



Projektarbeit zur Teilnahme am Wettbewerb „Jugend forscht“ 2025

# **Säuren, Strom und Synthese**

## **- Herstellung von Dieselkraftstoff mittels Kolbe-Elektrolyse**

Fachbetreuer: Herr Alexander Rübsam

Außenbetreuer: Herr Prof. Dr. Hans-Dieter Arndt

Name: Paula Kaltwasser  
Albert-Valentin Meyer  
Joshua Schraud

Abgabe: April 2025

## Projektüberblick

„2050 werden alle bekannten Erdölquellen erschöpft sein!“ - diese äußerst düstere Prognose einiger Wissenschaftler mag zwar sehr pessimistisch sein und den komplexen Sachverhalt der modernen Rohölförderung verkürzt darstellen, jedoch macht sie vor allem auf ein Problem aufmerksam: Die moderne Weltwirtschaft wird sich nicht ewig auf endliche Ressourcen stützen können. Daher ist es notwendig, nach alternativen, nachhaltigen Verfahren zu suchen, die möglichst kompatibel mit der bisherigen Infrastruktur sind. Mit eben so einem Verfahren beschäftigt sich diese Projektarbeit. Genauer gesagt mit der Untersuchung der umweltfreundlichen Darstellung von Diesel mittels Kolbe-Elektrolyse.

Kurzgesagt versuchen wir in unserer Arbeit, aus nachwachsenden Rohstoffen Diesel herzustellen und das „nur“ mit Strom. Der Forschungsschwerpunkt war es dabei, Plattformchemikalien zu finden, d.h. Chemikalien, die in großer Menge nachhaltig hergestellt werden können. Mit einigen der potentiellen Verbindungen dieser Art führten wir besagte Kolbe-Elektrolyse durch und fanden somit heraus, welche Stoffe folglich für die derartige Herstellung des Dieselmotorkraftstoffs geeignet sind und welche nicht. Zwar sind unsere Versuche noch nicht für große Mengen optimiert, in Zukunft planen wir jedoch, genau diese Herausforderung anzugehen. Unsere Arbeit hat sehr viele Erweiterungsmöglichkeiten, sodass das Ziel, Treibstoff mit Strom zu gewinnen, zumindest ein Stück näher rückt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Fachliche Kurzfassung</b>	<b>4</b>
<b>2 Motivation und Fragestellung</b>	<b>5</b>
<b>3 Hintergrund und theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
3.1 Reaktionsmechanismus und Besonderheiten der Kolbe-Elektrolyse . . . . .	6
3.2 Kopplung der Gaschromatographie und Massenspektrometrie zur Analyse der Produkte . . . . .	6
3.3 Die Kolbe-Elektrolyse als alternatives Verfahren zur Herstellung von Diesel . . . . .	7
<b>4 Vorgehensweise, Materialien und Methoden</b>	<b>7</b>
4.1 Mögliche Edukte und Syntheserouten ausgewählter Inhaltsstoffe . . . . .	7
4.1.1 Die Homokupplung zur n-Alkan-Synthese . . . . .	7
4.1.2 Die n-Alkansynthese mittels Kreuzkupplung . . . . .	8
4.1.3 Darstellung eines ausgewählten Cycloalkans . . . . .	9
4.1.4 Elektrochemische Herstellung von Aromaten . . . . .	9
4.2 Unerwünschte Nebenreaktionen der Kolbe-Elektrolyse . . . . .	10
4.3 Energetische Betrachtung der Kolbe-Elektrolyse . . . . .	10
4.4 Genereller Versuchsaufbau der Experimente . . . . .	12
4.5 Umsetzung der Kolbe-Elektrolysen . . . . .	13
<b>5 Ergebnisse</b>	<b>13</b>
5.1 Produkte und Nebenprodukte der Reaktionen . . . . .	13
5.2 Betrachtung der Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Elektrolysedauer . .	15
<b>6 Ergebnisdiskussion</b>	<b>17</b>
6.1 Kritische Reflexion der Ergebnisse und des angewendeten Verfahrens . . . . .	17
6.2 Zukünftige Nutzungs- und Verbesserungsmöglichkeiten . . . . .	17
<b>7 Fazit und Ausblick</b>	<b>18</b>
<b>8 Quellen- und Literaturverzeichnis</b>	<b>19</b>
8.1 Abbildungen und Tabellen . . . . .	19
8.2 Gedruckte Literaturquellen . . . . .	20
8.3 Internetquellen . . . . .	20

# 1 Fachliche Kurzfassung

Dieses Projekt befasst sich hauptsächlich mit der elektrochemischen Darstellung ausgewählter Inhaltsstoffe des Dieselmotortreibstoffs – einem essentiellen Treibstoff der heutigen Welt – mit Hilfe der Kolbe-Elektrolyse aus nachhaltig produzierbaren organischen Säuren. Hierfür wurden verschiedene Versuche konzipiert und eine Reihe organischer Säuren genutzt, welche insbesondere biotechnisch produzierbar sind und eine hohe Umweltverträglichkeit aufweisen. Ebenso wurden die erhaltenen Produkte mittels Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie, analysiert und nachgewiesen.

Zunächst wurde ein genaueres Kenntnis sowohl über das Verfahren der Kolbe-Elektrolyse als auch über die experimentelle Umsetzung besagter Reaktion gewonnen. Dazu wurde sich ein Überblick über die Methode der Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie zum Nachweis der Produkte verschafft.

Hierauf folgte eine Reihe an Versuchen, welche zunächst die Darstellung gasförmiger Reaktionsprodukte wie Ethan oder Ethen zum Ziel hatten. Nach erfolgreicher Umsetzung dieser Versuche konnte zu der Herstellung flüssiger bzw. fester Verbindungen übergegangen werden. Durch diese Art der schrittweisen Versuchsdurchführung wurde sich ein wissenschaftlich-experimenteller Umgang mit der Kolbe-Elektrolyse erarbeitet. Nachdem die jeweiligen Modellversuche erfolgreich umgesetzt wurden, konnte sich einer Erforschung der eigentlichen Reaktionen zur Herstellung der verschiedenen Zielsubstanzen zugewendet werden (Protokolle siehe [32]).

Dafür wurden einige Substanzen ausgewählt, welche verschiedene Substanzklassen im Dieselmotortreibstoff repräsentieren sollten. Ein besonderes Augenmerk lag hier, wie eingangs erwähnt, vor allem auf der Nachhaltigkeit und somit insbesondere auf der Verfügbarkeit der Carboxylatsalze aus natürlichen oder biotechnologischen Quellen. Auch wurde auf eine möglichst simple Gestaltung der Versuche geachtet, wobei vor allem im wässrigen Medium gearbeitet wurde, da dieses im Vergleich zu vielen organischen Lösungsmitteln deutlich umweltverträglicher ist. Des Weiteren wurde eine energetische Betrachtung durchgeführt, die die chemische Energie der Produkte der chemischen Energie der Edukte gegenüberstellt.

Letztendlich konnte gezeigt werden, dass sich besonders die im Dieselmotortreibstoff enthaltenen linearen Alkane (wie etwa Decan, Dodecan und Tetradecan) erfolgreich unter Einsatz der Kolbe-Elektrolyse herstellen lassen. Die Produktvielfalt konnte erhöht werden, indem sowohl Homo- als auch Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt wurden. Die Darstellung von cyclischen Alkanen, welche ebenfalls Bestandteile von Dieselmotortreibstoff sind, konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Bei der Untersuchung der Energieeffizienz konnte eine Stromausbeute (Wirkungsgrad) von bis zu circa 63 % erreicht werden. Die größte erreichte Ausbeute betrug etwa 77 %. Diese Ergebnisse lassen sich jedoch vermutlich deutlich optimieren.

Insgesamt lässt sich also feststellen, dass die Kolbe-Elektrolyse ein geeignetes Verfahren zur Darstellung von Dieselmotortreibstoffbestandteilen ist. Es konnten Lävulinsäure, Capronsäure sowie Caprylsäure als geeignete Plattformchemikalien für die Herstellung von Bestandteilen des Dieselmotortreibstoffs identifiziert werden. Durch eine Verbesserung der Ausbeute und die Erhöhung der Produktvielfalt könnte dieser Forschungsansatz ein bedeutender Schritt für eine nachhaltigere Zukunft darstellen.

## 2 Motivation und Fragestellung

Erdöl ist einer der wichtigsten fossilen Energieträger und damit Treibstoff der modernen Gesellschaft. Die Förderung dieser essentiellen Ressource lag von 1965 bis 2023 weltweit jährlich zwischen ca. 1,5 und 4 Milliarden Tonnen.<sup>1</sup> Einige Wissenschaftler gehen jedoch davon aus, dass die bisher bekannten Erdölvorkommen bis 2054 erschöpft sein werden.<sup>2</sup> Zwar mag diese Schätzung pessimistisch sein und dieses komplexe Thema verkürzt darstellen, jedoch macht sie vor allem ein Problem deutlich: Auf Dauer werden fossile Rohstoffe nicht mehr verfügbar bzw. nicht rentabel sein.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, einen Syntheseweg zur ressourcenschonenden Gewinnung von Inhaltsstoffen des Erdöls mit Hilfe des elektrochemischen Verfahrens der Kolbe-Elektrolyse zu entwickeln und die Durchführbarkeit experimentell aufzuzeigen. Als Ausgangsstoffe sollen organische Säuren dienen, deren Darstellung ebenfalls möglichst nachhaltig sein soll oder welche sogar als Neben- bzw. Abfallprodukte bei anderen großindustriellen Prozessen anfallen.

Das Erdöl ist einer der wichtigsten Ausgangsstoffe für die Herstellung diverser Produkte der chemischen Industrie. Diese reichen von Kunststoffen über Medikamente bis hin zu Kraftstoffen. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Stoffgruppen der Produkte, welche regenerativ hergestellt werden sollen, deutlich einzugrenzen. Infolgedessen konzentriert sich diese Arbeit auf eine sehr nützliche Fraktion des Erdöls: die Dieselfraktion.

Folglich liegt das Hauptaugenmerk der Arbeit darauf, Plattformchemikalien zu finden, welche sich für die Herstellung der wesentlichen Dieselbestandteile eignen; bei diesen handelt es sich in erster Linie um lineare bzw. cyclische Kohlenwasserstoffe. Um nachzuweisen, dass besagte Substanzen nicht nur theoretisch geeignet sind, wird die Kolbe-Elektrolyse dieser Säuren in einem geeigneten Versuchsaufbau durchgeführt. Hierfür ist ein systematisches Vorgehen notwendig, anhand dessen eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden kann. Die Produkte der Reaktionen sollen anschließend mit einem möglichst aussagekräftigen Analyseverfahren untersucht und so auf das Vorhandensein jener Kraftstoffbestandteile geprüft werden. Zur Betrachtung der Energieeffizienz sollen anhand einer der durchgeführten Reaktionen Untersuchungen zum Wirkungsgrad sowie zur Ausbeute vorgenommen werden. Die energetische Bilanz des Verfahrens soll außerdem durch theoretische Berechnungen reflektiert werden.

