

Inaugural - Dissertation

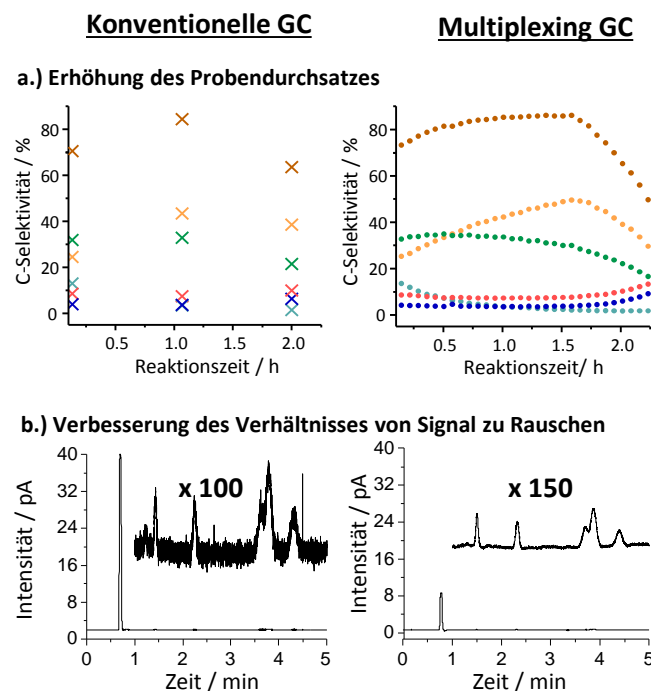
zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Entwicklung gaschromatographischer online
Messverfahren nach dem Prinzip der
Multiplexing Gaschromatographie für
Hochdurchsatz- und Spurenmessungen in der
Prozessanalytik

Vorgelegt von
M.Sc. Marco R. Wunsch
aus Philippsburg

November 2018

Entwicklung gaschromatographischer online Messverfahren nach dem Prinzip der Multiplexing Gaschromatographie für Hochdurchsatz- und Spurenmessungen in der Prozessanalytik



Marco R. Wunsch

Gutachter:

Prof. Dr. Oliver Trapp
Prof. Dr. Dirk-Peter Herten

Datum der Einreichung: 8. November 2018
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 2018

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Oliver Trapp vom Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München und Dr. Rudolf Lehnig vom Fachzentrum Prozessanalysetechnik der BASF SE in der Zeit vom Januar 2016 bis November 2018 im Fachzentrum Prozessanalysetechnik der BASF SE in Ludwigshafen am Rhein durchgeführt.

Ich danke Prof. Dr. Oliver Trapp und Dr. Rudolf Lehnig für die Themenstellung und ihr stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit. Die intensive Betreuung und die tiefgehenden Diskussionen sowie das entgegengebrachte Vertrauen schufen die nötigen Freiräume dieses Thema erfolgreich zu bearbeiten.

Herrn Felix Schuster, Herrn Alexander M. C. Reiter, Herrn Fabian Bleuel, Frau Hannah S. H. Wee und Herrn Otto- M. Conrad danke ich für die Unterstützung im Rahmen ihres Praktikums und/ oder Abschlussarbeit in der Fachgruppe Chromatographie im Fachzentrum Prozessanalysetechnik der BASF SE.

Den Mitarbeitern im Fachzentrum Prozessanalysetechnik der BASF SE, insbesondere der Fachgruppe Chromatographie, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die wertvollen Diskussionen.

Ich danke der BASF SE für die großzügige Finanzierung der vorliegenden Arbeit.

Ich danke der GDCh, der DECHEMA, dem AK Prozessanalytik sowie der Halász-Stiftung für die großzügige Förderung mit Reisekostenstipendien.

Ich danke Dr. Christiane Kuretschka und ihren Mitarbeitern (BASF SE, Catalysts for Syngas Production & Processing) für die gute Kooperation im Rahmen des Projekts zur Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC.

Ich danke Robert Neubauer (hte GmbH, GC Analytics) und Dr. Marius Kirchmann (hte GmbH, Cracking) sowie deren Mitarbeitern für die gute Kooperation im Rahmen des Projekts zur Charakterisierung einer Testanlage für Fluid Catalytic Cracking Katalysatoren mit diskontinuierlicher time-division Multiplexing GC.

Ich danke Dr. Christoph Klawun und Dr. Aosheng Wang (Siemens, Industry Automation Division) für die Unterstützung zu technischen Fragestellungen bei der Umsetzung des Verfahrens Multiplexing GC in einem Maxum edition II Gaschromatographen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die großzügige Unterstützung meiner akademischen Ausbildung.

Abstract

Fast and precise online measurement techniques are important tools for the investigation of fast changing processes as for example the deactivation of catalysts or for monitoring chemical processes for their efficient and safe operation. Furthermore, the analysis of impurities at a trace level in chemical products, nutrition additives, and drugs is highly important to guarantee safe products suitable for consumption. For such applications, often the selectivity and sensitivity of a measurement with gas chromatography (GC) is needed. However, the characterization of rapidly changing processes with GC still poses an analytical challenge because GC methods are often too slow. Also, GC detectors are often not sensitive enough to meet the requirements in trace analytics.

To face these challenges, multiple GC techniques based on the principle of multiplexing gas chromatography (mpGC) were developed and investigated in this work. For mpGC, superimposed chromatograms are measured by injecting consecutive samples before all components of previous samples have left the separation column. If the single chromatograms forming the superimposed chromatogram differ from each other, the computed chromatogram obtained by Hadamard transformation will be an averaged chromatogram of these single chromatograms and will contain so called correlation noise. The more these single chromatograms differ from each other the higher the intensity of the correlation noise. An algorithm for suppressing correlation noise introduced from the peaks of high-concentrated components has been developed for application in process trace analytics. The detection limit for aromatic impurities in a CO₂ stream from a production plant was lowered from 10 to 1 ppb compared to a conventional GC method. Another algorithm for suppressing correlation noise, introduced from a systematic non-linear response of the chromatographic system (consistent differences between single chromatograms from different injections) has been developed. Hereby, computed chromatograms of target components in the concentration range ≤ 1 ppm are obtained three times more often compared to the conventional measurement. Additionally, an algorithm to maintain the data acquisition rate of the GC detector in the computed chromatogram without large computational effort has been developed.

For the complete avoidance of correlation noise, the novel technique time-division multiplexing gas chromatography (td-mpGC) has been introduced to perform high throughput measurements where every single chromatogram from every injection can be reproduced. For this method, interlaced chromatograms with baseline separated peaks of the target components from all injected samples are generated. This technique is applied for the study of different catalytic reactions whereby the sample throughput is increased about a factor of five compared to conventional GC. Furthermore, column switching techniques such as back-flush and heart-cut that are necessary for process GC are customized for the first time for application in mpGC.

Zusammenfassung

Schnelle und präzise online Messtechnik ist wichtig für die Erforschung von sich schnell verändernden Prozessen, wie beispielsweise der Deaktivierung von Katalysatoren, oder für die Überwachung von chemischen Prozessen für deren effizienten und sicheren Betrieb. Des Weiteren ist die Analyse von Verunreinigungen im Spurenbereich in chemischen Produkten, Nahrungsergänzungsmitteln und Pharmazeutika von größter Bedeutung, um sichere, für den Verzehr geeignete, Produkte zu garantieren. Für solche Anwendungen wird häufig die Selektivität und Empfindlichkeit einer gaschromatographischen (GC) Messung benötigt. Trotzdem bleibt die Charakterisierung von sich schnell verändernden Prozessen mit GC eine analytische Herausforderung, weil GC Methoden oft sehr langsam sind. Darüber hinaus sind GC Detektoren oft nicht empfindlich genug, um die Anforderungen in der Spurenanalytik zu erfüllen.

Um diesen Herausforderungen zu begegnen, wurden in dieser Arbeit mehrere GC Verfahren, basierend auf dem Prinzip der Multiplexing Gaschromatographie (mpGC) entwickelt und erforscht. Bei mpGC werden durch die Dosierung aufeinanderfolgender Proben, bevor alle Komponenten von vorherigen Proben die Trennsäule verlassen haben, überlagerte Chromatogramme aufgezeichnet. Wenn die Einzelchromatogramme, die das überlagerte Chromatogramm bilden, sich voneinander unterscheiden ist das berechnete Chromatogramm, das durch Hadamard Transformation erhalten wird, ein gemittelttes Chromatogramm dieser Einzelchromatogramme und enthält so genanntes Korrelationsrauschen. Je mehr sich diese Einzelchromatogramme voneinander unterscheiden, desto höher wird die Intensität des Korrelationsrauschens. Ein Algorithmus für die Unterdrückung von Korrelationsrauschen, verursacht durch die Peaks hochkonzentrierter Komponenten, wurde für die Spurenanalyse in der Prozessanalytik entwickelt. Die Nachweisgrenze für aromatische Verunreinigungen in einem CO₂ Strom einer Produktionsanlage wurde im Vergleich zur konventionellen GC Methode von 10 auf 1 ppb verringert. Ein weiterer Algorithmus für die Unterdrückung von Korrelationsrauschen, verursacht durch die systematische nicht-lineare Antwort eines chromatographischen Systems (konstante Unterschiede zwischen den Einzelchromatogrammen unterschiedlicher Dosierungen), wurde entwickelt. Hiermit wurden, im Vergleich zur konventionellen GC Methode, dreimal häufiger berechnete Chromatogramme von Zielkomponenten im Konzentrationsbereich ≤ 1 ppm erhalten. Zusätzlich wurde ein Algorithmus entwickelt, um die Abtastfrequenz des GC Detektors ohne großen Rechenaufwand im berechneten Chromatogramm beizubehalten.

Zur vollständigen Vermeidung von Korrelationsrauschen wurde die neue Technik time-division Multiplexing Gaschromatographie (td-mpGC) eingeführt um Hochdurchsatz Messungen durchzuführen, in welchen jedes Einzelchromatogramm von jeder Dosierung reproduziert werden kann. Bei dieser Methode werden verschachtelte Chromatogramme mit basisliniengetrenten Peaks der Zielkomponenten von allen dosierten Proben erzeugt. Diese Technik wurde für die Charakterisierung von verschiedenen katalytischen Reaktionen angewendet, wobei der Probendurchsatz im Vergleich zu konventioneller GC um etwa Faktor 5 erhöht wird. Des Weiteren werden Säulenschaltungen wie Rückspülung und Schnitt, notwendig für die Prozess-GC, erstmals angepasst für die Anwendung in der mpGC.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	I
Zusammenfassung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung.....	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Transformationsbasierte Chromatographie	7
2.1.1 Verwendung von PRBS mit maximaler Länge als Binärmuster	9
2.1.2 Kreuzkorrelation	10
2.1.3 Matrixdarstellung und Hadamard Transformation.....	10
2.1.4 Verbesserung des Signals zu Rauschens	13
2.1.5 Korrelationsrauschen.....	13
2.2 Hochdurchsatz-Chromatographie	17
2.2.1 htMPGC	17
2.2.2 MISER	18
3 Problemstellung.....	23
4 Untersuchung und Bewertung von Dosiersystemen für online Multiplexing Gaschromatographie.....	25
4.1 Dosierung von gasförmigen Proben mit Magnetventilen.....	27
4.2 Dosierung von gasförmigen Proben mit Multiport-Ventilen	29
5 Entwicklung von Säulenschaltungen für Multiplexing Gaschromatographie.....	33
5.1 Kontinuierliche Rückspültechnik	34
5.2 Kontinuierliche Schnitttechnik	40
5.3 Druckeinstellungen für die kontinuierliche Rückspültechnik und Schnitttechnik.....	44
5.3.1 Praktisches Vorgehen bei der Einstellung von kontinuierlichen Säulenschaltungen für Multiplexing Gaschromatographie	44
5.3.2 Theoretische Beschreibung der Flüsse und Drücke in der Gaschromatographie..	47
6 Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie	51
6.1 Algorithmus der high definition Hadamard Transformation	53
6.2 Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten	55

6.3	Verbesserung des SNR im Vergleich zu einer konventionellen Messung mit Prüfgas..	60
6.4	Ergebnisse des Feldtests.....	63
7	Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie	65
7.1	Algorithmus zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen durch Kalibration der Faltungsmatrix.....	67
7.2	Reduktion von reproduzierbarem Korrelationsrauschen im berechnetem Chromatogramm.....	71
7.3	Verbesserung der Prozessregelung durch Erhöhung der Messfrequenz	74
7.4	Anwendung in einem Feldtest.....	77
7.4.1	Chemometrische Auswertung überlagerter Chromatogramme	78
7.4.2	Ergebnisse des Feldtests	81
8	Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren.....	85
8.1	Funktionsprinzip der time-division Multiplexing GC.....	85
8.1.1	Kontinuierliche time-division Multiplexing GC	86
8.1.2	Diskontinuierliche time-division Multiplexing GC	89
8.2	Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC.....	91
8.2.1	Charakterisierung des Regenerationszyklus.....	92
8.2.2	Charakterisierung des Reaktionszyklus	102
8.3	Charakterisierung einer Testanlage für Fluid-Catalytic-Cracking Katalysatoren mit diskontinuierlicher time-division Multiplexing GC	119
9	Fazit & Ausblick.....	127
10	Experimenteller Teil	131
10.1	Experimentelle Angaben zum Kapitel 4.....	131
10.2	Experimentelle Angaben zum Kapitel 5.....	132
10.3	Experimentelle Angaben zum Kapitel 6.....	133
10.4	Experimentelle Angaben zum Kapitel 7.....	133
10.5	Experimentelle Angaben zum Kapitel 8.....	135
11	Literaturverzeichnis.....	141
12	Liste wissenschaftlicher Beiträge.....	149

Abkürzungsverzeichnis

Δt	Zeitintervall zwischen zwei Elementen der BPT.
Δt_w	Individuelles Peakfenster im Zeitintervall Δt für jeden Peak.
A	Start der Elution der hochkonzentrierten Komponente.
A'	Datenpunkt bei welchem sich die Basislinie wegen des Schnittes in A ändert.
A^*	präexponentielle Stoßfaktor
ACE	Advanced Cracking Evaluation
B	Ende der Elution der hochkonzentrierten Komponente.
B'	Datenpunkt bei welchem sich die Basislinie wegen des Schnittes in B ändert.
b	Anzahl der C-Atome in einer Molekülstruktur.
BPT	definiertes Binärmusters (Binary Pattern Template)
BPT ^{ex}	An die Abtastfrequenz des Detektors angepasstes definiertes Binärmusters.
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
c	Fließgeschwindigkeit
C-Sel.	Kohlenstoffselektivität
dp_v	Reibungsdruckverlust
E-cat	Equilibrium catalyst
E_A	Aktivierungsenergie
EPC	Druckregler (Electronic Pressure Controller)
f	Abtastfrequenz des Detektors
φ	Volumenanteil in der Gasphase.
Φ	Reaktorfluss
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Schwerebeschleunigung
HAPs	gefährliche Luftschadstoffe (Hazardous Air Pollutants)
HCO	schwersiedendes Schmieröl (Heavy Cycle Oil)
htMPGC	high-throughput multiplexing gas chromatography
ISNR	Verbesserung des SNR (Improvement of Signal to Noise Ratio)
j	ganzzahlige Laufzahl
J	Matrix, welche nur aus den Elementen 1 besteht.
k	Anzahl der Dosierungen, während einer chromatographischen Laufzeit.
k'	Retentionsfaktor
k_1	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung.
k_2	Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung.
l	Länge
LCO	leichtsiedendes Schmieröl (Light Cycle Oil)
λ	Rohrreibungszahl
LES	lineare Gleichungssystem (Linear Equation System)
LFSR	linear rückgekoppeltes Schieberegister (Linear Feedback Shift Register)
LSQR	Least Square QR decomposition
m	Anzahl der Elemente in der PRBS
\dot{m}	Massenstrom
M_c	Molare Masse des Kohlenstoffs
$(m_{\text{coke}})_0$	Die vorhandene Koksmasse zu Beginn der Reaktion auf dem Katalysator.
$(m_{\text{coke}})_j$	Die abgebrannte Koksmasse nach der j -ten Messung.
MDU	Micro Downflow Unit
MISER	Multiple Injections in a Single Experimental Run
$m_{\text{Kat.}}$	Die eigewogene Masse des Katalysators.
MLS	pseudozufällige Sequenz maximaler Länge (Maximum Length Sequences)
mpGC	Multiplexing Gaschromatographie

MTA	Methanol zu Aromaten (Methanol-to-Aromatics)
MTO	Methanol zu Olefinen (Methanol-to-Olefins)
n	n -bit pseudozufällige Sequenz ($m = 2^n - 1$ Elemente)
η	dynamische Viskosität
n'	Anzahl der Vorsäulen bei einer kontinuierlichen Säulenschaltung.
n_{inj}	Maximale Anzahl an Dosierungen bei MISER in stacked injection mode.
p	Druck
ρ	Dichte
PLSR	Partial Least Square Regression
PRBS	pseudozufällige Sequenz (Pseudo Random Binary Sequence)
PRBS ^{ex}	An die Abtastfrequenz des Detektors angepasste pseudozufällige Sequenz.
r	Radius
R	universelle/ spezifische Gaskonstante
Re	Reynoldszahl
RMSECV	Root Mean Square Error of Cross Validation
S	Transformationsmatrix
S/SL-Inj.	Split/ Splitless Injektor
SNR	Verhältnis von Signal zu Rauschen (Signal to Noise Ratio)
T	Temperatur
t_0	Zeitpunkt der Elution des ersten Peaks in einem Chromatogramm.
t_A	Ansprechzeit
$t_{BF, an}$	Zeitpunkt der Rückspülung relativ zum Dosierzeitpunkt.
t_{Bleed}	Zeitabstand zwischen Anschalten des Block/ Bleed Ventils und Anschalten des Dosierventils.
t_{Block}	Zeitabstand zwischen An- und Ausschalten des Block und Bleed Ventils.
t_c	Chromatographische Laufzeit
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Thermal Conductivity Detector)
td-mpGC	time-division Multiplexing Gaschromatographie
$t_{Dosierung}$	Zeitabstand zwischen An- und Ausschalten des Dosierventils.
t_{gap}	Zeitlücke zwischen zwei chromatographischen Messungen (online Messung).
t_r	substanzspezifische Retentionszeit
t_{rA1}	Retentionszeit der ersten zu messenden Komponente.
t_{rAn}	Retentionszeit der letzten zu messenden Komponente.
$t_{rinterf1}$	Retentionszeit der letzten interferierenden Komponente.
$t_{rinterf2}$	Retentionszeit der ersten interferierenden Komponente hinter t_{rAn} .
$t_{Rückspülung}$	Mindestens benötigte Zeitdauer für die Rückspülung.
$t_{Rückwertsbetrieb}$	Zeitdauer der Vorsäule im Rückwertsbetrieb.
$t_{Schnitt-an}$	Zeitpunkt des Anschaltens des Schnittventils relativ zum Dosierzeitpunkt.
$t_{Schnitt-aus}$	Zeitpunkt des Ausschaltens des Schnittventils relativ zum Dosierzeitpunkt.
$t_{Übergabe}$	Zeitdauer bis die zu analysierenden Komponenten die Vorsäule passieren.
$t_{Vorwärtsbetrieb}$	Zeitdauer der Vorsäule im Vorwärtsbetrieb.
v	Verschiebungen, welche ein Vielfaches der Länge von m sind.
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
VK	Variationskoeffizient
V_M	Molares Volumen des Gases
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds)
w_{A1}	Peakbreite der ersten zu messenden Komponente.
w_{An}	Peakbreite der letzten zu messenden Komponente.
w_{coke}	Massenanteils des Koks im Katalysator.
$w_{interf1}$	Peakbreite der letzten interferierenden Komponente.
$w_{interf2}$	Peakbreite der ersten interferierenden Komponente hinter t_{rAn} .
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
w_{O_2}	Massenanteils von O ₂ in der Gasphase.
x	Konzentration einer gemessenen Komponente.
\hat{y}_i	Durch die PLSR vorhergesagter Messwert bei der Kreuzvalidierung.
$y_i^{Ref.}$	Messwert der Referenzmessung bei der Durchführung der PLSR.
$\bar{y}^{Ref.}$	Mittelwert aller Messwerte der Referenzmessung bei der Durchführung der PLSR.
z	geodätische Höhe

1 Einleitung

Im Jahre 1901 wurde erstmals das Verfahren der Chromatographie zur Trennung von Stoffgemischen von dem russischen Botaniker Michail Semjonowitsch Zwet beschrieben. Das Wort Chromatographie leitet sich dabei von den griechischen Wörtern χρώμα chroma für „Farbe“ und γράφειν graphein für „schreiben“ ab. Nachdem das Verfahren in den folgenden 30 Jahren nur wenig Beachtung fand, beschrieben Archer J.P. Martin und Richard L.M. Synge im Jahr 1941 in einer Veröffentlichung die grundlegenden Prinzipien der Chromatographie (Nobelpreis für Chemie im Jahre 1952).¹ Mit Hilfe dieser Grundlagen wurde bereits 1951 die Gaschromatographie entwickelt.² Wegen der einfachen Anwendbarkeit der Gaschromatographie sowie der Entwicklung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD)³ und des Flammenionisationsdetektors (FID)⁴ hat sich die Methode schnell verbreitet.

Auf Grund des großen Interesses seitens der chemischen Industrie, die Gaschromatographie zur Prozessregelung einzusetzen, hat BASF bereits im Jahre 1960 einen selbst entwickelten Prozessgaschromatographen (Janák-Lehrer-Betriebs-Gaschromatograph) patentiert. Da der WLD und der FID zu dieser Zeit noch sehr teuer waren und nicht die gewünschte Stabilität gezeigt haben, wurde in diesem Prozessgaschromatograph das Eluat der Säule durch Kalilauge geleitet. Das Trägergas (CO_2) wird hierbei absorbiert und die Gasbestandteile (im wesentlichen H_2 , $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe) in der aufgegebenen Probe werden volumetrisch bestimmt.⁵ Mit der fortschreitenden technischen Entwicklung haben sich kommerziell erhältliche Prozessgaschromatographen verschiedener Hersteller durchgesetzt, wobei heute als Detektoren vor allem der WLD und der FID eingesetzt werden.^{6,7}

Im Jahr 1967 wurde das Konzept der Multiplexing Gaschromatographie vorgeschlagen, um mit einer semikontinuierlichen Messung in einem Gaschromatographen eine Verbesserung der Prozessregelung zu ermöglichen.⁸ Hierbei werden durch kontinuierliche Dosierungen in den Gaschromatographen gemäß einer endlos wiederholten pseudozufälligen binären Sequenz (PRBS) kontinuierliche überlagerte Chromatogramme erzeugt. Eine „1“ in der PRBS bedeutet, dass eine Dosierung stattfindet und eine „0“ bedeutet, dass keine Dosierung stattfindet. Es handelt sich hierbei um eine chromatographische Messung, in welcher gleiche Peaks von unterschiedlichen Dosierungen in fester zeitlicher Abhängigkeit aufgezeichnet werden müssen um eine Auswertung zu ermöglichen. Durch kontinuierliche Datenanalyse mittels Kreuzkorrelation⁸ oder Hadamard Transformation⁹ werden in einem Bruchteil der chromatographischen Laufzeit gemittelte Chromatogramme über eine bestimmte Anzahl der zuvor dosierten Proben berechnet. Diese Methode wurde daher vorerst als Korrelationschromatographie bezeichnet.⁸ Durch den semikontinuierlichen Charakter (kontinuierliche hochfrequente Auswertung/ Dosierungen) der Methode können mehr Proben in kürzerer Zeit analysiert werden und Änderungen in einem Prozess im Vergleich zur konventionellen Chromatographie schneller detektiert werden, was zu einer Verbesserung der Prozessregelung führt.^{10,11} Daher

wurde dieser Ansatz in den späten 80er Jahren auch von der NASA erforscht, um mit einem Raumschiff, welches sich im Sinkflug auf einen anderen Planeten befindet, möglichst viele Analysen der Atmosphäre durchführen zu können.¹² Theoretische Analysen der Korrelationschromatographie und Experimente haben gezeigt, dass durch nicht-Linearitäten in den einzelnen Dosierungen (verändernde Retentionszeiten und Peakhöhen) ein niederfrequentes Rauschen oder auch Geisterpeaks im berechneten Chromatogramm entstehen.^{10,13-17} Dieses Rauschen wird als Korrelationsrauschen bezeichnet.¹⁸ Es existieren experimentelle¹⁹ sowie theoretische Methoden^{16,20,21}, das Auftreten von Korrelationsrauschen bis zu einem bestimmten Grad zu minimieren. Es wurde demonstriert, dass bei der Wahl bestimmter experimenteller Parameter für sich unterschiedlich schnell verändernde Prozesse, die Auswertung der Peaks nicht beeinträchtigt wird.²² Beispiele hierfür sind die Beobachtungen von Adsorptionsvorgängen^{23,24} oder der thermischen Zersetzung von Polymeren.²⁵⁻³¹ Auf Grund dieser Anwendung zur Steigerung des Probendurchsatzes wurde 1980 bereits für diese Technik der Begriff Multiplexing Gaschromatographie eingeführt.³²

Bereits im Jahre 1970 wurde erkannt, dass bei der Anwendung der Korrelationschromatographie, wenn keine oder nur wenige nicht-Linearitäten vorhanden sind, das Verhältnis von Signal zu Rauschen (SNR) im berechneten Chromatogramm durch den Multiplex-Vorteil³³ höher ist als in einem Chromatogramm einer einzelnen Dosierung.³⁴ Die Verbesserung des SNR bei Anwendung der Multiplexing Chromatographie ist vielfach beschrieben.³⁵⁻³⁹ Dabei werden Anwendungen, in denen die Hauptkomponente der Probe mit dem Trägergas bzw. dem Laufmittel ersetzt werden können, besonders hervorgehoben.^{40,41} Das Konzept der auf der Hadamard-Transformation basierenden Multiplexing Chromatographie zur Verbesserung des SNR wurde bereits mit Erfolg auf die Flugzeitmassenspektrometrie⁴²⁻⁴⁹, Ionenmobilitätsspektrometrie⁵⁰⁻⁵³, Kapillarelektrophorese⁵⁴⁻⁵⁶ und Gelpermeationschromatographie⁵⁷ angewendet.

