das aufgezeigte Potential bei optimierten Bedingungen liegt dabei jeweils über den fünf dokumentierten Durchläufen des Recyclings von Behr und Mitarbeitern. Damit ist das bereits beschriebene System von Behr mit einem Potential in der summierten TON von 45.000 Umsetzungen pro Katalysator um Größenordnungen übertroffen.[14]

Durch die Querlöslichkeit von Propylencarbonat in den verwendeten Edukten und Produkten sind diese nach erfolgreicher Umsetzung mit Wasserstoff und Abtrennung der Katalysatorphase dennoch mit Palladium kontaminiert. Eine Abtrennung von Palladiumnanopartikeln mittels eines Adsorptionsschritts mit verschiedenen Adsorptionsmaterialien auf Siliziumoxidbasis konnte für die unpolare Produktphase erfolgreich durchgeführt werden. Eine Abtrennung der Partikel aus der polaren und stabilisierenden Katalysatorphase war durch die gleichermaßen durchgeführten Experimente nicht möglich. Hier wurde eine Möglichkeit zur effektiven Reduktion der Palladiumkontamination in der Produktphase gefunden, ohne die kolloidale Katalysatorphase zu beeinträchtigen. Trotz der metallfreien Produkte und der hohen Produktivität des Systems ist es für die technische Anwendbarkeit weiterhin sinnvoll, den Wiedereinsatz des Katalysators zu optimieren. Dabei sollte der Fokus eher auf Anpassungen physikalischer Parameter gelegt werden, statt das Einbringen zusätzlicher Komponenten, um das Gesamtverfahren möglichst schlank zu halten.

7.7. Fazit

Die Arbeit demonstriert einen vollständig neuartigen integrierten, maßgeschneiderten selektiven Teilhydrierungsprozess basierend auf laser-ablativen Palladium-Nanopartikeln zur maßgeblichen Erweiterung der technischen Anwendbarkeit von Pflanzenölen und deren Derivaten. Im Prozess werden zentrale Limitierungen klassischer Hydrierverfahren überwunden: hohe Selektivität (85—96 %), hohe Aktivität (TOF_{20} >700.000 h^{-1}), geringe *Trans*fett-Bildung, niedrige Prozesstemperaturen und niedriger Druck sowie Rezyklierbarkeit (9+ Zyklen). Damit wird der bisherige Stand der Technik mit fünf dokumentierten Durchläufen des Recyclings von *Behr* und Mitarbeitern deutlich übertroffen.[14]

Die universelle Nutzbarkeit über verschiedenste Rohstoffquellen, die erfolgreiche Skalierung des Verfahrens und die entscheidenden Verbesserungen für Nachfolgereaktionen zeigen das Potential für eine industrielle Implementierung. Mit den entwickelten Prozessschritten — Laserablation, Teilhydrierung,

Phasentrennung und Katalysatorrecycling — liegt ein technisch belastbares und potentiell wirtschaftlich attraktives System vor.

7.8. Gesellschaftliche Einordnung

Die Motivation dieser Arbeit stammte vor allem aus der Reduktion der CO_2-Emissionen in der chemischen Industrie. Durch ein Verfahren, das die breite Anwendung von Oleochemikalien in chemischen Prozessen ermöglicht, ist ein Grundstein gelegt. Was jedoch für einen erfolgreichen Umschwung und einen wirtschaftlichen Aufstieg in der chemischen Industrie maßgeblich ist, ist deutlich komplexer. Zum einen spielt die Bereitschaft zur Veränderung eine große Rolle. Jahrzehntelang steckten hinter dem Einsatz fossiler Rohstoffe riesige Gewinne. Für das Gelingen von Klimaneutralität müssten die Gewinne mindestens zeitweise in den Hintergrund rücken, um die nötige Entwicklungsarbeit und die Investitionen zu leisten die für einen zukunftssicheren Chemiestandort Deutschland empfehlenswert sind. Innovationen und Umdenken kosten Mut und Zeit, sind es im Sinne der Nachhaltigkeit und letztlich der Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit hier aber wert, wenn die Nachfrage vorhanden ist und Verbraucher auf nachhaltige Produkte setzen. Dem wiederum liegt ein prinzipielles, gesellschaftliches Umdenken zugrunde, was politisch unterstützt werden kann. Ein bewusster Umgang mit jeglichen Ressourcen sowie die Aufklärung über Ressourcenknappheit, und den Klimawandel mit allen Konsequenzen sind hierbei auf moralischer Ebene entscheidend. Doch Unternehmenserfolge basieren auf Ergebnissen, weshalb der Einsatz nachwachsender Rohstoffe nur mittels günstigem Wasserstoff und günstigen erneuerbaren Energiequellen rentabel und zugleich klimaneutral werden kann.

Das in dieser Arbeit entwickelte, innovative Verfahren ist ein Angebot für die chemische Industrie. Es wird über diese Promotionsarbeit hinaus weiterentwickelt, um einen Platz in der chemischen Industrie zu finden und damit zur Sicherung des Wirtschaftsstandortes Deutschland und zur Erreichung von Klimaneutralität beizutragen.

8. Literatur

[1] M. Kircher, "Der Stand der Bioökonomie in Deutschland" in *Weg vom Öl. Potenzial und Grenzen der Bioökonomie,* (Ed.: M. Kircher), Springer, Berlin, Heidelberg, **2020,** DOI: 10.1007/978-3-662-61490-7_4.

[2] D. Stolten, "Neue Ziele auf alten Wegen? Strategien für eine treibhausgasneutrale Energieversorgung bis zum Jahr 2045 Detlef Stolten [und 16 weitere]", Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, **2022**.

[3] Y. Meng, F. Taddeo, A. F. Aguilera, X. Cai, V. Russo, P. Tolvanen, S. Leveneur, "The Lord of the Chemical Rings: Catalytic Synthesis of Important Industrial Epoxide Compounds", *Catalysts* **2021**, *11*, 765, DOI: 10.3390/catal11070765.

[4] L. Göke, C. Kemfert, M. Kendziorski, C. von Hirschhausen, "100 Prozent erneuerbare Energien für Deutschland: Koordinierte Ausbauplanung notwendig", DIW - Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung, **2021,** DOI: 10.18723/DIW_WB:2021-29-1.

[5] O. Türk, "Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen ; mit 128 Tabellen", Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014,** DOI: 10.1007/978-3-8348-2199-7.

[6] H. Eierdanz, "Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie", VCH, Weinheim, New York, Basel, **1996,** DOI: 10.1002/9783527624720.

[7] U. Biermann, U. T. Bornscheuer, I. Feussner, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, "Fatty Acids and their Derivatives as Renewable Platform Molecules for the Chemical Industry", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20144—20165, DOI: 10.1002/anie.202100778.

[8] K. Rübberdt, "Auf leisen Sohlen: Die Chemie wird grün(er)", *CITplus* **2025**, *28*, 28—30, DOI: 10.1002/citp.202500310.

[9] T. F. H. Roth, A. Kühl, M. L. Spiekermann, H. W. Wegener, T. Seidensticker, "Biodiesel as a Sustainable Platform Chemical Enabled by Selective Partial Hydrogenation: Compounds Outplace Combustion?!", *ChemSusChem* **2024**, e202400036, DOI: 10.1002/cssc.202400036.

[10] P. Nachtergaele, J. Thybaut, S. de Meester, D. Drijvers, W. Saeys, J. Dewulf, "Multivariate Analysis of Industrial Biorefinery Processes: Strategy for Improved Process Understanding with Case Studies in Fatty Acid Production", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 7732—7745, DOI: 10.1021/acs.iecr.0c00515.

[11] R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied hydroformylation", *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675—5732, DOI: 10.1021/cr3001803.

[12] Biomol GmbH - Life Science Shop, "Oleic Acid methyl ester", https://www.biomol.com/de/produkte/chemikalien/lipide/oleic-acid-methyl-ester-cay20604-500, **2026**, zuletzt aufgerufen: 15.02.2026.

[13] Merck KGaA, "Methyloleat - Methyl-cis-9-octadecenoat, Methyloleat", https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/substance/methyloleate29649112629?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_id=12481160316&utm_campaign={campaignname}&utm_content=119127149456&utm_term=&gad_source=1&gad_campaignid=12481160316&gclid=CjwKCAiA-sXMBhAOEiwAGGw6LKfc6aKE_HsWDZaNy-llCBmZIYsW1nmqtSmVZSzcMXR3dXOhOQ-JMxoCA3cQAvD_BwE, **2026**, zuletzt aufgerufen: 15.02.2026.

[14] A. Lux, "Katalytische Reaktionen mit Lösungsmittel-stabilisierten metallischen Nanopartikeln", *Dissertation*, TU Dortmund University, Dortmund, **2012**.

[15] M. L. Spiekermann, T. Seidensticker, "Catalytic processes for the selective hydrogenation of fats and oils: reevaluating a mature technology for feedstock diversification", *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14*, 4390—4419, DOI: 10.1039/D4CY00488D.

[16] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, M. K. Danquah, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations", *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1050—1074, DOI: 10.3762/bjnano.9.98.

[17] N. Kost, F. Lehmann, R. Guo, K. Loza, M. Heggen, T. Seidensticker, M. Epple, "Catalytic Activity of Water - Dispersed Palladium Nanoparticles with Different Sizes and Shapes in the Semihydrogenation of Alkynes", *ChemCatChem* **2025**, *17,* DOI: 10.1002/cctc.202501164.

[18] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R167-R181, DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/201.

[19] M. Crespo-Quesada, A. Yarulin, M. Jin, Y. Xia, L. Kiwi-Minsker, "Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: which sites are most active and selective?", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12787—12794, DOI: 10.1021/ja204557m.

[20] F. Cárdenas-Lizana, M. Crespo-Quesada, L. Kiwi-Minsker, "Selective alkyne hydrogenation over nano-metal systems: closing the gap between model and real catalysts for industrial applications", *Chimia* **2012**, *66*, 681—686, DOI: 10.2533/chimia.2012.681.

[21] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, "Nanopartikel als regenerierbare Katalysatoren: an der Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse", *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062—8083, DOI: 10.1002/ange.200500766.

[22] J. Zhou, D. Astruc, "Recent Trends and Perspectives in Palladium Nanocatalysis: From Nanoparticles to Frameworks, Atomically Precise Nanoclusters and Single-Atom Catalysts", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2024**, *34*, 2903—2925, DOI: 10.1007/s10904-024-03037-z.

[23] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340—8347, DOI: 10.1021/ja035044x.

[24] G. J. Hutchings, C. J. Kiely, "Strategies for the synthesis of supported gold palladium nanoparticles with controlled morphology and composition", *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1759—1772, DOI: 10.1021/ar300356m.

[25] W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, P. S. Bagus, A. Wieckowski, "Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid", *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13393—13398, DOI: 10.1021/jp061690h.

[26] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution", *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343—1348, DOI: 10.1021/nl0495256.

[27] S. F. Parker, H. C. Walker, S. K. Callear, E. Grünewald, T. Petzold, D. Wolf, K. Möbus, J. Adam, S. D. Wieland, M. Jiménez-Ruiz, P. W. Albers, "The effect of particle size, morphology and support on the formation of palladium hydride in commercial catalysts", *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 480—489, DOI: 10.1039/c8sc03766c.

[28] Y. Shen, J. Yu, X. Xiao, X. Guo, D. Mao, H. Huang, G. Lu, "Polymer nanofilm-coated catalysis: An approach for enhancing water-resistance of Co-Fe oxide nano-catalysts under moisture-rich condition", *J. Catal.* **2017**, *352*, 466—479, DOI: 10.1016/j.jcat.2017.06.022.

[29] F. Zaera, "Designing Sites in Heterogeneous Catalysis: Are We Reaching Selectivities Competitive With Those of Homogeneous Catalysts?", *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 8594—8757, DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00905.

[30] J. A. Heldal, E. N. Frankel, "Comparison of homogeneous and heterogeneous palladium hydrogenation catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 756—761, DOI: 10.1007/BF02672129.

[31] L. K. Freidlin, E. F. Litvin, L. F. Topuridze, "Catalytic activity and selectivity of homogeneous and heterogeneous rhodium catalysts in hydrogenation and isomerization reactions", *Russ. Chem. Bull.* **1971**, *20*, 336—339, DOI: 10.1007/BF00869036.

[32] C. Vogt, B. M. Weckhuysen, "The concept of active site in heterogeneous catalysis", *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6*, 89—111, DOI: 10.1038/s41570-021-00340-y.

[33] G. A. Somorjai, C. J. Kliewer, "Reaction selectivity in heterogeneous catalysis", *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *96*, 191—208, DOI: 10.1007/s11144-009-5531-7.

[34] R. Klaewkla, M. Arend, W. F., "A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems" in *Mass Transfer - Advanced Aspects*, (Ed.: H. Nakajima), IntechOpen, London, **2011,** DOI: 10.5772/22962.

[35] A. Behr, T. Seidensticker, D. Vogt, "Applied Homogeneous Catalysis: A Tool for Sustainable Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, **2025**.

[36] S. Reichenberger, G. Marzun, M. Muhler, S. Barcikowski, "Perspective of Surfactant - Free Colloidal Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis", *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4489—4518, DOI: 10.1002/cctc.201900666.

[37] L. Prati, A. Villa, "Gold colloids: from quasi-homogeneous to heterogeneous catalytic systems", *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 855—863, DOI: 10.1021/ar400170j.

[38] O. Myakonkaya, Z. Hu, M. F. Nazar, J. Eastoe, "Recycling functional colloids and nanoparticles", *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 11784—11790, DOI: 10.1002/chem.201000942.

[39] D. Mukherjee, "Potential application of palladium nanoparticles as selective recyclable hydrogenation catalysts", *J Nanopart Res* **2008**, *10*, 429—436, DOI: 10.1007/s11051-007-9270-2.

[40] N. Abid, A. M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review", *Advances in Colloid and Interface Science* **2022**, *300*, 102597, DOI: 10.1016/j.cis.2021.102597.

[41] A. Behr, V. Manz, A. Lux, A. Ernst, "Highly Selective Mono-hydrogenation of Dicyclopentadiene with Pd-nanoparticles", *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 241—245, DOI: 10.1007/s10562-013-0960-3.

[42] S. Barcikowski, V. Amendola, G. Marzun, C. Rehbock, S. Reichenberger, D. Zhang, B. Gökce, "Handbook of Laser Synthesis of Colloids", DuEPublico: Duisburg-Essen Publications Online, University of Duisburg-Essen, Germany, **2016,** DOI: 10.17185/duepublico/41087.

[43] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, T. Seto, "Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review", *KONA Powder Part. J.* **2017**, *34*, 80—90, DOI: 10.14356/kona.2017009.

[44] D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski, "Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications", *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3990—4103, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00468.

[45] J. Zhang, M. Chaker, D. Ma, "Pulsed laser ablation based synthesis of colloidal metal nanoparticles for catalytic applications" **2017**, *489*, 138—149, DOI: 10.1016/j.jcis.2016.07.050.

[46] D. Zhang, J. Liu, P. Li, Z. Tian, C. Liang, "Recent Advances in Surfactant - Free, Surface - Charged, and Defect - Rich Catalysts Developed by Laser Ablation and Processing in Liquids", *ChemNanoMat* **2017**, *3*, 512—533, DOI: 10.1002/cnma.201700079.

[47] G. La Sorella, L. Sperni, P. Canton, L. Coletti, F. Fabris, G. Strukul, A. Scarso, "Selective Hydrogenations and Dechlorinations in Water Mediated by Anionic Surfactant-Stabilized Pd Nanoparticles", *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7438—7446, DOI: 10.1021/acs.joc.8b00314.

[48] M. V. Bravo, O. F. Silva, C. Adam, A. M. Granados, "A simple way to prepare palladium nanoparticles decorated with cyclodextrins and ionic liquid. The effects of coating on the catalytic activity and colloidal stability", *J. Mol. Liq.* **2020**, *304*, 112725, DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112725.

[49] J. Quinson, S. Kunz, M. Arenz, "Surfactant-Free Colloidal Syntheses of Precious Metal Nanoparticles for Improved Catalysts", *ACS Catal.* **2023**, *13*, 4903—4937, DOI: 10.1021/acscatal.2c05998.

[50] I. Favier, D. Pla, M. Gómez, "Palladium Nanoparticles in Polyols: Synthesis, Catalytic Couplings, and Hydrogenations", *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1146—1183, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00204.

[51] H. T. Phan, A. J. Haes, "What Does Nanoparticle Stability Mean?", *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 16495—16507, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00913.

[52] I. Geukens, D. E. de Vos, "Organic transformations on metal nanoparticles: controlling activity, stability, and recyclability by support and solvent interactions", *Langmuir* **2013**, *29*, 3170—3178, DOI: 10.1021/la304639z.

[53] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, "Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability, Catalytic Activity, and Recycling Potential", *Top. Catal.* **2008**, *47*, 15—21, DOI: 10.1007/s11244-007-9029-0.

[54] M. H. Prechtl, P. S. Campbell, "Metal oxide and bimetallic nanoparticles in ionic liquids: synthesis and application in multiphase catalysis", *Nanotechnol. Rev.* **2013**, *2*, 577—595, DOI: 10.1515/ntrev-2013-0019.

[55] W. Joseph, "Three-phase catalytic reactors for hydrogenation and oxidation reactions", *Phys. Sci. Rev.* **2016**, *1,* DOI: 10.1515/psr-2015-0019.

[56] P. F. M. de Oliveira, R. M. Torresi, F. Emmerling, P. H. C. Camargo, "Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles", *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 16114—16141, DOI: 10.1039/D0TA05183G.

[57] T. Dang - Bao, I. Favier, M. Gómez, "Metal Nanoparticles in Polyols: Bottom - up and Top - down Syntheses and Catalytic Applications" in *Nanoparticles in Catalysis,* (Eds.: K. Philippot, A. Roucoux), Wiley, Weinheim, **2021,** DOI: 10.1002/9783527821761.ch5.

[58] V. Fetisov, A. M. Gonopolsky, H. Davardoost, A. R. Ghanbari, A. H. Mohammadi, "Regulation and impact of VOC and CO 2 emissions on low - carbon energy systems resilient to climate

change: A case study on an environmental issue in the oil and gas industry", *Energy Sci. Eng.* **2023**, *11*, 1516—1535, DOI: 10.1002/ese3.1383.