Insgesamt soll somit ein möglichst wertvoller und methodisch durchdachter Beitrag zur Lösung der eingangs dargelegten Problematik der potentiellen Erdölknappheit geleistet werden, um eine nachhaltigere Zukunft im Sinne der „grünen Chemie“ zu gestalten.

Für seine tatkräftige Unterstützung im Fachbereich Chemie danken wir Herrn Alexander Rübsam. Zudem schätzen wir die Unterstützung von Frau Dr. Marion Moor im Bereich des Seminarfachs sehr. Weiterhin möchten wir uns bei Herrn Prof. Dr. Hans Dieter Arndt bedanken, welcher uns bei Fragen stets zur Seite stand, uns die Analyse der Reaktionsprodukte ermöglichte und uns Chemikalien sowie chemische Geräte bereitstellte. Ein besonderer Dank gilt zudem Herrn Dr. Dieter Weiss, welcher für uns zahlreiche Extraktionen der Elektrolyte vornahm und uns bei der Entwicklung unserer Arbeit half. Ebenso möchten wir uns bei Herrn Professor Dr. Martin Oschatz bedanken, welcher uns elektrochemische Gerätschaften zur Verfügung stellte.

---

<sup>1</sup>Statista Research Departement: *Weltweite Erdölproduktion in den Jahren 1965 bis 2016*, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/40306/umfrage/welt- insgesamt-erdoelproduktion-in-millionen-tonnen/> [Zugriff am 17.12.2024]

<sup>2</sup>Infinity renewables Group: *When Will Fossil Fuels Run Out?*, <https://infinity-renewables.com/162-2/> [Zugriff am 17.12.2024]

## 3 Hintergrund und theoretische Grundlagen

### 3.1 Reaktionsmechanismus und Besonderheiten der Kolbe-Elektrolyse

In der Kolbe-Elektrolyse werden Carbonsäuren bzw. ihre Salze einer Elektrolyse unterzogen. Durch einen radikalischen Mechanismus kommt es dabei unter Abspaltung von Kohlendioxid zur Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen zwei organischen Resten der Carbonsäure oder des Carbonsäuresalzes.<sup>3</sup> Währenddessen wird an der Kathode Wasserstoff gebildet. Die Reaktion wird im Folgenden am Beispiel Natriumacetat, einem Salz der Essigsäure, dargestellt. An der Anode findet hierbei die Reaktion nach folgendem Mechanismus statt:

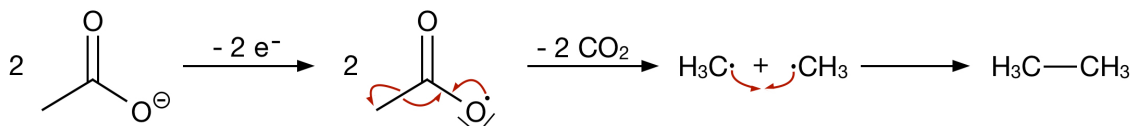


Abbildung 1: Reaktionsmechanismus der Kolbe-Elektrolyse

Zunächst wird das Carboxylat-Ion durch anodische Oxidation in ein Radikal umgewandelt, welches anschließend decarboxyliert wird. Hiernach dimerisieren zwei der entstandenen radikalischen organischen Reste. Im Fall von Natriumacetat wird dabei Ethan gebildet.

Für die Kolbe-Elektrolyse werden als Elektrodenmaterial der Anode meist Platin, mit Platin beschichtete Metalle oder glasartiger Kohlenstoff verwendet.<sup>4</sup> Elektrodengraphite oder rostfreier Stahl werden häufig als Material der Kathode eingesetzt. Für Homokupplungen zur Synthese von n-Alkanen bewegt sich die Ausbeute in einem Bereich um 90 %. Die Ausbeute hängt unter anderem vom pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration des Carbonsäuresalzes bzw. der Carbonsäure ab.<sup>5</sup>

### 3.2 Kopplung der Gaschromatographie und Massenspektrometrie zur Analyse der Produkte

Um die Reaktionsprodukte einer Kolbe-Elektrolyse und anderer Reaktionen zu analysieren, kann man zwei spektrometrische Methoden miteinander kombinieren: die Gaschromatographie (GC) und die Massenspektrometrie (MS). Man bezeichnet dieses Verfahren abgekürzt als GC-MS. Zunächst werden die einzelnen Bestandteile des analysierten Gemisches durch einen Gaschromatographen isoliert. Die einzelnen Komponenten des Analyts haben eine charakteristische Laufgeschwindigkeit, sodass die Substanzen während der GC aufgetrennt werden.<sup>6</sup>

Zur Identifikation der Substanzen wird im Anschluss an die GC eine MS mit jedem der voneinander getrennten Stoffe durchgeführt. Die MS ist ein chemisches Analyseverfahren, welches mitunter für die Bestimmung der Elementarzusammensetzung und Strukturaufklärung organischer Verbindungen genutzt werden kann. Die durch dieses Verfahren erhaltenen Informationen werden nun in einem Massenspektrum veranschaulicht. Anhand des Molekül-Peaks und der Peaks der Fragment-Ionen kann man Aufschluss über die Beschaffenheit der Substanz erlangen.<sup>7</sup>

<sup>3</sup>GRIMSHAW, JAMES: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, 1. Auflage, Amsterdam, Elsevier Science Amsterdam, 2000, S. 312

<sup>4</sup>Dr. Blickle, Peter; Dr. Schwertfeger, Werner: *Verfahren zur elektrolytischen Decarboxylierung einer Perfluorcarbonsäure oder deren löslichen Salzen und anschließende Dimerisierung der dabei entstehenden Radikale*, <https://patents.google.com/patent/EP0355726B1/de> [Zugriff am 19.12.2024]

<sup>5</sup>Organic Chemistry Portal: *Kolbe-Elektrolyse*, <https://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Kolbe-Elektrolyse.htm> [Zugriff am 12.02.2024]

<sup>6</sup>DEKRA Automobil GmbH: *GC/MS-Analyse (Gaschromatographie/Massenspektrometrie)*, [k-labor.de/gc-ms-analyse-gaschromatographie-massenspektrometrie/](https://www.dekra-labor.de/gc-ms-analyse-gaschromatographie-massenspektrometrie/), S. 2 ff. [Zugriff am 07.07.2024]

<sup>7</sup>Lehmann, Thomas: *Massenspektrometrie*, [https://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/\\_Unterlagen\\_Spektroskopie/ms.pdf](https://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/studium/ocpraktikum/_Unterlagen_Spektroskopie/ms.pdf) [Zugriff am 10.03.2025]

### 3.3 Die Kolbe-Elektrolyse als alternatives Verfahren zur Herstellung von Diesel

Dieseldieselkraftstoff ist ein Stoffgemisch aus vielen organischen Komponenten. Diese werden hauptsächlich durch die Destillation von Rohöl gewonnen. Ein zentrales Problem der Herstellung von Diesel aus fossilen Energieträgern ist die begrenzte Verfügbarkeit von Erdöl und die Freisetzung von in Erdöl fixiertem Kohlenstoff als Treibhausgas CO<sub>2</sub>. Ziel der Arbeit war es daher, Alternativen zu bisher verwendeten Edukten für großtechnische Verfahren zu finden, welche sich durch eine höhere Umweltverträglichkeit und die Möglichkeit zur erneuerbaren Herstellung auszeichnen. Bei modernem Dieseldieselkraftstoff handelt es sich um ein äußerst komplexes Stoffgemisch verschiedener (iso-) Alkane, Aromaten und Alkene; man geht von insgesamt 300 Substanzen aus.<sup>8</sup>

Kohlenwasserstoff	Typischer Anteil (in %)
Alkane	30 bis 50
Cycloalkane	20 bis 40
Alkene	< 1
Monoaromaten	8 bis 28
Diaromaten	0 bis 7
Tri- und Tri(+)-Aromaten	0,2 bis 2
polycyclische Aromaten	0,5 bis 10

Tabelle 1: Übliche Zusammensetzung an Kohlenwasserstoffen von Dieseldieselkraftstoffen

Eine genaue Analyse der enthaltenen Stoffe ist dementsprechend erschwert. Folglich wird Diesel meist durch die Siedepunkte bei der Heizölfraktion definiert; diese erfolgt bei rund 160°C bis 390°C. Man geht davon aus, dass Alkane der Kettenlänge 10 bis 25 enthalten sind.<sup>9</sup> Außerdem ist ein beträchtlicher Anteil monocyclischer und bicyclischer Alkane enthalten; die Kettenlänge ist hier allerdings nicht spezifiziert. Aus diesem Grund werden sich die folgenden Synthesevorschläge auf Produkte, welche aus den zuvor benannten Substanzgruppen stammen, beschränken. Genauer können auch hier nur einige wenige Beispiele aufgezeigt werden, da die Bandbreite möglicher Synthesewege nahezu unermesslich ist.

## 4 Vorgehensweise, Materialien und Methoden

### 4.1 Mögliche Edukte und Syntheserouten ausgewählter Inhaltsstoffe

#### 4.1.1 Die Homokupplung zur n-Alkan-Synthese

Die simpelste der hier möglichen Reaktionen stellt eine Kupplung zweier gleichartiger Alkylreste dar:

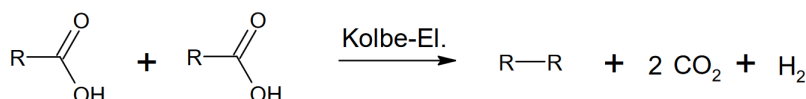


Abbildung 2: Reaktionsgleichung zur Homokupplung zweier gleicher Alkylreste mit Hilfe der Kolbe-Elektrolyse

Dafür wird jeweils das Alkalisalz der Carbonsäure benötigt. Das Carboxylat wird während der Reaktion an der Anode zunächst decarboxyliert. Durch diese Reaktion entstehen pro Molekül des Salzes ein Alkylradikal und Kohlenstoffdioxid. Anschließend rekombinieren zwei Alkylradikale, woraus ein korrespondierendes Alkan gebildet wird. Dieses Alkan hat anschließend eine deutlich längere Kettenlänge als die verwendete Carbonsäure. Die Kettenlänge

<sup>8</sup>Aral Aktiengesellschaft Forschung und Technik: *Dieseldieselkraftstoff, Anforderungen, Qualität, Perspektiven*, [https://www.fip.de/fileadmin/user\\_data/downloads/broschuere/Aral-Dieseldieselkraftstoff.pdf](https://www.fip.de/fileadmin/user_data/downloads/broschuere/Aral-Dieseldieselkraftstoff.pdf), S. 7 [Zugriff am 19.05.2024]

<sup>9</sup>Aral Aktiengesellschaft Forschung und Technik: *Dieseldieselkraftstoff, Anforderungen, Qualität, Perspektiven*, [https://www.fip.de/fileadmin/user\\_data/downloads/broschuere/Aral-Dieseldieselkraftstoff.pdf](https://www.fip.de/fileadmin/user_data/downloads/broschuere/Aral-Dieseldieselkraftstoff.pdf), S. 7 [Zugriff am 19.05.2024]

des entstehenden Alkans lässt sich in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome  $n$  der verwendeten Carbonsäure mit folgender Summenformel ausdrücken:  $C_{2n-2}H_{4n-2}$ . Es lassen sich daher durch die Synthese mittels der Homokupplung durch Kolbe-Elektrolyse nur Alkane mit geradzahlgiger Kettenlänge darstellen.