Die Beschränkung auf isotherme und isobare Methoden durch die zeitliche Abhängigkeit zwischen gleichen Peaks unterschiedlicher Dosierungen sowie das Auftreten von Korrelationsrauschen und der Mangel an zuverlässigen, kommerziell erhältlichen, Dosiersystemen, die für schnelle Dosierungen gemäß einer PRBS geeignet sind, verhinderten die breite Anwendung der Multiplexing Chromatographie als chromatographischen Methode.⁵⁸ Mit der klassischen Multiplexing Chromatographie kann lediglich ein gleitender Mittelwert über einen Teil der vorangegangenen Dosierungen gebildet werden.⁸ Chromatogramme, die zu einzelnen Dosierungen gehören, können nicht ausgewertet werden. Daher ist mit der klassischen Multiplexing Chromatographie kein Hochdurchsatzverfahren, das Informationen über einzelne Proben liefert, möglich. Hinzu kommt, dass die seit den 1960er Jahren erfolgreiche Anwendung temperaturprogrammierter gaschromatographischer Methoden, um Probengemische mit in einem sehr großen Siedebereichs aufzutrennen⁵⁹, von großem analytischen Wert ist. Solche temperaturprogrammierten Methoden lassen sich jedoch nicht in der Multiplexing Gaschromatographie einsetzen, da auf Grund der zeitlichen Veränderung der Säulentemperatur die unterschiedlichen Dosierungen bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden. Somit ist die zeitliche Abhängigkeit gleiche Peaks von unterschiedlichen Dosierungen nicht nur durch den zeitlichen Abstand der Dosierung sondern auch durch die Temperatur bestimmt, wodurch eine Auswertung verhindert wird. Aus diesen Gründen sind alle kommerziell erhältlichen Gaschromatographen für eine Messung konzipiert, bei der die Chromatogramme unterschiedlicher Dosierungen unabhängig voneinander aufgezeichnet werden. Zur Beschleunigung der gaschromatographische Messung einer solchen unabhängigen Dosierung werden vor allem kurze

Trennsäulen mit geringem Innendurchmesser in Verbindung mit steilen Temperaturprogrammen eingesetzt. Für die geschwindigkeitsoptimierte Trägergasgeschwindigkeit ergeben sich nach Blumberg⁶⁰⁻⁶³ bei der Verwendung von kurzen Kapillarsäulen (< 3 m) mit einem Innendurchmesser von 100 µm optimale Temperaturrampen von größer 200 °C/ min.⁶⁴ Mit der Temperierung der Säule durch Konvektion über Zufuhr von beheizter Luft in den Säulenöfen, welche sich seit ihrem ersten Einsatz⁶⁵ als Methode fest etabliert hat, lassen sich solche steilen Temperaturrampen nicht erreichen (zum Beispiel: max. 120°C/ min mit einem Gaschromatographen des Modells 7890B der Firma Agilent). Um sehr steile Temperaturrampen zu realisieren, kann die Wärmeleitung auch durch die Verwendung von festen elektrisch leitenden Materialien als Heizquelle verbessert werden.⁶⁴ Das Heizelement kann neben die Trennsäule platziert werden oder ist selbst die Trennsäule, wenn sie aus elektrisch leitendem Material besteht⁶⁶⁻⁶⁸ oder mit einer elektrisch leitenden Farbe⁶⁹⁻⁷¹, Aluminium⁷² oder Nickel⁶⁴ beschichtet wurde. Durch einen zusätzlichen Temperaturgradienten entlang der Trennsäule lassen sich Analysezeiten von unter einer Minute für komplexe Proben realisieren.^{73,74} In der Prozessgaschromatographie wird vorzugsweise isotherm gearbeitet, um eine Methodenstabilität über einen langen Zeitraum zu gewährleisten.⁷⁵ Konzepte wie die Erhöhung des Druckgefälles⁶⁰ sowie die Verwendung kurzer Trennsäulen mit geringem Innendurchmesser können sowohl für Messungen von voneinander unabhängigen Dosierungen als auch für zeitlich voneinander abhängige Dosierungen wie im Falle der Multiplexing Chromatographie angewendet werden. Diese Konzepte werden auch in der Prozessgaschromatographie angewendet, um die Analysezeit zu verkürzen. Hierbei werden jedoch auf Grund der standardmäßig in der Prozessgaschromatographie eingesetzten Säulenschaltungen, nur in Ausnahmen Kapillarsäulen mit geringem Innendurchmesser eingesetzt, um niedrige Trägergasflüsse weitestgehend zu vermeiden.⁷⁵

Im Jahre 2007 wurde ein von der Korrelationschromatographie abgeleitetes Verfahren zur Erhöhung der Messfrequenz, in welchem gleiche Peaks von unterschiedlichen Dosierungen in fester zeitlicher Abhängigkeit aufgezeichnet werden, vorgestellt (htMPGC – high-throughput multiplexing gas chromatography).⁷⁶ Es handelt sich hierbei um eine echte Durchsatzsteigerung, da das Einzelchromatogramm jeder dosierten Probe reproduziert werden kann.⁷⁶ Hierzu muss jedoch vorausgesetzt sein, dass die zu analysierenden Proben einzeln (beispielsweise in einem Autosampler) vorliegen, so dass eine Mehrfachdosierung derselben Probe ermöglicht wird.^{76,77} Das Verfahren htMPGC wurde sowohl für die Gaschromatographie⁷⁶⁻⁷⁹ als auch für die Flüssigchromatographie⁸⁰⁻⁸² angewendet. Im Jahre 2010 wurde die Firma Trapp Chem-Tech GmbH & Co. KG gegründet, welche das erste kommerziell erhältliche Dosiersystem⁸³ für Multiplexing Chromatographie Experimente, welches ein patentiertes Injektor Design⁸⁴ beinhaltet, vertreibt.

Im Jahre 2010 wurde ein von der konventionellen Chromatographie abgeleitetes Verfahren zur Erhöhung der Messfrequenz, in welchem auch gleiche Peaks von unterschiedlichen Dosierungen in fester zeitlicher Abhängigkeit aufgezeichnet werden, vorgestellt (MISER – Multiple Injections in a Single Experimental Run).⁸⁵ Zuvor, im Jahre 2008, wurde dieses Konzept für die Kapillarelektrophorese entwickelt.^{86,87} Es handelt sich hierbei um eine echte Durchsatzsteigerung, da das Einzelchromatogramm jeder dosierten Probe, in diesem Fall auch ohne Mehrfachdosierungen, reproduziert werden kann. Um die zeitliche Abhängigkeit zu gewährleisten werden bei diesem Verfahren, wie auch bei htMPGC, die Chromatogramme innerhalb eines chromatographischen Laufs (single experimental run) aufgezeichnet. Da jedoch bei Verwendung konventioneller Chromatographie Technik die Auswertung erst nach Beendigung

des chromatographischen Laufs möglich ist kann diese Methode, wie htMPGC, nur zur Steigerung der Messfrequenz aber nicht zur Verbesserung der Prozessregelung eingesetzt werden. Die zeitlichen Abstände zwischen zwei Dosierungen sind bei dieser Methode deutlich größer im Vergleich zur klassischen Korrelationschromatographie und htMPGC. Sie sind so gewählt, dass der erste Peak der folgenden Dosierung immer nach dem letzten Peak der vorherigen Dosierung eluiert (fast injection mode).^{85,88-93} Bei der Kopplung von MISER mit einem massenselektiven Detektor müssen weiterhin die einzelnen Chromatogramme der Dosierungen klar voneinander getrennt sein, aber die Peaks innerhalb einer Dosierung dürfen miteinander überlagern, wenn die Molekülmassen nicht interferieren.^{85,88,94,95} Bei MISER können auch einzelne Freiräume innerhalb eines Chromatogramms durch eluierende Peaks von anderen Dosierungen ausgenutzt werden (stacked injection mode).^{91,96}

Um den Bedarf nach einer hohen Messfrequenz zur Verbesserung der Prozessregelung oder zur Verfolgung schneller Reaktionen im Labor oder Technikum zu befriedigen, werden ständig neue online Messmethoden entwickelt und erprobt.⁹⁷ Gleichzeitig besteht heute wie auch in Zukunft der Bedarf das SNR, besonders in der Prozessanalysetechnik, stetig zu verbessern.⁹⁸ In der vorliegenden Arbeit werden Anwendungen mit zeitlich voneinander abhängigen Dosierungen in Labor- oder auch Prozessgaschromatographen vorgestellt, bei denen neu entwickelte Varianten der klassischen Korrelationschromatographie (transformationsbasierte Methoden) sowie eine Weiterentwicklung der Methode MISER (time-division Multiplexing Gaschromatographie) eingesetzt werden, um diesem wachsenden Bedarf gerecht zu werden.

2 Theoretischer Hintergrund

Unter dem Begriff Multiplexing Chromatographie (mpGC – Multiplexing Gaschromatographie) versteht man im Allgemeinen chromatographische Verfahren, bei welchen der Zeitabstand zwischen einzelnen Dosierungen kürzer ist als die Chromatogrammlaufzeit selbst. Die Chromatogrammlaufzeit t_c ist die zeitliche Distanz zwischen Dosierzeitpunkt und der vollständigen Erfassung der letzten Komponente mit dem Detektor, welcher das Chromatogramm während der Chromatogrammlaufzeit aufzeichnet. Ist der Abstand zwischen einzelnen Dosierungen kleiner als t_c , werden überlagerte Chromatogramme beobachtet. Da Chromatogramme jedoch in aller Regel Leerstellen enthalten, an denen keine Peaks beobachtet werden, führt eine Überlagerung von Chromatogrammen nicht zwangsweise zu einer Überlagerung von Substanzpeaks. Zur Übersichtlichkeit und besseren Unterscheidbarkeit werden in dieser Arbeit zwei grundlegend verschiedene Multiplexing Chromatographie Verfahren unterschieden.

Das erste Multiplexing Chromatographie Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Einzelchromatogramme jeder einzelnen Dosierung ohne signifikanten Informationsverlust reproduziert werden können. Die Einzelchromatogramme können bei nicht überlagerten Substanzpeaks durch Sortieren von Substanzpeaks oder bei überlagerten Substanzpeaks durch einen Peak Fit erzeugt werden. Somit eignen sich diese Art von Verfahren vor allem dazu, den Probendurchsatz im Vergleich zur konventionellen Gaschromatographie zu erhöhen. Diese Verfahren werden in dieser Arbeit unter dem Begriff Hochdurchsatz-Chromatographie zusammengefasst.

Bei der zweiten Art von Multiplexing Chromatographie Verfahren können die Einzelchromatogramme jeder einzelnen Dosierung in aller Regel nicht mehr vollständig reproduziert werden. Es können lediglich durch Entfaltung mittels Kreuzkorrelation⁸ oder Hadamard Transformation⁹ berechnete Chromatogramme erzeugt werden, welche einen Mittelwert über eine bestimmte Anzahl von Dosierungen widerspiegeln. Diese Multiplexing Chromatographie Verfahren werden im Rahmen dieser Arbeit als transformationsbasierte Chromatographie bezeichnet. Bei einer annähernd linearen Überlagerung identischer Einzelchromatogramm in der transformationsbasierten Chromatographie bewirkt der Multiplex-Vorteil³³ eine Verbesserung des Verhältnisses von Signal zu Rauschen im berechneten Chromatogramm³⁴. Das berechnete Chromatogramm kann als gleitender Mittelwert nach jeder Dosierung erzeugt werden.

Da in beiden Multiplexing Chromatographie Verfahren (Hochdurchsatz-Chromatographie und transformationsbasierte Chromatographie) theoretisch mit jeder Dosierung auch eine Auswertung stattfinden kann, ergibt sich bei der Anwendung dieser Verfahren ein weiterer Vorteil gegenüber herkömmlichen chromatographischen Verfahren, welcher sich besonders in der Prozessanalytik bemerkbar macht. Beide Multiplexing Verfahren erlauben es, durch die höhere Messfrequenz Veränderungen in einem Probestrom schneller zu erkennen im Vergleich zur konventionellen Gaschromatographie. Sie haben somit eine kürzere Ansprechzeit, obwohl die Elution der Peaks selbst nicht beschleunigt wird. Diese Tatsache ist in Abbildung 2.1 erläutert.

2 Theoretischer Hintergrund

Bei der konventionellen Gaschromatographie wird die Zusammensetzung des Probenstroms bei einer Dosierung nach Ablauf der Chromatogrammlaufzeit t_c ausgewertet. Wenn sich bei dem Beispiel in Abbildung 2.1 die Zusammensetzung des Probestroms nach der halben Chromatogrammlaufzeit t_c bei t_1 ändert, wird diese Veränderung erst nach eineinhalbfacher Chromatogrammlaufzeit detektiert. Im Beispiel in Abbildung 2.1 wird bei Multiplexing Chromatographie fünf Mal häufiger dosiert und daher auch fünf Mal häufiger ausgewertet im Vergleich zur konventionellen GC. Dadurch verringert sich die Ansprechzeit zum Erkennen der Veränderung im Probestrom bei t_1 von eineinhalbfacher Chromatogrammlaufzeit bei der konventionellen Gaschromatographie zu 1.1-facher Chromatogrammlaufzeit bei Multiplexing Chromatographie

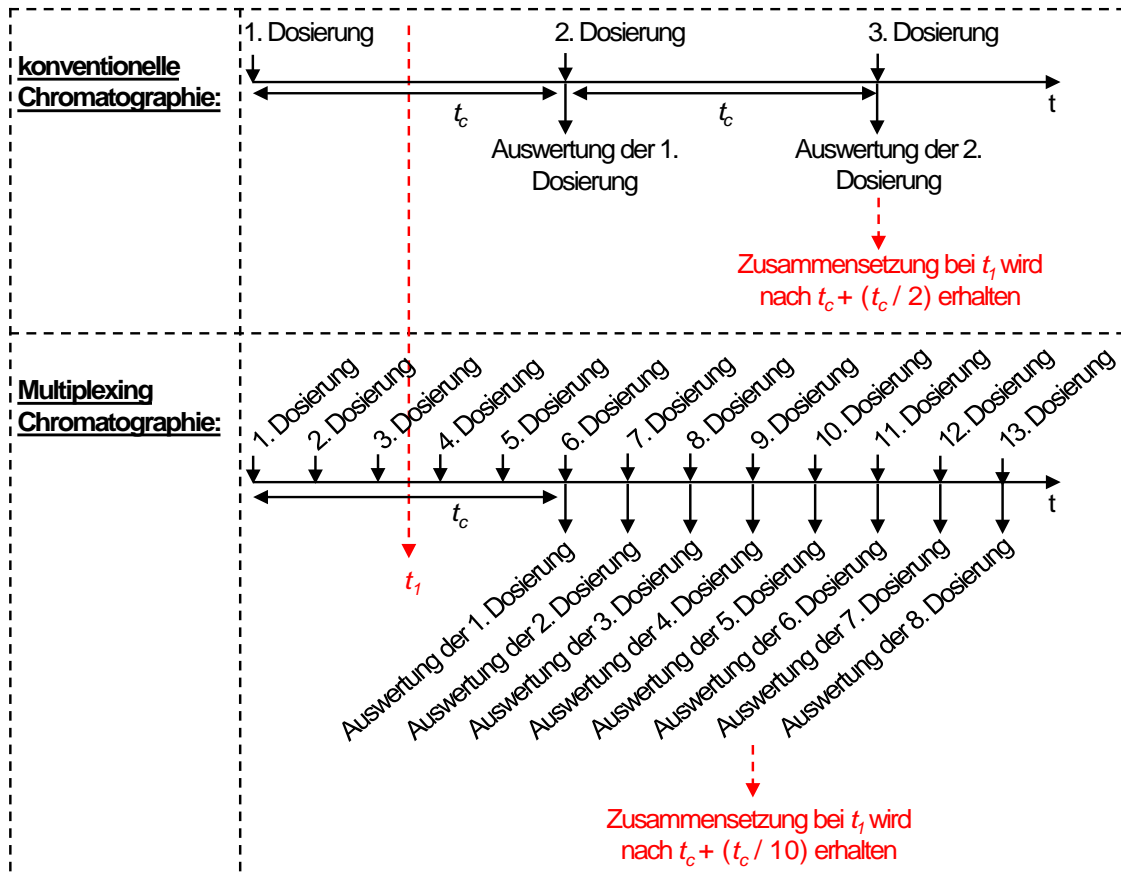


Abbildung 2.1: Vergleich der Ansprechzeit von konventioneller und Multiplexing Gaschromatographie bei einer plötzlichen Veränderung des analysierten Probestroms zum Zeitpunkt t_1 .

Je höher die Anzahl der Dosierungen k während der Chromatogrammlaufzeit ist, desto stärker nähert sich die Ansprechzeit t_A der einfachen Chromatogrammlaufzeit t_c an. Dies ist dargestellt in Gleichung 2.1. Bei allen hier verwendeten Verfahren, in welchen der Zeitabstand zwischen

$$t_A = t_c = \lim_{k \rightarrow \infty} t_c + (t_c / k) \quad 2.1$$

einzelnen Dosierungen kürzer ist als die Chromatogrammlaufzeit, wird unter isothermen und isobaren Bedingungen gearbeitet, damit die substanzspezifische Retentionszeit t_r für jede Dosierung bezogen auf den Dosierzeitpunkt konstant bleibt. Damit entspricht der Zeitabstand zwischen gleichen Peaks von unterschiedlichen Dosierungen genau dem Dosierabstand.

2.1 Transformationsbasierte Chromatographie

In der transformationsbasierten Chromatographie wird die Probe gemäß eines definierten Binärmusters (Binary Pattern Template – BPT) in den Chromatographen dosiert. Die Abfolge von „1“ und „0“ in einer solchen BPT kann jedes Muster annehmen. Die Anzahl und das Verhältnis der Werte „1“ und „0“ ist auch nicht definiert. Eine „1“ in der BPT bedeutet, dass eine Dosierung stattfindet und eine „0“ bedeutet, dass keine Dosierung stattfindet. Das Chromatogramm, welches durch eine einzige Dosierung entsteht wird als Einzelchromatogramm bezeichnet. Die Laufzeit einer BPT ist definiert durch $m \cdot \Delta t$, wobei Δt das Zeitintervall zwischen zwei Elementen und m die Anzahl der Elemente in der BPT ist. Die Chromatogrammlaufzeit t_c ist länger als Δt . Dadurch entstehen überlagerte Chromatogramme. Für gewöhnlich ist bei der Verwendung moderner GC Detektoren die Dosierfrequenz $1 / \Delta t$ kleiner als die Abtastfrequenz f des Detektors. In einem solchen Fall muss für die mathematische Beschreibung ein erweitertes Binärmuster BPT^{ex} aus der BPT abgeleitet werden, um die Abtastfrequenz f des Detektors auf das Zeitintervall Δt anzupassen. Für $1 / \Delta t < f$ wird hinter jedem Element der BPT ein Vektor mit $\Delta t \cdot f - 1$ Null Elementen eingefügt, um die BPT^{ex} zu erhalten.⁹⁹ Die Anzahl der Elemente in der BPT^{ex} ist somit $m \cdot \Delta t \cdot f$. Für $1 / \Delta t = f$ entspricht die BPT^{ex} der BPT. Für $1 / \Delta t > f$ wird hinter jedem Element des Einzelchromatogramms ein Vektor mit $f / \Delta t - 1$ Null Elementen eingefügt. Dadurch wird bei der Entfaltung im berechneten Chromatogramm eine höhere Abtastfrequenz f des Detektors berechnet als tatsächlich physikalisch vorhanden ist.³⁷ Dies ist auch bei der Charakterisierung von Femtosekunden Pulsen in der Laserspektroskopie üblich.¹⁰⁰ In einem idealen chromatographischen System führen wiederholte Dosierungen derselben Probe zu identischen Einzelchromatogrammen. Ein überlagertes Chromatogramm in der transformationsbasierten Chromatographie wäre dann eine lineare Überlagerung dieser Einzelchromatogramme. Mathematisch kann ein solches überlagertes Chromatogramm als das Ergebnis einer Faltung des Einzelchromatogramms mit der BPT^{ex} beschrieben werden.³² Diese Faltung ist dargestellt in Gleichung 2.2, wobei $*$ der Faltungsoperator ist. Das

$$\begin{bmatrix} \text{gefaltetes} \\ \text{Chromatogramm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Einzel-} \\ \text{chromatogramm} \end{bmatrix} * [BPT^{ex}] \quad 2.2$$

überlagerte Chromatogramm kann somit in diesem Fall als gefaltetes Chromatogramm bezeichnet werden. In der transformationsbasierten Chromatographie kann die Probe entweder gemäß einer einzigen BPT mit einer endlichen Länge (transformationsbasierte Messung mit endlicher Länge) oder kontinuierlich zu einer endlos wiederholten BPT (kontinuierliche transformationsbasierte Messung) dosiert werden. Das Überlagerungsmuster der Peaks, welche bei einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung innerhalb der Dauer der letzten BPT eluieren, ist das gleiche wie das in einem zyklisierten überlagerten Chromatogramm von einer transformationsbasierten Messung mit endlicher Länge. Bei der Zyklisierung werden die Datenpunkte des überlagerten Chromatogramms, welche nach der Beendigung der BPT (nachdem das letzte Element der BPT abgelaufen ist) noch aufgezeichnet werden (in der Regel bis zur Elution des letzten Substanzpeaks der letzten Dosierung), zu den ersten aufgezeichneten Datenpunkten addiert.⁷⁹ Eine mögliche Umsetzung der Zyklisierung ist im MATLAB Programmausdruck 2.1 dargestellt. Das überlagerte Chromatogramm ist ein Zeilenvektor mit maximal $2 \cdot m \cdot t \cdot f$ Elementen. Das Zeitintervall (s), die Abtastfrequenz des Detektors (Hz)

```
% m [skalar]           = Anzahl der Elemente in der PRBS
% t [skalar]           = Zeitintervall [s]
% f [skalar]           = Abtastrate des Detektors [Hz]
% convoluted [Zeilenvektor] = überlagertes Chromatogramm
%                       (maximal 2*m*t*f Elemente)
%
convoluted_zyk = [convoluted(1:end-(m*t*f))+convoluted(m*t*f+1:end)...
convoluted(end-(m*t*f)+1:m*t*f)];
```

MATLAB Programmausdruck 2.1 Umsetzung der Zyklisierung für Rohdaten mit $m \cdot \Delta t \cdot f + 1$ bis maximal $2 \cdot m \cdot \Delta t \cdot f$ Datenpunkten. (Variablenzuweisung Abweichung vom Text: $\Delta t = t$)

und die Anzahl der Elemente in der PRBS werden als skalare Werte eingesetzt. Nicht zyklisierte überlagerte Chromatogramme können theoretisch über den Algorithmus der schriftlichen Division entfaltet werden.¹⁰¹ Universell kann sowohl das zyklisierte wie auch das nicht-zyklisierte überlagerte Chromatogramm mit Hilfe des Faltungstheorems, dargestellt in Gleichung 2.3, entfaltet werden.³² Das Chromatogramm, welches durch Entfaltung erhalten wird ist als berechnetes Chromatogramm gekennzeichnet, da ein überlagertes Chromatogramm üblicherweise mit einem nicht-idealen chromatographischen System gemessen wird. Somit entsprechen das überlagerte Chromatogramm sowie das berechnete Chromatogramm

$$\mathcal{F}\left\{\begin{array}{l} \text{berechnetes} \\ \text{Chromatogramm} \end{array}\right\} = \mathcal{F}\left\{\begin{array}{l} \text{überlagertes} \\ \text{Chromatogramm} \end{array}\right\} / \mathcal{F}\{\text{BPT}^{\text{ex}}\} \quad 2.3$$

nur annähernd dem gefalteten bzw. dem entfalteten Chromatogramm. \mathcal{F} bezeichnet die Fourier-Transformation. In einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung wird nur das überlagerte Chromatogramm, welches während der Dauer der letzten BPT (die letzten $m \cdot \Delta t \cdot f$ Datenpunkte) aufgezeichnet wurde für die Entfaltung verwendet.¹³ Diese Entfaltung kann jedoch nach jedem Zeitintervall Δt stattfinden. Häufig werden für die transformationsbasierte Chromatographie n -bit ($m = 2^n - 1$ Elemente) pseudozufällige binäre Sequenzen (Pseudo Random Binary Sequence – PRBS), welche mit linear rückgekoppelte Schieberegistern (Linear Feedback Shift Register – LFSR) erzeugt wurden, verwendet. Diese Sequenzen sind besonders gut geeignet das Verhältnis von Signal zu Rauschen (Signal to Noise Ratio – SNR) zu verbessern.^{102,103} Die Anwendung von PRBS, sowie deren Erzeugung und Eigenschaften sind in Kapitel 2.1.1 dargestellt. Bei der Verwendung einer PRBS als BPT können weniger rechenintensive Lösungsverfahren im Vergleich zum Faltungstheorem eingesetzt werden. Die Kreuzkorrelation ist eines dieser Lösungsverfahren und ist in Kapitel 2.1.2 erläutert.⁸ Ein anderes alternatives Lösungsverfahren in diesem Fall stellt die Hadamard Transformation da, welche, zusammen mit der Matrixdarstellung des überlagerten Chromatogramms in Kapitel 2.1.3, dargestellt ist.⁹ Der Zusammenhang zwischen der verwendeten BPT und der Verbesserung des Verhältnis von Signal zu Rauschen ist im Kapitel 2.1.4 erklärt. In der Praxis (nicht-ideales chromatographisches System) treten bei der Überlagerung der Einzelchromatogramme, welche durch die einzelnen Dosierungen in der BPT entstehen, nicht-Linearitäten auf.¹⁴ Diese sind auf sich verändernde Retentionszeiten und Peakhöhen zurückzuführen. Dies resultiert in niedrig-frequentem Rauschen/ Geisterpeaks im berechneten Chromatogramm. Dieses Rauschen wird als Korrelationsrauschen bezeichnet.¹⁸ Die Verteilung und Intensität des Korrelationsrauschen ist in Kapitel 2.1.5 näher charakterisiert.

2.1.1 Verwendung von PRBS mit maximaler Länge als Binärmuster

Es wurde gezeigt, dass PRBS mit n -bit ($m = 2^n - 1$ Elementen) besonders gut geeignet sind, um das SNR zu verbessern.^{102,103} Hierbei sind in der transformationsbasierten Chromatographie PRBS mit maximaler Länge (Maximum Length Sequences - MLS) gemeint, welche mit einem LFSR erzeugt wurden. Hierbei handelt es sich um bestimmte Typen von PRBS. Solche Sequenzen haben $m / 2$ Elemente mit dem Werte „1“ und $m / 2 - 1$ Elemente mit dem Wert „0“. Die Autokorrelationsfunktion einer solchen Sequenz hat den Wert 0.5 mit der Ausnahme für Verschiebungen v , welche ein Vielfaches der Länge von m sind.¹⁶ Für diese Verschiebungen hat sie den Wert $m / 2$. Dies ist dargestellt in Gleichung 2.4. Die Autokorrelationsfunktion ist somit wie die des weißen Rauschens eine δ -Funktion.¹⁰⁴ Diese Sequenzen werden häufig in der Informationstechnik eingesetzt, unter anderem, weil die Signal-Antwort eines Systems

$$[\text{PRBS}] \otimes [\text{PRBS}] = \begin{cases} m/2, & \text{bei } v \bmod (m) = 0 \\ 0.5 & \text{sonst} \end{cases} \quad 2.4$$

wenig rechenintensiv durch Kreuzkorrelation (Kapitel 2.1.2) oder Hadamard Transformation (Kapitel 2.1.3) berechnet werden kann.¹⁰⁵ Für die Berechnung von PRBS mit maximaler Länge (MLS) werden LFSR verwendet. Ein Schieberegister kann nach Leonardo Fibonacci (1170-1240 †) oder nach Évariste Galois (1811-1832 †) realisiert werden. Des Weiteren wird für die Erzeugung des Schieberegisters ein Generatorpolynom mit Startwerten benötigt.¹⁰⁶ In dieser Arbeit wird das Schieberegister nach Fibonacci betrieben, und die verwendeten Generatorpolynome und Startwerte sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Umsetzung eines virtuell

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Generatorpolynome.

n	m	Generatorpolynom	Startwert
3	7	$x^3 + x^2 + 1$	1 0 0
4	15	$x^4 + x^3 + 1$	1 0 0 0
5	31	$x^5 + x^3 + 1$	1 0 0 0 0
6	63	$x^6 + x^5 + 1$	1 0 0 0 0 0
7	127	$x^7 + x^6 + 1$	1 0 0 0 0 0 0
8	255	$x^8 + x^6 + x^5 + x^4 + 1$	1 0 0 0 0 0 0 0
9	511	$x^9 + x^5 + 1$	1 0 0 0 0 0 0 0 0
10	1023	$x^{10} + x^7 + 1$	1 0 0 0 0 0 0 0 0 0

rückgekoppelten Schieberegisters ist dargestellt im MATLAB Programmausdruck 2.2. Der Startwert ist ein Zeilenvektor mit dem Namen „Startwert“ und der Länge n . Die Potenzen der Variablen x im Generatorpolynoms befinden sich in einem Zeilenvektor mit dem Namen „Generatorpolynom“ und der Länge 2 (mit Ausnahme von $n = 8$ mit der Länge 4). Im Betrieb des LFSR werden die Indizes mit den Werten des Vektors „Generatorpolynom“ durch eine Modulo 2 Addition addiert (Rückkopplung).¹⁶ Dabei ergibt $1 + 0$ sowie $0 + 1$ gleich 1. Wohingegen $0 + 0$ und $1 + 1$ gleich null ergibt. Hinter dieses Element werden die ersten $n-1$ Werte des Vektors „Startwert“ geschrieben und als neuen Vektor „Startwert“ mit wieder n Elementen abgespeichert. Der erste Wert aus dem Vektor „Startwert“ entspricht dem ersten Wert der PRBS. Die Schritte werden $2^n - 1$ mal wiederholt um die vollständige MLS zu erhalten. Somit wird

beispielsweise mit dem Generatorpolynom und Startwert von $n = 3$ in Tabelle 2.1 und dem MATLAB Programmausdruck 2.2 die PRBS 0 1 1 1 0 0 1 erhalten.

```

% PRBS [Zeilenvektor]           = PRBS (2^n-1 Elemente)
% n [skalar]                   = n-bit PRBS
% Startwert [Zeilenvektor]     = Startwerte aus Tabelle 2.1 (n Elemente)
% Generatorpolynom [Zeilenvektor] = Generatorpolynome aus Tabelle 2.1

PRBS=zeros(1,2^n-1);
for i=1:2^n-1
    Startwert=[mod(sum(Startwert(Generatorpolynom)),2) Startwert(1:n-1)];
    PRBS(i)=Startwert(1);
end
    
```

MATLAB Programmausdruck 2.2 Umsetzung der eines linear rückgekoppelten Schieberegisters.