[59] K. Weissermel, H.-J. Arpe, "Industrial organic chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, **2003,** DOI: 10.1002/9783527619191.

[60] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals", *Energy Convers. Manage.* **2010**, *51*, 1412—1421, DOI: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.

[61] S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali, "Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction", *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1727—1737, DOI: 10.1021/ef060097w.

[62] Arthur J. Ragauskas, Charlotte K. Williams, Brian H. Davison, George Britovsek, John Cairney, Charles A. Eckert, William J. Frederick, Jr., Jason P. Hallett, David J. Leak, Charles L. Liotta, Jonathan R. Mielenz, Richard Murphy, Richard Templer, Timothy Tschaplinski, "The Path Forward for Biofuels and Biomaterials", *Science* **2006**, *311*, 484—489, DOI: 10.1126/science.1114736.

[63] B. Herzog, M. I. Kohan, S. A. Mestemacher, R. U. Pagilagan, K. Redmond, R. Sarbandi, "Polyamides" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000,** DOI: 10.1002/14356007.a21_179.pub4.

[64] D. Kanazawa, A. Wagner, A. B. Kremer, J. J. Leung, S. Lingeswaran, P. Goult, S. Herrmann, N. Ishii, Y. Kikuchi, "Scope 1, 2, and 3 Net Zero Pathways for the Chemical Industry in Japan", *J. Chem. Eng. Jpn.* **2024**, *57,* DOI: 10.1080/00219592.2024.2360900.

[65] J. A. Tickner, K. Geiser, S. Baima, "Transitioning the Chemical Industry: Elements of a Roadmap Toward Sustainable Chemicals and Materials", *Environment* **2022**, *64*, 22—36, DOI: 10.1080/00139157.2022.2021793.

[66] M. Rahnama Mobarakeh, T. Kienberger, "Climate Neutrality Strategies for the Chemical Industry Using a Novel Carbon Boundary: An Austrian Case Study", *Energies* **2025**, *18*, 1421, DOI: 10.3390/en18061421.

[67] H. H. Sharaf-Addin, "Towards net-zero carbon emissions: A systematic review of carbon sustainability reporting based on GHG protocol framework", *Environ. Sustain. Indic.* **2024**, *24*, 100516, DOI: 10.1016/j.indic.2024.100516.

[68] G. Lopez, D. Keiner, M. Fasihi, T. Koiranen, C. Breyer, "From fossil to green chemicals: sustainable pathways and new carbon feedstocks for the global chemical industry", *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 2879—2909, DOI: 10.1039/D3EE00478C.

[69] E. A. R. Zuiderveen, K. J. J. Kuipers, C. Caldeira, S. V. Hanssen, M. K. van der Hulst, M. M. J. de Jonge, A. Vlysidis, R. van Zelm, S. Sala, M. A. J. Huijbregts, "The potential of emerging bio-based products to reduce environmental impacts", *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 8521, DOI: 10.1038/s41467-023-43797-9.

[70] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, "The path forward for biofuels and biomaterials", *Science* **2006**, *311*, 484—489, DOI: 10.1126/science.1114736.

[71] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science", *Chem. Soc. Rev.* **2007,** DOI: 10.1039/b703294c.

[72] J. O. Metzger, U. Bornscheuer, "Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 13—22, DOI: 10.1007/s00253-006-0335-4.

[73] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijnincx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, "The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals", *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552—3599, DOI: 10.1021/cr900354u.

[74] R. A. Sheldon, "Biocatalysis and biomass conversion: enabling a circular economy", *Phil. Trans. R. Soc. A* **2020**, *378*, 20190274, DOI: 10.1098/rsta.2019.0274.

[75] U. Biermann, U. T. Bornscheuer, I. Feussner, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, "Fatty Acids and their Derivatives as Renewable Platform Molecules for the Chemical Industry", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20144—20165, DOI: 10.1002/anie.202100778.

[76] R. A. Sheldon, "Green carbon and the chemical industry of the future", *Phil. Trans. R. Soc. A* **2024**, *382*, 20230259, DOI: 10.1098/rsta.2023.0259.

[77] VCI, "Rohstoffbasis der Chemieindustrie", https://www.bayerische-chemieverbaende.de/wp-content/uploads/sites/4/2019/09/daten-fakten-rohstoffbasis-chemieindustrie-3.pdf, **2019**, zuletzt aufgerufen: 10.02.2026.

[78] VCI, "Rohstoffbasis der chemischen Industrie", https://www.bayerische-chemieverbaende.de/wp-content/uploads/2014/08/11b-daten-fakten-rohstoffbasis-der-chemischen-industrie.pdf, **2014**, zuletzt aufgerufen: 10.02.2026.

[79] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, "Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe", https://www.fnr.de/marktanalyse/marktanalyse-kap2.pdf, **2014**, zuletzt aufgerufen: 10.02.2026.

[80] U. Biermann, U. T. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, "Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe in der Chemie", *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3938—3956, DOI: 10.1002/ange.201002767.

[81] D. Garbe, S. Reiße, T. Brück, "Nachhaltige Bausteine für die Kunststoff-Herstellung", *Chem. Unserer Zeit* **2014**, *48*, 284—295, DOI: 10.1002/ciuz.201400673.

[82] Y. Lee, T. Tang, E. Phuah, O. Lai, "Recent Advances in Edible Fats and Oils Technology", Springer Singapore, Singapore, **2022,** DOI: 10.1007/978-981-16-5113-7.

[83] S. Krist, "Lexikon der Pflanzlichen Fette Und Öle", Springer Wien, Vienna, **2013,** DOI: 10.1007/978-3-7091-1005-8.

[84] Statista, "Monatlicher Preis für Sonnenblumenöl im globalen Handel von November 2019 bis November 2022", https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1296737/umfrage/monatlicher-preis-sonnenblumenoel/, **2022**, zuletzt aufgerufen: 23.12.2022.

[85] Statista, "Durchschnittlicher Preis der wichtigsten pflanzlichen Öle im Welthandel von November 2020 bis November 2022", https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1312207/umfrage/preis-von-pflanzlichen-oelen-im-welthandel-art-monate/, **2022**, zuletzt aufgerufen: 23.12.2022.

[86] P. Bajpai, "Raw material and pulp making" in *Biermann's Handbook of Pulp and Paper,* DOI: 10.1016/C2017-0-00513-X.

[87] P. C. Abhilash, P. Srivastava, S. Jamil, N. Singh, "Revisited Jatropha curcas as an oil plant of multiple benefits: critical research needs and prospects for the future", *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2011**, *18*, 127—131, DOI: 10.1007/s11356-010-0400-5.

[88] U. Biermann, U. T. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, "Oils and fats as renewable raw materials in chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854—3871, DOI: 10.1002/anie.201002767.

[89] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. Rüsch gen. Klaas, H. J. Schäfer, M. P. Schneider, "New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2206—2224, DOI: 10.1002/1521-3773(20000703)39:13<2206::AID-ANIE2206>3.0.CO;2-P.

[90] A. Behr, T. Seidensticker, "Chemistry of Renewables", Springer, Berlin, Heidelberg, **2020,** DOI: 10.1007/978-3-662-61430-3.

[91] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (Eds.), "Multiphase homogeneous catalysis" in *Green chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005,** DOI: 10.1002/9783527619597.

[92] H. Göppel, S. Kirschner, "Handbuch der Pflanzenöle. Für Praxis, Wellness und Hausapotheke", Param Verlag, Ahlerstedt, **2014**.

[93] Y. Liu, H. Xin, Y. Yan, "Physicochemical properties of stillingia oil: Feasibility for biodiesel production by enzyme transesterification", *Ind. Crops Prod.* **2009**, *30*, 431—436, DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.08.004.

[94] R. El-Araby, A. I. Rezk, S. A. A. El-Enin, O. A. Nofal, A. B. El-Nasharty, "Comparative evaluation of Salicornia bigelovii oil planted under different treatments", *Bull. Natl. Res. Cent.* **2020**, *44*, 133, DOI: 10.1186/s42269-020-00388-8.

[95] D. Adu-Mensah, D. Mei, L. Zuo, Q. Zhang, J. Wang, "A review on partial hydrogenation of biodiesel and its influence on fuel properties", *Fuel* **2019**, *251*, 660—668, DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.036.

[96] P. Angeloni, M. M. Echarte, G. Pereyra Irujo, N. Izquierdo, L. Aguirrezábal, "Fatty acid composition of high oleic sunflower hybrids in a changing environment", *Field Crops Res.* **2017**, *202*, 146—157, DOI: 10.1016/j.fcr.2016.04.005.

[97] J. Ohlrogge, N. Thrower, V. Mhaske, S. Stymne, M. Baxter, W. Yang, J. Liu, K. Shaw, B. Shorrosh, M. Zhang, C. Wilkerson, B. Matthäus, "PlantFAdb: a resource for exploring hundreds of plant fatty acid structures synthesized by thousands of plants and their phylogenetic relationships", *Plant J.* **2018**, *96*, 1299—1308, DOI: 10.1111/tpj.14102.

[98] A. Pandey (Ed.), "Handbook of plant-based biofuels" in *Biological sciences*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2009,** DOI: 10.1201/9780789038746.

[99] S. Bharadwaj A.V.S.L, M. Singh, N. Subramaniapillai, M. S. B. Khadhar Mohamed, A. Narayanan, "Biodiesel production from rubber seed oil using calcium oxide derived from eggshell as catalyst — optimization and modeling studies", *Green Process. Synth.* **2019**, *8*, 430—442, DOI: 10.1515/gps-2019-0011.

[100] S. Bharadwaj A.V.S.L, N. Subramaniapillai, M. S. B. Khadhar Mohamed, A. Narayanan, "Effect of rubber seed oil biodiesel on engine performance and emission analysis", *Fuel* **2021**, *296*, 120708, DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120708.

[101] M. Abdul Hakim Shaah, M. S. Hossain, F. A. Salem Allafi, A. Alsaedi, N. Ismail, M. O. Ab Kadir, M. I. Ahmad, "A review on non-edible oil as a potential feedstock for biodiesel: physicochemical properties and production technologies", *RSC Adv.* **2021**, *11*, 25018—25037, DOI: 10.1039/d1ra04311k.

[102] W. Karrer, "Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe (exclusive Alkaloide)", Birkhäuser Basel, Basel, **1958,** DOI: 10.1007/978-3-0348-6808-2.

[103] A. Behr, J. P. Gomes, "The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 31—50, DOI: 10.1002/ejlt.200900091.

[104] A. Behr, A. J. Vorholt, "Homogeneous Catalysis with Renewables" in *Catalysis by Metal Complexes,* (Eds.: D. J. Cole-Hamilton, P. W. N. M. van Leeuwen), **2017,** DOI: 10.1007/978-3-319-54161-7.

[105] A. Behr, T. Seidensticker, "Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe", Springer, Berlin, Heidelberg, **2018,** DOI: 10.1007/978-3-662-55255-1.

[106] N. Herrmann, J. Bianga, M. Palten, T. Riemer, D. Vogt, J. M. Dreimann, T. Seidensticker, "Improving Aqueous Biphasic Hydroformylation of Unsaturated Oleochemicals Using a Jet - Loop - Reactor", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2020,** DOI: 10.1002/ejlt.201900166.

[107] J. Vondran, T. Benninghoff, A. I. Emminghaus, T. Seidensticker, "Catalytic Synthesis of Methyl 9,10 - dihydroxystearate from Technical Feedstocks in Continuous Flow via Epoxidation and Hydrolysis", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2022,** DOI: 10.1002/ejlt.202200041.

[108] J. Vondran, J. Pela, D. Palczewski, M. Skiborowski, T. Seidensticker, "Curse and Blessing—The Role of Water in the Homogeneously Ru-Catalyzed Epoxidation of Technical Grade Methyl Oleate", *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 11469—11478, DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c03573.

[109] J. H. Phillips, "Latest Industrial Uses of Olefin Metathesis" in *Organometallic Chemistry in Industry: A Practical Approach,* (Eds.: T. J. Colacot, Johansson Seechurn, Carin C. C., R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2020,** DOI: 10.1002/9783527819201.ch10.

[110] A. Soutelo-Maria, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier, G. Cravotto, "Oxidative Cleavage of Fatty Acid Derivatives for Monomer Synthesis", *Catalysts* **2018**, *8*, 464, DOI: 10.3390/catal8100464.

[111] Statista, "Produktionsvolumen ausgewählter petrochemischer Primärprodukte in Deutschland im Jahr 2021", https://de.statista.com/statistik/daten/studie/868074/umfrage/produktion-von-petrochemikalien-in-deutschland/, **2022**, zuletzt aufgerufen: 12.02.2026.

[112] C. Schneider, T. Leischner, P. Ryabchuk, R. Jackstell, K. Junge, M. Beller, "Development of Bulk Organic Chemical Processes—History, Status, and Opportunities for Academic Research", *CCS Chem.* **2021**, *3*, 512—530, DOI: 10.31635/ccschem.021.202000680.

[113] T. F. H. Roth, M. L. Spiekermann, D. Lütkenhaus, F. Niefer, D. Vogt, T. Seidensticker, "The effect of polyunsaturation — insights into the hydroformylation of oleochemicals", *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14*, 5551—5558, DOI: 10.1039/D4CY00839A.

[114] M. E. Cucciolito, M. Di Serio, R. Esposito, M. Melchiorre, F. Ruffo, V. Russo, R. Tesser, R. Turco, R. Vitiello, "Catalysis for Oleochemical Platforms", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, *26*, DOI: 10.1002/ejic.202200783.

[115] A. E. Bailey, "Some additional notes on the kinetics and theory of fatty oil hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1949**, *26*, 644—648, DOI: 10.1007/BF02651503.

[116] A. Philippaerts, P. A. Jacobs, B. F. Sels, "Hat die Hydrierung von Pflanzenölen noch eine Zukunft?", *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5328—5334, DOI: 10.1002/ange.201209731.

[117] A. E. W. Beers, "Low trans hydrogenation of edible oils", *Lipid Technol.* **2007**, *19*, 56—58, DOI: 10.1002/lite.200600019.

[118] J. W. Veldsink, M. J. Bouma, N. H. Schöön, A. A. C. M. Beenackers, "Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review", *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, *39*, 253—318, DOI: 10.1080/01614949709353778.

[119] I. Horiuti, M. Polanyi, "Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts", *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164, DOI: 10.1039/tf9343001164.

[120] A. E. W. Beers, R. Ariaansz, D. Okonek, "Trans Isomer Control in Hydrogenation of Edible Oils" in *Trans fatty acids,* (Eds.: A. J. Dijkstra, R. J. Hamilton, W. Hamm, R. J. Hamilton), Blackwell Pub, Oxford, Ames, Iowa, **2008,** DOI: 10.1002/9780470697658.ch6.

[121] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken, "Technische Chemie", Wiley-VCH, Weinheim, München, **2013**.

[122] Z. Xin, G. Wei, L. Zhang, L. Gao, Z. Li, W. Zhao, "Partial hydrogenation of fatty acid methyl esters under mild conditions using sodium borohydride as hydrogen donor", *Fuel* **2021**, *299*, 120877, DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120877.

[123] A. J. Dijkstra, "Selectivities in Partial Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2009**, *87*, 115—117, DOI: 10.1007/s11746-009-1507-z.

[124] A. Na Rungsi, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, T. Mochizuki, H. Takagi, Y. Yoshimura, "Preparation of MCM-41-supported Pd—Pt catalysts with enhanced activity and sulfur resistance for partial hydrogenation of soybean oil-derived biodiesel fuel", *Appl. Catal. A: Gen.* **2020**, *590*, 117351, DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117351.

[125] U. P. Laverdura, L. Rossi, F. Ferella, C. Courson, A. Zarli, R. Alhajyoussef, K. Gallucci, "Selective Catalytic Hydrogenation of Vegetable Oils on Lindlar Catalyst", *ACS Omega* **2020**, *5*, 22901—22913, DOI: 10.1021/acsomega.0c02280.

[126] T. Zhu, L. Zhang, Z. Li, G. Wei, Z. Xin, D. Xiong, Z. Ou, "Partial Hydrogenation of Jatropha Oil Biodiesel Catalyzed by Nickel/Bentonite Catalyst", *Waste Biomass Valorization* **2021**, *12*, 465—474, DOI: 10.1007/s12649-020-00977-8.

[127] L. F. Albright, "Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1965**, *42*, 250—253, DOI: 10.1007/BF02541141.

[128] D. Y. Leung, X. Wu, M. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Appl. Energy* **2010**, *87*, 1083—1095, DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.10.006.

[129] G. Knothe, "A technical evaluation of biodiesel from vegetable oils vs. algae. Will algae-derived biodiesel perform?", *Green Chem.* **2011**, *13*, 3048, DOI: 10.1039/c0gc00946f.

[130] T. Issariyakul, A. K. Dalai, "Biodiesel from vegetable oils", *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *31*, 446—471, DOI: 10.1016/j.rser.2013.11.001.

[131] M. Suresh, C. P. Jawahar, A. Richard, "A review on biodiesel production, combustion, performance, and emission characteristics of non-edible oils in variable compression ratio diesel engine using biodiesel and its blends", *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *92*, 38—49, DOI: 10.1016/j.rser.2018.04.048.

[132] K. Zahan, M. Kano, "Biodiesel Production from Palm Oil, Its By-Products, and Mill Effluent: A Review", *Energies* **2018**, *11*, 2132, DOI: 10.3390/en11082132.

[133] D. N. Thoai, C. Tongurai, K. Prasertsit, A. Kumar, "Review on biodiesel production by two-step catalytic conversion", *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2019**, *18*, 101023, DOI: 10.1016/j.bcab.2019.101023.

[134] A. J. Dijkstra, "On the mechanism of the copper-catalysed hydrogenation; a reinterpretation of published data", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2002**, *104*, 29—35, DOI: 10.1002/1438-9312(200201)104:1<29::AID-EJLT29>3.0.CO;2-O.

[135] D. Jovanović, Ž. Čupić, M. Stanković, L. Rožić, B. Marković, "The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 353—357, DOI: 10.1016/s1381-1169(00)00154-0.

[136] A. Bernas, J. Myllyoja, T. Salmi, D. Y. Murzin, "Kinetics of linoleic acid hydrogenation on Pd/C catalyst", *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *353*, 166—180, DOI: 10.1016/j.apcata.2008.10.059.