Die praktische Durchführung einer solchen Kupplung zweier gleicher Alkylreste wurde im Folgenden durch die Kolbe-Elektrolyse von Hexansäure (Capronsäure) sowie die Kolbe-Elektrolyse von Octansäure (Caprylsäure) vorgenommen. Beide Ausgangsstoffe können biotechnologisch über mehrstufige, enzymkatalysierte Prozesse aus Kohlenstoffquellen wie beispielsweise Zuckern gewonnen werden;<sup>10</sup> damit entspricht die Nutzung der beiden Säuren den Maßstäben der grünen Chemie und erscheint daher als geeignete Edukte. Nach dem oben beschriebenen Mechanismus entstehen hierbei die Alkane Decan ( $C_{10}H_{22}$ ) und Tetradecan ( $C_{14}H_{30}$ ). Diese haben eine große Bedeutung für die Zusammensetzung von Diesel, da diese Stoffklasse mit einem Anteil von 30 % bis 50 % in Dieselmotorkraftstoff enthalten ist (siehe Tabelle 1).

#### 4.1.2 Die n-Alkansynthese mittels Kreuzkupplung

Da bei der Kolbe-Elektrolyse ein radikalischer Mechanismus vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass prinzipiell jedes entstehende Radikal mit einem anderen rekombinieren kann. Mischt man also die Carboxylatsalze zweier Carbonsäuren, kommt es zwar zur Homokupplung, je nach Stoffmengenverhältnis der Salze jedoch zu einem gewissen Anteil auch zur sogenannten Kreuzkupplung. So würden sich bspw. ungeradzahlgige Alkane aus der Kupplung einer Carbonsäure mit geradzahlgiger und einer mit ungeradzahlgiger Kettenlänge herstellen lassen. Das Prinzip der Kreuzkupplungen wurde unter anderem bereits von Hölzhäuser et al. demonstriert.<sup>11</sup>

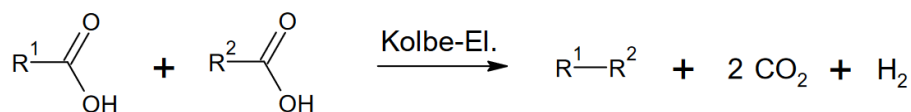


Abbildung 3: Reaktionsgleichung zur Alkansynthese durch Kreuzkupplung

Mit einer Homokupplung durch Kolbe-Elektrolyse kann man zweierlei Ziele verfolgen. Einerseits kann sie genutzt werden, um aus wenigen v. a. mittelkettigen Fettsäuren eine höhere Produktvielfalt als durch ausschließliche Verwendung von Homokupplungen zu gewinnen. Andererseits kann eine gelungene Kreuzkupplung einer Carbonsäure geringer Kettenlänge mit einer langkettigen Fettsäure zu längerkettigen Dieselbestandteilen führen. Der Vorteil ist bei letzterem Ansatz, dass langkettige Fettsäuren als nachwachsende Rohstoffe und Abfälle vorkommen (z. B. in pflanzlichen Ölen und Fetten).<sup>12</sup>

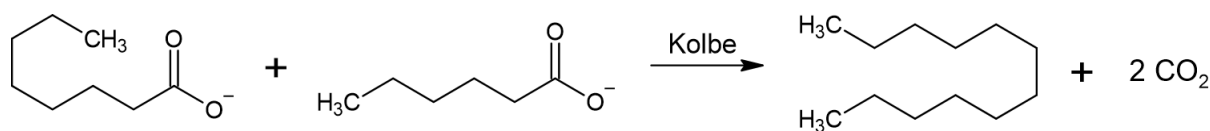


Abbildung 4: Reaktionsgleichung zur Kreuzkupplung von Caprylsäure und Capronsäure

<sup>10</sup>Gajewski, Jan; Pavlovic, Renata; Fischer, Manuel; Boles, Eckhard; Grininger, Martin: *Engineering fungal de novo fatty acid synthesis for short chain fatty acid production*, <https://www.nature.com/articles/ncomms14650> [Zugriff am 18.12.2024]

<sup>11</sup>Hölzhäuser, F. Joshka; et al.: *Electrochemical cross-coupling of biogenic di-acids for sustainable fuel production*, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/gc/c8gc03745k> [Zugriff am 25.11.2024]

<sup>12</sup>Dr. Lautenschläger, Hans: *Pflanzenöle*, <https://dermaviduals.de/deutsch/publikationen/inhaltsstoffe/pflanzenoele.html> [Zugriff am 18.12.2024]



Wie oben abgebildet, ist eine Verknüpfung von Capron- und Caprylsäure denkbar, was zur Bildung des längerkettigen Alkans Dodecan ( $C_{12}H_{26}$ ) führen könnte.

#### 4.1.3 Darstellung eines ausgewählten Cycloalkans

Die Kolbe-Elektrolyse muss jedoch nicht bloß zwischen zwei separaten Molekülen zur Kupplung führen, sondern kann auch intramolekular für Reaktionen sorgen. Da in Dieselmotoren, wie in Tabelle 1 dargestellt ist, üblicherweise 20 % bis 40 % Cycloalkane enthalten sind, erschien es sinnvoll, diese ebenfalls per Kolbe-Elektrolyse zu synthetisieren, um so das Zündverhalten herkömmlichen Diesels bestmöglich zu erreichen. Eines dieser Cycloalkane ist Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ ), welches nicht nur als Treibstoff, sondern auch als sehr nützliches Lösungsmittel einsetzbar ist. Eine Herstellung dieser Substanz wäre theoretisch durch eine Decarboxylierung und anschließende intramolekulare Rekombination eines Hexyldiradikals möglich. Eine hierfür in Frage kommende Carbonsäure ist Korksäure ( $C_8H_{14}$ ). Auch Korksäure lässt sich aus nachhaltigen Quellen herstellen.<sup>13</sup>

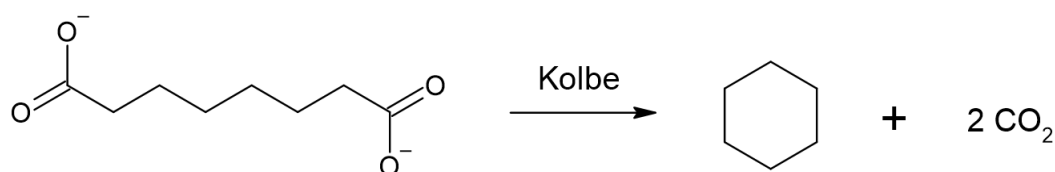


Abbildung 5: Reaktionsgleichung zur Cycloalkan-Synthese aus Korksäure mit Hilfe der Kolbe-Elektrolyse

Cyclisierungen sind für die Kolbe-Elektrolyse bekannt, insbesondere bei ungesättigten Carbonsäuren mit besonderen sterischen Modifikationen.<sup>14</sup> Bei der Kolbe-Elektrolyse kurzkettiger Disäuren kommt es zwar zur Bildung der korrespondierenden Alkene,<sup>15</sup> dennoch erschien es sinnvoll, eine experimentelle Überprüfung dieses möglichen Reaktionsweges zur Herstellung eines Cycloalkans vorzunehmen.

#### 4.1.4 Elektrochemische Herstellung von Aromaten

Aromatische Verbindungen sind zu einem nicht unbeträchtlichen Anteil im Diesel enthalten. Sie finden sich bereits im natürlichen Rohöl und entstehen darüber hinaus bei der Destillation und weiteren Veredelungsschritten in der Raffinerie. Das Vorkommen von Aromaten im Dieselmotoren wirkt sich in mehrfacher Hinsicht nachteilig auf die Verbrennung aus. Da es sich bei aromatischen Verbindungen um ungesättigte Kohlenwasserstoffe handelt, sorgen sie für eine unvollständigere Verbrennung, was die Bildung von Rußpartikeln begünstigt. Gleichzeitig beeinträchtigen sie das Zündverhalten, da Aromaten im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen eine höhere Zündverzögerung aufweisen. Dies kann zu einer weniger effizienten und unruhigeren Verbrennung führen, bei der neben Ruß auch vermehrt Stickoxide freigesetzt werden – Schadstoffe, die aus umwelt- und gesundheitspolitischer Sicht besonders bedenklich sind.<sup>16</sup> Trotz dieser Nachteile lassen sich Aromaten nicht vollständig aus dem Dieselmotoren entfernen, ohne erhebliche wirtschaftliche und technische Aufwände in Kauf zu nehmen. Darüber hinaus lassen sich die im Dieselmotoren enthaltenen Aromaten kaum durch die Kolbe-Elektrolyse darstellen, da die Kolbe-Elektrolyse nicht zur Anellierung aromatischer Ringe verwendet werden kann. Aufgrund der Nachteile von aromatischen Verbindungen im Dieselmotoren und der schlechten Umsetzbarkeit einer Kolbe-Elektrolyse zur Synthese von Aromaten wird auf eine elektrochemische Darstellung von Aromaten verzichtet.