2.1.2 Kreuzkorrelation

Wenn bei der transformationsbasierten Chromatographie die Probe gemäß einer PRBS mit maximaler Länge in den Chromatographen dosiert wird können die Rohdaten mit einer modifizierten PRBS kreuzkorreliert werden um das berechnete Chromatogramm zu erhalten.⁴⁰ Für die Modifikation der PRBS werden die Elemente mit dem Wert „0“ durch den Wert „-1“ ersetzt. Die modifizierte PRBS wird als PRBS₋₁ bezeichnet. Die erweiterte PRBS₋₁, bei welcher die Abtastfrequenz f des GC Detektors auf das Zeitintervall Δt angepasst wurde, wird als PRBS₋₁^{ex} bezeichnet. Die Kreuzkorrelation des überlagerten Chromatogramms mit der PRBS₋₁^{ex} durch welche das berechnete Chromatogramm erhalten wird ist dargestellt in Gleichung 2.5.⁹⁹

$$\begin{bmatrix} \text{berechnetes} \\ \text{Chromatogramm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{überlagertes} \\ \text{Chromatogramm} \end{bmatrix} \otimes [\text{PRBS}_{-1}^{\text{ex}}] \quad 2.5$$

Wobei \otimes der Kreuzkorrelationsoperator ist. Für eine transformationsbasierte Messung mit endlicher Länge wird bei der Kreuzkorrelation das zyklisierte überlagerte Chromatogramm in Gleichung 2.5 eingesetzt. Bei einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung entspricht dies immer dem überlagerten Chromatogramm welches während der Dauer der letzten PRBS aufgezeichnet wurde. Die Kreuzkorrelation in Gleichung 2.5 kann auch als Faltung aufgefasst werden. Hierzu wird das überlagerte Chromatogramm mit einem neuen Vektor gefaltet, welcher die Elemente von PRBS₋₁^{ex} in umgekehrter Reihenfolge besitzt.

2.1.3 Matrixdarstellung und Hadamard Transformation

Das überlagerte Chromatogramm kann auch als Multiplikation eines Einzelchromatogramms mit einer Transformationsmatrix \mathbf{S} , welche von einer BPT^{ex} abgeleitet wurde, beschrieben werden. Dies ist dargestellt in Gleichung 2.6. Die Gleichung 2.6 kann entweder das ideale oder das nicht-ideale chromatographische System beschreiben. Hierfür ist die Transformations-

$$\begin{bmatrix} \text{überlagertes} \\ \text{Chromatogramm} \end{bmatrix} = [\mathbf{S}] \cdot \begin{bmatrix} \text{Einzel-} \\ \text{chromatogramm} \end{bmatrix} \quad 2.6$$

matrix \mathbf{S} entweder zirkulär oder nicht. In einem idealen chromatographischen System gilt für Gleichung 2.2, dass die Transformationsmatrix \mathbf{S} zirkulär und das überlagerte Chromatogramm ein gefaltetes Chromatogramm ist. Im diesem Fall ist die Beschreibung in Gleichung 2.6 analog zur Beschreibung der Faltung in Gleichung 2.2. Um zu verstehen wie \mathbf{S} als zirkuläre Transformationsmatrix (Faltungsmatrix) aus einer BPT^{ex} abgeleitet wird eine transformationsbasierte Messung mit endlicher Länge betrachtet. Die in Abbildung 2.2 dargestellte Gleichung beschreibt die Bildung eines überlagerten Chromatogramms aus einem Einzelchromatogramm, welches aus 7 Datenpunkten und 2 Peaks besteht. Die Faltungsmatrix \mathbf{S} in Abbildung 2.2 a ist eine nicht-quadratische Transformationsmatrix, abgeleitet von einer 3-bit PRBS 0 1 1 1 0 0 1 als BPT. Die PRBS ist in grau hervorgehoben in der ersten Spalte der Matrix \mathbf{S} in Abbildung 2.2 a. Die Faltungsmatrix \mathbf{S} in Abbildung 2.2 ist eine links-zirkuläre Matrix, was bedeutet, dass jede Spalte durch eine zyklische Permutation der vorherigen Spalte gebildet wird wobei das letzte Element jeder Spalte dem ersten Element der vorherigen Spalte entspricht. Die Verwendung einer links-zirkulären Matrix wirkt sich dahingehend aus, dass die Reihenfolge der Datenpunkte im überlagerten Chromatogramm umgekehrt ist im Vergleich zur Reihenfolge der Datenpunkte im Einzelchromatogramm. Somit befinden sich die Datenpunkte mit der kleinsten Retentionszeit im oberen Teil des Vektors, welcher das Einzelchromatogramm beschreibt während sich die Datenpunkte mit der kleinsten Retentionszeit sich im unteren Teil des Vektors befinden, welcher das überlagerte Chromatogramm beschreibt. Die Multiplikation der links-zirkulären nicht-quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} mit einem

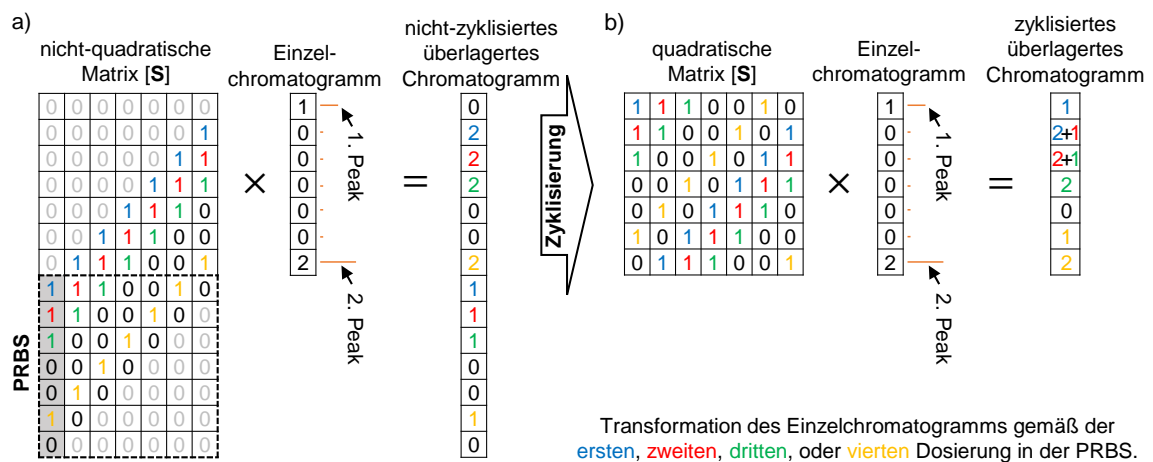


Abbildung 2.2: (a) Faltung eines Einzelchromatogramms, welches aus 7 Datenpunkten besteht, durch Multiplikation des Einzelchromatogramms mit einer links-zirkulären nicht-quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} zu einem nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramm (wobei: $1 / \Delta t = f$). (b) Faltung eines Einzelchromatogramms durch Multiplikation des Einzelchromatogramms mit einer links-zirkulären quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} zu einem zyklisierten überlagerten Chromatogramm (wobei: $1 / \Delta t = f$). Die quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} wird gebildet in dem die unteren 7 x 7 Elemente der nicht-quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} (gestrichelt umrandet) zu den oberen 7 x 7 Elementen addiert werden. Das zyklisierte überlagerte Chromatogramm wird analog durch Addition der unteren 7 Elemente des nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramms zu den oberen 7 Elementen erhalten. Die Diagonalen von Einsen welches das Einzelchromatogramm gemäß der 4 Dosierungen in der PRBS in das überlagerte Chromatogramm transformieren sind mit vier verschiedenen Farben markiert.

Einzelchromatogramm beschreibt die Bildung eines nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramms, wie es bei einer transformationsbasierten Messung mit endlicher Länge erhalten wird (Abbildung 2.2 a). Die Multiplikation einer links-zirkulären quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} mit einem Einzelchromatogramm beschreibt die Bildung eines zyklisierten überlagerten Chromatogramms, wie es bei einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung erhalten wird (Abbildung 2.2 b). In der links-zirkulären quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} entspricht die erste Zeile und Spalte der verwendeten PRBS. Die unteren 7×7 Elemente der nicht-quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} (gestrichelt umrandet) werden zu den oberen 7×7 Elementen addiert um die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} zu erhalten. In ähnlicher Weise werden die unteren 7 Elemente des nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramms zu den ersten 7 Elementen addiert um das zyklisierte überlagerte Chromatogramm zu erhalten (vgl. MATLAB Programmdruck 2.1). Die Diagonalen mit den Elementen „1“ in der Faltungsmatrix \mathbf{S} transformieren die zu jeder Dosierung zugehörigen Einzelchromatogramme in ein überlagertes Chromatogramm. Die Diagonalen von Einsen, welche die 4 Dosierungen gemäß der PRBS präsentieren sind in 4 unterschiedlichen Farben in Abbildung 2.2 dargestellt. Die links-zirkuläre Faltungsmatrix \mathbf{S} muss von einer BPT^{ex} abgeleitet werden um die Dimension von \mathbf{S} an die Länge des Vektors mit den chromatographischen Daten, welche mit einer Abtastfrequenz f aufgezeichnet wurden, anzupassen.⁹⁹ Somit besitzt die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} immer $m \cdot \Delta t \cdot f$ Zeilen und Spalten. Für die Fälle in welchen das Einzelchromatogramm kürzer ist als die Dimension von \mathbf{S} wird der Vektor des Einzelchromatogramms mit Elementen des Werts „0“ bis zu einer Länge von $m \cdot \Delta t \cdot f$ verlängert um ihn an die Dimension der Faltungsmatrix \mathbf{S} anzupassen. Für die vereinfachte Betrachtung in Abbildung 2.2 ist $1 / \Delta t = f$ und das dargestellte Einzelchromatogramm mit 2 Peaks besteht aus lediglich 7 Datenpunkten. Aus diesem Grund ist hier die PRBS^{ex} gleich der PRBS. Die Gleichung 2.7 beschreibt allgemein wie mit Hilfe der Inversen einer quadratischen Matrix \mathbf{S} das berechnete chromatogramm aus einem zyklisierten überlagerten Chromatogramm erhalten werden kann. Eine zirkuläre quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} ,

$$\begin{bmatrix} \text{berechnetes} \\ \text{Chromatogramm} \end{bmatrix} = [\mathbf{S}]^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \text{überlagertes} \\ \text{Chromatogramm} \end{bmatrix} \quad 2.7$$

welche von einer PRBS abgeleitet wurde kann durch den Austausch der Elemente „0“ zu „-1“ in eine Hadamard Matrix überführt werden.⁷⁹ Diese Hadamard Matrix geteilt durch die Spur der quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} entspricht der Inversen der Faltungsmatrix \mathbf{S} . Diese analytische Berechnung der inversen ist in Gleichung 2.8 dargestellt.¹⁰⁶ In diesem Fall wird die Anwendung der Gleichung 2.7, um das berechnete Chromatogramm aus der Multiplikation der inversen Faltungsmatrix \mathbf{S} mit dem überlagerten Chromatogramm zu erhalten, als Hadamard

$$[\mathbf{S}]^{-1} = \frac{2}{m+1} \cdot (2 \cdot \mathbf{S}^T - \mathbf{J}) \quad 2.8$$

Transformation bezeichnet.^{9,105} Wobei die Matrix \mathbf{S}^T die transponierte Matrix \mathbf{S} darstellt. Matrix \mathbf{J} ist eine Matrix mit derselben Dimension wie die Matrix \mathbf{S} , wobei diese nur aus den Elementen 1 besteht. Für $1 / \Delta t = f$ kann die inverse Faltungsmatrix \mathbf{S} auch direkt als links-zirkuläre quadratische Matrix von der PRBS₋₁ oder für $1 / \Delta t < f$ aus der PRBS₋₁^{ex} abgeleitet werden.⁹⁹ Da normalerweise $1 / \Delta t \ll f$ kann im Fall der Hadamard Transformation auch eine Matrix mal Matrix Multiplikation durchgeführt werden um große und spärlich besetzte Matrizen zu vermeiden (vgl. Kapitel 6.1).¹⁰⁷

2.1.4 Verbesserung des Signals zu Rauschens

Die Verbesserung des SNR durch den Multiplex-Vorteil³³ mittels transformationsbasierter Chromatographie wurde erstmals 1970 erkannt.³⁴ Seitdem wurde häufig über die Anwendung dieses Verfahrens berichtet.^{57,80,81,107-114} Für die folgenden Betrachtungen zur Beschreibung der Verbesserung des SNR (Improvement of Signal to Noise Ratio – ISNR) bei der Nutzung von transformationsbasierter Chromatographie im Vergleich zu einer Einzelmessung wird von einer Faltungsmatrix \mathbf{S} ausgegangen, welche direkt aus einer BPT als quadratische zirkuläre Matrix abgeleitet wird. In der Literatur (Gleichung 3-32 im Buch „Hadamard transform optics“ von Martin Harwit und Neil J. A. Sloane) wird das ISNR, wie dargestellt in Gleichung 2.9, hergeleitet.¹⁰⁶ Im Nenner der Gleichung 2.9 wird die Spur einer inversen Matrix, welche das Produkt aus der transponierten Matrix \mathbf{S}^T und Matrix \mathbf{S} ist, berechnet. Diese inverse Matrix kann in den meisten Fällen mit einem iterativen Lösungsverfahren berechnet werden. Für eine Matrix \mathbf{S} , welche aus einer PRBS mit maximaler Länge abgeleitet wird, kann die Spur dieser inversen

$$\text{ISNR} = \sqrt{\frac{m}{\text{Spur}(\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S})^{-1}}} \quad 2.9$$

Matrix analytisch nach Gleichung 2.10 berechnet werden.¹⁰⁶ Hiermit ergibt sich für das ISNR, bei der Verwendung einer PRBS mit maximaler Länge als Binärmuster für die Dosierung

$$\text{Spur}(\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S})^{-1} = \frac{4 \cdot m^2}{(m+1)^2} \quad 2.10$$

in den Chromatographen, durch Einsetzen von Gleichung 2.10 in Gleichung 2.9 die Gleichung 2.11. Das ISNR geht für große m und somit auch für viele Dosierungen bei Verwendung

$$\text{ISNR} = \frac{m+1}{2 \cdot \sqrt{m}} \quad 2.11$$

einer PRBS mit maximaler Länge ($m/2$) gegen $\sqrt{m}/2$. Das ISNR entspricht somit in diesem Fall etwa der Quadratwurzel aus der Anzahl der Dosierungen.

2.1.5 Korrelationsrauschen

In einem idealen chromatographischen System kann das überlagerte Chromatogramm mit Gleichung 2.2 oder Gleichung 2.6 beschrieben werden. In diesem Fall ist die Transformationsmatrix \mathbf{S} in Gleichung 2.6 eine zirkuläre Matrix (Faltungsmatrix). In einem realen (nicht-idealen) chromatographischen System verändern sich Retentionszeiten von einer Dosierung zur nächsten im Bereich von Millisekunden und die Peakhöhen unterscheiden sich, auch für gleichbleibende Konzentrationen, in einem Bereich kleiner 1 %. Des Weiteren treten in einer realen prozessanalytischen Messung auch tatsächliche Veränderungen der Konzentration auf. Aus diesem Grund besteht das überlagerte Chromatogramm, welches mit einem realen (nicht-idealen) chromatographischen System aufgezeichnet wird, aus Einzelchromatogram-

men, welche alle voneinander abweichen. Die Unterschiede in diesen Einzelchromatogrammen – ausgelöst entweder durch statistische Fehler im chromatographischen System oder durch Veränderungen der Konzentration in einem Prozessstrom – werden Nicht-Linearitäten genannt. Wenn in einem solchen nicht-idealen Fall Gleichung 2.3, Gleichung 2.5 oder Gleichung 2.7 mit der Inversen einer zirkulären Faltungsmatrix \mathbf{S} , welche den idealen Fall beschreibt, für die Entfaltung benutzt wird erhält man ein berechnetes Chromatogramm mit nieder-frequenterem Rauschen und Geisterpeaks.¹⁴ Diese Effekte im berechneten Chromatogramm werden auch als Korrelationsrauschen bezeichnet.¹⁸ Die berechneten Chromatogramme repräsentieren in einem solchen nicht-idealen chromatographischen System ein gemittelttes Chromatogramm über die Peaks aller Dosierungen, welche im überlagerten Chromatogramm enthalten sind, und welches zusätzlich Korrelationsrauschen enthält. Im Folgenden wird Intensität und Verteilung von Korrelationsrauschen an Beispielen mit einem simulierten Einzelchromatogramm, welches nur eine einzelne Komponente beinhaltet, erläutert. Aus dem Einzelchromatogramm werden verschiedenartige überlagerte Chromatogramme mit einer Länge von etwa 2 Minuten simuliert. Der Peak des Einzelchromatogramms unterscheidet sich für jede Dosierung im überlagerten Chromatogramm. Die Peakintensität nimmt mit jeder Dosierung zu, so als würde man beispielsweise eine Komponente aus einem Prozessstrom analysieren, deren Konzentration über die Zeit von 2 Minuten langsam ansteigt. Die Standardabweichung zwischen den Peakintensitäten der einzelnen Dosierung ist fest definiert. Aus den überlagerten Chromatogramme werden nach einer Zyklisierung ohne Berücksichtigung der Standardabweichung mit Hilfe der verwendeten BPT mit dem Faltungssatz nach Gleichung 2.3 berechnete Chromatogramme erhalten. Da in allen simulierten überlagerten Chromatogrammen die Peakintensitäten zwischen den einzelnen Dosierungen einer definierten Standardabweichung unterworfen sind und somit die Peakintensitäten der einzelnen Dosierungen unterschiedlich sind, entsteht in allen berechneten Chromatogrammen Korrelationsrauschen. Der Peak des Einzelchromatogramms ist jedoch in jedem berechneten Chromatogramm als Mittelwert aller dosierten Peakintensitäten zu erkennen. Da in diesen Beispielen pro Dosierung nur ein Peak entsteht (simuliertes Einzelchromatogramm mit nur einem Peak), dessen Peakbreite geringer als die des Zeitintervalls Δt ist, sind die Peaks im überlagerten Chromatogramm alle basisliniengetrennt. Die Peakbreiten der Geisterpeaks des Korrelationsrauschens sind kleiner oder gleich der des dosierten Peaks und die Frequenz der Geisterpeaks ist $1 / \Delta t$. Somit sind die Geisterpeaks des Korrelationsrauschens basisliniengetrennt, wenn die Peaks im überlagerten Chromatogramm auch basisliniengetrennt sind. Daher kann in diesem Fall das Korrelationsrauschen quantifiziert werden. Zur Quantifizierung wird der Mittelwert der Absolutwerte von den Peakintensitäten der Geisterpeaks am Peakmaximum gebildet. Die Verwendung von Absolutwerten ist notwendig, da Geisterpeaks sowohl positiv als auch negativ sein können. Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen sind zusammenfassend in Abbildung 2.3 dargestellt.

In Abbildung 2.3 a.1 wird die Probe 4 mal in äquidistanten Abständen (äquidistantes BPT) dosiert. Da das Einzelchromatogramm aus nur einen Peak besteht, enthält das überlagerte Chromatogramm demnach 4 Peaks. Die Peakintensitäten dieser 4 Peaks besitzen eine Standardabweichung von 1. Die Geisterpeaks des Korrelationsrauschens haben eine mittlere Peakintensität von 7.3. In Abbildung 2.3 a.2 wird die Probe 4 mal gemäß einer 3-bit PRBS (0 1 1 1 0 0 1) mit maximaler Länge als BPT dosiert. Die 4 Peaks sind im Vergleich zu Abbildung 2.3 a.1 nicht mehr äquidistant verteilt. Die Peakintensitäten dieser 4 Peaks besitzen genau wie im überlagerten Chromatogramm in Abbildung 2.3 a.1 eine Standardabweichung von

1. Die gemittelte Peakintensität der Geisterpeaks des Korrelationsrauschens beträgt 3.7. Durch Verwendung einer PRBS mit maximaler Länge entsteht im Vergleich zu äquidistanten Dosierungen signifikant weniger Korrelationsrauschen. Bereits hier ist zu erkennen, dass die Intensitätsverteilung des Korrelationsrauschens stark von der gewählten BPT abhängt.²⁴ Die Bedingungen für die Simulationen in Abbildung 2.3 b sind die gleichen wie für Abbildung 2.3 a, bis auf die Standardabweichung der Peakintensitäten der 4 Peaks, die den Wert 2 besitzt. Dies führt sowohl für äquidistante Dosierungen Abbildung 2.3 b.1) als auch für die Dosierung gemäß der PRBS (Abbildung 2.3 b.2) zu einer Verdopplung der gemittelten Peakintensität der Geisterpeaks des Korrelationsrauschens (14.6 und 7.3). Die Intensität des Korrelationsrauschens verhält sich somit linear zur Standardabweichung der Peakintensitäten der einzelnen Dosierungen.²⁵ In Abbildung 2.3 c.1 wird die Probe 16 mal in äquidistanten Abständen (äquidistantes BPT) in den Gaschromatographen dosiert. Die Peakintensitäten dieser 16 Peaks besitzen, wie in Abbildung 2.3 b.1, eine Standardabweichung von 2. Die Geisterpeaks des

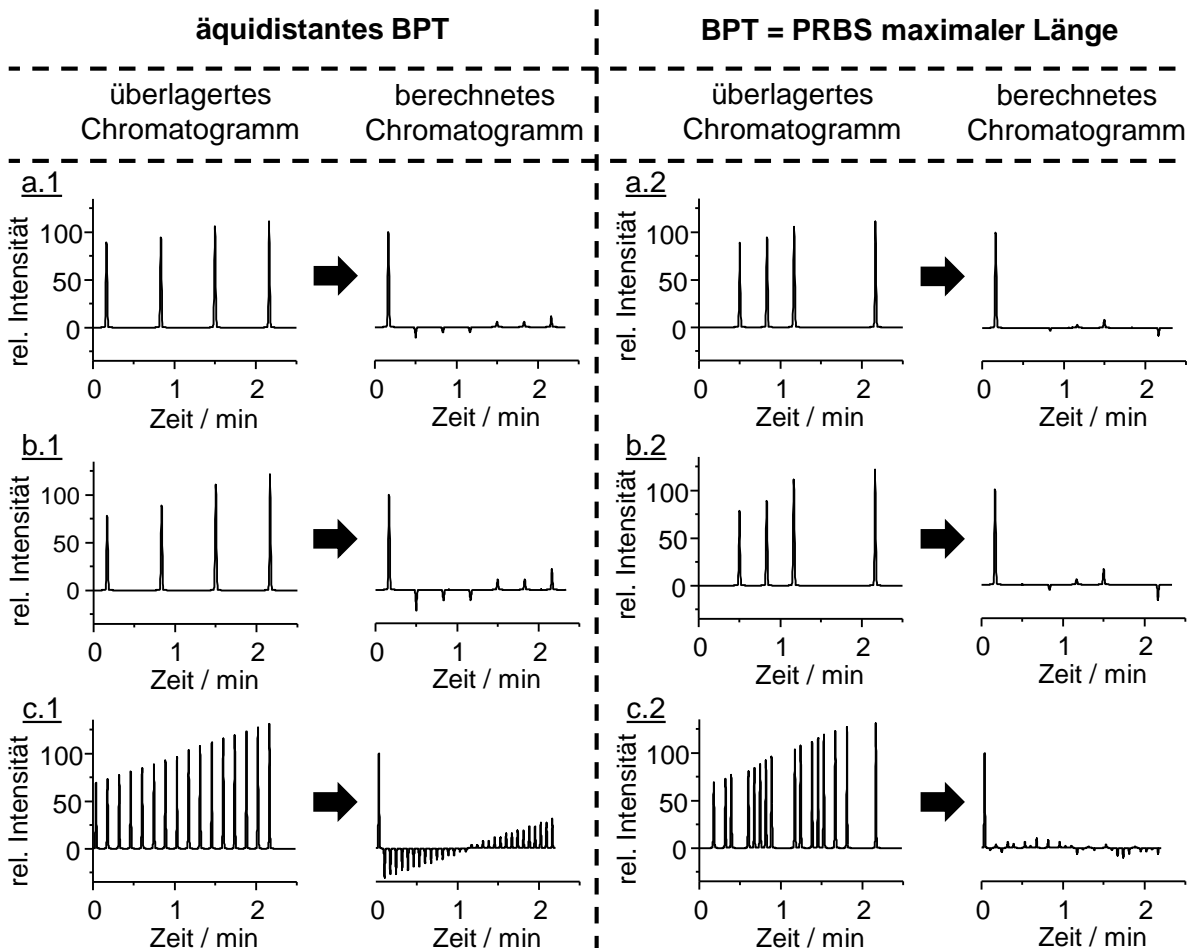


Abbildung 2.3: Simulation von überlagerten Chromatogrammen mit Hilfe eines simulierten Einzelchromatogramms mit nur einem Peak. Aus dem überlagerten Chromatogramm und der Dosiersequenz wird das berechnete Chromatogramm nach Gleichung 2.3 erhalten. (a.1) 4 äquidistante Dosierungen / Standardabweichung der Peakintensitäten von 1. (a.2) 4 Dosierungen gemäß einer PRBS / Standardabweichung der Peakintensitäten von 1. (b.1) 4 äquidistante Dosierungen / Standardabweichung der Peakintensitäten von 2. (b.2) 4 Dosierungen gemäß einer PRBS / Standardabweichung der Peakintensitäten von 2. (c.1) 16 äquidistante Dosierungen / Standardabweichung der Peakintensitäten von 2. (c.2) 16 Dosierungen gemäß einer PRBS / Standardabweichung der Peakintensitäten von 2.

Korrelationsrauschens haben eine mittlere Peakintensität von 16.4. Bei der Verwendung äquidistanter Dosierungen kann somit keine Unterdrückung des Korrelationsrauschens durch Erhöhung der Anzahl der Dosierungen festgestellt werden. In Abbildung 2.3 c.2 wird die Probe 16 mal gemäß einer 5-bit PRBS (0 0 1 0 1 1 0 0 1 1 1 1 0 0 0 1 1 0 1 1 1 0 1 0 1 0 0 0 0 1) mit maximaler Länge als BPT dosiert. Die Peakintensitäten dieser 16 Peaks besitzen wie im überlagerten Chromatogramm in Abbildung 2.3 c.1 eine Standardabweichung von 2. Die gemittelte Peakintensität der Geisterpeaks des Korrelationsrauschens ergibt sich zu 4.1. Wie bereits in Abbildung 2.3 a und b festgestellt, entsteht durch Verwendung einer PRBS mit maximaler Länge im Vergleich zu äquidistanten Dosierungen signifikant weniger Korrelationsrauschen. Zusätzlich entsteht bei der Verwendung einer PRBS mit mehr Dosierungen bei gleichbleibender Standardabweichung zwischen den Peaks im überlagerten Chromatogramm signifikant weniger Korrelationsrauschen. Dies kann beim Vergleich von Abbildung 2.3 b.2 (Korrelationsrauschen von 7.3) und Abbildung 2.3 c.2 (Korrelationsrauschen von 4.1) festgestellt werden. Eine Vervielfachung der Anzahl der Dosierungen in der PRBS führt in etwa zu einer Halbierung der Intensität des Korrelationsrauschens.¹⁰⁶ Somit skaliert das Korrelationsrauschen genau wie das statistische Rauschen bei der Verwendung von PRBS mit maximaler Länge mit der Wurzel der Anzahl der Dosierungen (Gleichung 2.11). Somit können sehr schnelle Dosiersysteme in der der transformationsbasierten Chromatographie genutzt werden um, trotz eines nicht-idealen chromatographischen Systems oder starker Veränderungen der Konzentration in einem Prozessstrom, berechnete Chromatogramme mit geringem Korrelationsrauschen zu erhalten.⁸³ Die Methode htMPGC, beschrieben in Kapitel 2.2.1, wurde mit solch einem Dosiersystem entwickelt.