[137] W. Normann, "Ueber den gegenwärtigen Stand der Fetthärtung", *Chem. Umsch. Geb. Fette, Oele, Wachse Harze* **1922**, *29*, 277—278, DOI: 10.1002/lipi.19220293502.

[138] S. Koritala, H. J. Dutton, "Selective Hydrogenation of Soybean Oil with Sodium Borohydride-Reduced Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, *43*, 86—89, DOI: 10.1007/BF02641021.

[139] A. J. Dijkstra, "Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2006**, *108*, 249—264, DOI: 10.1002/ejlt.200500335.

[140] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, J. Jitjamnong, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, "Influence of Alkaline and Alkaline Earth Metal Promoters on the Catalytic Performance of Pd— M /SiO 2 (M = Na, Ca, or Ba) Catalysts in the Partial Hydrogenation of Soybean Oil-Derived Biodiesel for Oxidative Stability Improvement", *Energy Fuels* **2018**, *32*, 9744—9755, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01498.

[141] T. Seidensticker, A. J. Vorholt, A. Behr, "The mission of addition and fission — catalytic functionalization of oleochemicals", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2016**, *118*, 3—25, DOI: 10.1002/ejlt.201500190.

[142] A. Enferadi Kerenkan, F. Béland, T.-O. Do, "Chemically catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids and their derivatives into valuable products for industrial applications: a review and perspective", *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 971—987, DOI: 10.1039/C5CY01118C.

[143] A. Köckritz, A. Martin, "Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 812—824, DOI: 10.1002/ejlt.200800042.

[144] M. Kondratiuk, M. L. Spiekermann, T. Seidensticker, L. J. Gooßen, "Sustainable Diesel from Rapeseed Oil Esters by Sequential Semi-Hydrogenation, Double Bond Isomerization, and Metathesis", *Chem. - Eur. J.* **2025**, *31*, e202500523, DOI: 10.1002/chem.202500523.

[145] H. W. Wegener, R. Reichert, N. Brede, A. Gierse, M. L. Spiekermann, D. Vogt, T. Seidensticker, "Mechanistic Insights Into the Methoxycarbonylation of Technical Grade Oleochemicals: Catalytical and Structural Analysis of Conjugated Fatty Acid Methyl Esters", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2025**, *127,* DOI: 10.1002/ejlt.202400198.

[146] V. M. Marx, A. H. Sullivan, M. Melaimi, S. C. Virgil, B. K. Keitz, D. S. Weinberger, G. Bertrand, R. H. Grubbs, "Cyclic alkyl amino carbene (CAAC) ruthenium complexes as remarkably active catalysts for ethenolysis", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1919—1923, DOI: 10.1002/anie.201410797.

[147] J. Morvan, M. Mauduit, G. Bertrand, R. Jazzar, "Cyclic (Alkyl)(amino)carbenes (CAACs) in Ruthenium Olefin Metathesis", *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1714—1748, DOI: 10.1021/acscatal.0c05508.

[148] A. Kajetanowicz, M. Chwalba, A. Gawin, A. Tracz, K. Grela, "Non - Glovebox Ethenolysis of Ethyl Oleate and FAME at Larger Scale Utilizing a Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene Ruthenium Catalyst", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2020**, *122,* DOI: 10.1002/ejlt.201900263.

[149] K. F. Pfister, S. Baader, M. Baader, S. Berndt, L. J. Goossen, "Biofuel by isomerizing metathesis of rapeseed oil esters with (bio)ethylene for use in contemporary diesel engines", *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1602624, DOI: 10.1126/sciadv.1602624.

[150] N. Herrmann, K. Köhnke, T. Seidensticker, "Selective Product Crystallization for Concurrent Product Separation and Catalyst Recycling in the Isomerizing Methoxycarbonylation of Methyl Oleate", *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 10633—10638, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c03432.

[151] J. T. Christl, P. Roesle, F. Stempfle, P. Wucher, I. Göttker-Schnetmann, G. Müller, S. Mecking, "Catalyst activity and selectivity in the isomerising alkoxycarbonylation of methyl oleate", *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 17131—17140, DOI: 10.1002/chem.201301124.

[152] P. Roesle, L. Caporaso, M. Schnitte, V. Goldbach, L. Cavallo, S. Mecking, "A comprehensive mechanistic picture of the isomerizing alkoxycarbonylation of plant oils", *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16871—16881, DOI: 10.1021/ja508447d.

[153] J. Vondran, M. R. L. Fürst, G. R. Eastham, T. Seidensticker, D. J. Cole-Hamilton, "Magic of Alpha: The Chemistry of a Remarkable Bidentate Phosphine, 1,2-Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)benzene", *Chem. Rev.* **2021,** DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01254.

[154] T. Vanbésien, E. Monflier, F. Hapiot, "Hydroformylation of vegetable oils: More than 50 years of technical innovation, successful research, and development", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2016**, *118*, 26—35, DOI: 10.1002/ejlt.201500196.

[155] P. van Leeuwen, C. F. Roobeek, "The hydroformylation of butadiene catalysed by rhodium-diphosphine complexes", *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 345—353, DOI: 10.1016/0304-5102(85)85117-8.

[156] Z. Wang, Y. Liu, S. Kuang, Y. Yang, "Selective Hydroformylation of 1,3-Butadiene to Adipic Aldehyde Enabled by a Ligand-Relay Catalysis", *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 18504—18510, DOI: 10.1021/acs.joc.4c02417.

[157] H. P. Kaufmann, "Die Fettrohstoffe der Margarine: I. Native Fette und Öle; II. Gehärtete Fette und eine neue Methode der Kontinuierlichen Fetthärtung", *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1962**, *64*, 1168—1178, DOI: 10.1002/lipi.19620641218.

[158] A. Heiduschka, "Margarine und Kunstspeisefett" in *Öle und Fette in der Ernährung*, *Vol. 3,* (Ed.: A. Heiduschka), Springer, Berlin, Heidelberg, **1923,** DOI: 10.1007/978-3-642-99408-1_7.

[159] W. Normann, "Oelhärtung bei niedriger Temperatur", *Chem. Umsch. Geb. Fette, Oele, Wachse Harze* **1931**, *38*, 289—290, DOI: 10.1002/lipi.19310382102.

[160] W. Normann, "Ueber einige Probleme der Fetthärtung", *Fette Seifen* **1937**, *44*, 330—336, DOI: 10.1002/lipi.19370440802.

[161] M. Konkol, W. Wróbel, R. Bicki, A. Gołębiowski, "The Influence of the Hydrogen Pressure on Kinetics of the Canola Oil Hydrogenation on Industrial Nickel Catalyst", *Catalysts* **2016**, *6*, 55, DOI: 10.3390/catal6040055.

[162] M. Konkol, R. Bicki, M. Kondracka, K. Antoniak-Jurak, P. Wiercioch, W. Próchniak, "Characteristics and catalytic behavior of NiAlCe catalysts in the hydrogenation of canola oil: the effect of cerium on cis/trans selectivity", *React. Kinet., Mech. Catal.* **2016**, *119*, 595—613, DOI: 10.1007/s11144-016-1080-z.

[163] C. Okkerse, A. de Jonge, J. W. E. Coenen, A. Rozendaal, "Selective hydrogenation of soybean oil in the presence of copper catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 152—156, DOI: 10.1007/BF02558177.

[164] A. de Jonge, J. W. E. Coenen, C. Okkerse, "Selective hydrogenation of linolenate groups in soya-bean oil", *Nature* **1965**, *206*, 573—574, DOI: 10.1038/206573a0.

[165] J. W. E. Coenen, "Hydrogenation of Edible oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1976**, *53*, 382—389, DOI: 10.1007/BF02605727.

[166] S. Koritala, "Selective hydrogenation of soybean oil. 3. Copper-exchanged molecular sieves and other supported catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1968**, *45*, 197—200, DOI: 10.1007/BF02915351.

[167] S. Koritala, H. J. Dutton, "Selective hydrogenation of soybean oil. II. Copper-chromium catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, *43*, 556—558, DOI: 10.1007/BF02679872.

[168] S. Koritala, H. J. Dutton, "Selective hydrogenation of soybean oil: IV. Fatty acid isomers formed with copper catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1969**, *46*, 245—248, DOI: 10.1007/BF02544808.

[169] P. Y. Vigneron, S. Koritala, R. O. Butterfield, H. J. Dutton, "Kinetics of copper-chromite hydrogenation in soybean and linseed oils: Effect of pressure", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1972**, *49*, 371—375, DOI: 10.1007/BF02633392.

[170] K. J. Moulton, R. E. Beal, E. L. Griffin, "Hydrogenation of soybean oil with copper catalysts containing small amounts of nickel catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1973**, *50*, 450—454, DOI: 10.1007/BF02639852.

[171] S. Koritala, "Selective hydrogenation of soybean oil: VII. Poisons and inhibitors for copper catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1975**, *52*, 240—243, DOI: 10.1007/BF02639150.

[172] S. Koritala, "Selective hydrogenation of soybean oil. VIII. Effect of method of preparation upon the activity of a copper-silica catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, 267—268, DOI: 10.1007/BF02655169.

[173] G. R. List, C. D. Evans, R. E. Beal, L. T. Black, K. J. Moulton, J. C. Cowan, "Hydrogenation of soybean oil with copper-chromium catalyst: Preliminary plant-scale observations", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, *51*, 239—243, DOI: 10.1007/BF02642628.

[174] T. L. Mounts, S. Koritala, J. P. Friedrich, H. J. Dutton, "Selective hydrogenation of soybean oil: IX. Effect of pressure in copper catalysis", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 402—406, DOI: 10.1007/BF02911901.

[175] S. Koritala, J. P. Friedrich, T. L. Mounts, "Selective hydrogenation of soybean oil: X. Ultra high pressure and low pressure", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1980**, *57*, 1—5, DOI: 10.1007/BF02675514.

[176] L. E. Johansson, S. T. Lundin, "Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: I. The activity of the copper chromite catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1979**, *56*, 974—980, DOI: 10.1007/BF02674147.

[177] L. E. Johansson, S. T. Lundin, "Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: II. The effect of a hydrogen flow over copper chromite catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1979**, *56*, 981—986, DOI: 10.1007/BF02674148.

[178] L. E. Johansson, "Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: III. The effect of pressure when using copper chromite catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1979**, *56*, 987—991, DOI: 10.1007/BF02674149.

[179] L. E. Johansson, "Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: IV. Copper on silica gel, phase composition and preparation", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1980**, *57*, 16—22, DOI: 10.1007/BF02675518.

[180] S. Koritala, "Selective hydrogenation of soybean oil: XI. Trialkyl silane-activated copper catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1981**, *58*, 701—702, DOI: 10.1007/BF02899454.

[181] S. Koritala, "Selective hydrogenation of soybean oil: XII. Trialkyl aluminum-copper stearate homogeneous catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 309—312, DOI: 10.1007/BF02662233.

[182] S. Koritala, "Homogeneous catalytic hydrogenation of soybean oil: Palladium acetylacetonate", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, 517—520, DOI: 10.1007/BF02542322.

[183] J. M. Snyder, H. J. Dutton, C. R. Scholfield, "Laboratory-scale continuous hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 383—386, DOI: 10.1007/BF02911896.

[184] S. Koritala, K. J. Moulton, E. N. Frankel, "Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with nickel catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1470—1471, DOI: 10.1007/BF02636368.

[185] J. M. Snyder, T. L. Mounts, C. R. Scholfield, H. J. Dutton, "Laboratory-scale continuous hydrogenation: Effect of pressure", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 19—22, DOI: 10.1007/BF02670061.

[186] S. Koritala, K. J. Moulton, J. P. Friedrich, E. N. Frankel, W. F. Kwolek, "Continuous slurry hydrogenation of soybean oil with copper-chromite catalyst at high pressure", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, 909—913, DOI: 10.1007/BF02542164.

[187] K. J. Moulton, S. Koritala, K. Warner, E. N. Frankel, "Continuous ultrasonic hydrogenation of soybean oil. II. Operating conditions and oil quality", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1987**, *64*, 542—547, DOI: 10.1007/BF02636391.

[188] K. J. Moulton, W. F. Kwolek, "Continuous hydrogenation of soybean oil in a trickle-bed reactor with copper catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 333—337, DOI: 10.1007/BF02541014.

[189] J. A. Heldal, K. J. Moulton, E. N. Fronkel, "Fixed- Bed continuous hydrogenation of soybean oil with palladium- Polymer supported catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, *66*, 979—982, DOI: 10.1007/BF02682622.

[190] S. Koritala, "Hydrogenation and Deuteration of Conjugated Isomers of Linoleate and Linolenate with Palladium, Platinum, Nickel and Lindlar Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1973**, *50*, 11, DOI: 10.1007/BF02628732.

[191] S. Koritala, "Deuteration of Methyl Linoleate with Nickel, Palladium, Platinum and Copper-Chromite Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1973**, *50*, 317, DOI: 10.1007/BF02641363.

[192] S. Koritala, "Deuteration of Methyl cis-9, cis-15-Octadecadienoate with Nickel Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1973**, *50*, 307, DOI: 10.1007/BF02641362.

[193] A. J. Dijkstra, "Edible Oil Processing from a Patent Perspective", Springer, Boston, MA, **2013,** DOI: 10.1007/978-1-4614-3351-4.

[194] A. J. Dijkstra, "Recent developments in edible oil processing", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, *111*, 857—864, DOI: 10.1002/ejlt.200900124.

[195] N. Ravasio, F. Zaccheria, M. Gargano, S. Recchia, A. Fusi, N. Poli, R. Psaro, "Environmental friendly lubricants through selective hydrogenation of rapeseed oil over supported copper catalysts", *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *233*, 1—6, DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00128-X.

[196] A. F. Trasarti, D. J. Segobia, C. R. Apesteguía, F. Santoro, F. Zaccheria, N. Ravasio, "Selective Hydrogenation of Soybean Oil on Copper Catalysts as a Tool Towards Improved Bioproducts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89*, 2245—2252, DOI: 10.1007/s11746-012-2119-6.

[197] F. Zaccheria, R. Psaro, N. Ravasio, "Selective hydrogenation of alternative oils: a useful tool for the production of biofuels", *Green Chem.* **2009**, *11*, 462—465, DOI: 10.1039/b817625f.

[198] F. Zaccheria, R. Psaro, N. Ravasio, P. Bondioli, "Standardization of vegetable oils composition to be used as oleochemistry feedstock through a selective hydrogenation process", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 24—30, DOI: 10.1002/ejlt.201100044.

[199] P. Pecchia, I. Galasso, S. Mapelli, P. Bondioli, F. Zaccheria, N. Ravasio, "Stabilisation of camelina oil methyl esters through selective hydrogenation", *Ind. Crops Prod.* **2013**, *51*, 306—309, DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.09.021.

[200] N. Hsu, L. L. Diosady, W. F. Graydon, L. J. Rubin, "Heterogeneous catalytic hydrogenation of canola oil using palladium", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1036—1042, DOI: 10.1007/BF02673794.

[201] A. Wright, A. Wong, L. L. Diosady, "Ni catalyst promotion of a Cis-selective Pd catalyst for canola oil hydrogenation", *Food Res. Int.* **2003**, *36*, 1069—1072, DOI: 10.1016/j.foodres.2003.08.005.

[202] I. L. Simakova, O. A. Simakova, A. V. Romanenko, D. Y. Murzin, "Hydrogenation of Vegetable Oils over Pd on Nanocomposite Carbon Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7219—7225, DOI: 10.1021/ie800663j.

[203] R. M. Abdullina, I. N. Voropaev, A. V. Romanenko, V. A. Chumachenko, A. S. Noskov, A. S. Mashnin, "Partial hydrogenation of sunflower oil: Influence of the process conditions on the physicochemical properties of the products", *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, *85*, 1204—1211, DOI: 10.1134/S1070427212080125.

[204] A. V. Romanenko, I. N. Voropaev, R. M. Abdullina, V. A. Chumachenko, "Development of palladium catalysts on carbon supports from the Sibunit family for vegetable oil hydrogenation processes", *Solid Fuel Chem.* **2014**, *48*, 356—363, DOI: 10.3103/S0361521914060044.

[205] Ö. Korkut, S. Erentürk, "Improving oxidation stability of sunflower biodiesel by partial hydrogenation using a special catalyst", *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2015**, *9*, 326—334, DOI: 10.1002/bbb.1540.

[206] S. Erentürk, Ö. Korkut, "Effectiveness of activated mistalea (Viscum album L.) as a heterogeneous catalyst for biodiesel partial hydrogenation", *Renew. Energ.* **2018**, *117*, 374—379, DOI: 10.1016/j.renene.2017.10.092.

[207] N. Chollacoop, "Thai Biodiesel Industry in ASEAN: Opportunities or Threats", https://www.nstda.or.th/nac/2013/download/presentation/Set3/CC-305-01-AM/5Nuwong.pdf, **2013**, zuletzt aufgerufen: 10.02.2026.

[208] N. Numwong, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "Effect of Support Acidic Properties on Sulfur Tolerance of Pd Catalysts for Partial Hydrogenation of Rapeseed Oil-Derived FAME", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89*, 2117—2120, DOI: 10.1007/s11746-012-2112-0.

[209] N. Numwong, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "Effect of SiO2 pore size on partial hydrogenation of rapeseed oil-derived FAMEs", *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, *441-442*, 72—78, DOI: 10.1016/j.apcata.2012.07.020.

[210] C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "Catalytic upgrading of soybean oil methyl esters by partial hydrogenation using Pd catalysts", *Fuel* **2015**, *163*, 8—16, DOI: 10.1016/j.fuel.2015.09.026.

[211] N. Numwong, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters over Pd/activated carbon: Effect of type of reactor", *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 173—181, DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.034.

[212] N. Numwong, N. Thachuangtumle, A. Luengnaruemitchai, "Partial hydrogenation of palm oil-derived biodiesel over Pd/C catalysts", *IJAEAST (International Journal of Advances in Science, Engineering and Technology)* **2016**, *4*, 195.