<sup>13</sup>Gu, Shanna; et al.: *Mid-Long Chain Dicarboxylic Acid Production via Systems Metabolic Engineering: Progress and Prospects*, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/38442481/> [Zugriff am 18.12.2024]

<sup>14</sup>GRIMSHAW, JAMES: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, 1. Auflage, Amsterdam, Elsevier Science Amsterdam, 2000, S. 313

<sup>15</sup>Holzhäuser, F. Joshka; et al.: *Intramolecular Biradical Recombination of Dicarboxylic Acids to Unsaturated Compounds: A New Approach to an Old Kolbe Reaction*, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celc.202001256> [Zugriff am 08.12.2024]

<sup>16</sup>Qian, Yong; Qiu, Yue; Zhang, Yahui; Xingcai, Lu: *Auswirkungen verschiedener Aromatenmischungen mit Diesel auf die Verbrennungs- und Emissionseigenschaften eines Common-Rail-Dieselmotors*, [https://www-sciencedirect-com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?\\_x\\_tr\\_sl=en&\\_x\\_tr\\_tl=de&\\_x\\_tr\\_hl=de&\\_x\\_tr\\_pto=rq](https://www-sciencedirect-com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=de&_x_tr_hl=de&_x_tr_pto=rq) [Zugriff am 12.04.2025]

## 4.2 Unerwünschte Nebenreaktionen der Kolbe-Elektrolyse

Neben den gewünschten Hauptprodukten, wie langkettigen Alkanen, entstehen durchaus auch andere Substanzen, welche als Bestandteile des Dieselmotorkraftstoffs allerdings ungeeignet und daher unerwünscht sind. Die Vielfalt an möglichen Nebenprodukten ist, wie in folgender Abbildung ersichtlich, relativ groß und vom jeweiligen Edukt sowie der Art der Synthese (Homo- oder Kreuzkupplung), dem pH-Wert oder auch dem Lösungsmittel abhängig.<sup>17</sup>

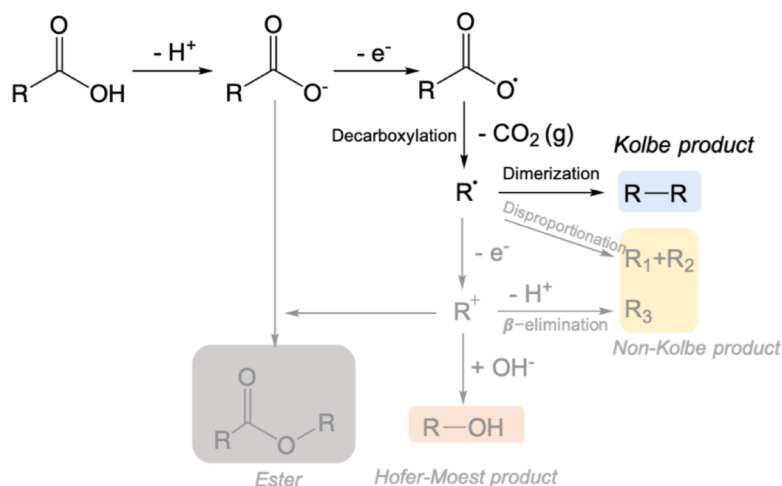


Abbildung 6: Reaktionsschema zu verschiedenen Nebenreaktionen bei der Kolbe-Elektrolyse

Die in den Abschnitten 4.1.1 bis 4.1.4 aufgeführten Reaktionen weisen theoretisch als wesentliche Nebenprodukte Ester, Alkyl-Bruchstücke des jeweiligen Hauptprodukts oder auch Alkohole auf. Letztere können nach dem Mechanismus der Hofer-Moest-Reaktion gebildet werden (siehe Abb. 6). Zudem ist es möglich, dass die deprotonierten Säuremoleküle gar nicht oxidiert werden, sondern mit jeweils einem anderen Molekül den entsprechenden Ester bilden.<sup>18</sup> Hierbei ist aber davon auszugehen, dass es aufgrund des basischen Milieus zur Hydrolyse des entsprechenden Esters kommt, sodass der korrespondierende Alkohol und das Säurerestion entstehen könnten. Außerdem dürfte die Menge an gebildeten Estern bereits durch die Wahl des Lösungsmittels verringert werden, da die geplanten Reaktionen in einem wässrigen Medium ablaufen werden. Wie bereits in 4.1.3 beschrieben, ist für die Kolbe-Elektrolyse von organischen Disäuren vor allem eine Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu erwarten. Bei der in besagtem Kapitel vorgestellten Reaktion wäre demzufolge Hex-1-en das Hauptprodukt. Außerdem kann es womöglich sogar zu Bildung von Alkansäuren höherer Kettenlängen bzw. langkettigen Polymeren kommen, da ein lediglich an einem der beiden Kettenenden der Disäure, durch Decarboxylierung entstandenes Radikal mit einer weiteren Alkylsäureradikal rekombinieren kann, wodurch seinerseits wieder eine Disäure entstehen würde, welche nun weiter reagieren könnte und ebenfalls eine Kettenverlängerung erfahren kann. Möglicherweise wird der Grad der Bildung dieser höheren Alkansäure unter anderem durch die Dauer der Elektrolyse beeinflusst, weshalb eine kurze Laufzeit den Einfluss dieser Nebenreaktion womöglich minimiert.

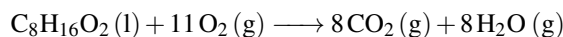
## 4.3 Energetische Betrachtung der Kolbe-Elektrolyse

Um zu ermitteln, wie viel chemische Energie während der Elektrolyse aufgenommen bzw. frei wird, kann die Verbrennungsenthalpie der Produkte im Vergleich zu den Edukten betrachtet werden. Dies wird im Folgenden beispielhaft anhand der Umsetzung von Caprylsäure zu Tetradecan untersucht. Die Verbrennung des Ausgangsstoffs

<sup>17</sup>Organic Chemistry Portal: *Kolbe-Elektrolyse*, <https://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Kolbe-Elektrolyse.htm> [Zugriff am 12.02.2024]

<sup>18</sup>Liu, Sihang; Govindarajan, Nitish; Prats, Hector; Chan, Karen: *Understanding the reaction mechanism of Kolbe electrolysis on Pt anodes*, <https://chemrxiv.org/engage/api-gateway/chemrxiv/assets/orp/resource/item/616d6f650ad1ff264b999215/original/understanding-the-reaction-mechanism-of-kolbe-electrolysis-on-pt-anodes.pdf> [Zugriff am 26.11.2024]

Caprylsäure lässt sich durch folgende Reaktion beschreiben:



Die Verbrennungsenthalpie ergibt sich aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte der Verbrennungsreaktion und beträgt -4451,11 kJ/mol:<sup>19</sup>

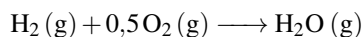
$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 8 \cdot \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 8 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2, \text{l}) - 11 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) \\ \Delta_r H^0 &\approx 8 \cdot (-394 \text{ kJ/mol}) + 8 \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - (-636,89 \text{ kJ/mol}) - 11 \cdot 0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r H^0 &\approx -4451,11 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Für die Herstellung von einem Mol Tetradecan benötigt man zwei Mol Caprylsäure. Bei der Verbrennung von zwei Mol Caprylsäure werden 8902,22 kJ an Wärme frei.

Als Reaktionsprodukte der Elektrolyse entstehen molekularer Wasserstoff, Tetradecan und Kohlenstoffdioxid. Davon lassen sich nur Tetradecan und Wasserstoff verbrennen. Die Verbrennungsenthalpie von Tetradecan beträgt -8742,7 kJ/mol:<sup>20</sup>

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 14 \cdot \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 15 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{C}_{14}\text{H}_{30}, \text{l}) - 21,5 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) \\ \Delta_r H^0 &\approx 14 \cdot (-394 \text{ kJ/mol}) + 15 \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - (-403,3 \text{ kJ/mol}) - 21,5 \cdot 0 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_r H^0 &\approx -8742,7 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Bei der Verbrennung von einem Mol Wasserstoff hingegen werden 242 kJ an Wärme frei:



$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) \approx -242 \text{ kJ/mol}$$

Bei der Verbrennung des Ausgangsstoffs werden also ca. 8902,22 kJ an Wärme frei. Verbrennt man hingegen die Reaktionsprodukte, so wird eine Wärmeenergie von 8984,7 kJ frei. Die Verbrennungswärme der Produkte ist damit der Verbrennungswärme der Edukte sehr nahe.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die chemische Energie der Stoffe während der Elektrolyse nur geringfügig ändert. Es handelt sich demnach nicht um eine Reaktion, die eingesetzt werden kann, um elektrische Energie in Form von chemischer Energie zu speichern. Vielmehr kann das Verfahren verwendet werden, um die in der Säure gespeicherte chemische Energie für den Gebrauch als Treibstoff nutzbar zu machen.

Octansäure ist aus verschiedenen Gründen schlechter für die Verwendung als Kraftstoff geeignet als Diesel und die darin enthaltenen Alkane wie Tetradecan. Einerseits benötigen moderne Dieselmotoren eine bestimmte Zündwilligkeit, welche durch die Cetanzahl beschrieben wird. Eine hohe Cetanzahl sorgt dabei für eine saubere Verbrennung und kann durch die Verwendung unverzweigter Kohlenwasserstoffe im Kraftstoff erreicht werden. Der Einsatz von Octansäure könnte sich negativ auf die Zündwilligkeit im Motor auswirken und für eine unkontrollierte, un-

<sup>19</sup>LEBEDEVA, N. D.: *Heats of combustion of monocarboxylic acids*, Russian Journal of Physical Chemistry, 1964

<sup>20</sup>Prosen, E. J.; Rossini, F. D.: *Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25° C*, [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263_A1b.pdf) [Zugriff am 26.11.2024]

gleichmäßige und unvollständige Verbrennung sorgen.<sup>21</sup> Darüber hinaus ist die volumetrische Energiedichte  $\omega_V$  von Tetradecan mit 35,17 MJ/l im Vergleich zur Caprylsäure um etwa 25 % größer:<sup>22, 23</sup>

$$\omega_V = \frac{E}{V} = \frac{n \cdot \Delta_r H^0}{V} = \frac{m \cdot \Delta_r H^0}{M \cdot V} = \frac{V \cdot \rho \cdot \Delta_r H^0}{M \cdot V} = \frac{\rho \cdot \Delta_r H^0}{M}$$

$$\omega_V(C_{14}H_{30}) \approx \frac{762 \text{ g/l} \cdot 8742,2 \text{ kJ/mol}}{189,39 \text{ g/mol}} \approx 35,17 \text{ MJ/l}$$

$$\omega_V(C_8H_{16}O_2) \approx \frac{910 \text{ g/l} \cdot 4451,11 \text{ kJ/mol}}{144,21 \text{ g/mol}} \approx 28,09 \text{ MJ/l}$$

Somit ist für Tetradecan im Vergleich zur Capronsäure mehr Energie im gleichen Volumen der Substanz gespeichert. Durch ihre größere Polarität im Vergleich zu Alkanen könnte Caprylsäure zudem für mehr Korrosion im Tank sorgen sowie durch ihre sauren Eigenschaften Metalle im Tank bzw. Motor angreifen.<sup>24</sup>

Octansäure eignet sich wegen ihrer chemischen und thermodynamischen Eigenschaften vermutlich schlechter für die Verwendung als Kraftstoff im Vergleich zu den im Diesel enthaltenen Alkanen wie Tetradecan. Durch die Umsetzung von organischen Säuren zu Dieselbestandteilen gibt es zwar keinen bedeutenden Gewinn an chemischer Energie, jedoch wird die Energie der Ausgangsstoffe für die Verwendung als Treibstoff nutzbar gemacht.

#### 4.4 Genereller Versuchsaufbau der Experimente

Bevor jedoch die zahlreichen Synthesen der verschiedenen Inhaltsstoffe des Dieseldieselkraftstoffs durchgeführt werden konnten, galt es zunächst, einen passenden experimentellen Aufbau zu finden. Dieser sollte möglichst simpel und mit schulischen Mitteln umsetzbar sein. Dabei spielten die Gestaltung der Elektrodenkammer, die Kühlung des Elektrolyts während der Reaktion und die Wahl der Elektroden jeweils eine Rolle.