Sowohl aus den überlagerten Chromatogrammen wie auch aus den berechneten Chromatogrammen in Abbildung 2.3 können mit einer bekannten BPT die Peaks der Einzeldosierungen reproduziert werden. Somit liegt die Überlegung nahe ein solches transformationsbasiertes Verfahren auch für eine Hochdurchsatz-Chromatographie, in der jedes Einzelchromatogramm reproduziert werden kann, zu verwenden. Jedoch führt jede Überlagerung von Peaks im überlagerten Chromatogramm (aus chromatographischen Ursachen oder durch häufiges Dosieren) auch zu Überlagerungen im Korrelationsrauschen. Somit können zwei Peaks die sich überlappen, welche im überlagerten Chromatogramm nicht durch einen Peak Fit oder ein ähnliches Verfahren voneinander unterschieden werden können, auch im berechnete Chromatogramm nicht unterschieden werden. Für schnell aufeinander folgende Dosierungen nimmt die Frequenz des Korrelationsrauschens zu. Für Mehrkomponentensysteme sind die Frequenzen zusätzlich Phasenverschoben. Somit können in aller Regel in realen Anwendungen keine basisliniengetrenten Geisterpeaks beobachtet werden.

Korrelationsrauschen kann beispielsweise durch die zweimalige Durchführung einer transformationsbasierten chromatographischen Messung (einmal mit einer PRBS und einmal mit einer invertierten PRBS¹⁴) unterdrückt werden.^{16,21} Das Korrelationsrauschen, welches durch Nicht-Linearitäten verursacht wurde, welche auf gleiche Weise in beiden Messungen auftreten, wird durch Summierung der beiden berechneten Chromatogramme entfernt.^{16,21}

2.2 Hochdurchsatz-Chromatographie

Bei der Anwendung von Multiplexing Chromatographie für die Hochdurchsatz-Analytik gibt es auch ein Verfahren bei welchem die Probe gemäß einer PRBS mit maximaler Länge dosiert wird. Bei diesem Verfahren wird ein gemäß Gleichung 2.7 rücktransformiertes Chromatogramm als Modell für die Anpassung an das überlagerte Chromatogramm benutzt. Dieses Verfahren (high-throughput multiplexing gas chromatography – htMPGC) kann für die offline Analyse von Proben verwendet werden und ist im Kapitel 2.2.1 erläutert.⁷⁶ In einem anderen literaturbekannten Ansatz (Multiple Injections in a Single Experimental Run – MISER) werden Proben äquidistant in den GC dosiert. Die Peaks der, bei dieser Methode, dosierten Proben sind vollständig basisliniengetrennt. Dieses Verfahren ist in Kapitel 2.2.2 beschrieben.⁸⁵ Aufbauend auf diesem Ansatz wird in dieser Arbeit in Kapitel 8 ein neuartiges Zeitmultiplexverfahren (time-division Multiplexing Gaschromatographie) vorgestellt.

2.2.1 htMPGC

Mit dem Verfahren htMPGC (high-throughput multiplexing gas chromatography) können Proben, beispielsweise aus einem Autosampler, schneller analysiert werden als es mit konventioneller Gaschromatographie möglich wäre.⁷⁷ Hierzu muss vorausgesetzt sein, dass die zu analysierenden Proben einzeln vorliegen, so dass eine Mehrfachdosierung derselben Probe ermöglicht wird. Hierzu wird eine PRBS mit maximaler Länge (Maximum Length Sequences - MLS) in kleinere Abschnitte unterteilt (Barcodelets). Je mehr Analyten sich in einer Probe befinden desto größer muss das Barcodelet und somit die Anzahl der Dosierungen derselben Probe hintereinander sein. Aus diesem Grund kann das Verfahren htMPGC nicht in der Prozessanalysetechnik angewendet werden, da hier jede Probe immer nur einmal an einem definierten Zeitpunkt vorliegt. Das Zeitintervall Δt bei dieser Methode liegt im Bereich weniger Sekunden. Daher können mit mehreren tausend Dosierungen in einer Stunde auch mehrere hundert Proben pro Stunde analysiert werden. Experimentell erhält man ein hoch überlagertes Chromatogramm.⁷⁸ Die Extraktion der Einzelchromatogramme aus diesem hochüberlagerten Chromatogramm und deren Zuordnung zu den einzelnen Proben ist schematisch im Flussdiagramm in Abbildung 2.4 dargestellt. In einem ersten Schritt wird das hochüberlagerte Chromatogramm durch Hadamard Transformation (Gleichung 2.7) in ein berechnetes Chromatogramm überführt das einen Mittelwert aller Einzelchromatogramme darstellt (als Übersichtschromatogramm in Abbildung 2.4 bezeichnet). Da die Proben gemäß einer PRBS mit maximaler Länge dosiert wurden kann hierzu die Hadamard Transformation angewendet werden. In diesem berechneten Chromatogramm werden die Retentionszeiten und Peakbreiten aller Peaks bestimmt. In einem zweiten Schritt werden mit Hilfe dieser Information simulierte Einzelchromatogramme gemäß der Barcodelets überlagert. Jeweils eines dieser überlagerten Chromatogramme stellt eine Zeile der Matrix φ in Abbildung 2.4 da. In einem dritten Schritt wird der Ergebnisvektor der Multiplikation dieser Matrix mit einem Konzentrationsvektor an das gemessene hoch überlagerte Chromatogramm angepasst. Hierzu wird der Konzentrationsvektor mit dem Gauß-Jordan-Algorithmus ermittelt. In diesem Schritt findet letztlich die Anpassung der simulierten Einzelchromatogramme gemäß der Barcodelets an das hoch überlagerte Chromatogramm statt. Im letzten Schritt können mit Hilfe der Konzentrationen jedes einzelnen Analyten im Konzentrationsvektor nun die Einzelchromatogramme mit den entsprechenden Konzentrationen aller Analyten nachgebildet werden.⁷⁶

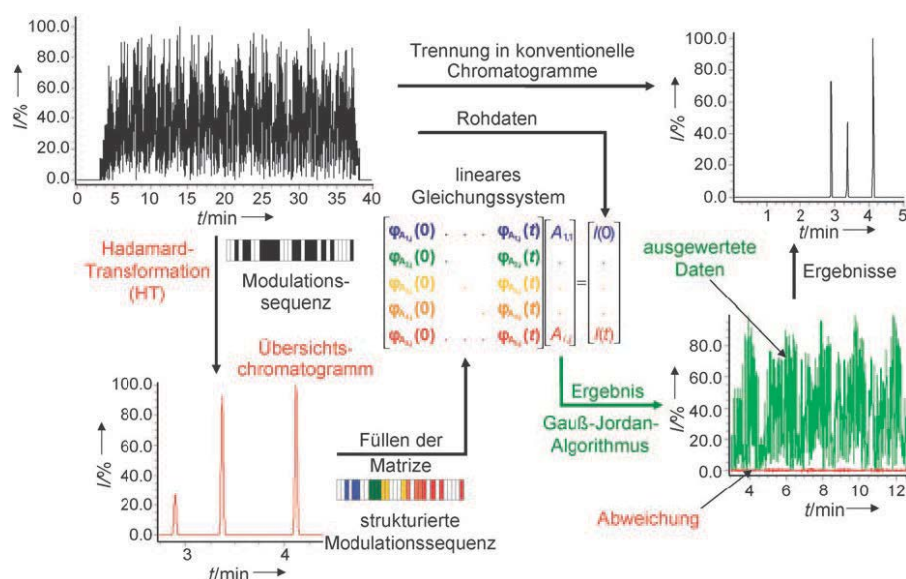


Abbildung 2.4: Extraktion von Einzelchromatogrammen aus einem hoch überlagerten Chromatogramm: 1.) Erzeugung eines berechneten Chromatogramms das einen Mittelwert über alle Einzelchromatogramme darstellt (Übersichtschromatogramm). 2.) Mit Hilfe der Retentionszeiten und Peakbreiten aus dem berechneten Chromatogramm wird gemäß des Barcodelets jeder Probe das überlagerte Chromatogramm für jede Probe nachgebildet und als Zeile in die Matrix φ eingetragen. 3.) Anpassung des Ergebnisvektors der Multiplikation der Matrix φ mit einem Konzentrationsvektor an das gemessene hoch überlagerte Chromatogramm durch Berechnung des Konzentrationsvektors mit dem Gauß-Jordan-Algorithmus. 4.) Erzeugung von Einzelchromatogrammen mit Hilfe des Konzentrationsvektors.^a

2.2.2 MISER

Der Name MISER (Multiple Injections in a Single Experimental Run) steht lediglich dafür, dass mehrere Dosierungen innerhalb eines chromatographischen Laufs stattfinden. So können sich unter diesem Akronym viele verschiedene Methoden, unter anderem auch Multiplexing Methoden, ausgedacht werden. In der Literatur werden jedoch nur zwei sehr spezifische Ausprägungen dieser Methode beschrieben. Die beiden Ausprägungen werden als „MISER in fast injection mode“ und „MISER in stacked injection mode“ bezeichnet.⁹¹

MISER in fast injection mode

Das Funktionsprinzip sowie die Zeitersparnis der Methode „MISER in fast injection mode“ ist in Abbildung 2.5 dargestellt.^{85,88-90} Hierbei wird die flüssigchromatographische chirale Trennung eines Gemischs aus Enantiomeren von 1,1-Binaphthol (BINOL) als Beispiel eingesetzt. Die vollständige chromatographische Trennung eines Gemischs aus Enantiomeren (Säule: Chiralpak IC (3 μm Partikel), 4,6 \times 100 mm, Lösungsmittel: 55 % Acetonitril / 2 mM wässriges Ammoniumformiat (isokratisch) – pH 3,5, Fluss: 2 mL/min) vom Zeitpunkt der Dosierung bis

^a Nachgedruckt von „Angewandte Chemie, 119, Trapp, O., Durchsatzsteigerung von Trenntechniken durch „Multiplexing“, 5706, 2007“ mit der Erlaubnis von John Wiley and Sons.

zur Elution der letzten Komponente benötigt 2 Minuten.⁸⁵ In Abbildung 2.5 a wird ein gleichbleibendes Gemisch aus Enantiomeren von BINOL 12 mal im Zeitabstand von 2 Minuten in den HPLC dosiert. Es sind 12 klar voneinander getrennte Chromatogramme mit jeweils den Peaks der beiden Enantiomeren ((R)-BINOL und (S)-BINOL) zu erkennen. Die Dosierzeitpunkte sind als grüne Striche gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, dass zwischen Dosierzeitpunkt t_0 und Elution des ersten Peaks etwa 1.1 Minuten und zwischen Elution des letzten Peaks und der nächsten Dosierung etwa 0.4 Minuten vergehen in welchen kein Peak eluiert. In Abbildung 2.5 b wird die Methode „MISER in fast injection mode“ angewendet. Hierzu wurde dieselbe Probe 12 mal im Zeitabstand von 0.7 Minuten in den HPLC dosiert. Das bedeutet, dass die nächste Dosierung stattfindet bevor die Komponenten der vorherigen Dosierung die Trennsäule vollständig verlassen haben. Dies ist an den gekennzeichneten Dosierzeitpunkten mittels grüner Striche zu erkennen. Nun werden die Freiräume im Chromatogramm zwischen Dosierzeitpunkt und Elution des ersten Peaks t_0 sowie zwischen Elution des letzten Peaks t und der nächsten Dosierung vollständig ausgenutzt. Die 24 Peaks der 12 Dosierungen eluieren direkt hintereinander. In diesem Beispiel kann somit der minimale Zeitabstand mit welchem die Proben in den HPLC dosiert werden von 2 Minuten (Abbildung 2.5 a) auf 0.7 Minuten (Abbildung 2.5 b) reduziert werden. Abbildung 2.5 c zeigt die tatsächliche Anwendung der Methode „MISER in fast injection mode“, welche in Abbildung 2.5 b dargestellt ist, bei 48 BINOL Proben mit unterschiedlicher Reinheit der Enantiomeren.

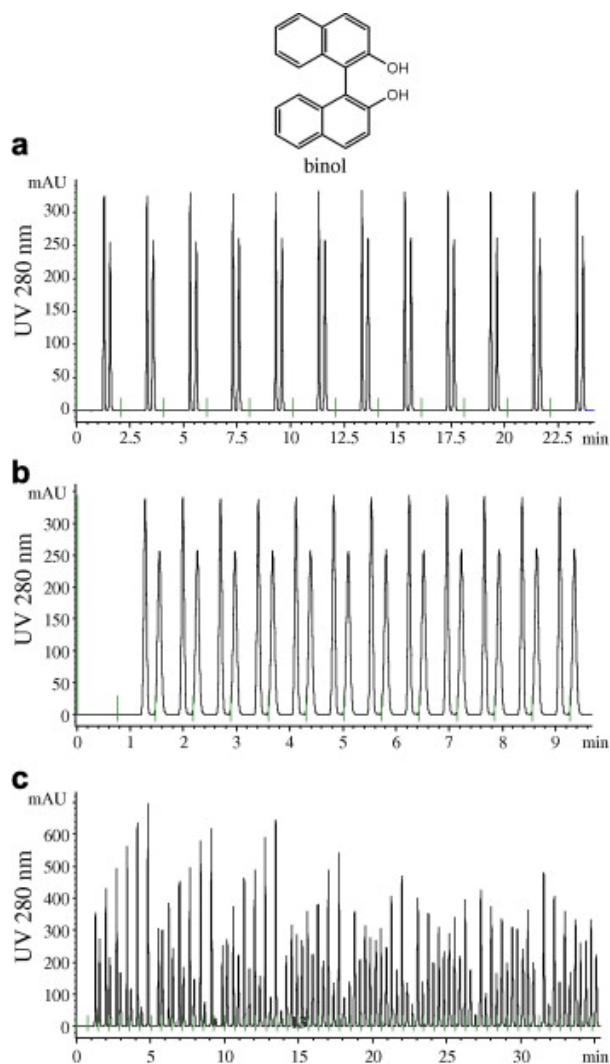


Abbildung 2.5: Flüssigchromatographische Trennung eines Gemischs aus (R)-BINOL und (S)-BINOL. (a) 12 Dosierungen desselben Gemischs im Abstand der Chromatogrammlaufzeit von 2 Minuten. (b) 12 Dosierungen desselben Gemischs im Abstand von 0.7 Minuten (Dosierung der nächsten Probe vor der Vollständigen Elution der vorherigen Probe. Alle Peaks sind weiterhin basisliniengetreunt. (c) Anwendung der Methode (b) auf 48 Proben unbekannter Enantiomerenreinheit.^b

meren. Es ist zu erkennen, dass die Methode „MISER in fast injection mode“ kontinuierlich, theoretisch mit einer unbegrenzten Anzahl an Proben, durchgeführt werden kann ohne eine

^b Nachgedruckt von "Tetrahedron: Asymmetry, 21, Welch, C.J.; Gong, X.; Schafer, W.; Pratt, E.; Brkovic, T.; Pirezada, Z.; Cuff, J.F.; Kosjek, B., MISER chromatography (multiple injections in a single experimental run): The chromatogram is the graph, 1674, 2010" mit der Erlaubnis von Elsevier.

Überlagerung von Peaks zu erzeugen. Solche Methoden werden unter dem Begriff „interlaced“ Chromatographie auch in der präparativen Flüssigchromatographie eingesetzt.¹¹⁵

MISER in stacked injection mode

In der Methode „MISER in stacked injection mode“ wird analog zu „MISER in fast injection mode“ die nächste Probe dosiert bevor die Peaks der vorherigen Probe die Trennsäule vollständig verlassen haben. Hierbei ist jedoch die Besonderheit, dass die Dosierung strategisch so an einem Zeitpunkt stattfindet, dass die Zielkomponenten innerhalb eines Freiraums der zuvor dosierten Probe eluieren. Diese Methode eignet sich besonders bei langwierigen Trennungen wo sich ein sehr großer Freiraum im Chromatogramm ergibt in welchen kein Peak eluiert. Ein solcher Freiraum in einem Chromatogramm wird als Injektionsfenster bezeichnet und ist als zeitliche Differenz zwischen Elution der ersten zu messenden Komponente t_{rA1} und der letzten interferierenden Komponente $t_{r_{interf1}}$ vor t_{rA1} definiert.⁹⁶ Diese Strategie zur Steigerung des Probendurchsatzes wird auch in der präparativen Flüssigchromatographie eingesetzt.¹¹⁶ Ein Chromatogramm, geeignet für die Methode „MISER in stacked injection mode“, ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Hierbei handelt es sich um die gaschromatographische Analyse eines Extraktes aus *M. ilicifolia*

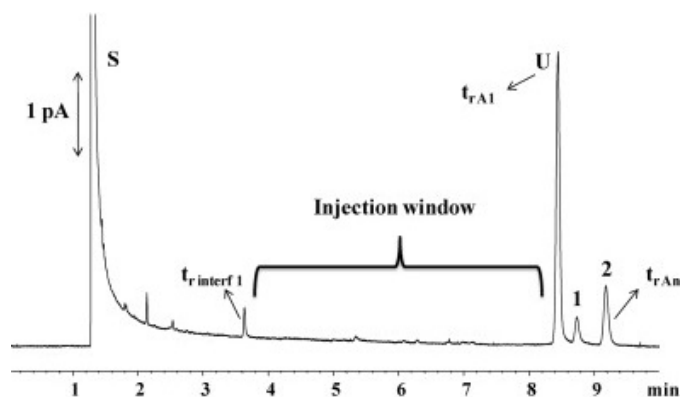


Abbildung 2.6: Gaschromatographische Trennung eines Extraktes aus *M. ilicifolia*. Spezifische Peaks: S – Peak des Lösungsmittels, U – Unbekannte Substanz, 1 – Friedelan-3-ol, 2 – Friedelin. Allgemeine Kennzeichnungen: $t_{r_{interf1}}$ – letzte interferierende Komponente, t_{rA1} – erste zu messende Komponente, $t_{r_{An}}$ – letzte zu messende Komponente.^c

analyse eines Extraktes aus *M. ilicifolia* (Säule: ZB-50 (30 m × 0.25 mm × 0.15 μm), Fluss: 1.5 ml/min (Split 1:90), S/SL-Injektor: 280°C, Ofen: 300°C (isotherm), FID: 320°C). Der Peak des Lösungsmittels ist mit dem Buchstaben S gekennzeichnet. Die erste zu messende Komponente t_{rA1} ist eine unbekannte Verbindung und wird aus diesem Grund mit dem Buchstaben U gekennzeichnet. Die letzte zu messende Komponente $t_{r_{An}}$ ist die Nummer 2, wobei es sich um Friedelin handelt. Bei der anderen Komponente welche zwischen t_{rA1} und $t_{r_{An}}$ gemessen wird handelt es sich um Friedelan-3-ol. Diese ist als Nummer

1 gekennzeichnet. Wie viele Dosierungen n_{inj} im Freiraum dieses Chromatogramms (Injektionsfenster) Platz finden kann aus den Kennzeichnungen in Abbildung 2.6 nach Gleichung 2.12 oder 2.13 berechnet werden. Wobei $t_{r_{interf2}}$ als nächste interferierende Komponente hinter $t_{r_{An}}$ eluiert. Wenn das Injektionsfenster ($t_{rA1} - t_{r_{interf1}}$) kleiner als ($t_{r_{interf2}} - t_{r_{An}}$) ist wird die Anzahl der Dosierungen n_{inj} nach Gleichung 2.12 berechnet. Im umgekehrten Fall, wenn das

^c Nachgedruckt von "Journal of Chromatography A, 1274, Vistuba, J.P.; Piovezan, M.; Pizzolatti, M.G.; Rebelo, A.M.; Azevedo, M.S.; Vitali, L.; Costa, A.C.O.; Micke, G.A., Increasing the instrumental throughput of gas chromatography method using multiple injections in a single experimental run: Application in determination of friedelan-3-ol and friedelin in *Maytenus ilicifolia*, 159, 2013" mit der Erlaubnis von Elsevier.

$$n_{inj} = \frac{(t_{r_{A1}} - t_{r_{interf1}})}{(t_{r_{An}} - t_{r_{A1}}) + ((w_{A1} + w_{An} + w_{interf1}) / 3)} \quad 2.12$$

$$n_{inj} = \frac{(t_{r_{interf2}} - t_{r_{An}})}{(t_{r_{An}} - t_{r_{A1}}) + ((w_{A1} + w_{An} + w_{interf2}) / 3)} \quad 2.13$$

Injektionsfenster ($t_{r_{A1}} - t_{r_{interf1}}$) größer als ($t_{r_{interf2}} - t_{r_{An}}$) ist wird die Anzahl der Dosierungen n_{inj} nach Gleichung 2.13 berechnet. Mit der Variablen w sind die jeweiligen Peakbreiten gekennzeichnet. Für das Chromatogramm in Abbildung 2.6 können noch zwei Dosierungen vor der dargestellten Dosierung stattfinden. Auf diese Weise eluieren die Zielkomponenten $t_{r_{A1}}$ bis $t_{r_{An}}$ von zwei weiteren Proben innerhalb des Injektionsfensters. Ein solches Chromatogramm ist dargestellt in Abbildung 2.7. Die erste der insgesamt 3 Dosierungen findet schon vor der

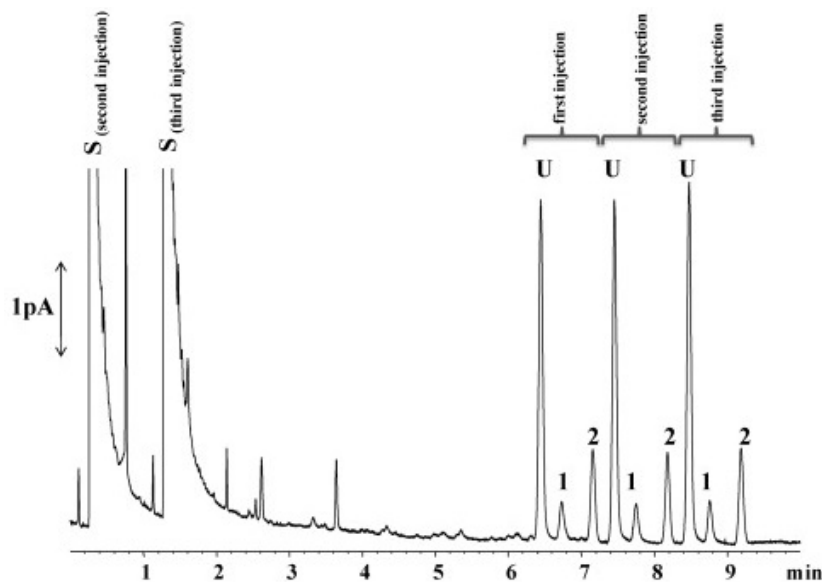


Abbildung 2.7: Gaschromatographische Messung eines Extrakts aus *M. ilicifolia* mit der Methode Methode „MISER in stacked injection mode“. Die Zielkomponenten zweier Dosierungen eluieren im Freiraum (Injektionsfenster) der zuvor dosierten Probe.^d

dargestellten Zeitskala statt. Mit dem hier vorgestellten Beispiel für die Methode „MISER in stacked injection mode“ wird somit trotz basisliniengenetzter Peaks der Probendurchsatz annähernd um einen Faktor 3 erhöht. Die Methode wurde erdacht einen Freiraum in einem Chromatogramm mit den Zielkomponenten aus anderen Dosierungen auszufüllen. Die Methode kann grundsätzlich ohne eine vorhergehende Computersimulation angewendet und die Ergebnisse können mit bloßem Auge interpretiert werden.

^d Nachgedruckt von "Journal of Chromatography A, 1274, Vistuba, J.P.; Piovezan, M.; Pizzolatti, M.G.; Rebelo, A.M.; Azevedo, M.S.; Vitali, L.; Costa, A.C.O.; Micke, G.A., Increasing the instrumental throughput of gas chromatography method using multiple injections in a single experimental run: Application in determination of friedelan-3-ol and friedelin in *Maytenus ilicifolia*, 159, 2013" mit der Erlaubnis von Elsevier.

3 Problemstellung

Bei der Anwendung von Multiplexing Gaschromatographie, insbesondere der transformationsbasierten Chromatographie, wird die gasförmige Probe häufig in sehr kurzen Zeitabständen (< 1 s) dosiert. Dies ist für eine volumetrische Dosierung der gasförmigen Probe mittels Probenschleife und Multiportventil zu kurz.^{12,19} Stattdessen wird das Probenvolumen der gasförmigen Probe über den Volumenstrom und die Zeitspanne der Dosierung definiert.^{8,14,27,34,108} In Kapitel 4 dieser Arbeit werden die Vor- und Nachteile beider Methoden, die theoretisch und experimentell untersucht wurden, beschrieben.

Die Dosierung von Proben in sehr kurzen Zeitabständen erschwert die Anwendung von Säulenschaltungen wie der Rückspültechnik.¹³ Diese Techniken stellen jedoch auf Grund der isothermen Arbeitsweise ein wichtiges Werkzeug dar, um bei einem kontinuierlichen Betrieb einer chromatographischen Messung, die Zielkomponenten von den übrigen Bestandteilen der Probe zu trennen. Der Einsatz von Säulenschaltungen ist daher eine Voraussetzung für die Methodenstabilität bei isothermer Arbeitsweise und ist somit notwendig für die Anwendung der Multiplexing Gaschromatographie in der Prozessanalysetechnik.^{75,117} In Kapitel 5 ist eine kontinuierliche Rückspültechnik (in Verbindung mit der Schnitttechnik) dargestellt, welche für die Multiplexing Gaschromatographie eingesetzt werden kann. Durch Parallelisierung mehrerer Vorsäulen bei der kontinuierlichen Rückspültechnik können, abhängig von der Zusammensetzung der Probe, Zeitabstände zwischen zwei Dosierungen im Bereich weniger Sekunden realisiert werden.

Auf Grund der hohen Abtastfrequenz f moderner Detektoren gilt üblicherweise $1 / \Delta t < f$. Um ein, gemäß einer PRBS, überlagertes Chromatogramm ohne Datenverlust in ein berechnetes Chromatogramm zu überführen wird eine sehr große Inverse der Matrix \mathbf{S} benötigt⁹⁹, welche nicht mehr im Arbeitsspeicher eines gewöhnlichen Desktop Computer verarbeitet werden kann. Im Kapitel 6.1 wird ein neues Berechnungsverfahren für die Hadamard Transformation im Fall von $1 / \Delta t < f$ vorgestellt. Anstatt die Faltungsmatrix zu vergrößern⁹⁹ (vgl. Kapitel 2.1.3), wird das überlagerte Chromatogramm in eine Matrix überführt. Auf diese Weise kann eine Hadamard Transformation (high definition Hadamard Transformation) als Matrix mal Matrix Multiplikation durchgeführt werden.

Bei der Anwendung transformationsbasierter Methoden wie der Korrelationschromatographie treten bei der Überlagerung der Einzelchromatogramme, welche durch die einzelnen Dosierungen einer BPT entstehen, nicht-Linearitäten auf (nicht-ideales chromatographisches System).¹⁴ Dies führt im berechneten Chromatogramm zu Korrelationsrauschen, welches häufig die Auswertung von Peaks beeinträchtigt.¹⁸ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 2 Verfahren zur Unterdrückung von Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm entwickelt und angewendet. Das erste Verfahren zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm, das durch hochkonzentrierte Komponenten in der Probe verursacht wird, wird in Kapitel 6 beschrieben. Das Ziel bei der Anwendung dieses Verfahrens war hierbei die Verbesserung des SNR in einer prozessanalytischen

3 Problemstellung

Messung. Das zweite Verfahren zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie durch Kalibration der Faltungsmatrix, wird in Kapitel 7 beschrieben. Das Ziel bei der Anwendung dieses Verfahrens war hierbei eine verbesserte Prozessregelung, indem in Zeitabständen, die kleiner als die chromatographische Laufzeit sind, gemittelte Chromatogramme über eine bestimmte Anzahl der zuvor dosierten Proben berechnet werden.