[213] N. Numwong, P. Prabnasak, P. Prayoonpunratn, P. Triphatthanaphong, C. Thunyaratchatanon, T. Mochizuki, S.-Y. Chen, A. Luengnaruemitchai, T. Sooknoi, "Effect of Pd particle size on activity and cis-trans selectivity in partial hydrogenation of soybean oil-derived FAMEs over Pd/SiO2 catalysts", *Fuel Process. Technol.* **2020**, *203*, 106393, DOI: 10.1016/j.fuproc.2020.106393.

[214] P. Udomsap, A. Eiad-Ua, S.-Y. Chen, T. Mochizuki, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, M. Nishi, H. Tateno, H. Takagi, "Effect of Pd Precursor Salts on the Chemical State, Particle Size, and Performance of Activated Carbon-Supported Pd Catalysts for the Selective Hydrogenation of Palm Biodiesel", *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 1256, DOI: 10.3390/ijms22031256.

[215] P. Hongmanorom, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "Effect of the Pd/MCM-41 Pore Size on the Catalytic Activity and cis — trans Selectivity for Partial Hydrogenation of Canola Biodiesel", *Energy Fuels* **2017**, *31*, 8202—8209, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00832.

[216] S.-Y. Chen, L. Attanatho, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba, Y. Yoshimura, C. Kumpidet, P. Somwonhsa, S. Lao-ubol, "Upgrading of palm biodiesel fuel over supported palladium catalysts", *C. R. Chim.* **2016**, *19*, 1166—1173, DOI: 10.1016/j.crci.2015.12.005.

[217] S.-Y. Chen, A. Chang, A. N. Rungsi, L. Attanatho, C.-L. Chang, J.-H. Pan, A. Suemanotham, T. Mochizuki, H. Takagi, C.-M. Yang, A. Luengnaruemitchai, H.-H. Chou, "Superficial Pd nanoparticles supported on carbonaceous SBA-15 as efficient hydrotreating catalyst for

upgrading biodiesel fuel", *Appl. Catal. A: Gen.* **2020**, *602*, 117707, DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117707.

[218] A. Na Rungsi, A. Luengnaruemitchai, S. Wongkasemjit, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, Y. Yoshimura, "Influence of silica sources on structural property and activity of Pd-supported on mesoporous MCM-41 synthesized with an aid of microwave heating for partial hydrogenation of soybean methyl esters", *Appl. Catal. A: Gen.* **2018**, *563*, 80—90, DOI: 10.1016/j.apcata.2018.06.028.

[219] T. Mochizuki, Y. Abe, S.-Y. Chen, M. Toba, Y. Yoshimura, "Oxygen-Assisted Hydrogenation of Jatropha-Oil-Derived Biodiesel Fuel over an Alumina-Supported Palladium Catalyst To Produce Hydrotreated Fatty Acid Methyl Esters for High-Blend Fuels", *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2633—2637, DOI: 10.1002/cctc.201700071.

[220] Khaled Belkacemi, Amira Boulmerka, Safia Hamoudi, Joseph Arul, "Activity and Selectivity of Novel Structured Pd-Catalysts: Kinetics Modeling of Vegetable Oils Hydrogenation", *Int. J. Chem. React. Eng.* **2006,** DOI: 10.2202/1542-6580.1245.

[221] K. Belkacemi, S. Hamoudi, "Low Trans and Saturated Vegetable Oil Hydrogenation over Nanostructured Pd/Silica Catalysts: Process Parameters and Mass-Transfer Features Effects", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *48*, 1081—1089, DOI: 10.1021/ie800559v.

[222] K. Belkacemi, A. Boulmerka, J. Arul, S. Hamoudi, "Hydrogenation of Vegetable Oils with Minimum trans and Saturated Fatty Acid Formation Over a New Generation of Pd-catalyst", *Top. Catal.* **2006**, *37*, 113—120, DOI: 10.1007/s11244-006-0012-y.

[223] M. Plourde, K. Belkacemi, J. Arul, "Hydrogenation of Sunflower Oil with Novel Pd Catalysts Supported on Structured Silica", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 2382—2390, DOI: 10.1021/ie030708x.

[224] K. Belkacemi, N. Kemache, S. Hamoudi, J. Arul, "Hydrogenation of Sunflower Oil over Bimetallic Supported Catalysts on Mesostructured Silica Material", *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007**, *5*, DOI: 10.2202/1542-6580.1528.

[225] N. Kemache, S. Hamoudi, J. Arul, K. Belkacemi, "Activity and Selectivity of Nanostructured Sulfur-Doped Pd/SBA-15 Catalyst for Vegetable Oil Hardening", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 971—979, DOI: 10.1021/ie9006529.

[226] M. B. Fernández, C. M. Piqueras, G. M. Tonetto, G. H. Crapiste, D. E. Damiani, "Hydrogenation of edible oil over Pd-Me/Al2O3 catalysts (Me=Mo, V and Pb)", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *233*, 133—139, DOI: 10.1016/j.molcata.2005.02.012.

[227] C. M. Piqueras, M. B. Fernández, G. M. Tonetto, S. Bottini, D. E. Damiani, "Hydrogenation of sunflower oil on Pd catalysts in supercritical conditions: Effect of the particle size", *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 344—347, DOI: 10.1016/j.catcom.2005.12.010.

[228] María B. Fernández, Gabriela M. Tonetto, Guillermo Crapiste, D. E. Damiani, "Kinetics of the Hydrogenation of Sunflower Oil over Alumina Supported Palladium Catalyst", *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007,** DOI: 10.2202/1542-6580.1380.

[229] M. B. Fernández, J. F. Sánchez M., G. M. Tonetto, D. E. Damiani, "Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity", *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*, 941—949, DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.037.

[230] G. M. Tonetto, J. F. Sánchez M., M. L. Ferreira, D. E. Damiani, "Partial hydrogenation of sunflower oil: Use of edible modifiers of the cis/trans-selectivity", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *299*, 88—92, DOI: 10.1016/j.molcata.2008.10.030.

[231] C. M. Piqueras, G. Tonetto, S. Bottini, D. E. Damiani, "Sunflower oil hydrogenation on Pt catalysts: Comparison between conventional process and homogeneous phase operation using supercritical propane", *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 836—841, DOI: 10.1016/j.cattod.2007.11.036.

[232] A. M. Alshaibani, Z. Yaakob, A. M. Alsobaai, M. M. Sahri, "Palladium-boron catalyst for vegetable oils hydrogenation", *Rasayan J. Chem.* **2012**, *5*, 463—467.

[233] A. M. Alshaibani, Z. Yaakob, "Thermally Activated Palm Kernel Based Carbon as a Support for Edible Oil Hydrogenation Catalyst", *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.* **2013**, *3*, 164, DOI: 10.18517/ijaseit.3.2.304.

[234] A. M. Alshaibani, Z. Yaakob, "Performance of Pd-B/SiO2 Catalyst in Hydrogenation of Sunflower Oil", *Asian J. Chem.* **2015**, *27*, 630—634, DOI: 10.14233/ajchem.2015.17096.

[235] A. M. Alshaibani, Z. Yaakob, A. Ghaleb, "Optimization of Sunflower Oil Hydrogenation on Pd-B/-Al2O3 Catalyst", *Orient. J. Chem.* **2014**, *30,* DOI: 10.13005/ojc/300120.

[236] N. Numwong, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "Effect of Metal Type on Partial Hydrogenation of Rapeseed Oil-Derived FAME", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2013**, *90*, 1431—1438, DOI: 10.1007/s11746-013-2276-2.

[237] C. Thunyaratchatanon, J. Jitjamnong, A. Luengnaruemitchai, N. Numwong, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "Influence of Mg modifier on cis-trans selectivity in partial hydrogenation of biodiesel using different metal types", *Appl. Catal. A: Gen.* **2016**, *520*, 170—177, DOI: 10.1016/j.apcata.2016.04.019.

[238] A. Na Rungsi, T. H. Truong, C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, S.-Y. Chen, T. Mochizuki, H. Takagi, Y. Yoshimura, "Tuning the porosity of sulfur-resistant Pd-Pt/MCM-41 bimetallic catalysts for partial hydrogenation of soybean oil-derived biodiesel", *Fuel* **2021**, *298*, 120658, DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120658.

[239] J. F. Sánchez M., O. J. González Bello, M. Montes, G. M. Tonetto, D. E. Damiani, "Pd/Al2O3-cordierite and Pd/Al2O3-Fecralloy monolithic catalysts for the hydrogenation of sunflower oil", *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1446—1449, DOI: 10.1016/j.catcom.2009.03.016.

[240] J. F. Sánchez M., D. E. Boldrini, G. M. Tonetto, D. E. Damiani, "Palladium catalyst on anodized aluminum monoliths for the partial hydrogenation of vegetable oil", *Chem. Eng. J.* **2011**, *167*, 355—361, DOI: 10.1016/j.cej.2010.12.085.

[241] D. E. Boldrini, J. F. Sánchez M., G. M. Tonetto, D. E. Damiani, "Monolithic Stirrer Reactor: Performance in the Partial Hydrogenation of Sunflower Oil", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12222-12232, DOI: 10.1021/ie3013727.

[242] D. E. Boldrini, D. E. Damiani, G. M. Tonetto, "Mathematical modeling of the partial hydrogenation of vegetable oil in a monolithic stirrer reactor", *AIChE J.* **2014**, *60*, 3524—3533, DOI: 10.1002/aic.14539.

[243] D. E. Boldrini, G. M. Tonetto, D. E. Damiani, "Experimental study of the deactivation of Pd on anodized aluminum monoliths during the partial hydrogenation of vegetable oil", *Chem. Eng. J.* **2015**, *270*, 378—384, DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.029.

[244] D. E. Boldrini, "Monolithic stirrer reactor for vegetable oil hydrogenation: A technical and economic assessment", *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **2018**, *132*, 229—240, DOI: 10.1016/j.cep.2018.09.001.

[245] D. E. Boldrini, G. M. Tonetto, "Corrigendum to “Monolithic stirrer reactor for vegetable oil hydrogenation: A technical and economic assessment” [Chem. Eng. Process.—Process Intensif. 132 (2018) (October) 229-240]", *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **2020**, *149*, 107895.

[246] F. D. Troncoso, G. M. Tonetto, "Highly stable platinum monolith catalyst for the hydrogenation of vegetable oil", *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **2022**, *170*, 108669, DOI: 10.1016/j.cep.2021.108669.

[247] G. Wei, Z. Liu, L. Zhang, Z. Li, "Catalytic upgrading of Jatropha oil biodiesel by partial hydrogenation using Raney-Ni as catalyst under microwave heating", *Energy Convers. Manage.* **2018**, *163*, 208—218, DOI: 10.1016/j.enconman.2018.02.060.

[248] L. Zhang, Z. Xin, Z. Liu, Y. Ou, Z. Ye, Z. Li, G. Wei, "Microwave-assisted catalytic transfer hydrogenation of biodiesel at constant microwave power", *Fuel* **2020**, *270*, 117510, DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117510.

[249] L. Zhang, Z. Xin, Z. Liu, G. Wei, Z. Li, Y. Ou, "Mechanistic study of the catalytic transfer hydrogenation of biodiesel catalyzed by Raney-Ni under microwave heating", *Renew. Energ.* **2020**, *147*, 695—704, DOI: 10.1016/j.renene.2019.09.035.

[250] A. Behr, "Angewandte homogene Katalyse", Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[251] E. A. Emken, E. N. Frankel, R. O. Butterfield, "Homogeneous catalytic hydrogenation of unsaturated fats: Metal acetylacetonates", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, *43*, 14—18, DOI: 10.1007/BF02637270.

[252] E. N. Frankel, E. Emken, H. Itatani, J. C. Bailar, "Homogeneous Hydrogenation of Methyl Linolenate Catalyzed by Platinum-Tin Complexes", *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1447—1452, DOI: 10.1021/jo01280a602.

[253] E. N. Frankel, F. L. Little, "Homogeneous catalytic hydrogenation of unsaturated fats: Group VIB metal carbonyl complexes", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1969**, *46*, 256—261, DOI: 10.1007/BF02544811.

[254] E. N. Frankel, "Conversion of polyunsaturates in vegetable oils to cis -monounsaturates by homogeneous hydrogenation catalyzed with chromium carbonyls", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1970**, *47*, 11—14, DOI: 10.1007/BF02680158.

[255] R. A. Awl, E. N. Frankel, J. P. Friedrich, E. H. Pryde, "cis-bond-producing hydrogenation of polyunsaturates catalyzed by polymer-complexed Cr(CO)3 catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1978**, *55*, 577—582, DOI: 10.1007/BF02667273.

[256] E. N. Frankel, J. P. Friedrich, T. R. Bessler, W. F. Kwolek, N. L. Holy, "Hydrogenation of methyl sorbate and soybean esters with polymer-bound metal catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1980**, *57*, 349—354, DOI: 10.1007/BF02662056.

[257] J. C. Bailar, H. Itatani, "Homogeneous Catalysis in the Reactions of Olefinic Substances. 1a VI. Selective Hydrogenation of Methyl Linoleate and Isomerization of Methyl Oleate by Homogeneous Catalysis with Platinum Complexes Containing Triphenylphosphine, -arsine, or -stibine 1b", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1592—1599, DOI: 10.1021/ja00983a010.

[258] H. Itatani, J. C. Bailar, "Homogenous catalysis in the reactions of olefinic substances. V. Hydrogenation of soybean oil methyl ester with triphenylphosphine and triphenylarsine palladium catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 147—151, DOI: 10.1007/BF02558176.

[259] J. C. Bailar, H. Itatani, "Catalytic hydrogenation of soybean oil methyl esters and some related compounds", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1966**, *43*, 337—341, DOI: 10.1007/BF02646782.

[260] E. N. Frankel, H. Itatani, J. C. Bailar, "Homogeneous hydrogenation of methyl cis -9, cis -15-octadecadienoate catalyzed by platinum-tin, palladium and nickel complexes", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1972**, *49*, 132—133, DOI: 10.1007/BF02612644.

[261] H. Itatani, J. C. Bailar, "Homogeneous Catalysis in the Reactions of Olefinic Substances. VII. Hydrogenation and Isomerization of Methyl Linoleate with Bis(triphenylphosphine)nickel Halides", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1600—1602, DOI: 10.1021/ja00983a011.

[262] C. Bello, L. L. Diosady, W. F. Graydon, L. J. Rubin, "Homogeneous catalytic hydrogenation of canola oil using a ruthenium catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, 1587—1592, DOI: 10.1007/BF02541693.

[263] A. J. Wright, A. L. Mihele, L. L. Diosady, "Cis selectivity of mixed catalyst systems in canola oil hydrogenation", *Food Res. Int.* **2003**, *36*, 797—804, DOI: 10.1016/S0963-9969(03)00074-7.

[264] J. R. Tucker, D. P. Riley, "Selective catalytic hydrogenation of 1,4-dienes to cis-monoenes using (naphthalene)(tricarbonyl)chromium", *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 49—62, DOI: 10.1016/0022-328X(85)87006-6.

[265] L. J. Rubin, S. S. Köseoglu, L. L. Diosady, W. F. Graydon, "Hydrogenation of canola oil in the presence of nickel and the methyl benzoate-chrome carbonyl complex", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1551—1557, DOI: 10.1007/BF02553083.

[266] A. Bouriazos, K. Mouratidis, N. Psaroudakis, G. Papadogianakis, "Catalytic Conversions in Aqueous Media. Part 2. A Novel and Highly Efficient Biphasic Hydrogenation of Renewable Methyl Esters of Linseed and Sunflower Oils to High Quality Biodiesel Employing Rh/TPPTS Complexes", *Catal. Lett.* **2007**, *121*, 158—164, DOI: 10.1007/s10562-007-9314-3.

[267] G. Papadogianakis, A. Bouriazos, K. Mouratidis, N. Psaroudakis (Cognis IP Management GmbH; National & Kapodistrian University of Athens), "Process for the partial hydrogenation of fatty acid esters", WO 2008/043454 A1, **2007**.

[268] N. Nikolaou, C. E. Papadopoulos, A. Lazaridou, A. Koutsoumba, A. Bouriazos, G. Papadogianakis, "Partial hydrogenation of methyl esters of sunflower oil catalyzed by highly active rhodium sulfonated triphenylphosphite complexes", *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 451—455, DOI: 10.1016/j.catcom.2008.10.026.

[269] A. Bouriazos, S. Sotiriou, C. Vangelis, G. Papadogianakis, "Catalytic conversions in green aqueous media: Part 4. Selective hydrogenation of polyunsaturated methyl esters of vegetable oils for upgrading biodiesel", *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 327—337, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.10.045.

[270] A. Bouriazos, S. Sotiriou, P. Stathis, G. Papadogianakis, "Superior aqueous-phase catalytic hydrogenation activity of palladium modified with nitrogen-containing ligands compared with

the TPPTS benchmark modifier in micellar nanoreactors", *Appl. Catal. B* **2014**, *150-151*, 345—353, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.12.032.

[271] P. Stathis, D. Stavroulaki, N. Kaika, K. Krommyda, G. Papadogianakis, "Low trans -isomers formation in the aqueous-phase Pt/TPPTS-catalyzed partial hydrogenation of methyl esters of linseed oil", *Appl. Catal. B* **2017**, *209*, 579—590, DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.032.

[272] E. Bayer, W. Schumann, "Liquid Phase Polymer-based Catalysis for Stereo- and Regio-selective Hydrogenation", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 949—952, DOI: 10.1039/C39860000949.

[273] V. Pandarus, G. Gingras, F. Béland, R. Ciriminna, M. Pagliaro, "Selective Hydrogenation of Vegetable Oils over Silia Cat Pd(0)", *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1307—1311, DOI: 10.1021/op300115r.

[274] H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, "Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments", *ChemInform* **2003**, *34,* DOI: 10.1002/chin.200318260.

[275] A. Behr, A. Lux, "Ein einfacher Syntheseweg zu Lösungsmittelstabilisierten Metallnanopartikeln und ihre Anwendung in der Hydrierung", *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 1933—1940, DOI: 10.1002/cite.201400057.

[276] A. Behr, N. Döring, S. Durowicz-Heil, B. Ellenberg, C. Kozik, C. Lohr, H. Schmidke, "Selektive Härtung mehrfach ungesättigter Fettsäuren in der Flüssigphase", *Fat Sci. Technol.* **1993**, *95*, 2—12, DOI: 10.1002/lipi.19930950103.