Bei der Gestaltung der Elektrodenkammer kamen zwei verschiedene Möglichkeiten in Frage. Einerseits war eine Verwendung von zwei separaten Elektrodenkammern denkbar, welche über einen Stromschlüssel verbunden sind. Die Verwendung eines Stromschlüssels brachte allerdings das Problem mit sich, dass die Stromstärke bei hoher Spannung relativ gering war. Deshalb und aufgrund der einfacheren technischen Umsetzbarkeit wurde eine einzelne Elektrodenkammer eingesetzt, in der sich beide Elektroden mit dem Elektrolyt befinden. Des Weiteren stellt sich die Frage, ob eine Kühlung des Elektrolyts erfolgen sollte. Auf diese wurde in einigen Versuchen verzichtet, da es einen gewissen Aufwand in der Umsetzung mit sich brachte und ein Wasserbad gleichzeitig nur eine geringe Auswirkung auf die Temperatur des Elektrolyts hatte. Dennoch kam es bei einigen Reaktionen zu einer stärkeren Erwärmung des Elektrolyts, weshalb eine Kühlung in Form eines Eisbades in einer Kristallisierschale eingesetzt wurde. Diese eventuelle Inkonsistenz wird in der kritischen Reaktion eine erneute Betrachtung finden. Das Reaktionsgemisch wird während der gesamten Elektrolyse mit einem Magnetrührer gerührt. Der Abstand der Elektroden betrug in etwa 3,5 cm. Wie es für die Kolbe-Elektrolyse üblich ist, wurde als Anodenmaterial Platin verwendet; Nickel wurde als Katodenmaterial gewählt. Sowohl das Nickel- als auch das Platinblech besaßen eine Länge und Breite von je 2,2 cm. Somit ergibt sich folgender allgemeiner Versuchsaufbau:

<sup>21</sup>Quarks: *Diesel und Benzin - woraus besteht Kraftstoff?*, <https://www.quarks.de/technik/mobilitaet/diesel-und-benzin-woraus-besteht-kraftstoff/> [Zugriff am 11.04.2025]

<sup>22</sup>Sigma Aldrich: *Tetradecan*, <https://www.sigmaaldrich.com/AT/de/product/aldrich/172456?srsltid=AfmBOop1H6D1jUHLVJ3VGfHCPjKsdFyAGfwwUR4xaWXYoQFe9Yjtvq2> [Zugriff am 11.04.2025]

<sup>23</sup>Carl Roth: *Octansäure, 1 l, Glas*, <https://www.carlroth.com/de/de/aliphatische-carbonsaeuren/octansaeure/p/2613.3> [Zugriff am 11.04.2025]

<sup>24</sup>Carl Roth: *Sicherheitsdatenblatt Octansäure ≥ 99,5 %, zur Synthese*, <https://www.carlroth.com/medias/SDB-2613-CH-DE.pdf?context=bwFzdGVyfhNlY3VyaXR5RGFOYXNoZWV0c3wzMjk3MTF8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFETBMmc0Tnk4NU1UZ3p0RFV3TnpVNU1UazRMMU5FUWw4eU5qRXpYME5JWDBSRkxuQmtaZ3w4ZTUxMTMzYmZiYzZjZjJkMTc1ZTgyNjVlYWMOMGY3YWZODJmMTc1YjcwMjVlMzI1NDZlOTJlODAzYjYmYzExhttps://www.carlroth.com/de/de/aliphatische-carbonsaeuren/octansaeure/p/2613.3> [Zugriff am 11.04.2025]

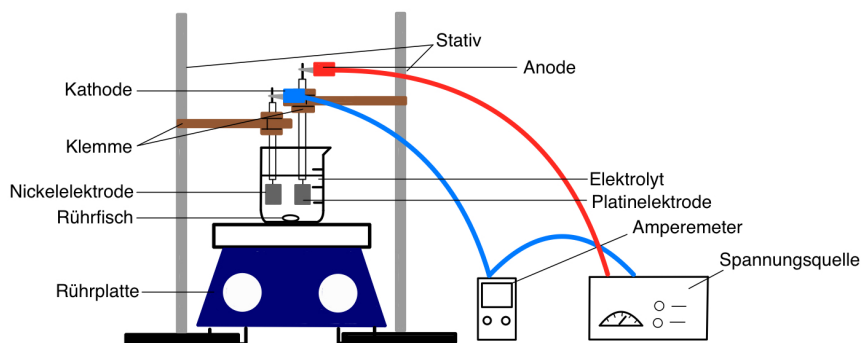


Abbildung 7: Schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus

## 4.5 Umsetzung der Kolbe-Elektrolysen

Jede Elektrolyse wurde für eine Dauer von 12 Stunden durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Carbonsäuren verwendet, da die Salze besser wasserlöslich sind als die Carbonsäuren selbst. Die Spannung wurde so eingestellt, dass die Stromstärke zwischen 1,3 und 1,4 Ampere betrug. Die Spannung betrug zwischen 5 und 10 Volt.

Zur Darstellung linearer Alkane wurden Homokupplungen mit Capronsäure (Hexansäure) und Caprylsäure (Octansäure) durchgeführt. Hierbei sollten Decan und Tetradecan entstehen. Des Weiteren wurden drei Kreuzkupplungen durchgeführt, um die Produktvielfalt aus den untersuchten Plattformchemikalien zu erhöhen; als modellhafter Versuch diente dabei die Umsetzung von Acetat mit Capryat. Darüber hinaus wurden die Natriumsalze der Caprylsäure auch mit Lävulinsäure elektrolysiert. Anschließend wurden die Natriumsalze von Capronsäure und Caprylsäure zusammen elektrochemisch umgesetzt. Bei der Kolbe-Elektrolyse von Korksäure (Octandisäure) war das Ziel, eine Cyclisierung zu erreichen und Cyclohexan herzustellen. Um die erhaltenen Ergebnisse erneut zu bestätigen, wurde diese Elektrolyse ein zweites Mal durchgeführt.

Nach den Elektrolysen wurden die entstandenen organischen Phasen vom restlichen Elektrolyt getrennt. Aus beiden wurden dann die unpolaren organischen Substanzen mittels Dichlormethan (DCM) extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers verblieben nur die während der Elektrolyse entstandenen im DCM löslichen (unpolaren) Stoffe, welche anschließend einer GC-MS unterzogen werden. Die dabei verwendete Ionisierungsmethode der MS ist die Stoßionisation. Dieses Verfahren wurde für alle im Folgenden beschriebenen Versuche verwendet.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Produkte und Nebenprodukte der Reaktionen

Die Homokupplungen waren weitgehend erfolgreich. Die organischen Phasen bestanden bei beiden Versuchen fast ausschließlich aus Decan bzw. Tetradecan. Das eindeutigste Ergebnis ergab sich für Caprylsäure. Die organische Phase bestand lediglich aus einer Substanz. Anhand des aufgenommenen Massenspektrums wurde ersichtlich, dass es sich um Tetradecan handelt. Auch für die Elektrolyse der Capronsäure zeigte sich, dass die organische Phase – wie vermutet – zum Großteil aus Decan besteht.

Die erste der drei Kreuzkupplungen war der modellhafte Versuch zur Elektrolyse von Capryat mit Acetat. Hier ließ sich in der organischen Phase lediglich Tetradecan als Produkt nachweisen. Das Kreuzkupplungsprodukt Octan konnte nicht nachgewiesen werden. Außerdem ist zu vermuten, dass gasförmiges Ethan entstanden ist. Da dieses allerdings nicht der Fokus dieses Versuchs war, wurde auf einen Nachweis des Ethans verzichtet. Es bleibt

also festzuhalten, dass Acetat vermutlich ungeeignet ist, um in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 eine Herstellung des korrespondierenden Alkans durch Kreuzkupplung zu bewerkstelligen.

Die Kreuzkupplung von Caprylat mit längerkettigen Carbonsäuresalzen hingegen zeigte in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 vielversprechende Ergebnisse:

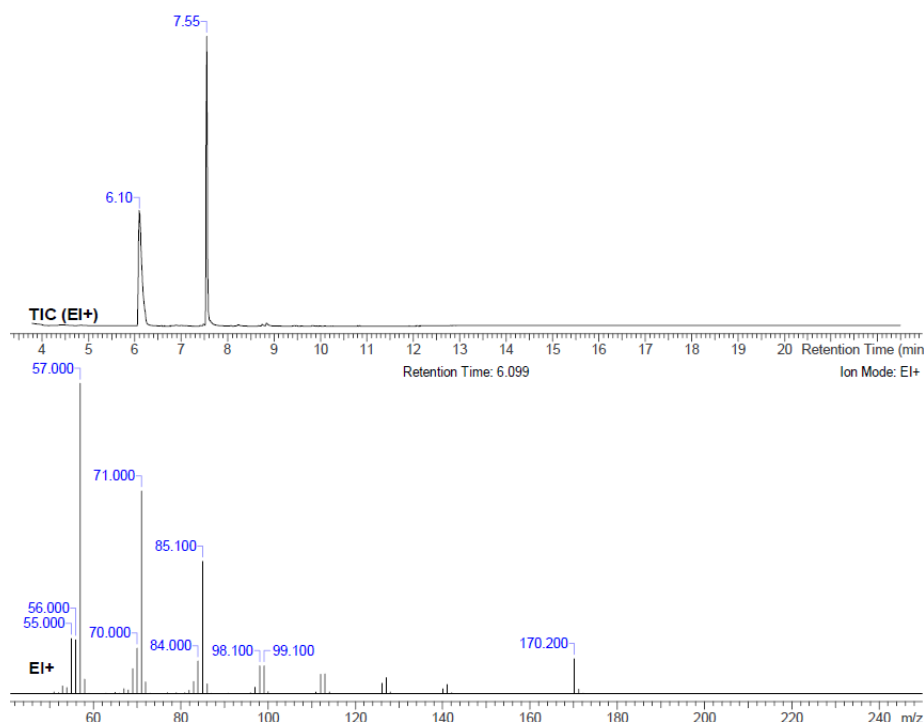


Abbildung 8: Gaschromatogramm der organischen Phase der Kreuzkupplung von Caprylsäure mit Capronsäure (oben) und Massenspektrum von Dodecan (unten)

Ein aussagekräftiges Ergebnis ergab die Kreuzkupplung von Caprylat und Capronat. Für diesen Versuch konnte ein eindeutiges Gaschromatogramm mit zwei Peaks (siehe Abbildung 8, oben), also zwei in der organischen Phase enthaltenen Substanzen, ermittelt werden. Durch das Massenspektrum (siehe Abbildung 8, unten) konnte das Kreuzkupplungsprodukt Dodecan nachgewiesen werden. Außerdem wurde das Vorhandensein des durch Homokupplung entstandenen Produkts Tetradecon aufgezeigt. Decan ist nicht entstanden. Dodecan entstand hier zwar in geringerer Menge, jedoch würden sich alle Produkte verwerten lassen.