Des Weiteren wird in Kapitel 8 ein chromatographisches Verfahren zur Erhöhung der Messfrequenz vorgestellt bei welchem das Chromatogramm jeder einzelnen Dosierung reproduziert werden kann. Dieses Verfahren ist in der dargestellten Form eine Weiterentwicklung der Methode MISER und wird als time-division Multiplexing Gaschromatographie bezeichnet. Hierbei wird eine Probe in den Gaschromatographen dosiert, bevor die vorherige Probe den Gaschromatographen vollständig verlassen hat. Die Dosierzeitpunkte sind so gewählt, dass es zwar zu einer Überlagerung der Chromatogramme, jedoch nicht zu einer Überlagerung von Peaks kommt. Hierbei werden Überlagerungen von Peaks dadurch, dass alle möglichen Komponenten im zu analysierenden Prozessstrom bekannt sind oder durch den Einsatz einer entsprechenden Säulenschaltung, ausgeschlossen.

4 Untersuchung und Bewertung von Dosiersystemen für online Multiplexing Gaschromatographie

Die quantitative Analyse eines Gases mittels Gaschromatographie erfordert eine reproduzierbare Dosierung der Probe in den Split/Splitless-Injektor (S/SL-Injektor) oder direkt auf die Trennsäule (on-column) des Gaschromatographen. Die sequentielle Analyse von Proben in verschiedenen Probengefäßen durch einen Autosampler, wie üblich in der Laboranalytik, ist für die on-line Analytik eines chemischen Prozesses nicht geeignet. Bei der on-line Gaschromatographie wird ein Teil oder auch der gesamte zu untersuchende Prozessstrom durch ein Dosierventil geleitet. So spiegelt die Zusammensetzung der jeweils dosierten Probe die aktuelle Zusammensetzung des Prozessstroms zum Dosierzeitpunkt wieder. Dosiersysteme für Multiplexing online GC sollten auch nach diesem Konzept arbeiten und zusätzlich viele Dosierungen in kurzen Zeitabständen erlauben. Die eingesetzten Dosiersysteme für die on-line Gaschromatographie nutzen fast ausschließlich das Konzept der volumetrischen Dosierung.¹¹⁷ Die gravimetrische Dosierung findet bisher in der Gaschromatographie keine Anwendung, da die Messung der Masse oder des Massenflusses experimentell aufwendig ist. Das Volumen eines reinen Gases kann durch volumenexplizite Zustandsgleichungen beschrieben werden, welche eine Funktion von Druck, Temperatur und gasspezifischer Parameter sind. Das Volumen einer Gasmischung ergibt sich aus der Summe der Partialvolumen. Das Exzessvolumen spielt im Gegensatz zu einer Mischung von Flüssigkeiten keine Rolle. Für ein reproduzierbares Dosiervolumen eines Gases müssen folglich nur Druck und Temperatur experimentell konstant gehalten werden. Der Druck zum Zeitpunkt der Dosierung entspricht in der on-line Gaschromatographie üblicherweise dem Umgebungsdruck.

In der online Gaschromatographie wird für gewöhnlich das definierte Gasvolumen einer Probenschleife bei konstanter Temperatur befüllt und vor der Dosierung auf Umgebungsdruck entspannt. Dieses Volumen wird durch Umschaltung eines Multiport-Ventils in den Trägergasfluss überführt und in den S/SL-Injektor oder direkt on-column dosiert. Das Umschalten erfolgt mit Hilfe eines elektrisch oder pneumatisch gesteuerten Aktuators. Diese Technik kam bereits für die transformationsbasierte GC zum Einsatz.^{12,19} Da für die transformationsbasierte GC Dosierungen in möglichst kurzen Zeitabständen angestrebt werden, kommt häufig nicht die volumetrische Dosierung mittels Probenschleife zum Einsatz. Stattdessen wird das Probenvolumen durch den Volumenstrom der Probe und die Dosierzeit definiert. Diese Art der volumetrischen Dosierung wurde für die transformationsbasierte GC bereits durch Öffnen von Magnetventilen für eine definierte Zeit realisiert.^{8,14,27,34,108} Ein Volumenstrom kann auch ohne den Einsatz mechanischer Elemente, wie zum Beispiel eines Magnetventils, für eine definierte Zeit für eine Dosierung umgelenkt werden. Zum Beispiel können fluidische Schaltelemente wie das Wandstrahl-Kippglied eingesetzt werden.¹¹⁸ Der Deans-Switch, eine aus der konventionellen

Gaschromatographie bekannte Technik, ist hierfür auch geeignet.^{29,35,37} Ein anderer Ansatz ist die chemische Modulation eines kontinuierlich dosierten Volumenstroms. Die Modulation kann über zeitgesteuerte Adsorption/ Desorption in Kapillaren durch gezielte Temperaturveränderungen stattfinden.^{39,119-122} Nach diesem Prinzip ist auch eine zeitgesteuerte Zersetzung der Probe durch mit Hochspannung erzeugter Funken möglich.^{123,124}

Der Volumenstrom einer laminaren und isothermen Strömung eines inkompressiblen Fluids durch eine Kapillare wird durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille (Gleichung 4.1) beschrieben. Wobei Δp die Druckdifferenz, r der Innenradius und l die Länge der Kapillare ist. Der Volumenstrom eines kompressiblen Fluids lässt sich mit dieser Gleichung annähernd berechnen. Eine

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad 4.1$$

modifizierte Version der Gleichung, speziell für kompressible Fluide, findet sich in Kapitel 5.3.2. Der Volumenstrom \dot{V} nach Gleichung 4.1 ist umgekehrt proportional zur Viskosität η . Eine Veränderung der Zusammensetzung der Probe führt typischerweise zu einer Veränderung der Viskosität. Aus diesem Grund ist die reproduzierbare Dosierung eines Volumens, definiert durch Volumenstrom und Zeit, nur bei annähernd konstanter Viskosität und damit in den meisten Fällen nur bei annähernd konstanter Zusammensetzung des Prozessstroms möglich. Sowohl die Dosierung von Gasproben mittels Öffnung von Magnetventilen für eine definierte Zeit als auch der Einsatz eines Multiport-Ventils mit Probenschleife werden in diesem Kapitel auf die Eignung als Dosiersystem für die transformationsbasierte GC getestet.

Bei der Anwendung transformationsbasierter Chromatographie Verfahren kann Korrelationsrauschen entstehen. Die Intensität des Korrelationsrauschens relativ zur Peakhöhe ist abhängig vom Variationskoeffizienten (VK) gleicher Peaks von unterschiedlichen Dosierungen. Daher wird besonders für diese Anwendungen ein sehr präzises Dosiersystem benötigt. Zum Korrelationsrauschen trägt jedoch nicht die Abweichung der Peakflächen, sondern die jedes einzelnen Datenpunktes bei. Für die Überprüfung der beiden Dosiersysteme wird reiner N_2 in den Gaschromatographen dosiert. Diese basisliniengetrennten N_2 Peaks werden jeweils auf den Dosierzeitpunkt normiert. Anschließend wird der VK zwischen den Dosierungen an jedem Datenpunkt der N_2 Peaks bestimmt. Die VKs von Peak Start bis Peak Ende werden aufsummiert. Mit Hilfe dieser Kennzahl wird die Eignung eines Dosiersystem für die transformationsbasierte Chromatographie ermittelt.

4.1 Dosierung von gasförmigen Proben mit Magnetventilen

Die Experimente werden mit einem 3/2-Wege-Elektromagnetventil (SY114-5LOU-M3-Q) der SMC Pneumatik GmbH durchgeführt. Dieses Magnetventil hat eine Ansprechzeit von maximal 10 ms und kann bei einer Umgebungstemperatur bis 50°C betrieben werden. Zur Reduktion von Totvolumina wird das Magnetventil in-line zwischen den elektronischen Druckregler (EPC) des Gaschromatographen und den S/SL-Injektor montiert. Das 3/2-Wege-Elektromagnetventil hat 3 Anschlüsse. Der A-Anschluss steht für Ausgang, der R-Anschluss für Rücklauf und der P-Anschluss für den Eingang. Die Belegung dieser Anschlüsse im Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Durch Anlegen von 24 VDC an das Magnetventil wird der Probenstrom mit dem S/SL-Injektor gekoppelt. Für diese Zeit wird der, mit Hilfe des EPC geregelte, Trägergasstrom in den S/SL-Injektor durch den Probenstrom substituiert. Der Dosiervorgang endet, bei konstantem Überdruck in der Probenleitung, mit dem Zurückschalten des

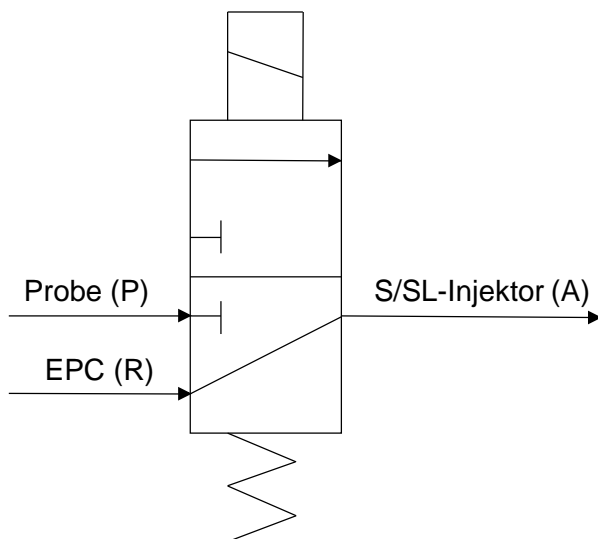


Abbildung 4.1: 3/2-Wege-Elektromagnetventil, inline zwischen EPC des GC und S/SL-Injektor, für die online Dosierung von Gasproben über den P-Anschluss bei Anlegen einer Spannung von 24 VDC. Durch Schalten des Ventils wird der P-Anschluss mit dem S/SL-Injektor gekoppelt. Der Dosiervorgang hält an bis das 3/2-Wege-Elektromagnetventil wieder zurückgeschaltet wird.

3/2-Wege-Elektromagnetventils nach der Dosierdauer ($t_{\text{Dosierung}}$), wenn das mit dem EPC geregelte Trägergas (R-Anschluss) mit dem S/SL-Injektor (A-Anschluss) gekoppelt wird. Der Proben- und Trägergasdruck wird über einen externen EPC (P-602CV von Bronkhorst) auf konstant 5 kPa über dem Druckniveau im S/SL-Injektor geregelt. Bei konstantem Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung kann somit nach Gleichung 4.1 ein reproduzierbares Volumen in den Gaschromatographen dosiert werden. Die Reproduzierbarkeit des in Abbildung 4.1 dargestellten Versuchsaufbaus (3/2-Wege-Magnetventil zwischen EPC und S/SL-Injektor) wird mit den experimentellen Parametern in Tabelle 10.1 des Kapitel 10.1 untersucht. Die Schaltzeiten für die time event Tabelle der ChemStation können mit den Angaben für Δt und $t_{\text{Dosierung}}$ berechnet werden. Die linke Seite (Rohdaten) in Abbildung 4.2 zeigt die N_2 Peaks von 32 Dosierungen. Es ist ein Tailing der Peaks erkennbar. Darüber hinaus ist zu sehen, dass bei kürzeren Zeitabständen zwischen den Dosierungen die detektierten Peaks größer sind im Vergleich zu langen Zeitabständen. Wenn das 3/2-Wege-Elektromagnetventil nicht inline zwischen den EPC

4 Untersuchung und Bewertung von Dosiersystemen für online Multiplexing Gaschromatographie

des GC und den S/SL-Injektor geschaltet wird, ist dieser Effekt noch stärker zu beobachten. Der Grund hierfür ist, dass in beiden Fällen ein Totvolumen zwischen Magnetventil und Trägergasleitung entsteht. Dieses Totvolumen ist direkt nach einer Dosierung mit der Probe gefüllt. Je größer der zeitliche Abstand zur nächsten Dosierung, desto mehr Probe ist bereits in den S/SL-Injektor diffundiert. Der Effekt kann durch Einsatz einer Kapillare (Innendurchmesser $\leq 100 \mu\text{m}$) zwischen Magnetventil und S/SL-Injektor als Diffusionsbarriere minimiert werden. Das berechnete Chromatogramm (Rücktransformation: Entfernung des Offset der Basislinie, Zyklisierung nach MATLAB Programmausdruck 2.1 und high definition Hadamard Transformation nach MATLAB Programmausdruck 6.1) ist auf der rechten Seite abgebildet. Durch vergrößerte Darstellung der Basislinie ($\times 20$) wird das Korrelationsrauschen sichtbar. Die Summe der VKs, berechnet an jedem Datenpunkt des Peaks beträgt 3.87 %.

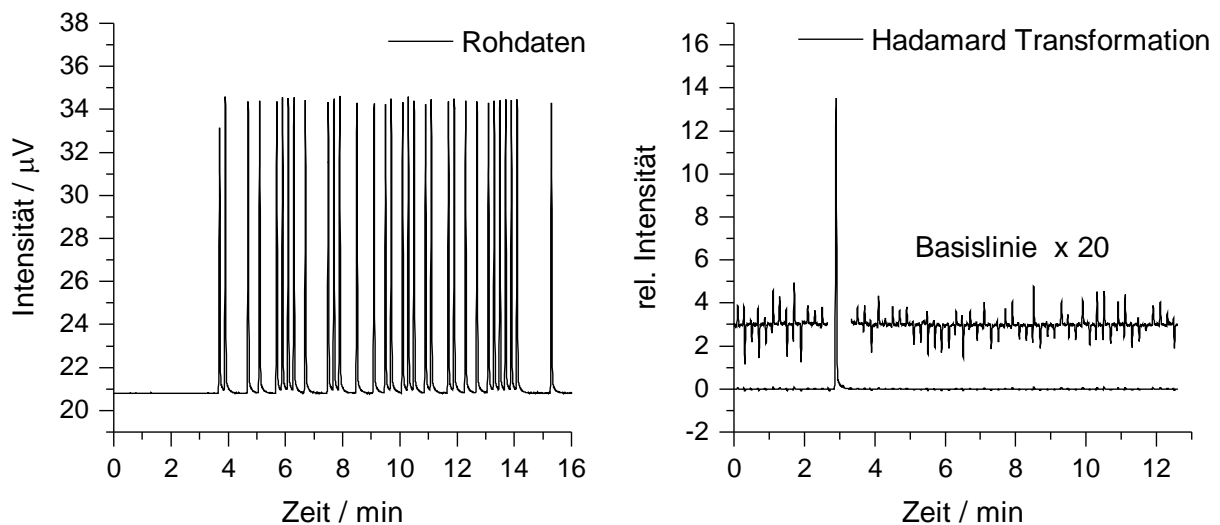


Abbildung 4.2: Rohdaten (links) und das dazugehörige rücktransformierte Chromatogramm (rechts) bei Verwendung eines 3/2-Wege-Elektromagnetventil, inline zwischen EPC des GC und S/SL-Injektor, als Dosiersystem (experimentelle Parameter: Tabelle 10.1 in Kapitel 10.1).

4.2 Dosierung von gasförmigen Proben mit Multiport-Ventilen

Die Experimente werden mit einem 6-Port Membranventil (724DV223116) der VICI AG International (Schenkon, Schweiz) durchgeführt. Dieses Membranventil hat eine Ansprechzeit von 10 ms, ein vernachlässigbares Totvolumen und kann bei einer Umgebungstemperatur bis 175°C betrieben werden. Eine typische Konfiguration eines 6-Port Membranventils für die Dosierung von Proben, wie auch hier angewendet, ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Das Ventil wird pneumatisch angesteuert. In Off-Stellung, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, ist der für die

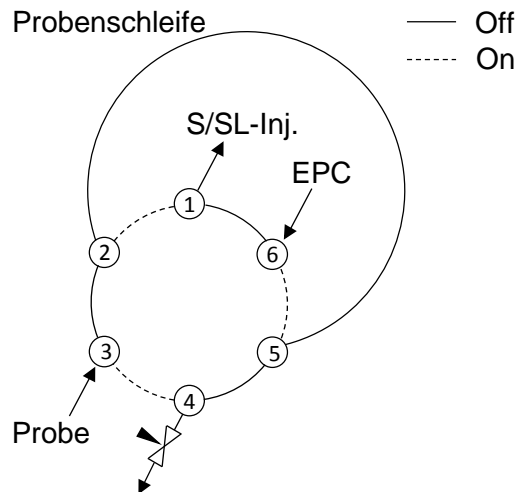


Abbildung 4.3: 6-Port Ventil für die online Dosierung von Proben mit einer Probenschleife in den S/SL-Injektor bei pneumatischer Schaltung durch ein 3/2-Wege-Elektromagnetventil. Das Schalten des Ventils von der Off-Position in die On-Position führt zu einer Dosierung des Inhalts der Probenschleife in den S/SL-Injektor.

Regelung des Trägergasdruckes verwendete EPC des GC mit dem S/SL-Injektor über Port 1 und 6 kurzgeschlossen. Die Probe wird über Port 3 in das Membranventil eingeleitet, um die Probenschleife zwischen Port 2 und 5 zu füllen. Über Port 4 verlässt die Probe durch ein externes Nadelventil das Membranventil. In On-Stellung wird der Probeneingang und Probenausgang über Port 3 und 4 kurzgeschlossen. Die Probenschleife wird zwischen den EPC des GC und den S/SL-Injektor gekoppelt (Verbindung zwischen Port 5 und 6 sowie 1 und 2), wodurch der Inhalt der Probenschleife mit Hilfe des Trägergases in einen S/SL-Injektor oder direkt on-column dosiert wird. Der Probendruck wird über einen externen EPC (P-602CV von Bronkhorst) auf konstant 0.35 barg geregelt. Bei konstantem Druck und Temperatur befindet sich in der Probenschleife ein konstantes Volumen welches reproduzierbar in den Gaschromatographen dosiert werden kann. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit dieses, in Abbildung 4.3 abgebildeten, Versuchsaufbaus werden dieselben experimentellen Parameter wie bei der Dosierung mit Magnetventilen aus Tabelle 10.1 des Kapitel 10.1 angewendet. Die Schaltzeiten für die time event Tabelle der ChemStation können mit den Angaben für Δt und $t_{\text{Dosierung}}$ berechnet werden. Die Probe setzt sich aus N₂ (10 Vol.-%) und He (90 Vol.-%) zusammen. Die Probenschleife hat ein Volumen von 100 μL . Die Dosierdauer ($t_{\text{Dosierung}}$) beträgt 6 s. Die linke Seite (Rohdaten) in Abbildung 4.4 zeigt die N₂ Peaks von 32 Dosierungen. Im Gegensatz zu Abbildung 4.2 ist kein Tailing der Peaks erkennbar. Zudem ist keine

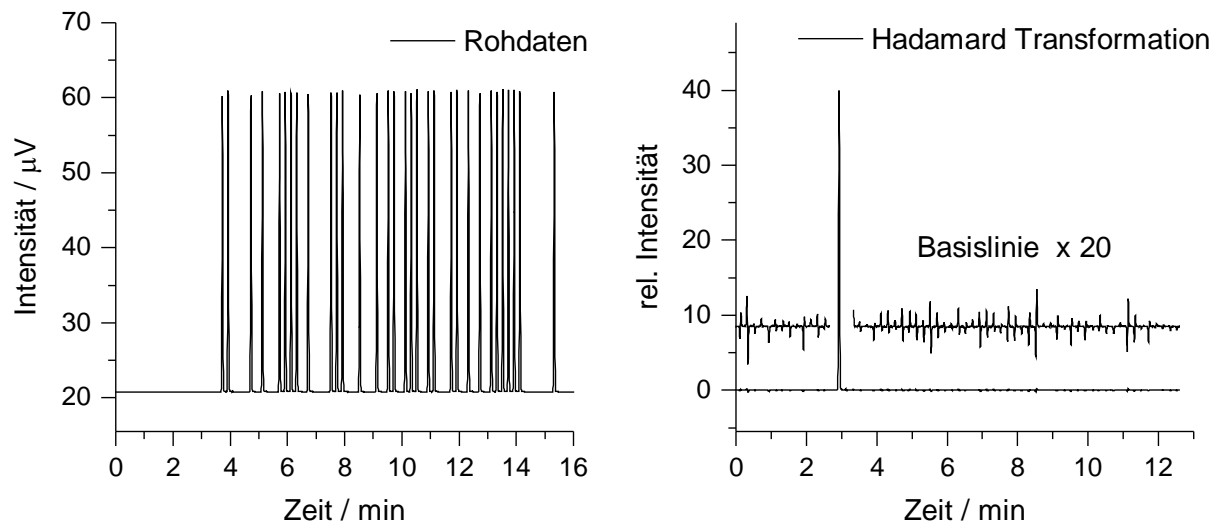


Abbildung 4.4: Rohdaten (links) und das dazugehörige rücktransformierte Chromatogramm (rechts) bei Verwendung eines 6-Port Membranventil und Probenschleife als Dosiersystem (experimentelle Parameter: Tabelle 10.1 in Kapitel 10.1).

Korrelation zwischen den Zeitabständen der Dosierungen und den Intensitäten der Peaks zu erkennen. Das berechnete Chromatogramm (Rücktransformation: Entfernung des Offset der Basislinie, Zyklisierung nach MATLAB Programmausdruck 2.1 und high definition Hadamard Transformation nach MATLAB Programmausdruck 6.1) ist auf der rechten Seite abgebildet. Die Summe der VKs, berechnet an jedem Datenpunkt des Peaks beträgt 1.10 %. Durch eine vergrößerte Darstellung der Basislinie ($\times 20$) wird das Korrelationsrauschen sichtbar. Der bessere VK im Vergleich zu Abbildung 4.2 führt folglich auch zu einer Reduktion des Korrelationsrauschens. Wegen der höheren Reproduzierbarkeit, der gaußförmigeren Peaks, der höheren Hitzebeständigkeit und der viskositätsunabhängigen Dosierung im Vergleich zur Dosierung mit Magnetventilen werden in dieser Arbeit die 6-Port Membranventile bevorzugt für die Dosierung bei transformationsbasierter sowie Hochdurchsatz-Chromatographie Experimenten eingesetzt.

Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung einer Probenschleife ist, dass sie eine reproduzierbare Dosierung unabhängig vom Probendruck ermöglicht, wenn ein weiteres Ventil zum Einsatz kommt. Dieses Ventil kann genau wie das Dosierventil ein 6-Port Ventil sein. Es wird jedoch dann nicht als Dosierventil, sondern als Block und Bleed Ventil bezeichnet.¹¹⁷ Eine solche Block und Bleed Dosiereinheit aus zwei 6-Port Ventilen ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Vor jeder Dosierung sind sowohl Block und Bleed Ventil (V1) als auch Dosierventil (V2) im Off-Zustand. Die Probe wird über die Verbindung zwischen Port 3 und 2 des Block und Bleed Ventils (V1) in den Port 3 des Dosierventils (V2) eingeleitet. Dort durchströmt die Probe, durch die Verbindung zwischen Port 3 und 2, die Probenschleife zwischen Port 2 und 5. Über die Verbindung zwischen Port 5 und 4 des Dosierventils (V2) wird die Probe zum Port 5 des Block und Bleed Ventils (V2) zurückgeführt und fließt anschließend über Port 4 durch ein Nadelventil in eine Abgasleitung. Wenige Sekunden vor der Dosierung wird das Block und Bleed Ventil (V1) in den On-Zustand geschaltet. Hierdurch wird der Zulauf der Probe in Richtung der Probenschleife, durch die Verknüpfung von Port 1 und 2 im Block und Bleed Ventil (V1), blockiert. Der Zulauf der Probe ist nun direkt durch die Verbindung zwischen Port 3 und 4 des Block und

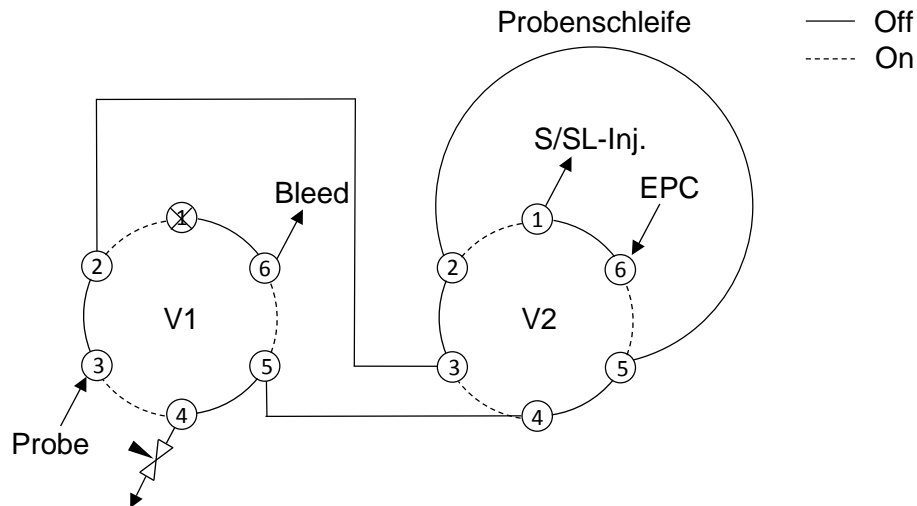


Abbildung 4.5: Zwei 6-Port Ventile als Block und Bleed Dosiereinheit für eine Dosierung unabhängig vom Probendruck. Das 6-Port Ventil (V1) ist das Block und Bleed Ventil und das 6-Port Ventil (V2) ist das Dosierventil. Der Probenfluss in das Dosierventil (V2) kann durch V1 vor der Dosierung unterbrochen werden so, dass der Inhalt der Probenschleife auf Atmosphärendruck entspannt wird.

Bleed Ventils (V1) über ein Nadelventil mit einer Abgasleitung verbunden. Des Weiteren ist der Ausgang der Probenschleife über die Verbindung von Port 5 und 6 des Block und Bleed Ventils (V1) gegen Atmosphäre verbunden. Nach wenigen Sekunden, in denen sich der Druck in der Probenschleife dem Druck des Bleed-Ausgangs (in der Regel der Umgebungsdruck) angeglichen hat (Bleed Dauer), wird das Dosierventil (V2) in On-Stellung geschaltet. Die Bleed Dauer (t_{Bleed}) ist also der zeitliche Abstand zwischen der Schaltung des Block und Bleed Ventils (V1) und des Dosierventils (V2) in den On-Zustand. In On-Stellung des Dosierventils (V2) wird die Probenschleife zwischen den EPC des GC und den S/SL-Injektor gekoppelt (Verbindung zwischen Port 5 und 6 sowie 1 und 2), wodurch der Inhalt der Probenschleife in einen S/SL-Injektor oder direkt on-column dosiert wird. Nach der Entleerung der Probenschleife werden die Ventile wieder in den Off-Zustand zurückgeschaltet. Die Dosierdauer ($t_{\text{Dosierung}}$) ist die Zeit von der Schaltung des Dosierventils (V2) in On-Stellung bis zum Zurückschalten in Off-Stellung. Die Block Dauer (t_{Block}) ist die Zeit von der Schaltung Block und Bleed Ventils (V1) in On-Stellung bis zum Zurückschalten in Off-Stellung. Mit der Block und Bleed Dosiereinheit aus zwei 6-Port Ventilen in Abbildung 4.5 wird die Probe vom Probendruck unabhängig und reproduzierbar in den Gaschromatographen dosiert. Aus diesem Grund wird für alle Anwendungen, in denen ein 6-Port Ventil für die Dosierung verwendet wird, immer auch ein Block und Bleed Ventil, wie dargestellt in Abbildung 4.5, verwendet. Die Dauer für Block (t_{Block}), Bleed (t_{Bleed}) und Dosierung ($t_{\text{Dosierung}}$) werden für alle Experimente angegeben. Für jede Dosierung finden somit 4 Ventilschaltungen für das Ein- und Ausschalten des Dosierventils und des Block und Bleed Ventils statt.

5 Entwicklung von Säulenschaltungen für Multiplexing Gaschromatographie

Die Analyse komplexer Proben erfordert für eine effiziente Trennung der Zielsubstanzen von den übrigen Bestandteilen der Probe, insbesondere bei isothermem Betrieb des Gaschromatographen, den Einsatz von Säulenschaltungen.¹¹⁷ Die Bedeutung dieser Techniken ist in der Prozess-Gaschromatographie, sowie bei der Anwendung von mpGC besonders hoch, da ausschließlich isotherme und isobare Trennungen zum Einsatz kommen. Der Grund hierfür ist, dass für die Auswertung von mpGC Experimenten eine konstante substanzspezifische Retentionszeit für jede Dosierung bezogen auf die Dosierzeit erforderlich ist. Jede Säulenschaltung, welche für mpGC angewendet werden soll, muss daher gewährleisten, dass der Trägergasfluss vom Anfang bis zum Ende der Trennsäule, über die gesamte Analysedauer konstant ist, da sonst keine isobaren Bedingungen im gesamten chromatographischen System vorliegen.