[277] A. Behr, H. Schmidke, "Selektive Hydrierung ungesättigter Modellverbindungen mit solvensstabilisierten Palladium-Kolloidkatalysatoren", *Chem. Ing. Tech.* **1993**, *65*, 568—569, DOI: 10.1002/cite.330650515.

[278] A. Behr, N. Döring, C. Kozik, H. Schmidtke, S. Durowicz (Henkel KGaA), "Verfahren zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivaten derselben durch katalytische Hydrierung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivaten derselben", DE4012873A1, **1990**.

[279] A. Behr, C. Lohr, B. Ellenberg (Henkel KGaA), "Verfahren zur Herstellung von einfach ungesättigten Fettsäuren oder deren Derivaten", DE4109246A1, **1991**.

[280] A. Behr, H. Schmidtke (Henkel KGaA), "Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus acetylenisch ungesättigten Verbindungen", DE4211126A1, **1992**.

[281] W. Liu, L. Xu, G. Lu, H. Zhang, "Selective Partial Hydrogenation of Methyl Linoleate Using Highly Active Palladium Nanoparticles in Polyethylene Glycol", *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 1368—1375, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01823.

[282] Wei Liu, Guanghui Lu, "Partial Hydrogenation of Sunflower Oil-derived FAMEs Catalyzed by the Efficient and Recyclable Palladium Nanoparticles in Polyethylene Glycol", *J. Oleo Sci.* **2017**, *66*, 1161—1168, DOI: 10.5650/jos.ess16206.

[283] B. Léger, A. Ponchel, F. Hapiot, E. Monflier, "Effective Catalytic Hydrogenation of Fatty Acids Methyl Esters by Aqueous Rhodium(0) Nanoparticles Stabilized by Cyclodextrin-Based Polymers", *Chem. Eng. Trans.* **2014**, *37*, 337—342, DOI: 10.3303/CET1437057.

[284] W. Wongjaikham, G. Kongprawes, D. Wongsawaeng, K. Ngaosuwan, W. Kiatkittipong, P. Hosemann, S. Assabumrungrat, "Highly effective microwave plasma application for catalyst-free and low temperature hydrogenation of biodiesel", *Fuel* **2021**, *305*, 121524, DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121524.

[285] A. Schmidt, R. Haidar, R. Schomäcker, "Selectivity of partial hydrogenation reactions performed in a pore-through-flow catalytic membrane reactor", *Catal. Today* **2005**, *104*, 305—312, DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.073.

[286] D. Singh, M. E. Rezac, P. H. Pfromm, "Partial Hydrogenation of Soybean Oil with Minimal Trans Fat Production Using a Pt-Decorated Polymeric Membrane Reactor", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2008**, *86*, 93—101, DOI: 10.1007/s11746-008-1321-z.

[287] D. Fritsch, G. Bengtson, "Development of catalytically reactive porous membranes for the selective hydrogenation of sunflower oil", *Catal. Today* **2006**, *118*, 121—127, DOI: 10.1016/j.cattod.2006.01.039.

[288] D. Singh, B. Dringenberg, M. E. Rezac, P. H. Pfromm, "Partial Hydrogenation of Vegetable Oil Using Membrane Reactor Technology" in *Advances in Food Engineering,* (Ed.: R. Paul Singh), CRC Press Inc., Boca Raton, FL, **2005**.

[289] A. Schmidt, A. Wolf, R. Warsitz, R. Dittmeyer, D. Urbanczyk, I. Voigt, G. Fischer, R. Schomäcker, "A pore-flow-through membrane reactor for partial hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene", *AIChE J.* **2008**, *54*, 258—268, DOI: 10.1002/aic.11379.

[290] A. Schmidt, R. Schomäcker, "Partial hydrogenation of sunflower oil in a membrane reactor", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *271*, 192—199, DOI: 10.1016/j.molcata.2007.02.052.

[291] J. W. Veldsink, "Selective hydrogenation of sunflower seed oil in a three-phase catalytic membrane reactor", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 443—446, DOI: 10.1007/s11746-001-0283-2.

[292] D. Singh, M. E. Rezac, P. H. Pfromm, "Partial hydrogenation of soybean oil using metal-decorated integral-asymmetric polymer membranes: Effects of morphology and membrane properties", *J. Membr. Sci.* **2010**, *348*, 99—108, DOI: 10.1016/j.memsci.2009.10.046.

[293] D. Singh, P. H. Pfromm, M. E. Rezac, "Overcoming mass-transfer limitations in partial hydrogenation of soybean oil using metal-decorated polymeric membranes", *AIChE J.* **2011**, *57*, 2450—2457, DOI: 10.1002/aic.12448.

[294] M. D. Wales, L. B. Joos, W. A. Traylor, P. Pfromm, M. Rezac, "Composite catalytic tubular membranes for selective hydrogenation in three-phase systems", *Catal. Today* **2016**, *268*, 12—18, DOI: 10.1016/j.cattod.2015.12.011.

[295] G. Kongprawes, D. Wongsawaeng, P. Hosemann, K. Ngaosuwan, W. Kiatkittipong, S. Assabumrungrat, "Improvement of oxidation stability of fatty acid methyl esters derived from soybean oil via partial hydrogenation using dielectric barrier discharge plasma", *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45*, 4519—4533, DOI: 10.1002/er.6121.

[296] K. Puprasit, D. Wongsawaeng, K. Ngaosuwan, W. Kiatkittipong, S. Assabumrungrat, "Improved hydrogenation process for margarine production with no trans fatty acid formation by non-thermal plasma with needle-in-tube configuration", *J. Food Eng.* **2022**, *334*, 111167, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2022.111167.

[297] W. ZHAO, C. HUA, X. ZHANG, X. QI, K. TANONGKIAT, J. Wang, "Study of selective hydrogenation of biodiesel in a DBD plasma reactor", *Plasma Sci. Technol.* **2021**, *23*, 95506, DOI: 10.1088/2058-6272/ac0812.

[298] C.-Y. Shih, R. Streubel, J. Heberle, A. Letzel, M. V. Shugaev, C. Wu, M. Schmidt, B. Gökce, S. Barcikowski, L. V. Zhigilei, "Two mechanisms of nanoparticle generation in picosecond laser ablation in liquids: the origin of the bimodal size distribution", *Nanoscale* **2018**, *10*, 6900—6910, DOI: 10.1039/C7NR08614H.

[299] M. Spellauge, D. Redka, A. Podhrazsky, K. Eckmann, C. Eulenkamp, O. Koepp, C. Doñate - Buendia, B. Gökce, S. Barcikowski, H. P. Huber, "Mechanisms of Laser Ablation in Liquids and Their Impact on the Efficiency of Nanoparticle Generation", *Laser Photonics Rev.* **2025,** DOI: 10.1002/lpor.202501348.

[300] R. Stuckert, F. Pohl, O. Prymak, U. Schürmann, C. Rehbock, L. Kienle, S. Barcikowski, "Crystalline and Amorphous Structure Selectivity of Ignoble High-Entropy Alloy Nanoparticles during Laser Ablation in Organic Liquids is Set by Pulse Duration", *Beilstein J. Nanotechnol.* **2025**, *2025*, 1141—1159, DOI: 10.3762/bjnano.16.84.

[301] A. T. Yun Zou, "Rapid Analysis of Fatty Acid Methyl Esters (FAMEs) on J&W DB-FastFAME Cap GC column", https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-

rapid%20fame%20analysis-jw-db-Fastfame%20column-5994-1862en-agilent.pdf?srsltid=AfmBOorbpTM2y6OThNX3u6VYPHd6xle-ROFdD3uFGASW35uXSLTKGqQO, **2020**, zuletzt aufgerufen: 10.02.2026.

[302] J. Zhang, J. Claverie, M. Chaker, D. Ma, "Colloidal Metal Nanoparticles Prepared by Laser Ablation and their Applications", *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 986—1006, DOI: 10.1002/cphc.201601220.

[303] G. Cristoforetti, E. Pitzalis, R. Spiniello, R. Ishak, F. Giammanco, M. Muniz-Miranda, S. Caporali, "Physico-chemical properties of Pd nanoparticles produced by Pulsed Laser Ablation in different organic solvents", *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 3289—3297, DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.11.084.

[304] M. C. Sportelli, M. Clemente, M. Izzi, A. Volpe, A. Ancona, R. A. Picca, G. Palazzo, N. Cioffi, "Exceptionally stable silver nanoparticles synthesized by laser ablation in alcoholic organic solvent", *Colloids Colloids Surf., A* **2018**, *559*, 148—158, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.09.046.

[305] T. Fromme, S. Reichenberger, K. M. Tibbetts, S. Barcikowski, "Laser synthesis of nanoparticles in organic solvents - products, reactions, and perspectives", *Beilstein J. Nanotechnol.* **2024**, *15*, 638—663, DOI: 10.3762/bjnano.15.54.

[306] M. Fernández-Arias, A. M. Vilas, M. Boutinguiza, D. Rodríguez, F. Arias-González, P. Pou-Álvarez, A. Riveiro, J. Gil, J. Pou, "Palladium Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquids for Antimicrobial Applications", *Nanomaterials* **2022**, *12,* DOI: 10.3390/nano12152621.

[307] María B. Fernández, Gabriela M. Tonetto, Guillermo Crapiste, D. E. Damiani, "Kinetics of the Hydrogenation of Sunflower Oil over Alumina Supported Palladium Catalyst", *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007,** DOI: 10.2202/1542-6580.1380.

[308] B. Drozdowski, "The mechanism of heterogeneous catalytic hydrogenation of fatty oils", *Zesz. Probl. Postepow Nauk Roln.* **1981**, *211*.

[309] C. Bodin, "Kinetische Untersuchungen zur selektiven Teilhydrierung von FAME aus Sonnenblumenöl mittels eines innovativen Katalysators.", *Bachelorarbeit*, TU Dortmund University, Dortmund, **2024**.

[310] N. Solin, K. J. Szabó, "Mechanism of the $\eta^3 - \eta^1 - \eta^3$ Isomerization in Allylpalladium Complexes: Solvent Coordination, Ligand, and Substituent Effects", *Organometallics* **2001**, *20*, 5464—5471, DOI: 10.1021/om010793d.

[311] S. Nishimura, "Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis", Wiley-VCH, New York, **2001**.

[312] L. Kuai, Z. Chen, S. Liu, E. Kan, N. Yu, Y. Ren, C. Fang, X. Li, Y. Li, B. Geng, "Titania supported synergistic palladium single atoms and nanoparticles for room temperature ketone and aldehydes hydrogenation", *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 48, DOI: 10.1038/s41467-019-13941-5.

[313] A. M. Fiore, G. Romanazzi, C. Leonelli, P. Mastrorilli, M. M. Dell'Anna, "Partial Hydrogenation of Soybean and Waste Cooking Oil Biodiesel over Recyclable-Polymer-Supported Pd and Ni Nanoparticles", *Catalysts* **2022**, *12*, 506, DOI: 10.3390/catal12050506.

[314] E. Szukalska, "Effect of phospholipid structure on kinetics and chemistry of soybean oil hydrogenation with nickel catalysts", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2000**, *102*, 739—745, DOI: 10.1002/1438-9312(200012)102:12<739::AID-EJLT739>3.0.CO;2-J.

[315] J. Esmaeili, F. Rahimpour, "Regeneration of spent nickel catalyst from hydrogenation process of edible oils: Heat treatment with hydrogen injection", *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 24197—24204, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.171.

[316] Z. Bai, X. Chen, C. Liang, "Hydrotalcite-Based Bimetallic PdNi Catalysts with High Sulfur Tolerance for the Hydrogenation of Dicyclopentadiene Resin", *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023,** DOI: 10.1021/acs.iecr.2c04663.

[317] Rob F. Ariaansz, "Hydrogenation in Practice", https://www.aocs.org/resource/hydrogenation-in-practice/, **2022**, zuletzt aufgerufen: 02.02.2026.

[318] W. Reschetilowski (Ed.), "Handbuch Chemische Reaktoren" in *Springer Reference Naturwissenschaften*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2020,** DOI: 10.1007/978-3-662-56434-9.

[319] A. C. d. S. Maia, I. S. e. Silva, L. Stragevitch, "Liquid-Liquid Equilibrium of Methyl Esters of Fatty Acid / Methanol / Glycerol and Fatty Acid Ethyl Esters / Ethanol / Glycerol: A Case Study for Biodiesel Application", *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2013**, 285—289, DOI: 10.7763/IJCEA.2013.V4.311.

[320] M. Economidou, N. Mistry, K. M. P. Wheelhouse, D. M. Lindsay, "Palladium Extraction Following Metal-Catalyzed Reactions: Recent Advances and Applications in the Pharmaceutical Industry", *Org. Process Res. Dev.* **2023**, *27*, 1585—1615, DOI: 10.1021/acs.oprd.3c00210.

[321] S. Sharma, A. S. Krishna Kumar, N. Rajesh, "A perspective on diverse adsorbent materials to recover precious palladium and the way forward", *RSC Adv.* **2017**, *7*, 52133—52142, DOI: 10.1039/C7RA10153H.

[322] F. Lehmann, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Batch-Glasautoklavenbank zur mehrphasigen Teilhydrierung mehrfach ungesättigter nachwachsender Rohstoffe mittels eines Palladium-Kolloidkatalysators", *Masterarbeit*, TU Dortmund University, Dortmund, **2021**.

[323] T. Wattrodt, "Hydrierreaktionen verschiedener nachwachsender Rohstoffe mittels eines neuartigen Pd-Kolloidkatalysators", *Bacherlorarbeit*, TU Dortmund University, Dortmund, **2023**.

9. Anhang

9.1. Materialien und Methoden

9.1.1. Gaschromatografie

Die Proben der Produktphasen nach der Teilhydrierung müssen für die Analyse in der GC vorbereitet werden. Die meisten Proben wurden mit Methyl-tert-butylether (MTBE) verdünnt, ansonsten wurde Cyclohexan verwendet. Die Reaktionsgemische wurden verdünnt, um 100 mg Analyt in 800 mg Lösungsmittel zu erreichen. Im Falle einer Probe aus einer Reaktion mit Triglycerid oder freier Fettsäure werden 100 mg der zuvor hergestellten Lösung in ein konisches GC-Vial gegeben und mit 50 mg TMSH in Methanol zur Methylierung gegeben. Die Proben wurden auf einem Agilent 8860 GC-FID-Gerät gemessen, das mit einer DB-FastFAME-Säule (90 m, 0,25 mm, 0,25 µm) ausgestattet war und He als Trägergas verwendete. Die bei der Analyse verwendete Heizrampe kann in Tabelle 22 gefunden werden.

Tabelle 22: Heizprofil der GC zur Analyse der Fettsäuremethylester in dieser Arbeit.

	Rate [°C min^{-1}]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
T_{Start}		70	0
Rampe 1	15	150	1
Rampe 2	50	175	1
Rampe 3	5	178	0
Rampe 4	1	180	1
Rampe 5	3	192	1
Rampe 6	1	202	1
Rampe 7	3	210	3
Rampe 8	10	230	1

9.1.2. **Bestimmung der Iodzahl**

Die Iodzahl dient zur Bestimmung der Ungesättigtheit von Fettstoffen, ist also ein Mittel zur Bestimmung der Anzahl an Doppelbindungen in einer Probe. Sie wird angegeben in addierter Masse Iod bezogen auf 100 g eingesetzte Probe. Sie misst also nur den Verbrauch an Iod und kann darüber hinaus keine Erkenntnisse über die Konfiguration der Doppelbindung und die Zusammensetzung der Probe machen. Nasschemische Methoden liefern insbesondere bei konjugiert ungesättigten Fettstoffen fehlerhafte Ergebnisse. Die Iodzahl wird eingesetzt als Indikator bei der Qualitätskontrolle bei Hydrierreaktionen, aber auch als Maß für die Oxidationsstabilität, die insbesondere bei Treib- und Schmierstoffen eine Rolle spielt, da die Iodzahl mit diversen chemischen und physikalischen Eigenschaften verknüpft ist.

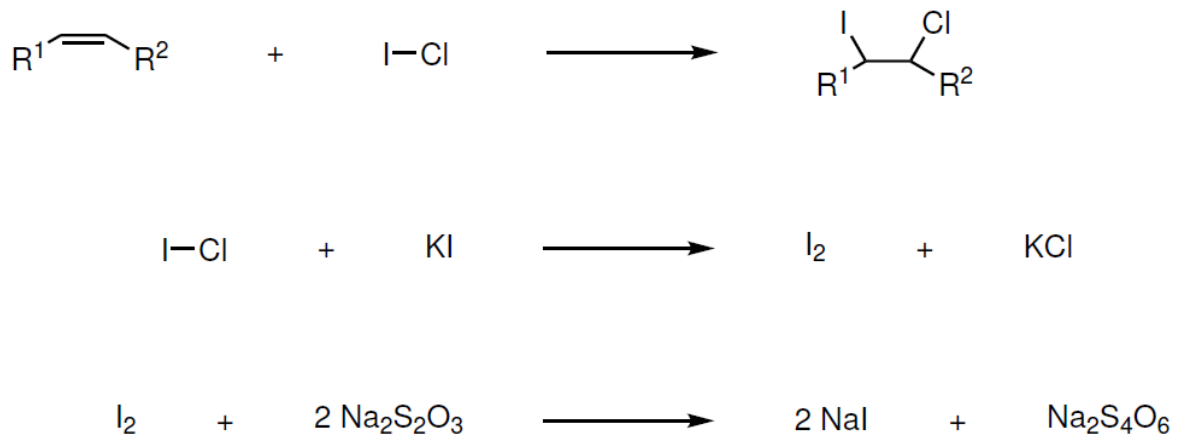


Abbildung 9.1: Ablaufende Reaktionen bei der Bestimmung der Jodzahl durch Titration.

Die meistens angewandte und auch nach DIN normierte Methode ist die nach Wijs[43]. Hierbei wird Iodmonochlorid im Überschuss zur Probe gegeben, welches sich an die Doppelbindungen anlagert. Nach einer definierten Zeit wird KI-Lösung zugegeben und das entstehende, nicht angelagerte Iod aus dem Iodmonochlorid mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Reaktionsgleichungen finden sich in Abbildung 9.1. Über eine Blindwertbestimmung lässt sich der Verbrauch des Iodchlorids, welches sich an die Doppelbindungen anlagert, und damit die Iodzahl ermitteln.