Ähnlich erfolgreich war die Kreuzkupplung von Caprylat und Lävulinat, bei welcher das Kupplungsprodukt Undecanon entstand. Dies wurde im Massenspektrum nachgewiesen und sorgte für einen intensiven Geruch sowie eine Verfärbung des Elektrolyts bzw. der organischen Phase. Darin waren neben besagtem Kreuzkupplungsprodukt Tetradecon, das Homokupplungsprodukt von Caprylsäure, und ein Produkt der Homokupplung bei der Elektrolyse von Lävulinsäure enthalten. Diese entstanden in einer deutlich größeren Menge, jedoch ließe sich dies möglicherweise durch eine Veränderung des Stoffmengenverhältnisses der Salze verhindern. Eine Reduktion der entstehenden Ketone an der Anode konnte nicht beobachtet werden. Um die entsprechenden Alkane zu erhalten, werden also entweder andere Edukte oder auf die Kupplung folgende elektrochemische Verfahren benötigt.

Die Kolbe-Elektrolyse von Korksäure, welche der Cycloalkan-Synthese dienen sollte, zeigte keine nennenswerten Kupplungsprodukte. Vermutlich ist Hex-1-en entstanden, was aufgrund des charakteristischen Geruchs von Hex-1-en und geringer Mengen einer organischen Phase zu vermuten steht. Im Massenspektrum konnte dieses Produkt jedoch nicht nachgewiesen werden und auch bei einem Nachversuch ließen sich weder Hex-1-en noch Cyclohexan nachweisen. Im Massenspektrum fand sich lediglich ein unidentifiziertes Kupplungsprodukt höherer

Masse. Da dieses allerdings nicht im Fokus der Arbeit liegt, wurde auf weitere Versuche verzichtet. Ein Grund für das Ausbleiben einer Cyclisierung könnten zu hohe Konzentrationen des Edukts sein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich verschiedene Bestandteile des Dieseldkraftstoffs mittels Kolbe-Elektrolyse im wässrigen Medium herstellen lassen. Sowohl Alkane mit geradzahlicher als auch Alkane mit ungeradzahlicher Kettenlänge lassen sich auf diesem Wege herstellen. In dieser Arbeit konnten insbesondere die Darstellung von Decan, Undecan (bzw. Undecan-2-on), Dodecan und Tetradecan gezeigt werden. Folglich ist die Herstellung linearer Alkane mit der Kolbe-Elektrolyse vielversprechend. Cyclische Alkane hingegen lassen sich ausgehend von den untersuchten potentiellen Plattformchemikalien nur schlecht mittels Kolbe-Elektrolyse in ausreichender Menge herstellen.

## 5.2 Betrachtung der Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Elektrolysedauer

Um das Verfahren auf technische Nutzbarkeit zu prüfen, sollte auch dessen Effizienz betrachtet werden. Als Maß dafür kann die Stromausbeute  $\eta$  verwendet werden. Die Stromausbeute beschreibt den Anteil der zugeführten Ladung, der für den gewünschten Prozess (hier die Kolbe-Elektrolyse) genutzt wird und charakterisiert somit den Wirkungsgrad einer Elektrolyse.<sup>25</sup> Die Stromausbeute kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$\eta = \frac{Q_{\text{nutz}}}{Q_{\text{zu}}} \cdot 100\%$$

Diese kann experimentell mithilfe des Faradayschen Gesetzes ermittelt werden. Dieses besagt:

$$Q = I \cdot t = F \cdot n \cdot z$$

Die Ladung  $Q$  entspricht dabei der für die Kolbe-Elektrolyse genutzten Ladung  $Q_{\text{nutz}}$ . Aus dem Faradayschen Gesetz und der Definition der Stromausbeute ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$Q_{\text{nutz}} = \frac{\eta \cdot Q_{\text{zu}}}{100\%} = \frac{\eta \cdot I_{\text{zu}} \cdot t}{100\%} = F \cdot n \cdot z$$

Die Stromausbeute einer Elektrolyse kann damit durch die nachfolgende Gleichung bestimmt werden:

$$\eta = \frac{F \cdot n \cdot z}{I_{\text{zu}} \cdot t} \cdot 100\%$$

Die Stromausbeute kann demnach experimentell ermittelt werden, indem für eine Elektrolyse die Stromstärke und die Dauer der Elektrolyse gemessen sowie die Stoffmenge des Reaktionsprodukts bestimmt werden. Im Folgenden wird die Stromausbeute beispielhaft für die elektrochemische Tetradecan-Synthese untersucht. Insbesondere wird betrachtet, wie sich die Stromausbeute in Abhängigkeit von der verwendeten Stromdichte und der Elektrolysedauer verhält.

Hierfür wurden 1-molare Natriumoctanoat-Lösungen bei Raumtemperatur mit Hilfe einer Platinelektrode mit einer Oberfläche von  $9,64 \text{ cm}^2$  bei konstanter Stromstärke (bzw. Stromdichte) elektrolysiert. Anschließend wurde die entstandene organische Phase abgetrennt und eingewogen. Es wurde eine Laufzeit von 34 Minuten gewählt, da dies laut Faradayschem Gesetz bei einer Stromdichte von  $150 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  die nötige Dauer für die vollständige Umsetzung der vorliegenden Stoffmenge an Octanoat zu Tetradecan ist. Dazu wurden Elektrolysen mit dieser Dauer für verschiedene weitere Stromdichten durchgeführt. Des Weiteren wurden Elektrolysen unterschiedlicher Stromdichten mit einer Elektrolysedauer von einer Stunde durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Es sind jeweils die Stromausbeute in Prozent bzw. die Ausbeute in Prozent gegen die

<sup>25</sup>Dr. Acker Andrea et al.: *Stromausbeute*, <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/stromausbeute/8789> [Zugriff am 08.04.2025]

Stromdichte in  $\frac{mA}{cm^2}$  aufgetragen.

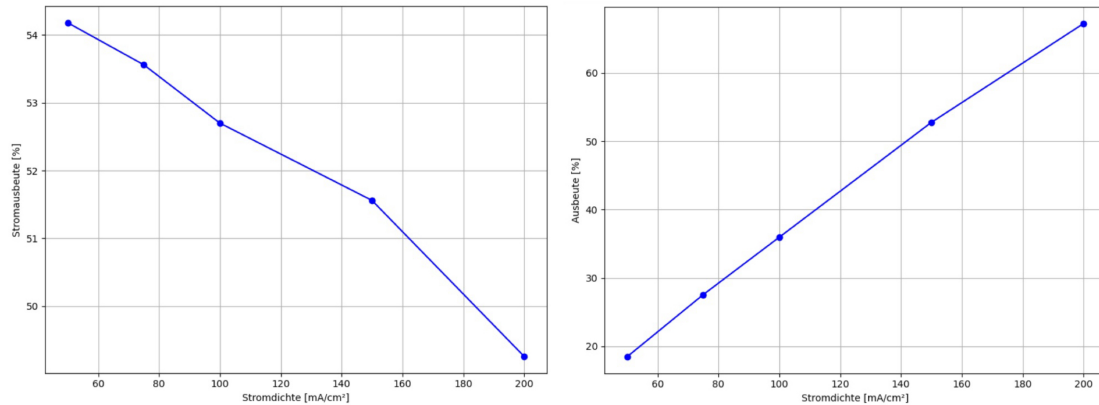


Abbildung 9: Stromausbeute und Ausbeute bei verschiedenen Stromdichten für eine Laufzeit von 34 Min.

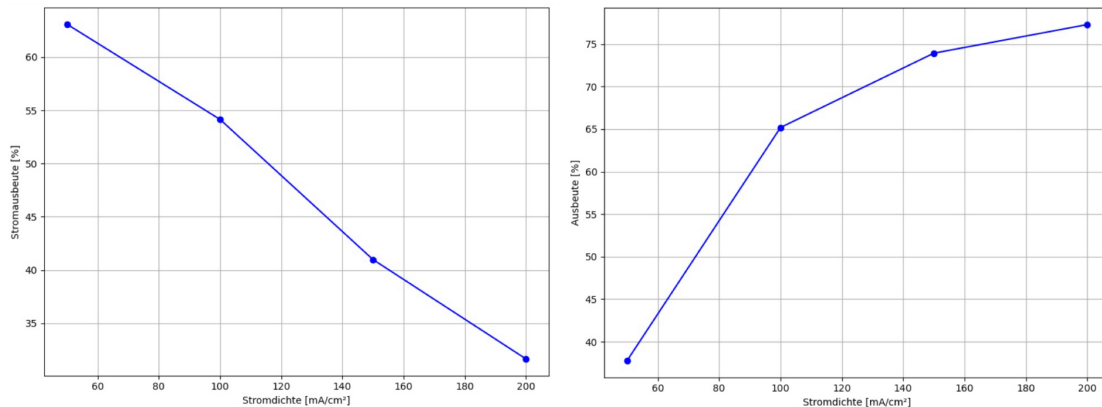


Abbildung 10: Stromausbeute und Ausbeute bei verschiedenen Stromdichten für eine Laufzeit von 60 min

Aus den Diagrammen ist zu erkennen, dass mit steigender Stromdichte die Ausbeute steigt. Eine höhere Stromdichte (ein größerer Elektronenfluss) beschleunigt vermutlich die elektrochemische Reaktion, wodurch eine größere Menge des Produktes entsteht. Dieser Zusammenhang ist für eine Laufzeit von 34 min im betrachteten Bereich der Stromdichte annähernd linear. Für die Laufzeit von 60 min ist der Zusammenhang zwischen Ausbeute und Stromdichte nur für kleine Stromdichten linear. Bei größeren Stromdichten (im Diagramm ab  $100 \frac{mA}{cm^2}$ ) führt eine Erhöhung der Stromdichte nur noch zu einem geringen Anstieg der Ausbeute. Der Grund dafür könnte darin liegen, dass die Menge an Edukt bei größeren Stromdichten durch die schneller ablaufende Reaktion schneller abnimmt. Da dann nur noch eine geringere Menge an Edukt vorhanden ist, läuft die Reaktion langsamer ab, sodass eine größere Stromstärke nur noch zu einem geringeren Anstieg der Ausbeute führt. So könnte sich die Ausbeute bei weiterer Steigerung der Stromdichte einem Maximalwert annähern.

Für beide Laufzeiten ist zu erkennen, dass die Stromausbeute, der Wirkungsgrad der Elektrolyse, mit steigender Stromdichte sinkt. Ein möglicher Grund hierfür sind energetische Verluste durch Überspannung, da die Überspannung mit steigender Stromdichte ebenfalls zunimmt. Darüber hinaus fällt auf, dass die Stromausbeute bei einer Laufzeit von 60 min mit steigender Stromstärke deutlich stärker abnimmt (von 63,1 % zu 31,7 %) als bei einer Elektrolysedauer von 34 min. Das könnte mit dem geringeren Anstieg der Ausbeute bei größeren Stromdichten zusammenhängen. Da durch die schnelle Umsetzung der Ausgangsstoffe während des Ablaufs der Reaktion immer weniger Edukt vorhanden ist, wird das Edukt bei unveränderter Stromdichte langsamer umgesetzt. Dadurch sinkt der Wirkungsgrad der Elektrolyse.



Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein hoher Wirkungsgrad besonders bei geringen Stromdichten zu erreichen war. Die größte erreichte Stromausbeute betrug 63,1 %. – bei einer Stromdichte von  $50 \frac{mA}{cm^2}$  und einer Laufzeit von 60 min. Weiterhin führt eine längere Laufzeit zu höheren Ausbeuten, aber nicht notwendigerweise zu einer höheren Stromausbeute. Möglichst große Ausbeuten ließen sich mit hohen Stromdichten und langen Laufzeiten erreichen. Die maximale Ausbeute dieser Versuche betrug 77,3 %.

## 6 Ergebnisdiskussion

### 6.1 Kritische Reflexion der Ergebnisse und des angewendeten Verfahrens

Insgesamt konnte also gezeigt werden, dass die Natriumsalze organischer Carbonsäuren wie Lävulinsäure, Capronsäure und Caprylsäure mittels der Kolbe-Elektrolyse zu verschiedenen Inhaltsstoffen des Diesels umgewandelt werden können. Bei der Suche nach verschiedenen Plattformchemikalien konnten außerdem einige Vermutungen falsifiziert werden und somit gezeigt werden, dass Substanzen wie Korksäure nicht zur Darstellung von Inhaltsstoffen des Diesels geeignet sind. Der dazu verwendete Aufbau war relativ rudimentär und eignet sich lediglich für die Verwendung im Labormaßstab. Darüber hinaus wurden die an den Elektroden entstandenen Gase nicht aufgefangen. Hierbei standen vor allem die einfache Anwendbarkeit des Apparats und ein qualitativer Nachweis der Reaktionsprodukte im Fokus der Arbeit. Folglich sind deutlich optimierte Apparate notwendig.

Des Weiteren muss betrachtet werden, dass bei qualitativen Versuchen einige Reaktionsparameter, wie Spannung, Stromdichte, Konzentration und Reaktionsdauer, nicht konstant waren und somit die Vergleichbarkeit der Versuche erschwert ist. So wurde keine Spannungsquelle genutzt, welche eine konstante Stromstärke liefert, sondern lediglich ein Labornetzteil, welches auf eine konstante Spannung eingestellt werden kann. Dennoch dürften diese Schwankungen aufgrund der qualitativen Natur der Untersuchungen wenig problematisch sein. Für die quantitativen Untersuchungen wurde eine Spannungsquelle mit konstanter Stromstärke genutzt. Die Betrachtung des Wirkungsgrades in Kapitel 5.2 und der Ausbeute wurde lediglich anhand einer der Reaktionen der Versuchsreihe durchgeführt. Der Einfluss der Temperatur wurde dabei bisher beachtet.

### 6.2 Zukünftige Nutzungs- und Verbesserungsmöglichkeiten

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel angemerkt, waren die bisherigen Untersuchungen größtenteils qualitativer bzw. präparativer Natur. Folglich liegen neben einer Optimierung der Reproduzierbarkeit der Versuche die Optimierung der Ausbeuten, der Stromausbeute und des Aufbaus der Elektroden und der Reaktionskammer nahe. Damit eine Optimierung der Ausbeute erfolgen kann, müsste die Betrachtung zur Abhängigkeit der Ausbeute von der Laufzeit erweitert werden.

Für Untersuchungen über den Aufbau der Reaktorkammer wären bspw. Betrachtungen und Modellierungen einer optimalen Geometrie und Anwendbarkeit durch Konstruktion eines eigenen Apparates möglich. Besondere Kriterien wären hier ein optimierter Fluss, variable Elektrodenabstände, gute Abscheidung der Phasen oder eine kontinuierliche Kühlung des Elektrolyts.

Für die bereits benannte Optimierung der Stromausbeute wären außerdem Betrachtungen der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen möglich. Auch die Veränderungen der Oberflächengröße der Elektroden oder der Elektrodenabstände sollten untersucht werden. Weiterhin scheint die Betrachtung unterschiedlicher Konzentrationen und deren Effekte auf die Bildung verschiedener Produkte vielversprechend; das gilt besonders für den Mechanismus der Kreuzkupplung und für die bisher nicht erfolgreiche Darstellung von Cycloalkanen.

Nach jetzigem Experimentaufbau liegt der Hauptkostenpunkt vor allem bei den Platinblechen, sodass hier die Nutzung günstigerer Katalysatoren bzw. erschwinglicherer Katalysatormaterialien wünschenswert ist. Aller-

dings ist Platin ein hervorragender Katalysator für die Kolbe-Elektrolyse, sowie ein ausgezeichnetes und korrosionsbeständiges<sup>26</sup> Elektrodenmaterial. Folglich müssten weitere Untersuchungen alternativer Materialien erforscht werden.

Besonders innovative Erweiterungsmöglichkeiten könnten die Untersuchungen der Kombination der Kolbe-Elektrolyse mit pulsierenden Strömen oder gar des Einsatzes von Photokatalyse sein. Diese beiden sehr unterschiedlichen Erweiterungsmöglichkeiten könnten jeweils eine veränderte Produktbildung oder Verbesserung der Effizienz bewirken, müssten aber ausführlich anhand verschiedener Modellversuche untersucht werden.

## 7 Fazit und Ausblick

Ressourcenschonung und Nachhaltigkeit spielen in der Industrie eine wichtige Rolle, um eventuellen Rohöl-Knappheiten vorzubeugen. Auch die Automobilbranche verfolgt dieses Ziel und strebt die Produktion von Fahrzeugen mit umweltverträglicheren Antrieben und entsprechenden Kraftstoffen an. Elektroautos sind ein bedeutsamer Schritt dorthin, jedoch bleibt ein großer Anteil von Fahrzeugen mit Dieselmotoren, da diese sich unter anderem durch einen besonders geringen Kraftstoffverbrauch und eine hohe Leistungsfähigkeit auszeichnen.

Ziel der Arbeit war es daher, auf Basis nachhaltig produzierbarer Ausgangsstoffe und mit Hilfe eines elektrochemischen Prozesses, Bestandteile des Dieselmotors zu produzieren. Anhand einiger ausgewählter Edukte, wobei es sich um organische Säuren handelte, sollten die daraus entstandenen Produkte auf ihre Reinheit und damit ihre Verwendbarkeit im Dieselmotor untersucht werden.

Es wurden verschiedene organische Säuren ausgewählt und der Kolbe-Elektrolyse unterzogen; dies geschah in einem dafür entwickelten und geeigneten Versuchsaufbau. Die Bestandteile des jeweiligen Produktgemischs konnten mit Hilfe der Kopplung von GC und MS untersucht werden. Die Auswertung der Experimente ergab, dass sich ausgewählte Komponenten des Dieselmotors aus organischen Säuren synthetisieren lassen. Die Vielfalt der Nebenprodukte fiel dabei allerdings sehr unterschiedlich aus; während Tetradecan ohne weitere Nebenprodukte hergestellt werden konnte, war die Fülle zusätzlicher und unerwünschter Produkte bei anderen Synthesen wie den Kreuzkupplungen deutlich größer. Andere Bestandteile des Kraftstoffs, beispielsweise im Diesel enthaltene cyclische organische Substanzen, konnten mit dem genutzten Versuchsaufbau und den verwendeten Ausgangsstoffen nicht dargestellt werden.

Damit konnte zwar gezeigt werden, dass die Kolbe-Elektrolyse ein geeignetes Verfahren ist, um einzelne Bestandteile des Diesels zu produzieren, jedoch ist die Produktmenge noch zu gering und die dargestellte Stromausbeute bisher nur eine exemplarische, durch ungenaue Einwägen teils unexakte Rechnung. Inwiefern dieses Verfahren im höheren Maßstab angewendet werden kann, wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, da der qualitative Nachweis der Produkte im Labormaßstab im Fokus stand. Dennoch konnten geeignete Plattformchemikalien wie beispielsweise Capron- oder Caprylsäure identifiziert werden.

Somit ist festzuhalten, dass in diesem Projekt aufgrund der Fülle von Optimierungs- und Erweiterungsmöglichkeiten großes Potenzial steckt. Mit Hilfe von Variationen der Elektrodenabstände, der Laufzeiten der Versuche oder der Elektrodengeometrie ist eine Optimierung der Ausbeute denkbar. Außerdem kann eine Kostenoptimierung durch die Wahl günstigerer Elektrodenmaterialien erreicht sowie eine Entwicklung eines verbesserten Reaktordesigns vorgenommen werden. Erweisen sich diese Forschungsansätze als effektiv und steigern so die Ausbeute der Synthese, wäre das ein bedeutsamer Schritt in Richtung einer nachhaltigeren Zukunft, in der die Knappheit von Rohöl kein globales Problem mehr darstellt.

---

<sup>26</sup>PROF. DR. WIBERG, NILS; PROF. DR. WIBERG, EGON; PROF. DR. HOLLEMAN, ARNOLD F.: *Holleman/Wiberg Anorganische Chemie, Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, 103. Auflage, Berlin, DE GRUYTER, 2017, S. 2042

## 8 Quellen- und Literaturverzeichnis

### 8.1 Abbildungen und Tabellen

- [1] Abbildung 1: eigene Darstellung, erstellt mit Keynote
- [2] Abbildung 2: eigene Darstellung, erstellt mit ChemSketch
- [3] Abbildung 3: eigene Darstellung, erstellt mit ChemSketch
- [4] Abbildung 4: eigene Darstellung, erstellt mit ChemSketch
- [5] Abbildung 5: eigene Darstellung, erstellt mit ChemSketch
- [6] Abbildung 6: veränderte Darstellung nach: Liu, Sihang; Govindarajan, Nitish; Prats, Hector; Chan, Karen: *Understanding the reaction mechanism of Kolbe electrolysis on Pt anodes*, [https://www.cell.com/chem-catalysis/fulltext/S2667-1093\(22\)00109-9](https://www.cell.com/chem-catalysis/fulltext/S2667-1093(22)00109-9) [Zugriff am 17.12.2024]
- [7] Abbildung 7: eigene Darstellung, erstellt mit GoodNotes
- [8] Abbildung 8: eigene Darstellung
- [9] Abbildung 9: eigene Darstellung, erstellt mit Python
- [10] Abbildung 10: eigene Darstellung, erstellt mit Python
- [11] Tabelle 1: Aral Aktiengesellschaft Forschung und Technik: *Dieselmotoren, Anforderungen, Qualität, Perspektiven*, [https://www.fip.de/fileadmin/user\\_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselmotoren.pdf](https://www.fip.de/fileadmin/user_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselmotoren.pdf), S. 7 [Zugriff am 19.05.2024]