Die Rückspülung ist die für die Prozess-Gaschromatographie, die am häufigsten eingesetzte Säulenschaltung. Bei dieser Technik wird die Probe auf einer Vorsäule teilweise aufgetrennt. Nach Übergang der zu analysierenden Komponenten (Zielkomponenten) auf die Hauptsäule werden durch ein Multiport-Ventil oder ein fluidisches Schaltelement die Flussrichtung auf der Vorsäule geändert und die auf ihr zurückgebliebenen höhersiedenden Komponenten werden zurückgespült. Die Rückspültechnik schränkt einerseits das Spektrum an Substanzen ein, welche den Detektor erreichen und schützt andererseits die Hauptsäule vor möglicherweise auf ihr adsorbierenden Komponenten. Eine weitere häufig angewendete Säulenschaltung in der Prozess-Gaschromatographie ist die Schnitttechnik. Bei dieser Technik befindet sich zusätzlich zur Rückspülvorrichtung ein weiteres Multiport-Ventil oder eine andere Art von fluidischem Schaltelement zwischen Vor- und Hauptsäule. Hierdurch können Zielkomponenten selektiv aus dem Trägergasstrom ausgeschnitten und auf die Hauptsäule überführt werden. Der Schnitt kann mehrfach während einer Analyse stattfinden. Die Schnitttechnik wird in der Prozessgaschromatographie in der Regel immer zusammen mit der Rückspültechnik angewendet.

Die technische Herausforderung bei der Anwendung von Säulenschaltungen für mpGC ist, dass die Komponenten aller dosierten Proben, welche sich an unterschiedlichen Stellen im chromatographischen System befinden, einen konstanten Fluss erfahren müssen. Es müssen im idealen Fall Multiport-Ventile oder fluidische Schaltelemente betätigt werden können ohne einen Druckänderung im System zu verursachen, was unmittelbar zu einer Änderung des Gasflusses und somit zu einer Änderung der substanzspezifischen Retentionszeit führen würde.

5.1 Kontinuierliche Rückspültechnik

Für die Rückspülung in der Prozess-Gaschromatographie wird häufig beim Einsatz von gepackten oder mikrogepackten Säulen ein Multiport-Ventil verwendet. Bei der Verwendung solcher Säulen liegen die Trägergasflüsse im Bereich von 15 bis 60 ml/min und sind damit höher als bei der Verwendung von Kapillarsäulen (Trägergasfluss typischerweise von 1 bis 10 ml/min). Das Totvolumen in einem Multiport-Ventil ist gegenüber den großen Trägergasflüssen bei gepackten oder mikrogepackten Trennsäulen vernachlässigbar und führt daher nicht zu einer wesentlichen Verbreiterung der Peaks. Es gibt jedoch auch spezielle Multiport Ventile (Membranventile) mit kleinen Totvolumina, welche auch für die Verwendung mit Kapillarsäulen geeignet sind. In einer materialsparenden Konfiguration wird lediglich ein 10-Port Ventil verwendet, welches gleichzeitig zur Dosierung und zur Rückspülung eingesetzt werden kann. Eine solche Konfiguration ist in Abbildung 5.1 a dargestellt. Im Off-Zustand wird die Probe über Port 3 in das Multiport-Ventil eingeleitet, um die Probenschleife zwischen Port 2 und 5 zu füllen. Über Port 4 verlässt die Probe durch ein externes Nadelventil das Multiport-Ventil. In On-Stellung wird der Probeneingang und Probenausgang über Port 3 und 4 kurzgeschlossen. Die Probenschleife wird zwischen den EPC I und die Vorsäule in den Trägergasstrom gekoppelt (Verbindung zwischen Port 6 und 5 sowie 2 und 1), wodurch der Inhalt der Probenschleife direkt auf die Vorsäule dosiert wird. Die Vorsäule, zwischen Port 1 und 7 ist im On-Zustand

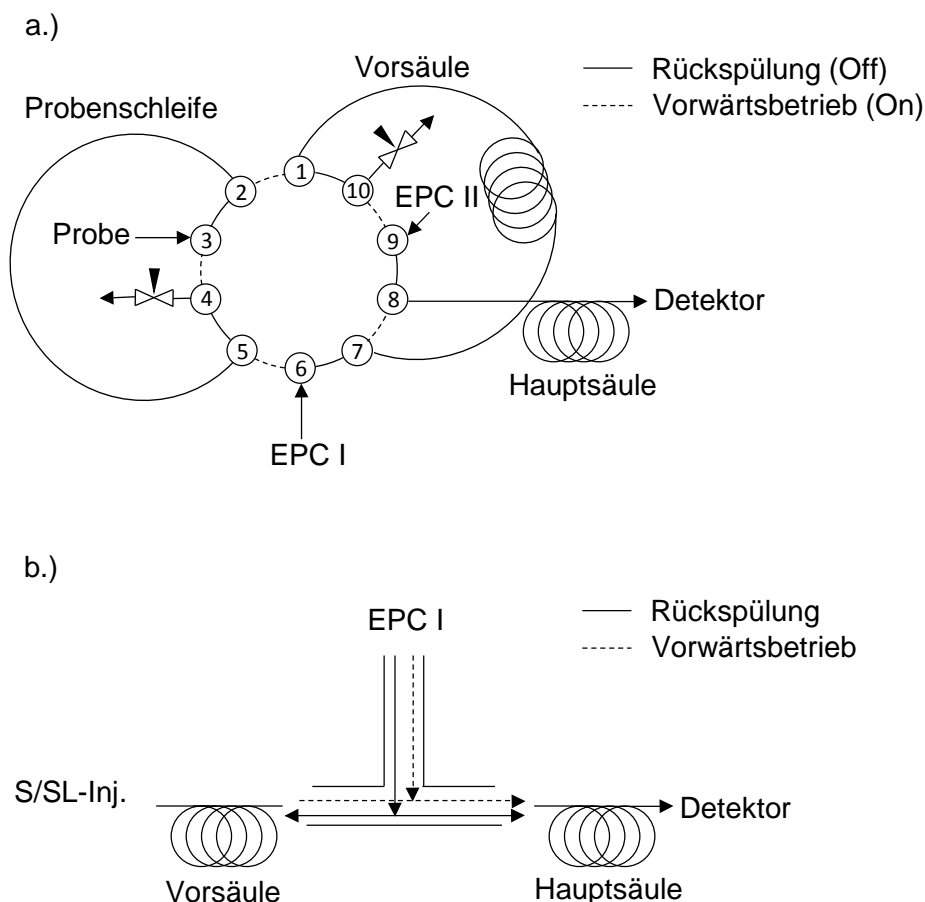


Abbildung 5.1: Die am häufigsten eingesetzten Rückspültechniken in der klassischen Chromatographie. (a) 10-Port Ventil, welches gleichzeitig zur Dosierung und Rückspülung genutzt werden kann. (b) Druckgesteuertes T-Stück für die Rückspülung.

direkt über Port 8 mit der Hauptsäule verbunden. Somit ist es möglich alle zu analysierenden Zielkomponenten in On-Stellung auf die Hauptsäule zu übertragen. Sobald das Multiport-Ventil in Off-Stellung geschaltet wird, führt dies zu einer Verbindung von EPC I über Port 6 und 7 mit der Vorsäule. Die andere Seite der Vorsäule ist nun über Port 1 und 10 durch ein Nadelventil mit einem Ausgang gegen Atmosphäre verbunden. Durch die Änderung der Druckverhältnisse an den Enden der Vorsäule wird somit der Fluss invertiert. Auf diese Weise werden bei Schaltung in den Off-Zustand die auf der Vorsäule verbleibenden schwersiedenden Komponenten zurückgespült. Das rückgespülte Gas verlässt über Port 10 das Multiport-Ventil. Der Gasfluss auf der Hauptsäule wird nun durch den EPC II über die Verbindung von Port 9 und 8 gewährleistet. Der Druck des EPC II sollte dem Trägergasdruck am Ende der Vorsäule entsprechen, wenn sie mit EPC I verbunden ist.

Bei der Verwendung von Kapillarsäulen wird zur Rückspülung häufig ein totvolumenarmes T-Stück, dargestellt in Abbildung 5.1 b, verwendet. Dieses fluidische Schaltelement hat den Vorteil im Vergleich zu Multiport-Ventilen, dass es totvolumenarm ist. Daher ist es besonders gut für die Schaltung von geringen Flüssen, wie sie bei der Verwendung von Kapillarsäulen auftreten können, geeignet. Der Druck vom EPC I wird gleich dem Druck im T-Stück, welcher lediglich durch den Trägergasdruck im S/SL-Injektor erzeugt wird, eingestellt. Auf Grund des Druckabfalls in der Vorsäule ist der EPC I Druck jedoch deutlich niedriger als der Druck direkt im S/SL-Injektor. Mit diesen Druckeinstellungen fließt das Trägergas vom S/SL-Injektor über die Vorsäule zur Hauptsäule und dann zum Detektor. Nachdem alle zu analysierenden Komponenten auf die Hauptsäule übergegangen sind, wird der Druck im S/SL-Injektor auf Atmosphäre reduziert. Auf diese Weise fließt nur noch das Trägergas von EPC I. Der Fluss auf der Hauptsäule bleibt somit unverändert, da die Druckdifferenz zwischen T Stück und Detektor unverändert ist. Da nun aber der Druck im S/SL-Injektor gleich dem im Detektor ist, fließt das Trägergas nun auch über die Vorsäule in Richtung des S/SL-Injektors (Rückspülung). Wenn der EPC I erst zum Zeitpunkt der Rückspülung eingeschaltet würde, entspräche die Methode der Rückspültechnik, welche 1965 von Deans vorgeschlagen wurde.¹²⁵ Die Anwendung der Rückspültechniken in Abbildung 5.1 für transformationsbasierte sowie Hochdurchsatz-Chromatographie Experimente haben den Nachteil, dass nach einer Dosierung erst die Zeit bis die zu analysierenden Komponenten die Vorsäule passieren ($t_{\text{Übergabe}}$) und die mindestens nötige Zeitdauer für die Rückspülung ($t_{\text{Rückspülung}}$) abgewartet werden müssen, bevor die nächste Probe dosiert werden kann. Die Zeit ($t_{\text{Übergabe}}$), welche die zu analysierenden Komponenten benötigen um von der Vorsäule auf die Hauptsäule übergeben zu werden, entspricht bei der Rückspültechnik der Zeitdauer zwischen dem Zeitpunkt der Dosierung und dem Zeitpunkt an dem die Rückspülung eingeschaltet wird. Dieser Zeitpunkt wird auch als Rückspülzeit ($t_{\text{BF, an}}$) bezeichnet. Die minimale Zeitdauer, in welcher der Fluss auf der Vorsäule invertiert sein muss ($t_{\text{Rückspülung}}$) wird benötigt um die Vorsäule von den verbliebenen Komponenten aus der Probe zu befreien. Der auf Grund der Rückspülung technisch kleinstmögliche Abstand zwischen zwei Dosierungen (Δt_{min}) ergibt sich somit für konventionelle Rückspültechniken (Abbildung 5.1) nach Gleichung 5.1. Aus diesem Grund kommen für Multiplexing GC diese klassischen

$$\Delta t_{\text{min}} = t_{\text{Übergabe}} + t_{\text{Rückspülung}} \quad 5.1$$

Rückspültechniken nicht zum Einsatz. Es wird eine kontinuierliche Rückspültechnik benötigt, welche möglichst kleine Zeitabstände zwischen den Dosierungen erlaubt. Die Konfiguration

einer kontinuierlichen Rückspülung mit einem 10-Port Ventil, wie sie in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt. In Off-Stellung ist der S/SL-Injektor mit Vorsäule I über Port 3 und 2 verbunden. Das Ende der Vorsäule I ist über Port 9 und 8 mit der Hauptsäule verknüpft. Durch diesen Weg fließt das Trägergas wenn sich das 10-Port Membranventil in Off-Stellung befindet. Zur gleichen Zeit steht in Off-Stellung ein EPC des GC über Port 10 und 7, durch einen Kurzschluss von Port 1 und 6, mit dem Ende der Vorsäule II in Verbindung. Die andere Seite der Vorsäule II ist über Port 4 und 5 durch ein Nadelventil mit einem Ausgang gegen Atmosphäre verbunden. Hierdurch wird Vorsäule II im Off-Zustand zurückgespült. Durch Schaltung des 10-Port Ventils in On-Stellung werden die Vorsäulen bezüglich der Druckverhältnisse miteinander getauscht. Dies führt folglich zu einer Invertierung des Trägergasflusses in beiden Vorsäulen. Hierdurch wird Vorsäule I im On-Zustand zurückgespült. Die Hauptsäule steht jederzeit in Kontakt mit der vorwärts betriebenen Vorsäule (Off-Zustand: Vorsäule I, On-Zustand: Vorsäule II). Ein bedeutender Vorteil der Konfiguration in Abbildung 5.2 beruht darauf, dass bei 2 identischen Vorsäulen durch Ventilschaltung keine Flussänderung auf der Hauptsäule entsteht. Bei der Verwendung eines, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, konfigurierten 10-Port Ventils kann durch Verwendung von 2 Vorsäulen zur gleichen

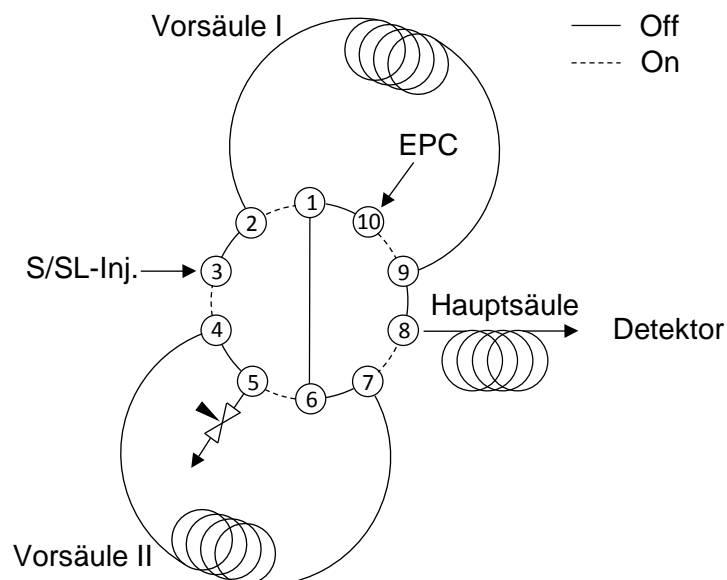


Abbildung 5.2: Konfiguration eines 10-Port Ventils zur kontinuierlichen Rückspülung. Das Schalten des Ventils von der Off-Position in die On-Position führt zu einer Invertierung der Flussrichtung auf beiden Vorsäulen. Der Fluss auf der Hauptsäule hingegen bleibt konstant. Vorsäule I und II sind identisch.

Zeit eine Probe auf der einen Vorsäule in Richtung der Hauptsäule transportiert und ein Teil einer zuvor dosierten Probe auf der anderen Vorsäule zurückgespült werden. Bei einem solchen Rückspülsystem, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, entspricht immer der Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen (Δt) der Zeitdauer, in der eine Vorsäule im Vorwärtsbetrieb ist ($t_{\text{Vorwärtsbetrieb}}$) und somit, technisch bedingt durch die Schaltung des 10-Port Ventils, auch der Zeitdauer, in der die andere Vorsäule im Rückwärtsbetrieb ist ($t_{\text{Rückwärtsbetrieb}}$). Es gilt somit: $t_{\text{Vorwärtsbetrieb}} = t_{\text{Rückwärtsbetrieb}}$. Für den Betrieb des Rückspülsystems in Abbildung 5.2 mit einem Zeitabstand Δt zwischen zwei Dosierungen gilt Gleichung 5.2, wobei n die Anzahl der Vorsäulen sind, da das in Abbildung 5.2 dargestellte System parallelisiert werden kann, so dass mehr

$$\Delta t = \frac{t_{\text{Vorwärtsbetrieb}} + t_{\text{Rückwärtsbetrieb}}}{n'} = \frac{2 \cdot t_{\text{Vorwärtsbetrieb}}}{n'} \quad 5.2$$

als 2 Vorsäulen mit einer Hauptsäule verknüpft sind. Die Zeitdauer, welche die zu analysierenden Komponenten benötigen, um die Vorsäule zu passieren ($t_{\text{Übergabe}}$), entspricht bei konventionellen Rückspültechniken (Abbildung 5.1) immer der Zeitdauer im Vorwärtsbetrieb der Vorsäule ($t_{\text{Vorwärtsbetrieb}}$). Bei Verwendung eines in der Art, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, konfigurierten 10-Port Ventils, ist dies nur im kleinstmöglichen Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen (Δt_{min}) der Fall. Für diesen Fall gilt: $t_{\text{Vorwärtsbetrieb}} = t_{\text{Rückwärtsbetrieb}} = t_{\text{Übergabe}}$. Aus diesem Grund kann aus Gleichung 5.2 für Δt_{min} Gleichung 5.3 formuliert werden. Somit muss für Δt_{min}

$$\Delta t_{\text{min}} = \frac{2 \cdot t_{\text{Übergabe}}}{n'} \quad 5.3$$

sichergestellt werden, dass alle auf der Vorsäule verbliebenen schwersiedenden Komponenten während der Zeitdauer, welche die zu analysierenden Komponenten benötigen, die eine Vorsäule zu passieren ($t_{\text{Übergabe}}$), zurückgespült werden. Hierfür muss der Rückfluss auf der Vorsäule um den Faktor 2 bis 3 erhöht werden, bis die Zeitdauer, die für die Rückspülung ($t_{\text{Rückspülung}}$) benötigt wird, kleiner oder gleich ist wie die Zeitdauer $t_{\text{Übergabe}}$. Somit gilt dann: $t_{\text{Vorwärtsbetrieb}} = t_{\text{Rückwärtsbetrieb}} = t_{\text{Übergabe}} \geq t_{\text{Rückspülung}}$. In einem Rückspülsystem mit 2 Vorsäulen, wie dargestellt in Abbildung 5.2, entspricht der kleinstmögliche Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen (Δt_{min}) somit genau der Zeitdauer, welche die zu analysierenden Komponenten benötigen, um von der Vorsäule zur Hauptsäule zu gelangen ($\Delta t_{\text{min}} = t_{\text{Übergabe}}$). Der Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen (Δt) kann jedoch, um den Überlagerungsgrad in überlagerten Chromatogrammen zu reduzieren, größer als der kleinstmögliche Zeitabstand sein ($\Delta t \geq \Delta t_{\text{min}}$). Um die Zeitdauer, welche die zu analysierenden Komponenten benötigen um die Vorsäule zu passieren ($t_{\text{Übergabe}}$), einzuhalten wird in diesem Fall die Probe erst nach $(\Delta t - t_{\text{Übergabe}})$, nachdem die Vorsäule in den Vorwärtsbetrieb geschaltet wurde, dosiert. Somit ist dann die Zeitdauer im Vorwärtsbetrieb länger als die Übergabezeit ($t_{\text{Vorwärtsbetrieb}} = t_{\text{Rückwärtsbetrieb}} \geq t_{\text{Übergabe}}$). Für diesen Fall verlängert sich für eine gegebene $t_{\text{Übergabe}}$ die Zeitdauer der Vorsäule im Rückwärtsbetrieb ($t_{\text{Rückwärtsbetrieb}}$) und somit die verfügbare Zeit für die Rückspülung von auf der Vorsäule verbliebenen schwersiedenden Komponenten. Für alle Experimente in welcher die Rückspülung zum Einsatz kommt wird die Rückspülzeit ($t_{\text{BF, an}}$) angegeben. In jedem Zeitintervall findet nur eine Ventilschaltung für die Rückspülung statt. Um eine Rückspülung in jedem Zeitintervall Δt zu bewerkstelligen, muss die Ventilschaltung alternierend mit einem Zeitabstand Δt von der On- zur Off-Stellung geschaltet und jeweils immer die gesamte Intervallzeit auf der entsprechenden Stellung gehalten werden.

Die Experimente zur Erprobung des Konzepts werden mit einem 10-Port Membranventil (724DV223110) der VICI AG International (Schenkon, Schweiz) durchgeführt. Dieses Membranventil hat eine Schaltzeit von unter 10 ms, ein vernachlässigbares Totvolumen und kann bei einer Umgebungstemperatur bis 175°C betrieben werden. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der in Abbildung 5.2 abgebildeten Konfiguration, werden die experimentellen Parameter aus Tabelle 10.2 in Kapitel 10.2 angewendet. Das Dosierventil wird nur gemäß der PRBS auf die On-Stellung geschaltet und nach 6 s ($t_{\text{Dosierung}}$) zurückgeschaltet. Das 10-Port Membranventil für die Rückspülung wird 1.8 s ($\Delta t - t_{\text{Übergabe}}$) zeitversetzt vor der Dosierung geschaltet, da die Übergabezeit ($t_{\text{Übergabe}}$) und somit bei der Rückspültechnik die Rückspülzeit ($t_{\text{BF, an}}$) 49.2 s beträgt. Die Differenz zwischen Δt und der Übergabezeit ($t_{\text{Übergabe}}$) sollte bei der

Verwendung eines Splits etwa 2 s betragen, um vor der Dosierung der Probe einen gleichmäßigen Fluss in Richtung der Hauptsäule sicherzustellen. Die Zeitdauer im Vorwärtsbetrieb der Vorsäule ($t_{\text{Vorwärtsbetrieb}}$) sollte also mindestens etwa 2 s länger als die Zeit für die Übergabe ($t_{\text{Übergabe}}$) sein. Die Schaltzeiten für die time event Tabelle der ChemStation können mit den Angaben für Δt , $t_{\text{Dosierung}}$ und $t_{\text{BF, an}}$ aus Tabelle 10.2 in Kapitel 10.2 berechnet werden. Der Probendruck wird über einen externen EPC (P-602CV von Bronkhorst) auf konstant 0.35 barg geregelt, wodurch auch ohne die Verwendung einer Block und Bleed Schaltung (Abbildung 4.5) ein reproduzierbares Dosiervolumen gewährleistet wird. Die linke Seite (Rohdaten) in Abbildung 5.3 zeigt die N_2 Peaks von 32 Dosierungen. Durch Verwendung einer Parallelsäule als Hauptsäule sind 64 N_2 Peaks vorhanden. Die kleineren Peaks stammen aus der Molsieb Säule und die größeren aus der PoraBond-Q Säule der GC-Säulen Kombination (Select for Permanent Gases/ CO_2). Die Größenunterschiede resultieren aus den Flussunterschieden auf den beiden Säulen. C_3H_6 wurde bei jeder Dosierung zurückgespült. Das berechnete Chromatogramm (Rücktransformation: Entfernung des Offset der Basisline, Zyklisierung nach MATLAB Programmausdruck 2.1 und high definition Hadamard Transformation nach MATLAB Programmausdruck 6.1) ist auf der rechten Seite von Abbildung 5.3 dargestellt. Das starke Korrelationsrauschen resultiert vor allem aus den abweichenden Retentionszeiten zwischen den beiden Vorsäulensystemen und nicht aus den minimalen Flächenabweichungen. Dies ist im

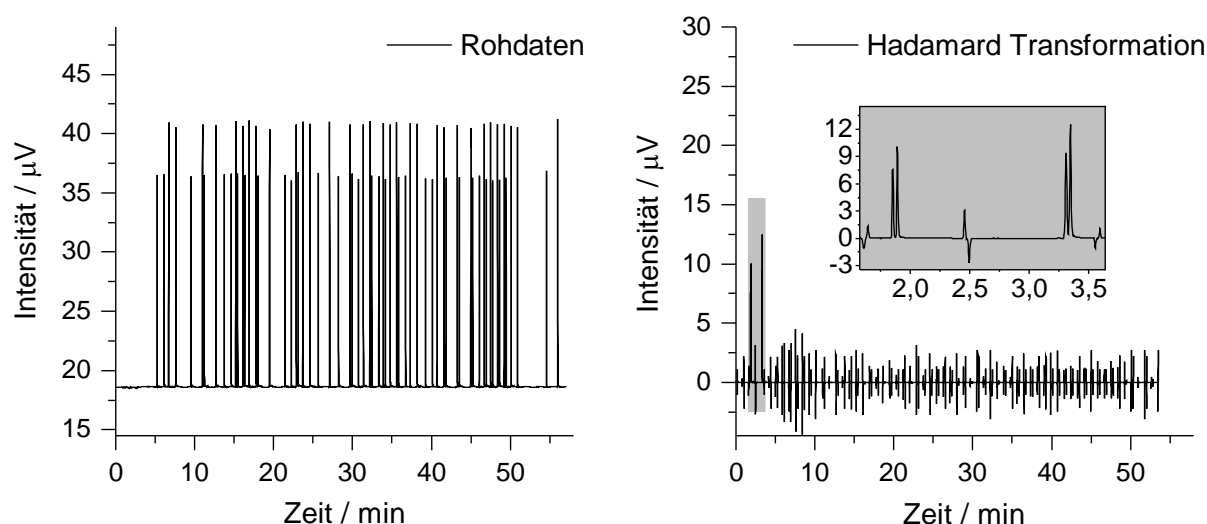


Abbildung 5.3: Rohdaten und das dazugehörige rücktransformierte Chromatogramm bei Verwendung eines 10-Port Membranventil zur Rückspülung (experimentelle Parameter: Tabelle 10.2 in Kapitel 10.2).

Inlet der Abbildung 5.3 erkennbar. Beide Peaks werden als Doppelpicks ausgewertet. Die zwei verschiedenen Vorsäulen erzeugen unterschiedliche Retentionszeiten. Die linken Peaks der beiden Doppelpicks stammen aus Dosierungen in nicht geradzahigen Intervallen. Diese werden über die Vorsäule, welche mit Port 4 und 7 verbunden ist, zur Hauptsäule transportiert (14 Dosierungen). Die rechten Peaks der beiden Doppelpicks hingegen werden bei Dosierungen in geradzahigen Intervallen über die Vorsäule zwischen Port 2 und 9 zur Hauptsäule transportiert (18 Dosierungen). Durch die unterschiedliche Anzahl der Dosierungen ergibt sich auch der Größenunterschied. Des Weiteren können die beiden Vorsäulen unterschiedliche Flüsse aufweisen. Dies führt bei Verwendung eines Splits zu abweichenden Flächen der Peaks, je nachdem auf welche Vorsäule dosiert wurde. Die Flüsse auf beiden Vorsäulen sind

bei der Messung in Abbildung 5.3 identisch, da bei den Peakflächen keine systematischen Differenzen zwischen den beiden Vorsäulen erkennbar sind.

Um eine klassische Hadamard Transformation der Rohdaten durchzuführen, müssen die Retentionszeiten und die Flüsse auf beiden Vorsäulen exakt gleich sein. Dies lässt sich experimentell nicht mit ausreichender Genauigkeit bewerkstelligen, um das Auftreten von Korrelationsrauschen völlig zu unterbinden. Für die Anwendung der kontinuierlichen Rückspültechnik in der transformationsbasierten GC muss daher das Korrelationsrauschen durch eine modifizierte Transformation unterdrückt werden. Die Abweichungen im System, welche durch die Verwendung unterschiedlicher Vorsäulen hervorgerufen werden, sind reproduzierbar und können kalibriert werden, um das verursachte Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm zu unterdrücken. Ein solches Verfahren ist in Kapitel 7 beschrieben.

Für die Anwendung der kontinuierlichen Rückspültechnik bei leicht überlagerten oder nur verschachtelten Chromatogrammen (td-mpGC in Kapitel 8) müssen abweichende Retentionszeiten bei der Methodenentwicklung beachtet werden, um eine Überlagerung von Peaks zu vermeiden. Zusätzlich muss eine quantitative Kalibration der gemessenen Substanzen auf beiden Vorsäulen stattfinden. Hierdurch können unterschiedliche Dosiermengen auf Grund unterschiedlicher Flüsse kompensiert werden.