9.1.3. **Kernresonanzspektroskopie**

Die Kernspinresonanzspektroskopie oder kurz NMR-Spektroskopie beruht auf der Magnetisierbarkeit von Isotopen, die ein magnetisches Moment besitzen. Sie ist breit anwendbar, da von fast jedem Element Isotope mit magnetischem Moment existieren. Ein Röhrchen mit der zu untersuchenden Probe wird zwischen zwei große und supraleitende Magneten gebracht und dort durch Ausrichten der magnetischen Kerne im Magnetfeld magnetisiert. Die Magnetisierung wird durch die gepulste Aufgabe elektromagnetischer Wellen und der Aufnahme des Antwortsignals gemessen.. Alle 1H- und 13C-NMR-Spektren wurden mit Bruker-NMR-Geräten (Avance III HD- oder Avance NEO-Serie) mit

Frequenzen von 400 bis 700 MHz aufgezeichnet. Ein Spektrum von teilhydriertem Rapsöl in deuteriertem Chloroform, bei 25 °C und einer Frequenz von 600 MHz ist in Abbildung 9.2 gegeben.

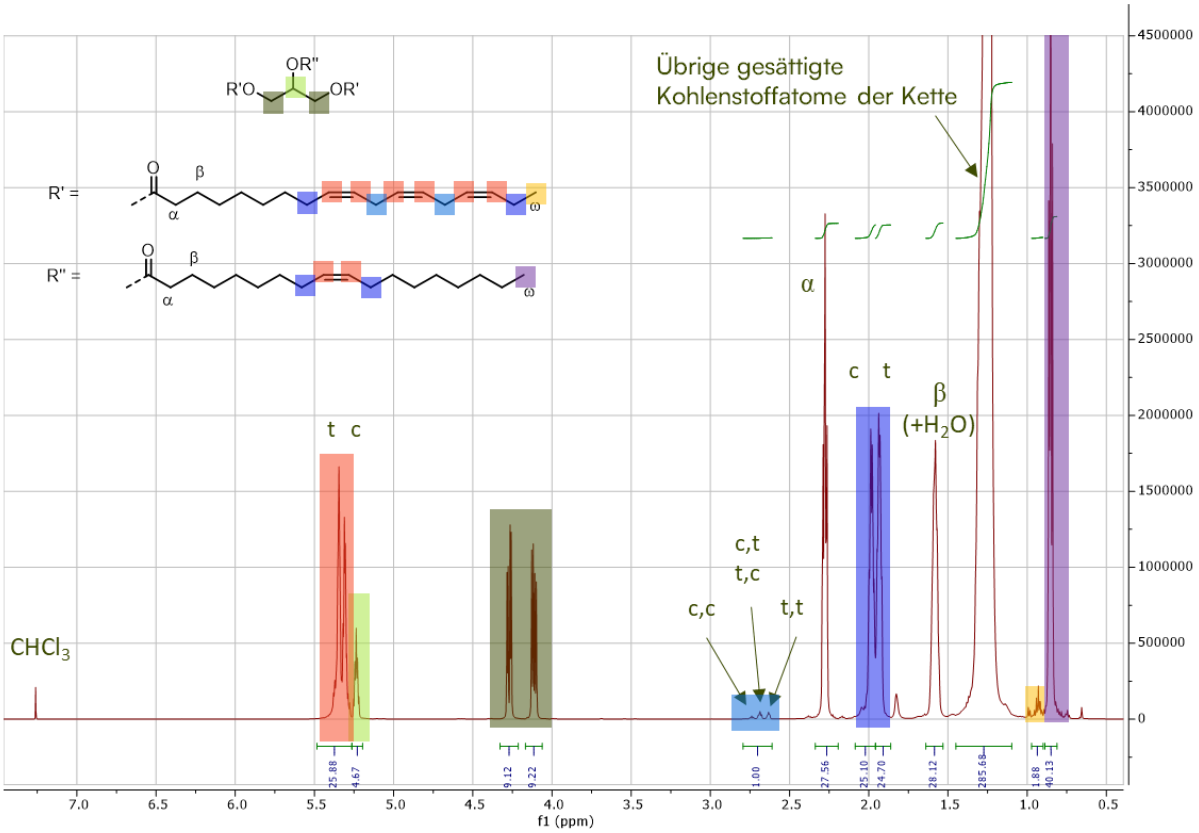


Abbildung 9.2: Identifikation der verschiedenen Kohlenstoffatome in Fettsäuren aus teilhydriertem Rapsöl im ^{1}H-NMR-Spektrum (600 MHz) gelöst in d^{3}-Chloroform bei 25 °C.

9.1.4. **ICP-Analytik**

Der Nachweis von Metallgehalten in Katalysator- und Produktphase kann über eine ICP-OES-Analyse (kurz ICP-Analyse) durchgeführt werden. Dies ermöglicht eine Bestimmung des Katalysatorleachings und -verlusts. Diese auf viele Elemente des Periodensystems anwendbare Methode kann Gehalte von bis zu einem part per million (10^{-6}, ppm) detektieren. Hierbei wird Argon durch ein elektromagnetisches Wechselfeld geleitet, in dem dieses ionisiert wird. In diesem Plasma herrschen Temperaturen von 5.000 K - 10.000 K. Die zu untersuchende Probe wird in das Plasma eingenebelt und dadurch nahezu alle Atome zur Lichtemission angeregt. Das entstehende Spektrum wird in einer Optik spektral zerlegt und alle detektierbaren Elemente über ihre charakteristischen Wellenlängen erkannt. Durch eine Kalibrierung ist der Gehalt quantifizierbar. Die Intensität des Lichts ist dabei das Maß für den Gehalt an zu untersuchenden Elementen. Der Aufschluss der Proben erfolgt mit Salpetersäure über Nacht und die Vermessung der Proben erfolgt in einem PlasmaQuant PQ 9000 von der Firma Analytik Jena.

9.1.5. **Transmissionselektronenmikroskopie**

Zur mikroskopischen Untersuchung sehr kleiner Strukturen (kleiner als 200 nm) sind normale Lichtmikroskope nicht geeignet. Sollen dennoch Proben dieser Größenordnung oder kleiner mikroskopisch untersucht werden, so ist die Benutzung von Elektronen anstatt von Licht notwendig. Mit ihnen ist eine etwa 1.000-fach höhere Auflösung möglich. Ein Aufbau, mit dem dies möglich ist, ist das Transmissionselektronenmikroskop (TEM), das Details von bis zu etwa 0,2 nm Größe auflösen kann. Dabei wird eine Probe mit Elektronen durchstrahlt und die erzeugten Signale von einer Kamera aufgenommen. Die TEM-Analysen dieser Arbeit wurden mit einem TEM Typ CM200 der Firma Philips durchgeführt. Die Aufnahmen wurden bei 200 kV mit einer Orius SC200 Kamera der Firma Gatan erstellt.

9.1.6. **Gepulste Laserablation der Metalle in Lösungsmittel**

Zur Herstellung kolloidaler Metallnanopartikel wurde gepulste Laserablation in Flüssigkeiten (PLAL) eingesetzt. Die Parameter der eingesetzten Laser sind in Tabelle 23 gegeben.

Tabelle 23: Daten der Laser für die PLAL von Metallen in Lösungsmittel.

Laser/ Eigenschaft	**Kolloidgenerator (Nanonium GmbH)**	**Nd:YAG-Laser (RSM 100D, ROFIN-SINAR Laser GmbH)**	**Nd:YAG-Laser (IS160-1-T, Edgewave GmbH)**	**Nd:YAG-Laser (IS400-1-L, Edgewave GmbH)**
	(I)	**(II)**	**(III)**	**(IV)**
Wellenlänge [nm]	1064	1064	532	266
Maximale Leistung [W]	0,5	27	50	130
Pulsdauer [ns]	1	35	7	7
Pulsenergie [mJ]	0,5	5,4	10	26
Filmdicke der Flüssigkeit [mm]	3	6	6	6
Spotdurchmesser [µm]	100±6	45±4	72±4	72±4
Brennweite [mm]	50	74	130	130
Repetitionsrate [kHz]	1	5	5	5
Fluenz [J/cm²]	1,6	324	245	638

Als Target wurden Metallplatten (Dicke 1 mm, Reinheit $\geqslant$ 99,9%) in einer kontinuierlich durchströmten Ablationszelle fixiert, wobei das Lösungsmittel eine Schichtdicke von mindestens 3 oder 6 mm über dem Target aufwies. Der Laserspot wurde kontinuierlich über das Target bewegt um homogenen Verschleiß zu gewährleisten.

9.1.7. **Herstellung der Methylester**

Die Umesterung erfolgt basisch unter Verwendung von Kaliumhydroxid (KOH). Es werden 550 g des zu veresternden Öles in einen 2-Liter-Rundkolben gegeben und auf 60 °C erhitzt. In einem Becherglas werden 5,5 g KOH unter Rühren in Methanol gelöst. Nach Erreichen der 60 °C wird die Mischung dem erhitzen Öl zugegeben und unter Rückflusskühlung eine Stunde gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden die Phasen durch einen Scheidetrichter getrennt. Die untere Glycerin Phase wird abgelassen und

der verbleibende Fettsäuremethylester mit Wasser gewaschen. Jede Waschung erfolgt in einem volumetrischen 1:1-Verhältnis. Nach zweiminütigem Rühren unter Verwendung eines IKA RW11 B Lab egg Rührers und anschließendem Absetzen wird die untere Wasserphase abgelassen und der pH-Wert mittels Teststreifen ermittelt. Die Waschungen werden wiederholt, bis die Phase einen neutralen pH-Wert erreicht hat und das Wasser nach dem Waschvorgang klar den Scheidetrichter verlässt. Nach dem Waschen ist das Substrat noch trüb. Zur Entfernung der Restpartikel werden die Proben nochmals mit Wasser versetzt, geschüttelt und anschließend in einer Hettich Universal 16 bei 1800 min^{-1} bis zum Absetzen der Schwebstoffe zentrifugiert. Die obere Methylester-Phase wird mittels einer Spritze abgehoben und gesammelt. Das gesammelte Öl wird vor dem Abfüllen durch ein Filterpapier filtriert.

9.1.8. **Durchführung der Teilhydrierung**

Die Durchführung der Teilhydrierung verschiedener Edukte wird in den jeweiligen Reaktoren getrennt beschrieben. Der apparative Aufbau unterscheidet sich leicht. Substratzugabe und Wasserstoffzugabe sind bei den 200-ml-Glasreaktoren über eine druckausgeglichene Vorlage und eine MFC-gesteuerte und dokumentierte Dosierung realisiert. Im 3-L-Reaktor wird das temperierte Edukt in den Reaktor gepumpt, und der Wasserstoff wird über eine Druckvorlage mit Druckminderer zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird über den Druckabfall in der Vorlage verfolgt.

9.1.8.1. Set-up und Teilhydrierung im 200-ml-Glasautoklaven

Der Reaktortopf wird vom Deckel abgeschraubt und mit der gewünschten Menge Katalysatorlösung (erforderliche Konzentration) gefüllt. Nach Verschluss des Reaktors inklusive Substratvorlage erfolgt eine dreifache Inertisierung: Argon-Zufuhr, anschließende Evakuierung über Vakuumpumpe. Vor dem dritten Zyklus wird der Druckausgleich zur Vorlage geschlossen, sodass diese mit Argon gefüllt bleibt. Der Reaktor wird dann mit Wasserstoff auf Reaktionsdruck gebracht, der Rührer aktiviert und die Temperatur eingestellt (Kühlung/Heizung). Zur Vermeidung mechanischer Belastung der Nanopartikel wird während der Temperierung bei ca. 500 min^{-1} gerührt; erst kurz vor Erreichen der Solltemperatur wird die volle Drehzahl eingestellt und ein stationärer Zustand (15 min Katalysatorbegasung) abgewartet. Parallel wird das Substrat auf einer separaten Heizplatte unter Argon auf gleiche Temperatur gebracht (vgl. Abbildung 9.3).[322]

Bei Temperaturausgleich beider Systeme wird das Substrat zügig in die Vorlage gefüllt und diese verschlossen. Der Druckausgleich wird geöffnet, um die Vorlage mit Reaktionsgas zu beaufschlagen. Gleichzeitig werden Probenahmevorbereitungen getroffen, um unmittelbar nach Substratzugabe eine Null-Probe zu entnehmen. Sobald kein H_2-Nachfluss mehr im Steuerprogramm erkennbar ist, wird das Substrat in den Reaktor überführt, die Reaktion gestartet und die erste Probe genommen. Die Probenahmekapillare wird zuvor mit 1-2 ml gespült und entsorgt; die Heliumlanze muss während der Entnahme im gekühlten Probenröhrchen positioniert sein und Helium durch die Probe durchströmen

lassen. Nach Erreichen der gewünschten Probenmenge wird das Röhrchen im Eisbad gekühlt, die Lanze entfernt und verschlossen.[322]

Nach Reaktionsende und letzter Probenahme wird die H_2-Versorgung unterbrochen, der Reaktor entgast und dreimal mit Ar gespült. Die Substratvorlage wird geschlossen (Ar-Restfüllung). Rührer und Temperierbad werden abgeschaltet, dem Reaktorinhalt Zeit zur Phasentrennung gegeben. Der Reaktor wird geöffnet, Rückstellproben entnommen und gründlich gereinigt (ohne Aceton/Ethylacetat). Die gekühlten Proben werden bei 1.000 min^{-1} 3 min zentrifugiert (sofern keine Feststoffe durch Unterkühlung ausfallen) und weiter analysiert.[322]

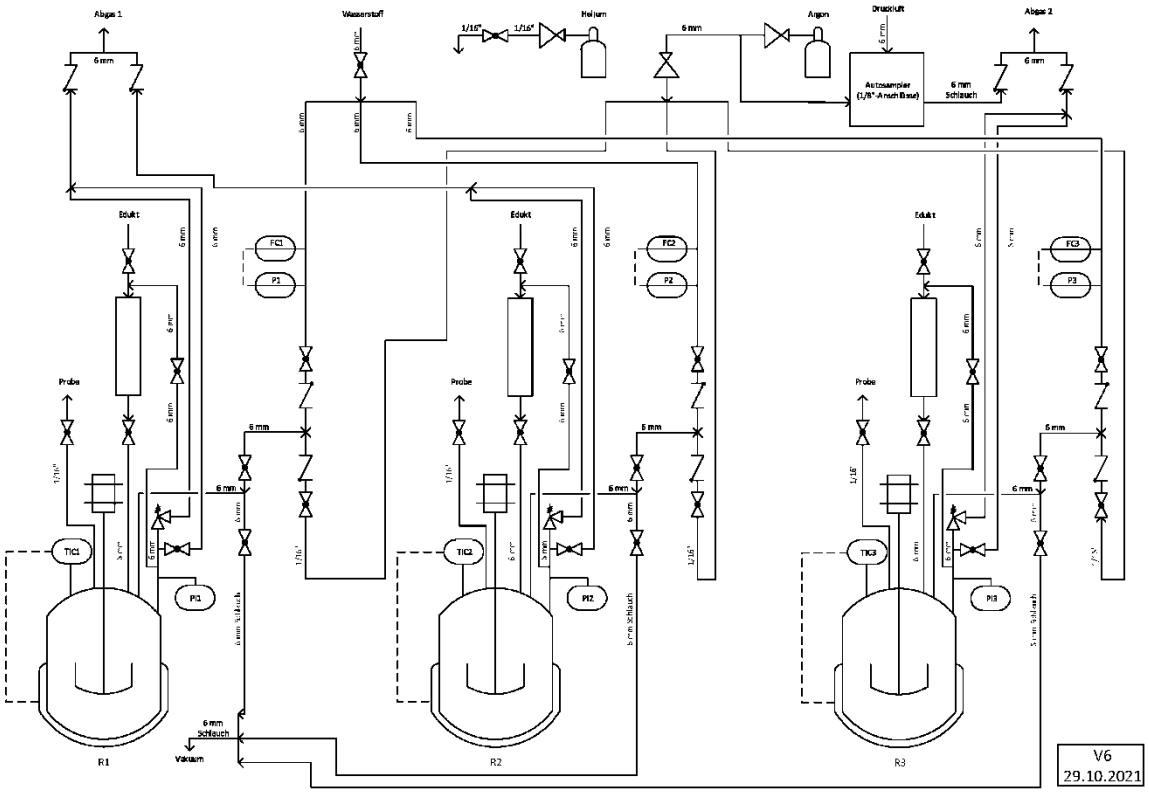


Abbildung 9.3: R&I-Fließbild der drei parallelen Glasreaktoren für die reaktionstechnische Optimierung der selektiven Teilhydrierung.[322]

9.1.8.2. Set-up und Teilhydrierung im 3-L-Edelstahlreaktor

Der Versuchsstand basiert auf einem Büchi-Midiclave-3-Liter-Reaktor, der für Betriebsbedingungen bis 60 bar und 250 °C ausgelegt ist. Die Vorgänge im Reaktionsraum können durch zwei Schaugläser beobachtet werden. Die Temperierung erfolgt über einen 0,6-Liter-Doppelmantel, der von einem F33-HL-Kälte-Umwälzthermostaten im Bereich von −30 °C bis 200 °C durchströmt wird, sodass sowohl Heiz- als auch Kühlbetrieb möglich ist und exotherme Hydrierreaktionen mit möglichst gleichmäßigem Temperaturprofil gefahren werden können. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Pt100-Temperaturfühler (vgl. Abbildung 9.4).[323]

Der Reaktor ist mit einem eigenen Rührwerk mit Riemenantrieb und Magnetkupplung ausgestattet; die Drehzahl ist über ein Getriebe stufenlos bis 2.200 min^{-1} einstellbar. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Drehzahlen ist durch die Schaugläser eine homogene Durchmischung erkennbar, sodass höhere Drehzahlen nicht erforderlich waren. Zur gleichzeitigen Verbesserung der Phasendurchmischung und des Wasserstoffeintrags wird ein Gaseintragrührer verwendet. Das Gas wird über eine hohle Rührwelle, die unterhalb des Einschraubgewindes geöffnet ist, in den Rührerkopf und von dort in vier Rührerblätter geleitet, deren äußere Flanken als Austrittsöffnungen dienen. Die Flüssigkeit wird durch die Rotation nach außen gefördert, sodass Wasserstoff kontinuierlich in das Reaktionsmedium eingetragen wird.[323]