## 8.2 Gedruckte Literaturquellen

- [12] GRIMSHAW, JAMES: *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*, 1. Auflage, Amsterdam, Elsevier Science Amsterdam, 2000, S. 312 f.
- [13] PROF. DR. WIBERG, NILS; PROF. DR. WIBERG, EGON; PROF. DR. HOLLEMAN, ARNOLD F.: *Hollemann/Wiberg Anorganische Chemie, Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, 103. Auflage, Berlin, DE GRUYTER, 2017, S. 2042
- [14] LEBEDEVA, N. D.: *Heats of combustion of monocarboxylic acids*, Russian Journal of Physical Chemistry, 1964

## 8.3 Internetquellen

- [15] Dr. Acker, Andrea et al.: *Stromausbeute*, <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/stromausbeute/8789> [Zugriff am 08.04.2025]
- [16] analyticon instruments GmbH: *Massenspektrometrie erklärt ...*, <https://www.analyticon.eu/de/massenspektrometrie.html> [Zugriff am 21.06.2024]
- [17] Aral Aktiengesellschaft Forschung und Technik: *Dieselmotoren, Anforderungen, Qualität, Perspektiven*, [https://www.fip.de/fileadmin/user\\_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselmotoren.pdf](https://www.fip.de/fileadmin/user_data/downloads/broschuere/Aral-Dieselmotoren.pdf), S. 7 [Zugriff am 19.05.2024]
- [18] Dr. Blickle, Peter; Dr. Schwertfeger, Werner: *Verfahren zur elektrolytischen Decarboxylierung einer Perfluorcarbonsäure oder deren löslichen Salzen und anschließende Dimerisierung der dabei entstehenden Radikale*, <https://patents.google.com/patent/EP0355726B1/de> [Zugriff am 19.12.2024]
- [19] Boles, Eckhart; Reifenhart, Mara: *Engineering of hydroxymandelate synthases and the aromatic amino acid pathway enables de novo biosynthesis of mandelic and 4-hydroxymandelic acid with Saccharomyces cerevisiae*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S109671761730407X?via%3Dihub> [Zugriff am 25.11.2024]
- [20] Carl Roth: *Octansäure, 1 l, Glas*, <https://www.carlroth.com/de/de/aliphatische-carbonsaeuren/octansaeure/p/2613.3> [Zugriff am 11.04.2025]
- [21] Carl Roth: *Sicherheitsdatenblatt Octansäure  $\geq 99,5\%$ , zur Synthese*, <https://www.carlroth.com/medias/SDB-2613-CH-DE.pdf?context=bWZldGVyZHN1Y3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzMjk3MTF8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFETTBMMmcOTnk4NU1UZ3p0RFV3TnpVNU1UazRMMU5FUWw4eU5qRXpYME5JWDBSRkxuQmtaZ3w4ZTUxMTMzYmZiYzZjZjJkMTc1ZTgyNjVlYWMMGMGY3YWMzODJmMTc1YjcwMjVlMzI1NDZlOTJlODAzYjVmYzExhttps://www.carlroth.com/de/de/aliphatische-carbonsaeuren/octansaeure/p/2613.3> [Zugriff am 11.04.2025]
- [22] Carl Roth Blog: *12 Prinzipien der grünen Chemie*, <https://carlroth.blog/12-prinzipien-der-gruenen-chemie/> [Zugriff am 09.09.2024]
- [23] DEKRA Automobil GmbH: *GC/MS-Analyse (Gaschromatographie/Massenspektrometrie)*, <https://k-labor.de/gc-ms-analyse-gaschromatographie-massenspektrometrie/> [Zugriff am 07.07.2024]
- [24] Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie e.V.: *Massenspektrum*, <https://dgms.eu/de/ueber-uns-dgms/das-ist-massenspektrometrie/massenspektrum/> [Zugriff am 24.07.2024]
- [25] Europäische Kommission: *Folgen des Klimawandels*, [https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change\\_de](https://climate.ec.europa.eu/climate-change/consequences-climate-change_de) [Zugriff am 18.12.2024]

- [26] Gajewski, Jan; Pavlovic, Renata; Fischer, Manuel; Boles, Eckhard; Grininger, Martin: *Engineering fungal de novo fatty acid synthesis for short chain fatty acid production*, <https://www.nature.com/articles/ncomms14650> [Zugriff am 25.11.2024]
- [27] Greenpeace: *Ölausstieg - Raus aus dem Öl*, <https://www.greenpeace.de/klimaschutz/energiewende/oelausstieg#> [letzter Zugriff am 25.11.2024]
- [28] Gu, Shanna; et al.: *Mid-Long Chain Dicarboxylic Acid Production via Systems Metabolic Engineering: Progress and Prospects*, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/38442481/> [letzter Zugriff am 18.12.2024]
- [29] Holzhäuser, F. Joshka; et al.: *Electrochemical cross-coupling of biogenic di-acids for sustainable fuel production*, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/gc/c8gc03745k> [Zugriff am 25.11.2024]
- [30] Holzhäuser, F. Joshka; et al.: *Intramolecular Biradical Recombination of Dicarboxylic Acids to Unsaturated Compounds: A New Approach to an Old Kolbe Reaction*, <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celc.202001256> [Zugriff am 08.12.2024]
- [31] Infinity renewables Group: *When Will Fossil Fuels Run Out?*, <https://infinity-renewables.com/162-2/> [Zugriff am 17.12.2024]
- [32] Kaltwasser, Paula; Meyer, Albert-Valentin; Schraud, Joshua: *Protokolle zur Projektarbeit „Säuren, Strom und Synthese - Herstellung von Dieselkraftstoff mittels Kolbe-Elektrolyse“*, <https://github.com/JoshuaSchraud/Jugend-forscht-Projekt-2025-Kaltwasser-Meyer-Schraud> [Zugriff am 12.01.2025]
- [33] Klüh, Daniel; Waldmüller, Wolfgang; Gaderer, Matthias: *Kolbe Electrolysis for the Conversion of Carboxylic Acids to Valuable Products - A Process Design Study*, <https://mediatum.ub.tum.de/doc/1592059/document.pdf>, S. 1, S. 9 f. [Zugriff am 14.02.2024]
- [34] Kraftfahrt-Bundesamt: *Der Fahrzeugbestand im Überblick am 01. Januar 2024 gegenüber dem 01. Januar 2023*, [https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Jahresbilanz\\_Bestand/2024/2024\\_b\\_ueberblick\\_pdf.pdf;jsessionid=48D30F72FBEB577FD735237FBBF9F2283.live11314?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Jahresbilanz_Bestand/2024/2024_b_ueberblick_pdf.pdf;jsessionid=48D30F72FBEB577FD735237FBBF9F2283.live11314?__blob=publicationFile&v=4) [Zugriff am 14.12.2024]
- [35] Lapicque, F.: *ELECTROCHEMICAL REACTORS*, <https://www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-34-04-07.pdf> [Zugriff am 04.02.2024]
- [36] Dr. Lautenschläger, Hans: *Pflanzenöle*, <https://dermaviduals.de/deutsch/publikationen/inhaltsstoffe/pflanzenoele.html> [Zugriff am 18.12.2024]
- [37] Liu, Sihang; Govindarajan, Nitish; Prats, Hector; Chan, Karen: *Understanding the reaction mechanism of Kolbe electrolysis on Pt anodes*, <https://chemrxiv.org/engage/api-gateway/chemrxiv/assets/orp/resource/item/616d6f650ad1ff264b999215/original/understanding-the-reaction-mechanism-of-kolbe-electrolysis-on-pt-anodes.pdf> [Zugriff am 26.11.2024]
- [38] Meteoree: *Hersteller von Phenylelessigsäuren im Jahr 2024*, <https://de.meteoree.com/categories/6428/> [Zugriff am 25.11.2024]
- [39] Müller, Reto: *Kolbe-Elektrolyse*, <https://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Kolbe-Elektrolyse.htm> [Zugriff am 10.03.2024]
- [40] Oetken, M. J.; Quarthal, D.; Friedrich, J.: *Synthese von Oktan durch Kolbe Elektrolyse – Biokraftstoffe der Zukunft?!*, [https://www.researchgate.net/publication/311150534\\_Synthese\\_von\\_Oktan\\_durch\\_Kolbe\\_Elektrolyse\\_-\\_Biokraftstoffe\\_der\\_Zukunft](https://www.researchgate.net/publication/311150534_Synthese_von_Oktan_durch_Kolbe_Elektrolyse_-_Biokraftstoffe_der_Zukunft) [Zugriff am 18.12.2024]

- [41] Organic Chemistry Portal: *Kolbe-Elektrolyse*, <https://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Kolbe-Elektrolyse.htm> [Zugriff am 12.02.2024]
- [42] Perry, Samuel C.; et. al.: *Review—The Design, Performance and Continuing Development of Electrochemical Reactors for Clean Electrosynthesis*, <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/abc58e> [Zugriff am 14.02.2024]
- [43] Prosen, E. J.; Rossini, F. D.: *Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25° C*, [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/34/jresv34n3p263_A1b.pdf) [Zugriff am 26.11.2024]
- [44] Quarks: *Diesel und Benzin - woraus besteht Kraftstoff?*, <https://www.quarks.de/technik/mobilitaet/diesel-und-benzin-woraus-besteht-kraftstoff/> [Zugriff am 11.04.2025]
- [45] Qian, Yong; Qiu, Yue; Zhang, Yahui; Xingcai, Lu *Auswirkungen verschiedener Aromatenmischungen mit Diesel auf die Verbrennungs- und Emissionseigenschaften eines Common-Rail-Dieselmotors* [https://www-sciencedirect-com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?\\_x\\_tr\\_sl=en&\\_x\\_tr\\_tl=de&\\_x\\_tr\\_hl=de&\\_x\\_tr\\_pto=rq](https://www-sciencedirect-com.translate.goog/science/article/abs/pii/S1359431117309134?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=de&_x_tr_hl=de&_x_tr_pto=rq) [Zugriff am 12.04.2025]
- [46] Sigma Aldrich: *Tetradecan*, <https://www.sigmaaldrich.com/AT/de/product/aldrich/172456?srsltid=AfmB0op1H6D1jUH1VJ3VGFhCPjiKsdFyAGfwUR4xaWXyoQFe9Yjtvq2> [Zugriff am 11.05.2025]
- [47] Spektrum der Wissenschaft: *Massenspektrometrie*, <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/massenspektrometrie/5622> [Zugriff am 24.07.2024]
- [48] Statista Research Departement: *Weltweite Erdölproduktion in den Jahren 1965 bis 2016*, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/40306/umfrage/welt-insgesamt-erdoelproduktion-in-millionen-tonnen/> [Zugriff am 17.12.2024]
- [49] Watts, Kevin; Baker, Alastair; Wirth, Thomas: *Electrochemical Synthesis in Microreactors*, <https://link.springer.com/content/pdf/10.1556/JFC-D-13-00030.pdf> [Zugriff am 04.02.2024]

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichern wir an Eides statt, dass wir die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt haben und alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht haben.

Erfurt, 12. April 2025

		
Albert-Valentin Meyer	Paula Kaltwasser	Joshua Schraud