5.2 Kontinuierliche Schnitttechnik

Zur Anwendung der Rückspültechnik zusammen mit der Schnitttechnik werden in der Prozess-Gaschromatographie vor allem beim Einsatz von gepackten oder mikrogepackten Säulen zwei Multiport-Ventile verwendet. Die Trägergasflüsse bei der Verwendung solcher Säulen sind höher als bei der Verwendung von Kapillarsäulen, wodurch das Totvolumen in einem Multiport-Ventil vernachlässigbar ist. Es gibt jedoch auch spezielle Multiport Ventile (Membranventile), welche auch für die Verwendung mit Kapillarsäulen geeignet sind. Eine solche Konfiguration mit zwei Multiport-Ventilen ist in Abbildung 5.4 a dargestellt. Es kommt ein 10-Port Ventil (V1) für die Rückspültechnik zum Einsatz, welches dieselbe Konfiguration wie in Abbildung 5.1 a besitzt. Der Grund hierfür ist, dass die Schnitttechnik in der Prozessgaschromatographie praktisch immer zusammen mit der Rückspültechnik erfolgt. Der Port 8 des 10-Port Ventils (V1) ist nun nicht mehr wie in Abbildung 5.1 a direkt mit der Hauptsäule, sondern mit dem Port 2 eines 6-Port Ventils (V2) verbunden. Diese Verbindung ist ein kurzes Verbindungsstück oder kann auch eine weitere Säule sein. Das 6-Port Ventil (V2) kann den Schnitt ausführen. Vor der Schaltung des 6-Port Ventils (V2) wird das 10-Port Ventil (V1) zur Dosierung der Probe, analog zur Rückspültechnik, in den On-Zustand geschaltet. Das 6-Port Ventil (V2) befindet sich zu Beginn der Analyse im Off-Zustand wodurch alle Komponenten, welche von der Vorsäule eluieren, durch Port 2 und 3 über ein Nadelventil gegen Atmosphäre aus dem GC geleitet werden. Zur selben Zeit wird die Hauptsäule durch EPC III über Port 1 und 4, durch einen Kurzschluss zwischen Port 5 und 6, mit Trägergas durchspült. Der Druck des EPC III sollte dem Trägergasdruck von EPC I nach passieren der Vorsäule entsprechen. Durch Schaltung des 6-Port Ventils (V2) in den On-Zustand wird die Vorsäule mit der Hauptsäule gekoppelt. Auf diese Weise werden die zu analysierenden Komponenten über die Verbindung zwischen Port 1 und 2 auf die Hauptsäule übergeben. Nach der Übergabe wird das 6-Port Ventil (V2) wieder in den Off-Zustand geschaltet und alle folgenden Komponenten, welche von der Vorsäule eluieren, werden wieder durch Port 2 und 3 über ein Nadelventil gegen Atmosphäre aus dem GC geleitet. In der Regel wird, wenn sich zwischen Port 8 des 10-Port Ventils (V1) und Port 2 des 6-Port Ventils (V2) keine weitere Säule befindet, nach der Übergabe der zu analysierenden Komponenten auf die Hauptsäule, das 10-Port Ventil (V1), analog zur Rückspültechnik, in Off-Stellung geschaltet und somit die Druckverhältnisse in der Vorsäule für die Rückspülung invertiert.

Bei der Verwendung von Kapillarsäulen wird häufig ein Live-T-Stück von der Firma Siemens, dargestellt in Abbildung 5.4 b, verwendet. Vergleichbar mit dem T-Stück bei der Rückspülung ist der Vorteil dieses fluidischen Schaltelements im Vergleich zu Multiport-Ventilen, dass es frei von Totvolumina ist. Daher ist es besonders gut für die Schaltung von geringen Flüssen, wie sie bei der Verwendung von Kapillarsäulen auftreten können, geeignet. Das Live-T-Stück basiert auf der von Deans, im Jahre 1968, vorgeschlagenen Verbindung von Rückspülung und Schnitttechnik.¹²⁶ Die Schnitttechnik ohne Rückspülung ist heute auch bekannt als der Dean-Switch. Das Live-T-Stück von der Firma Siemens verwendet im Gegensatz zu Deans eine sehr kurze Koppelkapillare mit sehr kleinem Innendurchmesser, wodurch nur sehr geringe Druckunterschiede für die Steuerung der Gasrichtung benötigt werden. Aus diesem Grund sind auch die Flussänderungen auf der Vor- und Hauptsäule bei Umschaltung sehr gering. Nach der Dosierung der Probe ist das Live-T-Stück in der Regel so eingestellt, dass alle Komponenten, welche von der Vorsäule eluieren, aus dem linken Ausgang in Abbildung 5.4 b gespült werden

(Schnitt aus). Hierzu entspricht der Druck des EPC I genau dem Trägergasdruck nach passieren der Vorsäule. Der Druck des EPC II ist im Vergleich zu EPC I um das Δp erhöht, welches durch die Koppelkapillare verursacht wird. Somit entspricht der Druck des EPC II genau dem Trägergasdruck nach passieren der Vorsäule und der Koppelkapillare. Wenn die Zielkomponenten von der Vorsäule eluieren wird EPC I um $2 \cdot \Delta p$ erhöht. Nun wird der gesamte Fluss aus der Vorsäule durch die Koppelkapillare in die Hauptsäule übergeben (Schnitt an). Die

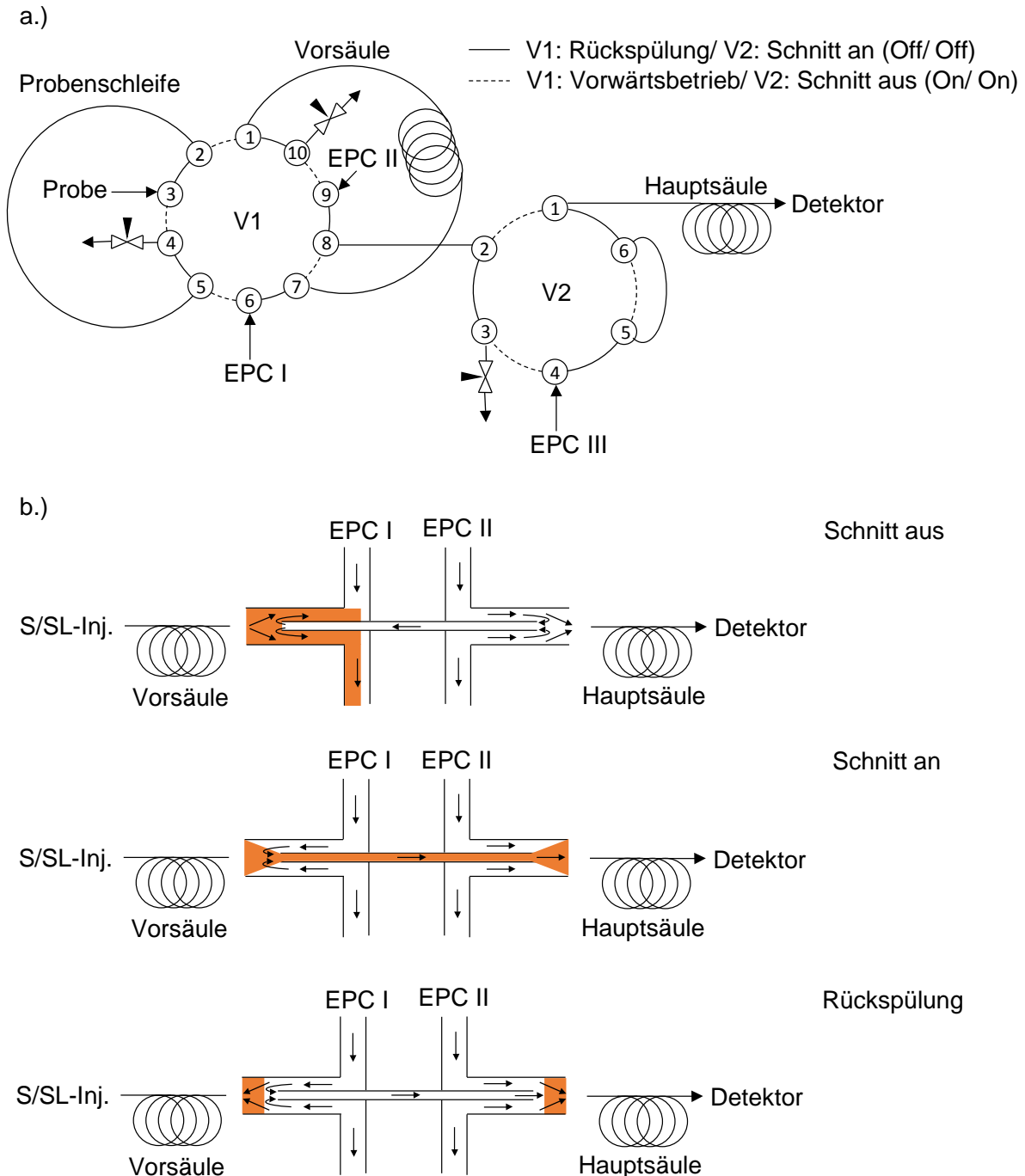


Abbildung 5.4: Die am häufigsten eingesetzten Schnitttechniken in der klassischen Chromatographie. (a) 10-Port Ventil, welches gleichzeitig zur Dosierung und Rückspülung genutzt werden kann zusammen mit einem 6-Port Ventil für den Schnitt. (b) Live-T-Stück für Rückspülung und Schnitt. Der beprobte Säulenfluss ist orange markiert.

Übergabe kann durch Reduktion des Drucks vom EPC I um $2 \cdot \Delta p$ wieder beendet werden (Schnitt aus). Wenn zusätzlich zur Beendigung der Übergabe die Vorsäule zurückgespült werden soll wird zusätzlich der Trägergasdruck im S/SL-Injektor auf Atmosphäre reduziert (Rückspülung). Auf diese Weise fließt das Gas vom EPC I durch die Vorsäule in Richtung des S/SL-Injektors. In allen Stellungen des Live-T-Stücks ist der Druck am Ende der Koppelkapillare (EPC II) gleich. Dies führt zu einem konstanten Fluss auf der Hauptsäule. Der Druck am Ende der Vorsäule und somit am Anfang der Koppelkapillare variiert zwischen $\pm \Delta p$ je nach Stellung des Live-T-Stücks ($+\Delta p$ für „Schnitt an“ und $-\Delta p$ für „Schnitt aus“ oder Rückspülung). Da Δp im Bereich von etwa 1 kPa ist, sind die resultierenden Flussänderungen auf der Vorsäule minimal.

Die Anwendung der konventionellen Schnitttechniken (Abbildung 5.4) für transformationsbasierte sowie Hochdurchsatz-Chromatographie Experimente haben den Nachteil, dass wie bei den konventionellen Rückspültechniken (Abbildung 5.1) nach einer Dosierung erst die Übergabezeit, der zu analysierenden Komponenten, auf die Hauptsäule und die minimal nötige Zeit für die Rückspülung ($t_{\text{Rückspülung}}$) abgewartet werden müssen bevor die nächste Probe dosiert werden kann. Die Zeit ($t_{\text{Übergabe}}$), welche die zu analysierenden Komponenten benötigen um von der Vorsäule auf die Hauptsäule übergeben zu werden entspricht bei der Schnitttechnik sowie bei der Rückspültechnik dem Zeitpunkt der Rückspülung ($t_{\text{BF, an}}$) nach der Dosierung. Somit ist der kleinste Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen (Δt_{min}) sowohl für konventionelle Rückspültechniken als auch für die konventionellen Schnitttechniken in Gleichung 5.1 beschrieben. Aus diesem Grund kommen für transformationsbasierte sowie Hochdurchsatz-Chromatographie Experimente diese klassischen Rückspültechniken nicht zum Einsatz. Es wird eine kontinuierliche Schnitttechnik, welche möglichst kleine Zeitabstände zwischen den Dosierungen erlaubt, ähnlich der kontinuierlichen Rückspültechnik in Abbildung 5.2, benötigt. Die Konfiguration einer kontinuierlichen Schnitttechnik mit einem 10-Port Ventil (V1) und einem 6-Port Ventil (V2), wie sie in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist schematisch in Abbildung 5.5 dargestellt. Das 10-Port Ventil (V1) bewerkstelligt weiterhin die Rückspülung

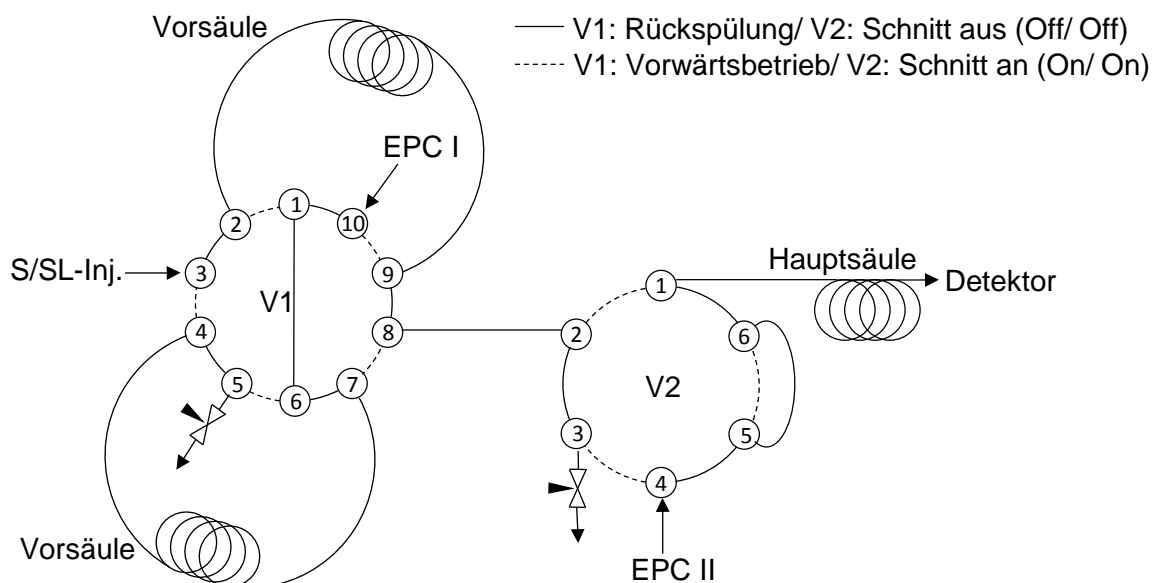


Abbildung 5.5: Konfiguration eines 10-Port Ventils (V1) und eines 6-Port Ventils (V2) für kontinuierliche Rückspülung und Schnitt. Die Funktion des 10-Port Ventils (V1) ist analog zu Abbildung 5.2. Durch Schalten des 6-Port Ventils (V2) in On-Stellung können Vorsäule und Hauptsäule gekoppelt werden.

und kann daher analog zu Abbildung 5.2 beschrieben werden. Der Port 8 des 10-Port Ventils (V1) ist nun nicht mehr mit der Hauptsäule, sondern mit dem Port 2 des 6-Port Ventils (V2) verbunden. Diese Verbindung ist ein kurzes Verbindungsstück oder kann auch eine weitere Säule sein. Nach der Dosierung einer Probe befindet sich das 6-Port Ventil (V2) in der Regel im Off-Zustand. Somit werden die Komponenten, welche von der Vorsäule eluieren, durch Port 2 und 3 über ein Nadelventil gegen Atmosphäre aus dem Gaschromatographen geleitet. Mit Hilfe des EPC II wird über Port 1 und 4, durch einen Kurzschluss zwischen Port 5 und 6, die Hauptsäule mit Trägergas durchspült. Die Einstellung des Drucks von EPC II und des Nadelventils am 6-Port Ventil (V2) sind in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Durch Schaltung des 6-Port Ventils (V2) in den On-Zustand werden Vorsäule und Hauptsäule gekoppelt. Somit werden mit dieser Schaltung die zu analysierenden Komponenten über Port 1 und 2 auf die Hauptsäule übergeben.

Die Zeitdauer zwischen Dosierzeitpunkt und Anschalten des Schnitts durch Schaltung des 6-Port Ventils (V2) in den On-Zustand ist die „Schnitt an“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-an}}$). Zur Beendigung der Übergabe wird das 6-Port Ventil (V2) wieder zurück in den Off-Zustand geschaltet. Die Zeit zwischen Dosierzeitpunkt und Ausschalten des Schnitts durch Zurückschaltung des 6-Port Ventils (V2) in den Off-Zustand ist die „Schnitt aus“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-aus}}$). Bei der Verwendung von Zwischenschnitten werden die „Schnitt an“ und „Schnitt aus“ Zeiten durchnummeriert. Wenn Port 8 des 10-Port Ventils (V1) über ein kurzes Verbindungsstück mit dem Port 2 des 6-Port Ventils (V2) verbunden ist entspricht das Passieren der Vorsäule der zu analysierenden Komponenten ($t_{\text{Übergabe}}$) der Übergabe der zu analysierenden Komponenten auf die Hauptsäule. Der Schnitt kann in diesem Fall also auch durch Schaltung des 10-Port Ventils (V1) beendet werden. Somit entspricht dann die Rückspülzeit ($t_{\text{BF, an}}$) der „Schnitt aus“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-aus}}$). Da in diesen Fällen die „Schnitt aus“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-aus}}$) nicht benötigt wird kann die Schaltung an einem beliebigen Zeitpunkt zwischen der Rückspülzeit ($t_{\text{BF, an}}$) und der darauffolgenden „Schnitt an“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-an}}$) stattfinden. Häufig wurde dann 12 s nach der Dosierzeit für die „Schnitt aus“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-aus}}$) gewählt. Die Schaltzeiten für eine kontinuierliche Schnitttechnik können mit den Angaben für Δt , $t_{\text{Dosierung}}$, $t_{\text{BF, an}}$, $t_{\text{Schnitt-an}}$ und $t_{\text{Schnitt-aus}}$ berechnet werden. Für die Anwendung der kontinuierlichen Schnitttechnik in der transformationsbasierten GC sollte wie bei der Rückspültechnik ein Verfahren, wie in Kapitel 7 beschrieben, zur Unterdrückung des Korrelationsrauschens zum Einsatz kommen. Das 6-Port Ventil (V2) wird in jedem Zeitintervall Δt ein ($t_{\text{Schnitt-an}}$) und aus ($t_{\text{Schnitt-aus}}$) geschaltet. In jedem Zeitintervall Δt finden somit 2 Ventilschaltungen für einen Schnitt statt. Es ist keine alternierende Schaltung wie in der Rückspültechnik notwendig, das das Ventil innerhalb des Zeitintervalls Δt wieder in die Ausgangsposition zurückgeschaltet wird.

5.3 Druckeinstellungen für die kontinuierliche Rückspültechnik und Schnitttechnik

Die vorgestellten Säulenschaltungen für Multiplexing GC (Abbildung 5.2 und Abbildung 5.5) müssen nach dem Einbau in ein chromatographisches System konfiguriert werden. Beispielsweise ist die Abstimmung der beiden Vorsäulen aufeinander von großer Bedeutung. Das Ziel ist es möglichst gleiche Chromatogramme über die beiden Vorsäulen zu erhalten. Zu diesem Zweck wird idealerweise zweimal die gleiche Vorsäule aus derselben Charge verwendet. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung einer Vorsäule mit doppelter Länge. Diese kann in der Mitte durchgeschnitten werden. Trotzdem ist es nötig die Vorsäulen, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, aufeinander abzugleichen. Des Weiteren werden in Kapitel 5.3.1 die Einstellungen der Drücke und Flüsse, welche für die Säulenschaltungen relevant sind, beschrieben. Die analytisch relevanten Drücke und Flüsse in einem chromatographischen System können auch berechnet werden. Dies ist dargestellt in Kapitel 5.3.2.

5.3.1 Praktisches Vorgehen bei der Einstellung von kontinuierlichen Säulenschaltungen für Multiplexing Gaschromatographie

Im folgenden Abschnitt wird die Einstellung der kontinuierlichen Schnitttechnik (dargestellt in Abbildung 5.5) in 6 Schritten beschrieben. Die ersten 4 Schritte beschreiben die Einstellung der kontinuierlichen Rückspülung (dargestellt in Abbildung 5.2). Da die kontinuierliche Schnitttechnik auch eine kontinuierliche Rückspülung enthält sind die ersten 4 Schritte immer notwendig. Die Schritte 5 und 6 werden nur bei Anwendung der kontinuierlichen Schnitttechnik benötigt. Darüber hinaus wird aufgezeigt an welchem Zeitpunkt idealerweise Parameter wie beispielweise Temperatur und Säulenfluss bestimmt werden sollten. Zur genauen Einstellung der Vorsäulen, sowie der EPC und Nadelventile, welche die Retentionszeiten beeinflussen, kann immer entweder eine Flussmessung an der entsprechenden Stelle oder die Messung eines Chromatogramms erfolgen. Durch die Messung eines Chromatogramms wird eine sehr präzise Einstellung ermöglicht. Für die Messung eines Chromatogramms wird idealerweise eine Probe verwendet, die in etwa die Zusammensetzung widerspiegelt, für welche die Methode entwickelt wird.

I.) Konfiguration der Vorsäule I und II (Kapillarsäulen)

Die beiden Vorsäulen müssen, trotz der Verwendung zwei gleicher Vorsäulen aus der gleichen Charge oder einer in der Mitte durchgeschnittenen Kapillarsäule iterativ aufeinander abgestimmt werden. Durch die Vorgehensweise, beschrieben in a) und b), können Vorsäulen in aller Regel, bei Messung eines Chromatogramms, in 2-3 Iterationen auf einen Unterschied in den Retentionszeiten von etwa einer Sekunde angepasst werden. Flussmessungen können entweder an Port 8 des 10 Port Ventil zur Rückspülung (vgl. Abbildung 5.2) oder am Ende der Hauptsäule (Detektor) stattfinden.

- a) Flussmessung oder Messung eines Chromatogramms über Vorsäule I und eines über Vorsäule II. Hierzu wird das 10-Port Ventil zur Rückspülung in einer Messung in den Off-Zustand und bei der anderen Messung in den On-Zustand geschaltet. Die Vorsäule, mit dem geringeren Durchfluss bzw. auf welcher die Retentionszeiten der

Peaks später beobachtet werden, wird gekürzt. Hierbei wird bei der ersten Verkürzung die abzuschneidende Länge abgeschätzt.

- b) Erneute Flussmessung oder Messung des Chromatogramms auf der gekürzten Vorsäule. Wenn eine weitere Anpassung nötig ist kann mit Hilfe der abgeschnittenen Säulenlänge und der resultierten Änderung des Flusses bzw. der Retentionszeiten aus a) nun die Verkürzung im nächsten Schritt durch eine lineare Interpolation angenähert werden. Dieser Schritt wird wiederholt bis der gewünschte Grad der Anpassung erreicht ist.

II.) Einstellung der Parameter für die chromatographische Trennung

Nach der Konfiguration der Vorsäule bietet sich die Festlegung aller analytischen Parameter wie der Ofentemperatur und dem Säulenfluss an. Weitere Temperaturen sowie der Detektor und des Split können auch bereits eingestellt werden. Nachdem alle Parameter eingestellt wurden, welche den Säulenfluss beeinflussen, erfolgt eine Messung des Säulenflusses am Ende der Hauptsäule (Detektor) und wenn benötigt eine Messung eines Chromatogramms. Hierbei muss das 10-Port Ventil der Rückspülung entweder konstant im Off- oder On-Zustand sein. Bei einem Aufbau zur Anwendung der kontinuierlichen Schnitttechnik (vgl. Abbildung 5.5) muss darauf geachtet werden, dass die Messung stattfindet, wenn das 6-Port Ventil des Schnitts in den ON-Zustand geschaltet ist. Der gemessene Säulenfluss wird als Referenzsäulenfluss und das gemessene Chromatogramm als Referenzchromatogramm bezeichnet. Der Referenzsäulenfluss ist der Säulenfluss welcher der EPC, der den Vorwärtsfluss bewerkstelligt, durch die Vorsäule und die Hauptsäule hindurch erzeugt.

III.) Einstellung des Nadelventils und des EPC am 10-Port Ventil der Rückspülung

Um den technisch kleinsten möglichen Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen (Δt_{\min}), wie dargestellt in Gleichung 5.3, zu erreichen sollte der Rückfluss über die Vorsäulen 2-3 mal höher sein als der Vorwärtsfluss (Referenzsäulenfluss) um die vollständige Rückspülung aller Komponenten auf der Vorsäule zu gewährleisten. Des Weiteren sollte der EPC, welcher den Rückfluss bewerkstelligt, so eingestellt werden, dass bei Schaltung des 10-Port Ventils zur Rückspülung nur eine minimale Druckschwankung am Port 8 auftritt (vgl. Abbildung 5.2 bzw. Abbildung 5.5). Es hat sich gezeigt, dass ein Druck um 0.5 bar höher im Vergleich zum Druck des EPC, welcher den Vorwärtsfluss gewährleistet, nur wenig Druckschwankungen verursacht. Bei diesem fest definierten Druck kann dann die Höhe des Rückflusses über die Einstellung des Nadelventils reguliert werden.

IV.) Einstellung der Rückspülzeit

Für die Einstellung der Rückspülzeit $t_{\text{BF, an}}$ müssen Chromatogramme gemessen werden. Die Rückspülzeit $t_{\text{BF, an}}$ wird bestimmt indem das 10-Port Ventil der Rückspülung betätigt wird während die Komponenten der dosierten Probe von der Hauptsäule auf die Vorsäule übergeben werden. Die Rückspülzeit $t_{\text{BF, an}}$ kann bis kurz nach dem Zeitpunkt verkürzt werden, bei welchem die letzte zu messenden Komponenten nicht mehr auf die Hauptsäule übertragen werden. Die Rückspülzeit $t_{\text{BF, an}}$ wird mit einer Genauigkeit von etwa 5 Sekunden bestimmt.

Die folgenden Einstellungen werden zusätzlich bei der Einstellung der kontinuierlichen Schnitttechnik benötigt. Für alle Einstellungen, welche sich auf den Referenzsäulenfluss oder das Referenzchromatogramm beziehen muss das 10-Port Ventil der Rückspülung im selben Zustand sein wie bei der Messung der Referenzen.

V.) Einstellung des Nadelventils und des EPC am 6-Port Ventil des Schnitts

Das Nadelventil des 6-Port Ventil muss so eingestellt werden, dass dessen Flussbegrenzung der Flussbegrenzung der Hauptsäule entspricht. Der Druck des EPC, welcher den Vorwärtsfluss des Trägergases bewerkstelligt, fällt durch das Passieren der Vorsäule. Der EPC des 6-Port Ventil muss auf diesen Druck am Ende der Vorsäule eingestellt werden. Die praktische Vorgehensweise ist in a) bis d) beschrieben. Bei der Einstellung über das Referenzchromatogramm müssen Chromatogramme gemessen werden während dessen Aufnahme das 6-Port Ventil geschaltet werden muss. Hierbei kann der Zeitpunkt der Schaltung abgeschätzt werden. Es reicht für einen Vergleich mit dem Referenzchromatogramm aus, wenn ein Teil der Komponenten aus der Probe am Detektor ankommt.