Die Entleerung des Reaktors nach Reaktionsende erfolgt über ein bodenseitiges Ablassventil; Proben können über ein separates Bodenventil entnommen werden, das zugleich zur Befüllung mit Flüssigkeiten vor Reaktionsstart genutzt wird. Hierzu wird im Reaktor Unterdruck erzeugt und die Flüssigkeit über die Probenahmekapillare angesaugt. Zur raschen Abstoppen der Reaktion in entnommenen Proben steht eine Heliumlanze zur Verfügung, mit der die Probe gespült und restlicher Wasserstoff ausgetrieben wird. Die Vakuumversorgung des Versuchsstands erfolgt über eine Pumpe des Typs VACUUBRAND PC 3001 VARIO.[323]

Der Reaktionsdruck wird direkt über ein Manometer am Reaktordeckel erfasst. Die Versorgung des Versuchsstands mit Argon und Wasserstoff erfolgt über die zentrale Gaszuleitung der Abzugseinheit; die Reaktorabgase werden über die Abgasleitung des Abzugs abgeführt, die auch für das Abblasen über das Sicherheitsventil bei Überdruck genutzt wird. Der Reaktionsfortschritt wird anhand der verbrauchten Wasserstoffmenge dokumentiert. Hierzu wird ein Pufferspeicher eingesetzt, der zu Reaktionsbeginn die gesamte benötigte Wasserstoffmenge enthält und auf einen Druck beaufschlagt wird, der deutlich über dem geplanten Reaktionsdruck liegt. Über einen Druckminderer wird der Druck im Reaktor konstant gehalten und Wasserstoff aus dem Speicher nachdosiert. Der Druckabfall im Speicher wird mit einem BD-Drucksensor DM01 aufgezeichnet. Unter Anwendung des idealen Gasgesetzes kann aus der Druckdifferenz bei bekanntem Speichervolumen der Wasserstoffumsatz und damit der Reaktionsfortschritt bestimmt werden.[323]

Die Verwendung des idealen Gasgesetzes ist im gewählten Druckbereich gerechtfertigt, da Wasserstoff bei Raumtemperatur bis etwa 100 bar hinreichend genau beschrieben wird. Für eine präzise Messung ist jedoch sicherzustellen, dass der Wasserstoffspeicher zu Reaktionsbeginn Raumtemperatur erreicht hat. Bei schneller Befüllung kann sich der Druckbehälter erwärmen; kühlt er während der Messung ab, sinkt der Druck nicht nur aufgrund des Verbrauchs, sondern zusätzlich durch die Temperaturänderung und verfälscht so die Auswertung.[323]

Screening-Versuche in der Glasautoklavenbank haben gezeigt, dass der Kontakt von Substrat mit unbegastem Katalysator den Reaktionsverlauf erheblich beeinträchtigt. Daher wurde der Versuchsstand so ausgelegt, dass das Substrat gegen den eingestellten Reaktionsdruck in den Reaktor gefördert werden kann. Vor Reaktionsbeginn wird die Katalysatorlösung über eine Kapillare in den Reaktor dosiert und bei Reaktionsdruck mit Wasserstoff vorbehandelt. Das Öl wird über einen separaten Zulauf zudosiert, sodass sich ausschließlich bereits mit Wasserstoff angereicherter Katalysator und Substrat begegnen.[323]

Die Förderung des Öls erfolgt mit einer Zahnradpumpe des Typs mzr 7205 (HNP Mikrosysteme), die viskose Medien bis zu einem Gegendruck von 40 bar in den Reaktor fördern kann. Im relevanten Druckbereich steht eine Förderleistung von bis zu 225 ml/min zur Verfügung. Für einen ideal scharf definierten Reaktionsstart wäre eine höhere Förderrate wünschenswert; mangels leistungsstärkerer Pumpen wurde diese Lösung als ausreichend bewertet. Als Verdrängerpumpe ist die Zahnradpumpe im Stillstand durchströmbar. Um bei Fehlbedienung ein Rückströmen des Reaktionsgases in die Substratvorlage zu verhindern, sind zwischen Zulaufventil und Reaktor zwei Rückschlagventile in Reihe installiert.[323]

Neben der Beschickung des Reaktors wird die Zahnradpumpe auch zur Umwälzung der Eduktvorlage eingesetzt, da ein Rührfisch aufgrund der Inertisierungseinrichtung am Boden der Vorlage nicht verwendet werden kann. Das Umschalten zwischen internem Umlauf und Reaktorzulauf erfolgt über einen Dreiwegehahn. Dies ermöglicht es, die Pumpe vor der Substratzugabe im Umlauf zu betreiben und anschließend ohne Anlaufphase sofort mit voller Förderleistung gegen den Reaktionsdruck zu dosieren.[323]

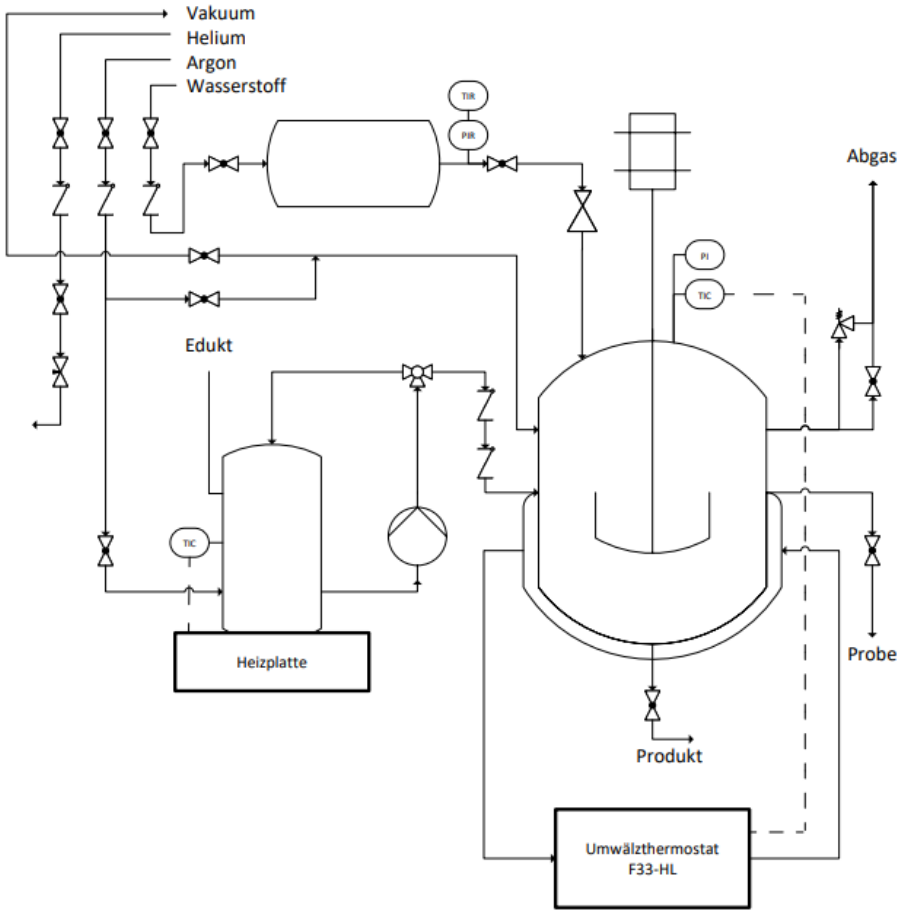


Abbildung 9.4: R&I-Fließbild des 3-Liter-Versuchstandes zur Hydrierung von Fettstoffen.[323]

Das Substrat kann vor Reaktionsstart auf einer Heizplatte (Heidolph MR Hei-Standard) auf Reaktionstemperatur vorgewärmt werden; die Temperatur der Vorlage wird über eine Pt100-Temperatursonde erfasst. Für gleichmäßige Erwärmung und Durchmischung sorgt der Rücklauf der Zahnradpumpe, der das Substrat mittig von oben in die Vorlage einspritzt. Am Boden ist ein gesinterter Gasauströmer installiert, der feine Argonblasen in das Substrat einbringt. Dadurch werden unerwünschte gelöste Gase entstört und die Luftsauerstoffatmosphäre durch Argon verdrängt. Überschüssiges Argon entweicht durch eine unverschlossene Öffnung am Kopf der Vorlage.[323]

9.1.9. **Abtrennung der Partikel aus dem Kolloid**

Zuerst wird das zu filtrierende Substrat gewogen und für 30 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Die Filtrationsstation wird aufgebaut mit Glastrichter, Auffangbehälter und dem zu benutzenden Filterpapier. Das Filterpapier wird mit einem Adsorptionsmittel (z.B. Celite 454) auf einer Waage befüllt. Die Einwaage und auch die Schichtdicke werden notiert. Sobald die Zeit im Ultraschallbad abgelaufen ist, wird das Substrat entnommen und über den Filter gegeben. Wenn das Filtrat anfängt zu fließen entnimmt man die Proben direkt aus dem Filtratstrom. Die Proben werden mittels ICP-OES vermessen und der Metallgehalt bestimmt.

9.1.10. Übersicht der eingesetzten Chemikalien

Tabelle 24: Liste der eingesetzten Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit/Konzentration
Propylencarbonat	VWR	≥ 99,7%
Propylencarbonat	Roth	>99 %
Schweißargon 4.6	Messer Industriegase	99,996%
Wasserstoff 5.0	Messer Industriegase	99,999%
Helium 4.6	Messer Industriegase	99,996%
Chloroform-d	Deutero	99,80 %
2-Propanol	Hanke+Seidel	99.7
Isopropanol	TCI	>99,5 %
KOH	Roth	>85 %
Cyclohexane	Hanke+Seidel	99.7
Methanol	VWR	>99,9 %
Trimethylsulfoniumhydroxid in Methanol	Carl-Roth	0,2 M
Methyl-tert-butyl ether	abcr, Carl Roth	99
Sojaölmethylester	IG Chemicals	-
Methylestergemisch auf Sojabasis	Inkemia	-
Methyloleat	Keddia	98 %
Methylestergemisch	Inkemia	-
Methyloleat (GC-Standard)	Sigma-Aldrich	98.9
Methyloleat, technisch	Dako	91.2
Holzöl	Mercur	-
Leinöl	Roth	nativ, kalt gepresst
Rapsöl	Chemiekontor	raffiniert
Sojaöl	Carl-Roth	raffiniert
Sonnenblumenöl	Kaufland	-
Tallöldestillat	Mercur	-
Palladium	Saxonia	99.99
Kupfer	Evek	99.99
Iridium	Evochem	99.9
Platin	AlfaAesar	99.99
Eisen	Evochem	99,9
$Pd(OAc)_2$	Umicore	≥99
Salpetersäure	ThermoFisher	70

9.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Abbildung der gepulsten Laserablation in Flüssigkeiten. 1: Target-Material, 2: Plasma, 3: Kavitationsblase mit Nanopartikeln, 4: Laserpuls, 5: Linse/Optischer Aufbau, 6: Laserquelle.[43] 9
Abbildung 2.2: Ein beispielhaftes Triglycerid eines Pflanzenöls und die abgekürzte Namensgebung.[81] 16
Abbildung 2.3: Aus Tungöl gewonnener Methylester des α-Eleostearats.[102] 18
Abbildung 2.4: Verschiedene Produkte aus Reaktionen an der Doppelbindung des Ölsäuremethylesters, eines einfach ungesättigten Fettsäuremethylesters (FAME).[80],[81],[104],[105] 19
Abbildung 2.5: Mechanismus der metallkatalysierten Hydrierung von C-C-Doppelbindungen, vorgeschlagen von Horiuti und Polanyi.[119] 21
Abbildung 2.6: Vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrierung von Methyllinolenat.[90],[105] 22
Abbildung 2.7: Chromatogramm eines partiell hydrierten Sojaöl-Methylesters, analysiert mit GC-FID. Trennung auf einer 90 m DB-FastFAME-Säule. Methylierung durch Zugabe von 50 % (w/w) TMSH in Methanol. 25
Abbildung 2.8: Reaktionsnetzwerk für die partielle Hydrierung von Linolsäuremethylester (isolierte Diene). 30
Abbildung 2.9: Rutheniumkatalysierte Ethenolyse von Methyloleat.[9],[146] 32
Abbildung 2.10: Palladiumkatalysierte isomerisierende Methoxycarbonylierung von Methyloleat.[9],[150],[151] 33
Abbildung 2.11: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Methyloleat.[154] 34
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der partiellen Hydrierung von Fettsäuregemischen. 37
Abbildung 3.2: Beispiel für die Bewertung der gegebenen katalytischen Hydrierungsreaktion. 38
Abbildung 3.3: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der von Normann durchgeführten Hydrierung von Leinöl.[159] 39
Abbildung 3.4: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von raffiniertem Sojabohnenöl mit Ni-haltigen CuCr-Katalysatoren, wie von Dutton und Mitarbeitern durchgeführt [170] 41
Abbildung 3.5: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sojabohnenöl bei einem Wasserstoffdruck über 2.000 bar, wie von Koritala *et al*. [175] 42
Abbildung 3.6: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Rapsöl mit heterogenen Kupferkatalysatoren, die auf SiO_2 immobilisiert sind, wie von Johannsson *et al*. durchgeführt. [179] 42
Abbildung 3.7: Triethylsilan zur Aktivierung von Kupferstearat-Katalysatoren bei der Hydrierung von Sojaöl, wie von Koritala *et al.* verwendet.[180] 43
Abbildung 3.8: Kupferstearat- und Diisobutylaluminiumhydrid-Vorstufen für die homogen katalysierte Hydrierung von Sojaöl, wie von Koritala *et al*. verwendet [181] 43
Abbildung 3.9: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der kontinuierlichen Slurry-Hydrierung von Sojaöl in einem Gleichstrom-Rohrreaktor, wie von Koritala *et al*. beschrieben. [184] 44
Abbildung 3.10: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Deuterierung von Linolsäuremethylester mit Pd auf Kohlenstoff, wie von Koritala *et al*. durchgeführt.[191] 46
Abbildung 3.11: Produkte des Wasserstoffabstraktions- und Additionsmechanismus für Methyllinolenat, wie von Dijkstra vorgeschlagen.[134] 47
Abbildung 3.12: Zusammensetzung der C18-Fettsäurefraktion bei der selektiven Hydrierung von Rapsöl, wie sie von Zaccheria durchgeführt wurde.[195] 48
Abbildung 3.13: Zusammensetzung der C18-Fettsäurefraktion bei der selektiven Hydrierung von Sonnenblumenöl nach Romanenko.[203] 50

Abbildung 3.14: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von aus Rapsöl gewonnenem Biodiesel über makroporösen Pd auf SiO_2 nach Luengnaruemitchai.[209] _____ 51
Abbildung 3.15: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von aus Sojabohnenöl gewonnenem Methylester mit Schwerpunkt auf erhöhter c-C18:1-Bildung durch 2 nm große Pd-Nanopartikel auf MCM-41, wie von Luengnaruemitchai durchgeführt.[215] _____ 52
Abbildung 3.16: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sojabohnenöl-Methylester über heterogenen Pd-Katalysatoren mit Silatran-dotierter SiO_2-Trägerstruktur, wie von Luengnaruemitchai durchgeführt.[218] _____ 53
Abbildung 3.17: Regeneration von heterogenen Pd-Katalysatoren durch Sauerstoff aus einem gasförmigen Einsatzstrom, wie von Yoshimura et al. vorgeschlagen.[219] _____ 53
Abbildung 3.18: Zusammensetzung der C18-Fettsäurefraktion bei der selektiven Hydrierung von Sonnenblumenöl, wie sie von Belkacemi durchgeführt wurde.[224] _____ 54
Abbildung 3.19: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sonnenblumenöl mit Mo-dotiertem Pd-Katalysator, der in Sol-Gel immobilisiert ist, wie von Tonetto durchgeführt.[226] _____ 54
Abbildung 3.20: Ni-katalysierte, mikrowellenerhitzte Transferhydrierung von Methyl-Linoleat zu Methyl-Oleat mit Isopropanol als Wasserstoff-Donor, durchgeführt von Wei et al. [247] _____ 57
Abbildung 3.21: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Jatropha-Öl gewonnenem Methylester, wie von Wei durchgeführt.[247] _____ 57
Abbildung 3.22: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der Hydrierung von aus Jatropha-Öl gewonnenem Methylester, wie von Wei durchgeführt.[126] _____ 58
Abbildung 3.23: Chromcarbonylkomplex, der an ein konjugiertes Dien koordiniert, das zur Hydrierung von ungesättigten Fettsäureestern verwendet wird (Frankel *et al.)*[253] _____ 60
Abbildung 3.24: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der Hydrierung von Sojabohnenöl durch Chromcarbonylkomplexe nach Frankel *et al.*[254] _____ 60
Abbildung 3.25: Koordination des PtSn-TPP-Komplexes an eine ungesättigte Fettsäurekette, wie von Bailar und Itatani vorgeschlagen.[257] _____ 61
Abbildung 3.26: C18-Fettsäurezusammensetzung bei der selektiven Hydrierung von Sojamethylester nach Bailar und Itatani.[258] _____ 61
Abbildung 3.27: Koordination eines homogenen $Cr(CO)_3$ - Komplexes an *cis-trans-konjugierte* Diene, wie von Tucker und Riley vorgeschlagen.[264] _____ 62
Abbildung 3.28: Konzept für Reaktionen mit einem homogenen Katalysator, der in der zweiten wässrigen Phase immobilisiert ist. _____ 63
Abbildung 3.29: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Leinöl gewonnenem Methylester nach Papadogianakis.[271] _____ 64
Abbildung 3.30: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Leinöl gewonnenem Methylester nach Schumann und Bayer.[272] _____ 64
Abbildung 3.31: Lösungsmittelstabilisierte kolloidale Pd-Nanopartikel in Propylencarbonat, wie von *Behr* publiziert.[275] _____ 66
Abbildung 3.32: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von aus Sonnenblumenöl gewonnenem Methylester nach Behr *et al.*[276] _____ 66

Abbildung 3.33: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der von Wei Liu durchgeführten partiellen Hydrierung von aus Sonnenblumenöl gewonnenem Methylester.[282] 67
Abbildung 3.34: Parallelfluss-Konfiguration für Membranreaktoren, wie sie von Schomäcker verwendet wird.[289] 69
Abbildung 3.35: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der Hydrierung von Sonnenblumenöl in einem Membranreaktor mit einer Pd-modifizierten Membran in Parallelflusskonfiguration nach Schomäcker.[290] 69
Abbildung 3.36: Crossflow-Konfiguration für Membranreaktoren, wie sie von Rezac verwendet wird.[286] 70
Abbildung 3.37: Fettsäurezusammensetzung der C18-Fraktion bei der partiellen Hydrierung von Sojaöl in einem Querstrom-Membranreaktor nach Rezac.[286] 71
Abbildung 3.38: Konzept der FAME-Hydrierung mit Nutzung eines DBD-Plasmas, wie von Wongsawaeng durchgeführt.[295] 72
Abbildung 3.39: Zusammensetzung der Fettsäuren bei der Hydrierung von Palmöl, wie sie von Wongsawaeng durchgeführt wurde.[284] 72
Abbildung 5.1: Ergebnis der Hydrierung eines Fettsäuremethylestergemisches mittels reduktiv hergestellter Palladium Nanopartikel in Propylencarbonat. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol 79
Abbildung 6.1: Konzeptionelles Blockfließbild der laserablationsgestützten kolloidkatalysierten Teilhydrierung. 85
Abbildung 6.2: Set-up der kontinuierlichen LAL von Metallen in Lösungsmitteln bei Laser II - IV. 1: Target, 2: Laserstrahl, 3: Linse, 4: Laser. 87
Abbildung 6.3: Kolloid D aus der Laserablation von Palladium in Propylencarbonat, drei Tage nach Ablation. 88
Abbildung 6.4: Rot umrandete, gezählte Palladiumpartikel in einer TEM-Aufnahme des Palladiumkolloids B in Propylencarbonat nach Ablation. 90
Abbildung 6.5: Partikelgrößenverteilung der Palladiumpartikel in einer TEM-Aufnahme von Palladiumkolloid B in Propylencarbonat (vgl. Zählung aus Abbildung 6.4). 91
Abbildung 6.6: TEM-Aufnahmen verschiedener Zustände von Palladiumkolloid B in Propylencarbonat. a: Einzelne Partikel umgeben von PC. b: Lokal aufkonzentrierte Partikel mit stellenweiser Aggregatbildung vorrangig in einer Ebene. c: Großes räumliches Agglomerat mehrerer 100 Palladiumpartikel. 92
Abbildung 6.7: Palladiumkolloid B in Propylencarbonat. b: Schwarzer Niederschlag nach 12 Monaten Lagerung des Kolloids. b*: Redispergiertes Kolloid aus b nach 15 Minuten Behandlung im Ultraschallbad. 92
Abbildung 6.8: Typische Chromatogramme einer a: Nullprobe eines Leinmethylesters zum Start der Teilhydrierung, und b: Probe eines unvollständig teilhydrierten Leinmethylesters, mit Zuordnung der wesentlichen Peaks der Isomere (grüne Pfeile zeigen die natürlich vorkommenden Isomere), Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol, Reaktionszeit = a: 10 s. b: 5 min. 94
Abbildung 6.9: Identifikation der verschiedenen Kohlenstoffatome in Fettsäuren aus teilhydriertem Rapsöl im ^{1}H-NMR-Spektrum (600 MHz) gelöst in d^3-Chloroform bei 25 °C. 96
Abbildung 6.10: Vergleich der Hydrierung eines Fettsäuremethylestergemisches mittels laserablatierter und reduktiv hergestellter Palladium-Nanopartikel in Propylencarbonat. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol, Kolloide (Metall/Laser/Katalysatorkonzentration [ppm wt.]):N (Pd/-/11) & D (Pd/Laser III/11). Reaktionszeit = 90 min. 97

Abbildung 6.11: Typischer zweiphasiger Reaktionsansatz in der Palladiumkolloid-katalysierten Teilhydrierung von FAME vor der Reaktion. _____ 98

Abbildung 6.12: Vergleich verschiedener Metallpartikel in Propylencarbonat in der Hydrierung eine Methylestergemisches auf Sojabasis. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol, Kolloide (Metall/Laser/Katalysatorkonzentration [ppm wt.]): G (Pt/Laser II/20), H (Fe/Laser III/5), J (Ir/Laser III/19), K (Cu/Laser III/6), D (Pd/Laser III/11), Reaktionszeit = 90 min (Pt, Pd) 22 h (Cu, Fe, Ir). _____ 99

Abbildung 6.13: Vergleich verschiedener Lösungsmittel als umgebende Phase für verschiedene Nanopartikel in der Hydrierung eines Methylestergemisches auf Sojabasis. Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol, Kolloide (Metall/Laser/Lösungsmittel/Katalysatorkonzentration [ppm wt.]): M (Pt/Laser III/Wasser/20), L (Pd/Laser III/IPA/11), D (Pd/Laser III/PC/11), Reaktionszeit = 90 min (IPA & PC), 6,5 h (Wasser). _____ 100

Abbildung 6.14: Einfluss der Variation der Laserparameter auf die selektive Teilhydrierung eines Methylestergemisches. Kolloide (Metall/Laser/Laserleistung [W]/Wellenlänge [nm]): A (Pd/Laser III/26/532), B (Pd/Laser II/27/1064), C (Pd/Laser III/48/532), D (Pd/Laser III/50/532), E (Pd/Laser IV/130/266), Reaktionszeit: A - D: t = 90 min; E: t = 60 min; Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Lösungsmittel Propylencarbonat, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol. _____ 102

Abbildung 6.15: Stoffmengenverlauf über die Zeit in der selektiven Teilhydrierung eines Fettsäuremethylestergemisches basierend auf Sojaöl, Temperatur = 80 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol. _____ 104

Abbildung 6.16: Entwicklung der Turnover Frequency in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Substrat/Katalysator-Verhältnis bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Wasserstoffdruck von 10 bar. _____ 106

Abbildung 6.17: Entwicklung des *trans/cis*-Verhältnisses in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Substrat/Katalysator-Verhältnis bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Wasserstoffdruck von 10 bar. _____107

Abbildung 6.18: Entwicklung der Chemoselektivität zu einfach ungesättigten Produkten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Substrat/Katalysator-Verhältnis bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Wasserstoffdruck von 10 bar. _____ 108

Abbildung 6.19: Entwicklung der Turnover Frequency in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffdruck bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 100.000/1 mol/mol. _____ 109

Abbildung 6.20: Entwicklung des *trans/cis*-Verhältnisses in Abhängigkeit des Substrat/Katalysator-Verhältnisses und des Wasserstoffdrucks bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einer Reaktionstemperatur von 50 °C. _____ 110

Abbildung 6.21: Entwicklung der Chemoselektivität zu einfach ungesättigten Produkten in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserstoffdrucks bei konstanter Rührerdrehzahl von 3.450 min^{-1} und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 100.000/1 mol/mol. _____111

Abbildung 6.22: Vereinfachtes Reaktionsschema der selektiven Teilhydrierung von C18:X-Fettsäurederivaten. __ 113

Abbildung 6.23: Arrhenius-Diagramme zur Bestimmung der Stoßfaktoren und der Aktivierungsenergie der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl. _____ 114
Abbildung 6.24: Darstellung eines η^1-Allyl-Komplexes und eines η^3-Allyl-Komplexes.[309] _____ 116
Abbildung 6.25: Mechanismus der Hydrierung eines konjugierten Isomers der Linolsäure zu Ölsäureisomeren über die Zwischenstufe η^3-Allyl-Komplex.[309] _____ 116
Abbildung 6.26: Schematische Darstellung der Rotation über eine η^3-η^1-η^3-Umwandlung.[309] _____ 117
Abbildung 6.27: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Leinmethylester bei 80 °C. _____ 120
Abbildung 6.28: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Sonnenblumenmethylester bei 80 °C. _____ 121
Abbildung 6.29: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Rapsmethylester bei 50 °C. _____ 121
Abbildung 6.30: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Methylester aus HOSO bei 80 °C. _____122
Abbildung 6.31: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Sojamethylester bei 50 °C_____122
Abbildung 6.32: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von HOSO-Fettsäure bei 50 °C._____123
Abbildung 6.33: Zusammensetzung des Edukts und Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Fettsäuren aus Tallöldestillat bei 80 °C und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 5.000:1 mol/mol. _____123
Abbildung 6.34: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Sojaöl bei 50 °C. _____124
Abbildung 6.35: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Leinöl bei 80 °C. _____125
Abbildung 6.36: Zusammensetzung des Edukts und des Produkts in der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl bei 50 °C. _____125
Abbildung 6.37: Experimentelles Set-up für die Skalierung der selektiven Teilhydrierung von Oleochemikalien in den 3-L-Maßstab. _____127
Abbildung 6.38: Verfahrensfließbild des Reaktors im 3-L-Maßstab. _____128
Abbildung 6.39: Links: 3D-Modell des Rührers im 3-L-Reaktor. Rechts: Inneres des 3-L-Reaktors vor der Montage des Rührers._____ 130
Abbildung 6.40: Mischtyp des Gaseintragrührers, wie im 200-ml-Reaktor eingesetzt. _____ 131
Abbildung 6.41: Konzept der durchgeführten Flüssig-Flüssig-Zweiphasentrennung. 1: Reaktionsstufe, 2: Überführung zur Phasentrennung, 3: Phasentrennung, 4: Rückführung der Katalysatorphase. _____134
Abbildung 6.42: Reaktionsgemisch aus teilhydriertem Sojamethylester mit Pd in PC 5 ppm; Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol _____135
Abbildung 6.43: Reaktionsgemisch aus teilhydriertem Sojamethylester mit Pd in PC 20 ppm; Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol _____135
Abbildung 6.44: Entwicklung der katalytischen Aktivität und der Stabilität der Katalysatorphase abhängig vom Massenanteil Pd im Kolloid. _____136

Abbildung 6.45: Schema (rechts) und apparativer Aufbau (links) mit Steigrohr zur Phasentrennung im Glasreaktor. _____136
Abbildung 6.46: Vergleich der TOFs zwischen Recycling A, B und C._____137
Abbildung 6.47: Veränderung der Kat.-Phasenmenge im Recycling nach Verfahrensweise C mit und ohne Kühlung._____138
Abbildung 6.48: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen von Palladium in Propylencarbonat an verschiedenen siliziumoxidhaltigen Materialien. Werte nach Adsorption normiert auf Werte vor Adsorptionsuntersuchung. Trennbedingungen: T = 20 °C, Schüttungshöhe = 3,5 cm. _____ 140
Abbildung 6.49: Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen von Palladium in Sojamethylester an verschiedenen siliziumoxidhaltigen Materialien. Werte nach Adsorption normiert auf Werte vor Adsorptionsuntersuchung. Trennbedingungen: T = 20 °C, Schüttungshöhe = 3,5 cm. _____ 141
Abbildung 9.1: Ablaufende Reaktionen bei der Bestimmung der Jodzahl durch Titration. _____XLVI
Abbildung 9.2: Identifikation der verschiedenen Kohlenstoffatome in Fettsäuren aus teilhydriertem Rapsöl im ^{1}H-NMR-Spektrum (600 MHz) gelöst in d^{3}-Chloroform bei 25 °C. _____ XLVII
Abbildung 9.3: R&I-Fließbild der drei parallelen Glasreaktoren für die reaktionstechnische Optimierung der selektiven Teilhydrierung.[322] _____ LI
Abbildung 9.4: R&I-Fließbild des 3-Liter-Versuchstandes zur Hydrierung von Fettstoffen.[323] _____LIV

9.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ein Überblick über die verschiedenen Rohstoffklassen der chemischen Industrie.[68],[70],[73],[75]—[79] _____14
Tabelle 2: Ausgewählte Pflanzenöle und ihre Zusammensetzung sowie hydrierungsrelevante Informationen.[83],[92] 17
Tabelle 3: Einflussfaktoren der FAME-Komponenten für die rechnerische Bestimmung der Jodzahl durch GC-FID.[122]_____ 26
Tabelle 4: Zusammenfassung der oleochemischen Kennzahlen und ihre Bedeutungen.[121]—[126] _____ 28
Tabelle 5: Reihenfolge der Edelmetalle für Hydrierungsprozesse von Fetten und Ölen nach Dijkstra.[139] _____31
Tabelle 6: Betriebsparameter der verschiedenen Laser für die gepulste LAL. _____ 86
Tabelle 7: Versuchsparameter der LAL zur Herstellung der verwendeten Palladiumkolloide in PC. _____ 88
Tabelle 8: Versuchsparameter der LAL zur Herstellung von Kolloiden diverser Hydriermetalle in verschiedenen Lösungsmitteln. _____ 89
Tabelle 9: Bereiche der untersuchten Reaktionsparameter in der palladiumkatalysierten Teilhydrierung. _____ 105
Tabelle 10: Zusammenfassung der Auswirkungen der Variation der verschiedenen Betriebsbedingungen und derer Kombinationen auf die wesentlichen Reaktionskennzahlen der selektiven Teilhydrierung. _____ 112
Tabelle 11: Bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl. _____ 113
Tabelle 12: Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der drei konsekutiven Hydrierschritte in der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl. _____ 114
Tabelle 13: Kontaktierung des Kolloids mit Wasserstoff nach Zugabe des flüssigen Edukts, Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol. Reaktionszeit 116 Stunden._____ 118
Tabelle 14: Kontaktierung des Kolloids mit Wasserstoff vor Zugabe des flüssigen Edukts bei Temperatur = 50 °C, Drehzahl = 3.450 min^{-1}, Wasserstoffdruck = 10 bara, Katalysatorkonzentration = 11 ppm wt, Substrat/Katalysator-Verhältnis = 100.000/1 mol/mol. Reaktionszeit 142 Minuten. _____ 119
Tabelle 15: Über ICP-OES bestimmte Schwefelgehalte ausgewählter Rohstoffe für die selektive Teilhydrierung. _124
Tabelle 16: Geometrien und Daten der verschiedenen Rührkesselreaktoren. _____129
Tabelle 17: Abschätzung des Gaseintrags über die Druckdifferenz durch die Ausströmkanäle im Gaseintragsrührer. _____ 130
Tabelle 18: Vergleich der strömungsmechanischen Abschätzungen und des Leistungseintrags im 3-L-Maßstab mit dem 200-ml-Glasreaktor. _____132
Tabelle 19: Ergebnis der selektiven Teilhydrierung eines Sojamethylesters im 3-L-Maßstab im Vergleich zum 200-mL-Glasreaktor. Reaktionsbedingungen: Kat.-Verhältnis 1/100.000 mol/mol, p=10 bar, T=50 °C, n=3.450 min^{-1}(200 ml), n=2.000 min^{-1}(3 Liter) _____133
Tabelle 20: Zusammenfassung der Auswirkungen der Variation der verschiedenen Betriebsbedingungen auf die wesentlichen Reaktionskennzahlen der selektiven Teilhydrierung. _____147
Tabelle 21: Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der drei konsekutiven Hydrierschritte in der selektiven Teilhydrierung von Rapsöl. _____ 148
Tabelle 22: Heizprofil der GC zur Analyse der Fettsäuremethylester in dieser Arbeit. _____ XLV
Tabelle 23: Daten der Laser für die PLAL von Metallen in Lösungsmittel. _____XLIX
Tabelle 24: Liste der eingesetzten Chemikalien. _____ LV
Tabelle 25: Beteiligung der studentischen Abschlussarbeiten an verschiedenen Kapiteln. _____LXIV

9.4. Betreute studentische Abschlussarbeiten

Bachelorarbeiten:

a. Felix Tidde (2022): Untersuchungen zum Recycling eines kolloidalen Pd-Nanokatalysators mittels Elektrophorese, TU Dortmund, Dortmund
b. Max Heischmann (2023): Untersuchungen zum Recycling von Palladium-Nanopartikel Kolloidkatalysatoren in der mehrphasigen Teilhydrierung von Fettsäuremethylestern, TU Dortmund, Dortmund
c. Robert Kallerhoff (2023): Untersuchung zur Hydrierung von Octadienol mittels verschiedener Palladium-Katalysatoren, TU Dortmund, Dortmund
d. Caroline Bodin (2024): Kinetische Untersuchungen zur selektiven Teilhydrierung von FAME aus Sonnenblumenöl mittels eines innovativen Katalysators, TU Dortmund, Dortmund
e. Thilo Wattrodt (2023): Hydrierreaktionen verschiedener nachwachsender Rohstoffe mittels eines neuartigen Pd-Kolloid-Katalysators, TU Dortmund, Dortmund

Masterarbeiten:

f. Florian Lehmann (2021): Aufbau und Inbetriebnahme einer Batch-Glasautoklavenbank zur mehrphasigen Teilhydrierung mehrfach ungesättigter nachwachsender Rohstoffe mittels eines Palladium-Kolloidkatalysators, TU Dortmund, Dortmund
g. Dennis Palczewski (2022): Product separation and catalyst recycling of a multiphase product mixture from the selective partial hydrogenation of fatty acid methyl esters, TU Dortmund, Dortmund

Praktika:

h. Alena Gierse (2023): Semi hydrogenation of polyunsaturated fatty substances with solvent-stabilized Pd-colloid catalyst, TU Dortmund, Dortmund
i. Arnold Ressel (2022): Semihydrierung von mehrfach ungesättigten Fettsäuremethylestern im Hinblick auf die Maximierung der Turnover Number, Turnover Frequency und der Minimierung des *trans* zu *cis* Verhältnis der einfach ungesättigten Fettsäuremethylester, TU Dortmund, Dortmund
j. Thorsten Bürger (2021): Nanokatalysierte Hydrierung durch kolloide Palladiumspezies, TU Dortmund, Dortmund
k. Michael Mosch (2021): Katalytische Hydrierung von ungesättigten Modellsubstraten mittels reduktiv hergestellten Pd-Nanopartikeln, TU Dortmund, Dortmund

Tabelle 25: Beteiligung der studentischen Abschlussarbeiten an verschiedenen Kapiteln.

Kapitel	Beteiligung
6.2.	f, h, i,
6.3.	d, e, f, i,
6.4	e
6.5	e
6.6	b
9.1.8	e