- a) Für die Einstellung des Nadelventils wird das 6-Port Ventil des Schnitts in den Off-Zustand geschaltet. Der Fluss durch das Nadelventil wird gemessen. Alternativ kann ein Chromatogramm gemessen werden. Hierbei ist bei der Dosierung das 6-Port Ventil des Schnitts in den Off-Zustand geschaltet. Sobald die Komponenten der Probe von der Vorsäule eluieren wird das 6-Port Ventil des Schnitts in den On-Zustand geschaltet. Je später geschaltet wird desto besser da umso länger der Säulenfluss durch das Nadelventil bestimmt war; jedoch darf nicht zu spät geschaltet werden, da sonst alle Komponenten der Probe durch das Nadelventil fließen bevor sie durch Schalten des 6-Port Ventil des Schnitts in den On-Zustand auf die Hauptsäule gelenkt werden. Wenn der Fluss am Nadelventil im Vergleich zum Referenzsäulenfluss zu niedrig ist bzw. die Retentionszeiten im Vergleich zum Referenzchromatogramm nach hinten verschoben sind wird das Nadelventil weiter geöffnet.
- b) Nach Veränderung des Durchflusses am Nadelventil wird erneut der Durchfluss oder ein Chromatogramm wie in a) beschrieben gemessen. Dieser Schritt wird wiederholt bis der gewünschte Grad der Anpassung erreicht ist.
- c) Für die Einstellung des EPC wird das 6-Port Ventil des Schnitts in den Off-Zustand geschaltet. Der Fluss am Ende der Hauptsäule (Detektor) wird gemessen. Alternativ kann ein Chromatogramm gemessen werden. Hierbei ist bei der Dosierung das 6-Port Ventil des Schnitts in den On-Zustand geschaltet. Sobald die Komponenten der Probe auf die Hauptsäule übergegangen sind wird das 6-Port Ventil des Schnitts in den Off-Zustand geschaltet. Je früher geschaltet wird desto besser da umso länger der Säulenfluss durch das EPC bestimmt war; jedoch darf nicht zu früh geschaltet werden, da sonst alle Komponenten der Probe noch nicht die Hauptsäule erreicht haben und durch Schalten des 6-Port Ventil des Schnitts in den Off-Zustand durch das Nadelventil fließen. Wenn der Fluss am Nadelventil im Vergleich zum Referenzsäulenfluss zu niedrig ist bzw. die Retentionszeiten im Vergleich zum Referenzchromatogramm nach hinten verschoben sind wird der Druck des EPC weiter erhöht.
- d) Nach Veränderung des EPC Drucks wird erneut der Durchfluss oder ein Chromatogramm wie in c) beschrieben gemessen. Wenn eine weitere Anpassung nötig ist kann mit Hilfe der Veränderung des EPC Drucks und der resultierten Änderung des Flusses bzw. der Retentionszeiten die Veränderung des EPC Drucks im nächsten Schritt durch

eine lineare Interpolation angenähert werden. Dieser Schritt wird wiederholt bis der gewünschte Grad der Anpassung erreicht ist.

VI.) Einstellung der „Schnitt an“ Zeit und „Schnitt aus“ Zeit

Für die Bestimmung der „Schnitt an“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-an}}$) und „Schnitt aus“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-aus}}$) müssen Chromatogramme gemessen werden. Die beiden Zeiten werden bestimmt indem das 6-Port Ventil des Schnitts während die Komponenten der dosierten Probe von der Vorsäule auf die Hauptsäule übergeben werden zuerst in On-Stellung und dann wieder in Off-Stellung geschaltet wird. Die „Schnitt an“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-an}}$) kann bis kurz vor den Zeitpunkt erhöht werden, bei welchem die erste zu messende Komponente nicht mehr vollständig auf die Hauptsäule übertragen wird. Die „Schnitt aus“ Zeit ($t_{\text{Schnitt-aus}}$) kann bis kurz nach dem Zeitpunkt verkürzt werden, bei welchem die letzte zu messende Komponente nicht mehr vollständig auf die Hauptsäule übertragen wird.

5.3.2 Theoretische Beschreibung der Flüsse und Drücke in der Gaschromatographie

Die einzustellenden Flüsse und Drücke bei der Anwendung von Säulenschaltungen für konventionelle GC oder Multiplexing GC können auch auf einer theoretischen Basis berechnet werden. Der Volumenstrom \dot{V} einer laminaren inkompressiblen Strömung durch ein Kapillare wird mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (Gleichung 4.1) beschrieben. Hiermit kann auch die kompressible Strömung eines Trägergases wie He, H₂ oder N₂ angenähert werden. In Gleichung 5.13 ist eine modifizierte Version des Gesetzes von Hagen-Poiseuille für eine exaktere Berechnung einer kompressiblen laminaren Strömung hergeleitet. Durch dieses Gesetz kann der Massenfluss durch eine gaschromatographische Trennsäule für eine definierte Säulenlänge l und Säulenradius r bei gegebenem T , p und η berechnet werden. Dies kann genutzt werden um für ein gegebenes chromatographisches System den Druck des Trägergases zu berechnen um einen idealen Säulenfluss für eine bestmögliche Trennung zu erreichen. Die Berechnung des Druckabfalls innerhalb eines chromatographischen Systems ist jedoch für die Einstellung von Säulenschaltungen von noch größerer Bedeutung als die Berechnung des Säulenflusses. Bei bekanntem Druckabfall kann beispielsweise der EPC I Druck in einem T-Stück für die Rückspülung (Abbildung 5.1 b) sowie der EPC I und EPC II Druck in einem Live-T-Stücks (Abbildung 5.4 b) oder auch der Druck des EPC II bei Anwendung der kontinuierlichen Schnitttechnik (Abbildung 5.5) berechnet werden.

Der Druckabfall wird hauptsächlich durch Wandhaftung und Reibung innerhalb des Gases verursacht. Nach Bernoulli besteht der Druck aus 3 Komponenten. Dem statischen Druck p , dem dynamischen Druck $\rho \cdot c^2 / 2$ und dem Schweredruck $\rho \cdot g \cdot z$. Hierbei ist ρ die Dichte, c die Fließgeschwindigkeit, g die Schwerebeschleunigung und z die geodätische Höhe.¹²⁷ Da auf Grund des Druckabfalls Δp_v durch Reibung innerhalb des Gases und Wandhaftung der Druck am Ende der Säule (Detektor) kleiner ist als am Anfang (S/SL-Injektor) gilt für ein inkompressibles Gas der Zusammenhang in Gleichung 5.4. Wobei die Druckänderung auf Grund des Schweredrucks vernachlässigt wird und Δp_v den Druckabfall zwischen S/SL-Injektor (1) und Detektor (2) darstellt. Des Weiteren wird angenommen, dass es sich bei der Trennsäule zwischen S/SL-Injektor (1) und Detektor (2) um ein gerades Rohr handelt und die Zustandsänderung von (1) zu (2) adiabatisch ist.

$$p_1 + \frac{\rho \cdot c_1^2}{2} - \Delta p_v = p_2 + \frac{\rho \cdot c_2^2}{2} \quad 5.4$$

Bei einem kompressiblen Fluid wie einem Gas findet bei jeder Änderung des Drucks - dp ($p_1 - p_2$) durch Änderung der Dichte eine Änderung der Fließgeschwindigkeit dc ($c_2 - c_1$) statt. Die Berechnung der mittleren Fließgeschwindigkeit aus dem Volumenstrom erfolgt durch $\bar{c} = \dot{V} / (\pi \cdot (d/2)^2)$. Es handelt sich hierbei jedoch nur um die mittlere Fließgeschwindigkeit über den gesamten Weg von S/SL-Injektor (1) zu Detektor (2). Da sich der Druck eines kompressiblen Gases auf dem diesem Weg entspannt, beschleunigt sich die Fließgeschwindigkeit mit dem Druckabfall. Eine Änderung der Fließgeschwindigkeit bewirkt eine Veränderung des dynamischen Drucks. Die Summe des statischen und dynamischen Drucks bleibt gleich. Somit gilt, je schneller das Gas fließt desto größer der Anteil des dynamischen Drucks. Die Temperaturänderung des Gases auf Grund der Änderung der Fließgeschwindigkeit wird vernachlässigt. Es ergibt sich die differentielle Schreibweise von Gleichung 5.4, welche in Gleichung 5.5 dargestellt ist. Wobei sich aus $c_1 + c_2$ das doppelte der mittleren Fließgeschwindigkeit $2 \cdot \bar{c}$ entlang eines infinitesimal kleinen Abschnitts der Säule ergibt. Der Druckabfall durch Reibung innerhalb des Gases und Wandhaftung innerhalb eines solchen infinitesimal kleinen

$$-dp = \rho \cdot \bar{c} \cdot dc + dp_v \quad 5.5$$

Abschnitts wird als dp_v bezeichnet.¹²⁷ Dieser Druckabfall kann bei einem inkompressiblen Fluid allgemein nach der Darcy-Weißbach-Gleichung beschrieben werden.¹²⁸ Für ein kompressibles Fluid ist dies nur für einen infinitesimal kleinen Abschnitt der Säule möglich, da sich Fließgeschwindigkeit c und Dichte ρ ständig ändert. Der Zusammenhang ist dargestellt in Gleichung 5.6. Hierbei ist λ die Rohrraubungszahl. Der Fluss durch eine chromatographische

$$dp_v = \lambda \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\rho}{4} \cdot \bar{c}^2 \cdot dl \quad 5.6$$

Trennsäule kann als laminar aufgefasst werden, da der Innendurchmesser sehr klein ist, was zu einer kleinen Reynoldszahl Re (< 2000) führt. Für eine laminare Strömung ist die Rohrreibungszahl, wie in Gleichung 5.7 dargestellt, definiert. Wobei η die dynamische Viskosität

$$\lambda = \frac{64}{Re} = \frac{32 \cdot \eta}{\bar{c} \cdot r \cdot \rho} \quad 5.7$$

bezeichnet.¹²⁷ Durch Einsetzen von Gleichung 5.6 und Gleichung 5.7 in Gleichung 5.5 wird die partielle Differentialgleichung, dargestellt in Gleichung 5.8, erhalten. Durch die Annahme eines

$$-dp = \rho \cdot \bar{c} \cdot dc + \frac{8 \cdot \eta \cdot \bar{c}}{r^2} \cdot dl \quad 5.8$$

idealen Gases ist $\rho = p / (R \cdot T)$ und $\bar{c} = \dot{m} / (\pi \cdot r^2 \cdot \rho) = (\dot{m} \cdot R \cdot T) / (\pi \cdot r^2 \cdot p)$. Darüber hinaus ist die Ableitung $d\bar{c} / dp = (\dot{m} \cdot R \cdot T) / (\pi \cdot r^2 \cdot p^2)$. Der Massenstrom wird als \dot{m} und die spezifische Gaskonstante als R bezeichnet. Für ein ideales Gas kann somit Gleichung 5.8 zu

Gleichung 5.9 umformuliert werden. Durch Umformung und Trennung der Variablen (Abhängigkeit des Drucks auf der linken Seite und Abhängigkeit nach der Länge auf der rechten Seite)

$$-dp = - \frac{\dot{m}^2 \cdot R \cdot T}{\pi^2 \cdot r^4 \cdot p^2} dp + \frac{8 \cdot \eta \cdot \dot{m} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot r^4 \cdot p} \cdot dl \quad 5.9$$

wird Gleichung 5.10 erhalten. Die Integration der linken Seite erfolgt entlang des Säulenflusses von der hohen Druckseite p_1 (S/SL-Injektor) hin zur niederen Druckseite p_2 (Detektor). Die

$$\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\dot{m}^2 \cdot R \cdot T}{\pi^2 \cdot r^4 \cdot p} - p \right) \cdot dp = \int_0^l \frac{8 \cdot \eta \cdot \dot{m} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot r^4} \cdot dl \quad 5.10$$

Integration der rechten Seite erfolgt von 0 bis zur Länge der Trennsäule l . Das Ergebnis der Integration ist dargestellt in Gleichung 5.11. Der erste Term in Gleichung 5.11 beschreibt die

$$\left(\frac{\dot{m}^2 \cdot R \cdot T}{\pi^2 \cdot r^4} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \right) - \left(\frac{1}{2} \cdot (p_2^2 - p_1^2) \right) = \frac{8 \cdot \eta \cdot \dot{m} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot r^4} \cdot l \quad 5.11$$

Änderung des Drucks auf Grund der Änderung der Fließgeschwindigkeit. Dieser Term ist sehr klein für die typischen Massenflüsse, Temperaturen und Säulenradien in der Gaschromatographie. Für einen Heliumfluss von 20 ml/min durch eine Kapillare mit einem Durchmesser von 0.53 mm bei einem Druckgefälle von 1 bar und einer Temperatur von 100 °C ergibt sich ein Einfluss der Druckänderung auf Grund der Änderung der Fließgeschwindigkeit von etwa 0.0001 % auf die gesamte Druckänderung. Somit kann die Druckänderung auf Grund der Änderung der Fließgeschwindigkeit vernachlässigt werden und nur die Druckänderung auf Grund von Wandhaftung und Reibung innerhalb des Gases ist relevant. Somit ergibt sich Gleichung 5.12. Gleichung 5.12 kann nach dem Massenfluss \dot{m} umgestellt werden. Der

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{16 \cdot \eta \cdot \dot{m} \cdot R \cdot T \cdot l}{\pi \cdot r^4} \quad 5.12$$

Massenfluss kann nach dem idealen Gasgesetz mit $\dot{m} = (p \cdot \dot{V}) / (R \cdot T)$ in den Volumenfluss überführt werden. Somit stellt die Gleichung 5.13 eine modifizierte Version des Gesetzes von Hagen-Poiseuille für die Berechnung des Volumenstroms eines kompressiblen Fluids dar. Für die Berechnung des Trägergasflusses in der Gaschromatographie sollte für eine exaktere Berechnung diese Gleichung an Stelle des Gesetzes von Hagen-Poiseuille (Gleichung 4.1)

$$\dot{m} = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \cdot \pi \cdot r^4}{16 \cdot \eta \cdot R \cdot T \cdot l} \quad 5.13$$

verwendet werden. Der Druck p_i an der Stelle i in der Säule (l_i) kann mit Gleichung 5.12 berechnet werden, wenn darin p_2 mit p_i und l mit l_i ersetzt wird. Weiterhin wird der Massenfluss durch Gleichung 5.13 ersetzt. Da der Massenfluss konstant über die gesamte Säule berechnet wird findet in Gleichung 5.13 kein Austausch von p_2 mit p_i und l mit l_i statt. Durch kürzen wird Gleichung 5.14 erhalten, welche den Druckgradient entlang der Trennsäule beschreibt. Der

Gradient selbst ist nur abhängig vom Eingangsdruck (S/SL-Injektor) und Ausgangsdruck (Detektor). Mit Gleichung 5.14 kann der Druck an einem Schaltelement zwischen einer Vorsäule

$$p_1 = \sqrt{p_1^2 - \left[\frac{l_1}{l} \cdot (p_1^2 - p_2^2) \right]} \quad 5.14$$

und Hauptsäule berechnet werden. Hiermit kann beispielsweise theoretisch der Druck von EPC II bei Anwendung der kontinuierlichen Schnitttechnik (Abbildung 5.5) berechnet werden. Mit Hilfe des Massenflusses in Gleichung 5.13 und des Druckgradienten in Gleichung 5.14 kann der Geschwindigkeitsgradient über die Trennsäule nach Gleichung 5.15 berechnet

$$G_1 = \frac{\dot{m} \cdot R \cdot T}{\pi \cdot r^2 \cdot p_1} \quad 5.15$$

werden. Mit Hilfe der mittleren Gasgeschwindigkeit und der Säulenlänge kann die Totzeit (\bar{c} / l) berechnet werden. Über die Totzeit und die substanzspezifische Retentionszeit t_r wird, wie in Gleichung 5.16 dargestellt, der Retentionsfaktor K' definiert. Der Retentionsfaktor ist gemittelt über die gesamte Trennsäule. Für eine exaktere Betrachtung muss die Druckabhängigkeit des

$$K' = \frac{t_r - (l/\bar{c})}{(l/\bar{c})} \quad 5.16$$

Retentionsfaktors bestimmt werden. Dies kann nur durch Messungen bei unterschiedlichen Drücken stattfinden. Jedoch kann mit dem gemittelten Retentionsfaktor annähernd der Zeitpunkt bestimmt werden, an dem sich eine Komponente an einem bestimmten Ort auf der Trennsäule befindet. Die Berechnung ist dargestellt in Gleichung 5.17. Die Berechnung ist nützlich, da hiermit gute Startwerte für die Bestimmung der Rückspülzeit ($t_{BF, an}$), der „Schnitt an“ Zeit ($t_{Schnitt-an}$) und der „Schnitt aus“ Zeit ($t_{Schnitt-aus}$) ermittelt werden können.

$$t_{r_i} = K' \cdot (l_i / \bar{c}_{1-i}) + (l_i / \bar{c}_{1-i}) \quad 5.17$$

6 Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie

In Verbrauchsprodukten und unsere Umwelt müssen geringste Spuren von Verunreinigungen analysiert werden um Produkte mit höchsten Qualitätsstandards zu produzieren und um eine saubere Umwelt zu erhalten. Beispielsweise werden flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds – VOC) wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole (BTEX) analysiert, da sie als gesundheitsschädliche und gefährliche Luftschadstoffe (Hazardous Air Pollutants – HAPs) klassifiziert sind.¹²⁹ Die Analyse solcher Chemikalien im unteren ppb Bereich in Verbrauchsprodukten und der Umwelt ist daher äußerst wichtig und erfordert höchst empfindliche Messsysteme. Aus diesem Grund wird die Spurenanalytik zunehmend wichtig für die Prozessanalysetechnik.⁹⁸ Für eine kontinuierliche online Messung in einem industriellen Umfeld wird erwartet, dass das Messsystem voll automatisiert, ohne manuelle Interaktion, zuverlässige Messwerte über mehrere Wochen liefert. Die Spurenanalytik mittels Chromatographie erfordert für gewöhnlich eine Anreicherung oder die Verwendung selektiver Detektoren mit einer hohen Empfindlichkeit für die entsprechenden Zielsubstanzen. Beispielsweise einen Elektroneneinfangdetektor für halogenierte Substanzen, einen thermionischen spezifischen Detektor für Stickstoff- oder Phosphorverbindungen oder einen massenselektiven Detektor im Detektionsmodus für einzelne Ionen. Die Verwendung einer Anreicherung oder solcher Detektoren schränkt die Vielfalt der zu detektierenden Substanzen ein. Des Weiteren benötigt eine Anreicherung einen zusätzlichen instrumentellen Aufwand, welcher das Ausfallrisiko in einer kontinuierlichen Messung erhöht. Ein Vorteil bei der Anwendung der transformationsbasierten Chromatographie zur Verbesserung des SNR (vgl. Kapitel 2.1.4) ist, dass keine Substanzen durch Vorbehandlung der Probe oder durch die Nutzung selektiver Detektoren diskriminiert werden.

Das entwickelte Verfahren für die Anwendung in der transformationsbasierten Chromatographie wird in diesem Kapitel am Beispiel einer online Spurenanalytik von BTEX Aromaten im ppb Bereich in einem CO₂ Gasstrom vorgestellt. Zusätzlich befindet sich Methan und Methanol im ppm Bereich in diesem Gasstrom. Da es sich um ein reales, nicht-ideales chromatographisches System handelt entsteht bei einer Entfaltung des überlagerten Chromatogramms durch Gleichung 2.3, Gleichung 2.5 oder Gleichung 2.7 mit der Inversen einer zirkulären Faltungsmatrix \mathbf{S} , welche den idealen Fall beschreibt, Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm.¹⁴ Die Intensität des Korrelationsrauschens im berechneten Chromatogramm, welches durch die im Vergleich zu den Peaks der Spurenanalyten großen Methan und Methanol Peaks im überlagerten Chromatogramm verursacht wird, ist in derselben Größenordnung wie die Intensität der Peaks der BTEX Aromaten. Der Grund hierfür ist, dass die Intensität des

Korrelationsrauschens linear²⁵ zur Standardabweichung der Peakintensitäten der einzelnen Dosierungen zunimmt (vgl. Kapitel 2.1.5) und die Peaks der BTEX Aromaten auf Grund der geringeren Konzentration einen Faktor 1000-10000 weniger intensiv sind als die Peaks von Methan/ Methanol. Die Peaks der BTEX Aromaten tragen somit einen Faktor 1000-10000 weniger zum Korrelationsrauschen bei und versinken auf Grund ihrer geringen Peakintensität im berechneten Chromatogramm vollständig im Korrelationsrauschen der Peaks von Methan/ Methanol. Es kann somit bei der Anwesenheit hochkonzentrierter Komponenten (hier: Methan/ Methanol) bei Anwendung der transformationsbasierten Chromatographie im berechneten Chromatogramm keine Auswertung der Spurenanalyten stattfinden und es findet daher auch keine Verbesserung des SNR statt.^{102,130} Die Unterdrückung von Korrelationsrauschen, verursacht durch die Peaks hochkonzentrierter Komponenten im überlagerten Chromatogramm ist somit eine Schlüsseltechnologie zur Anwendung der transformationsbasierten Chromatographie für die Verbesserung des SNR. Experimentell können hochkonzentrierte Peaks mit Hilfe von Säulenschaltungen (vgl. Kapitel 5) im überlagerten Chromatogramm verhindert werden. In einigen Fälle kann auch das Trägergas/ Flussmittel die gleiche Substanz wie die hochkonzentrierten Matrixkomponente sein.⁴¹

In diesem Kapitel wird dagegen ein Auswerteverfahren vorgestellt mit welchem das Korrelationsrauschen, verursacht durch die Peaks hochkonzentrierter Komponenten, im durch Hadamard Transformation berechneten Chromatogramm unterdrückt wird. Dabei werden die Peaks der hochkonzentrierten Komponenten vor der Hadamard Transformation aus dem überlagerten Chromatogramm entfernt. Dies erlaubt die Anwendung der transformationsbasierten Chromatographie trotz der Anwesenheit von Komponenten, welche deutlich höher als die Spurenanalyten konzentriert sind, für die Spurenanalytik. Zusätzlich zu diesem Verfahren wird ein neues Berechnungsverfahren für die Hadamard Transformation im Fall von $1 / \Delta t < f$ vorgestellt. Anstatt die Faltungsmatrix zu vergrößern⁹⁹ (vgl. Kapitel 2.1.3) wird das überlagerte Chromatogramm in eine Matrix überführt. Auf diese Weise kann die Hadamard Transformation dann als Matrix mal Matrix Multiplikation durchgeführt werden. Diese Methode ist weniger rechenintensiv als die Verwendung einer vergrößerten Faltungsmatrix, welche zudem häufig nur spärlich besetzt ist, da $1 / \Delta t \ll f$. Die Methode wird als high definition (hochauflösende) Hadamard Transformation bezeichnet.

Apparativer Messaufbau

Die Experimente werden mit einem 7890B Gaschromatographen mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Für die Methodenentwicklung wird das Prüfgas, gegeben in Tabelle 10.4 in Kapitel 10.3, verwendet. Für Experimente bei unterschiedlichen Konzentrationen wird dieses Prüfgas über eine Druckmessung volumetrisch mit CO₂ verdünnt. Die Probe wurde über ein Magnetventil in einem patentierten Injektordesign⁸⁴ dosiert. Das gesamte Dosiersystem mit Steuerung ist unabhängig vom Gaschromatographen und ist kommerziell bei der Firma Trapp ChemTech GmbH & Co. KG (Heidelberg) erhältlich. Hierbei wird die gasförmige Probe bei einem konstanten Überdruck von etwa 0.05 bar für die Zeit von 1.5 s in den S/SL-Injektor des GC dosiert. Durch die lange Dosierzeit wird ein hohes Probenvolumen in den GC transferiert. Durch den geringen Überdruck werden die Druckverhältnisse im S/SL-Injektor nur wenig gestört. Der Überdruck von 0.05 bar ist über die Dosierzeit von 1.5 s hinweg annähernd konstant, da sich zwischen dem Druckregler und dem Magnetventil ein Puffervolumen von etwa 100 mL befindet. Da über 99 % der analysierten Probe CO₂ sind können Änderungen des Dosiervolumens auf Grund von Änderungen der Viskosität vernachlässigt werden (vgl.

Kapitel 4.1). Die zu analysierenden leichtsiedenden Komponenten zusammen mit den GC- und Modulationsparameter sind in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3 dargestellt. Als Trägergas wird CO_2 verwendet. Da die Probe zu über 99 % aus CO_2 besteht und mit einem Zeitabstand von wenigen Sekunden in den GC dosiert wird, füllt sich die Trennsäule mit einer beträchtlichen Menge CO_2 während eines Multiplexing Experiments mit mehreren hundert Dosierungen. Ein Trägergas wie He, H_2 oder N_2 würde durch die häufigen Dosierungen so stark verdünnt, dass die Retentionszeiten von Peaks einzelner Komponenten im überlagerten Chromatogramm verändert werden. Der Abstand zwischen gleichen Peaks unterschiedlicher Dosierungen hängt somit nicht mehr nur vom Dosierabstand ab. Dieser Effekt würde somit eine zusätzliche Quelle von Korrelationsrauschen darstellen. Da im 7890B Gaschromatographen nicht die technischen Mittel zur Verfügung stehen Rohdaten kontinuierlich (nach jedem Zeitintervall Δt) ohne Unterbrechung aufzuzeichnen und abzuspeichern, kann nur eine transformationsbasierte Messung mit endlicher Länge (über die Dauer einer PRBS) durchgeführt werden (vgl. GC- und Modulationsparameter in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3). Für den Messaufbau wird keine Vorsäule verwendet um im Zeitabstand von wenigen Sekunden in den GC dosieren zu können. Es werden im Gasstrom auch keine Schwersieder erwartet und es handelt sich bei der Hauptsäule (CP SIL 5CB) um eine vergleichsweise unempfindliche Kapillarsäule. Nach einer transformationsbasierten Messung mit endlicher Länge werden die Rohdaten mit der ChemStation (C.01.07 SR1) im csv Format exportiert und in MATLAB ausgewertet.

6.1 Algorithmus der high definition Hadamard Transformation

Wie in Kapitel 2.1.3 dargestellt kann bei Verwendung einer PRBS mit maximaler Länge eine Hadamard Transformation (Gleichung 2.7) durchgeführt werden. Für $1 / \Delta t < f$ wird die inverse Faltungsmatrix \mathbf{S} direkt als links-zirkuläre quadratische Matrix von $\text{PRBS}_{-1}^{\text{ex}}$ abgeleitet.⁹⁹ Da normalerweise $1 / \Delta t \ll f$ ist die Matrix häufig sehr groß und nur spärlich besetzt.¹⁰⁷ Eine andere Möglichkeit in diesem Fall ist die Darstellung des Vektors, welcher das zyklisierte überlagerte Chromatogramm beinhaltet, als eine Matrix \mathbf{M} mit m Zeilen und $\Delta t \cdot f$ Spalten. Das ist möglich, da das überlagerte Chromatogramm in zyklisierter Form genau $m \cdot \Delta t \cdot f$ Datenpunkte besitzt. Jeweils der erste Datenpunkt von jedem Zeitintervall Δt bildet die erste Spalte der Matrix \mathbf{M} . Der jeweils zweite und dritte Datenpunkt von jedem Zeitintervall Δt ergibt die zweite und dritte Spalte der Matrix \mathbf{M} . Auf diese Art und Weise wird die Matrix \mathbf{M} vollständig gefüllt. Mit Hilfe von Gleichung 2.8 wird aus der Faltungsmatrix \mathbf{S} , welche direkt von der PRBS abgeleitet ist, die Inverse berechnet. Die Multiplikation dieser Inversen mit der Matrix \mathbf{M} ergibt eine

$$\mathbf{H} = [\mathbf{S}]^{-1} \cdot \mathbf{M} \quad 6.1$$

Matrix \mathbf{H} . Die Matrix \mathbf{H} wird auf dieselbe Art und Weise zu einem Vektor umgeformt, wie die Matrix \mathbf{M} aus dem zyklisierten überlagerten Chromatogramm gebildet wurde. Der entstehende Vektor enthält das berechnete Chromatogramm, welches den gleichen Zeitabstand zwischen zwei Datenpunkten hat wie das überlagerte Chromatogramm. Die Idee der High definition Hadamard Transformation ist in Abbildung 6.1 mit Hilfe eines simulierten Chromatogramms dargestellt. Es ist abgebildet wie ein simuliertes zyklisiertes überlagertes Chromatogramm mit der Inversen der links zirkulären Faltungsmatrix ($2 / (m + 1) \cdot$ Hadamard Matrix) zum berechneten

Chromatogramm entfaltet wird. Für die Simulation ist $\Delta t = 40$ s und $f = 10$ Hz. Somit wird aus der verwendeten PRBS (0 1 1 1 0 0 1) eine PRBS^{ex} mit 2800 Elementen abgeleitet. Die Simulation des zyklisierten überlagerten Chromatogramms wurde durch Multiplikation mit einer Faltungsmatrix, welche links-zirkulär von einer PRBS^{ex} abgeleitet wurde, mit einem simulierten Einzelchromatogramm erhalten. Das zyklisierte überlagerte Chromatogramm kann in sieben Zeitintervalle ($m = 2^n - 1$) mit einem Abstand von Δt eingeteilt werden. Jedes Intervall enthält $\Delta t \cdot f$ Datenpunkte (hier: 400). In der vereinfachten Darstellung in Abbildung 6.1 sind lediglich 4 statt 400 Bereiche je Zeitintervall Δt in verschiedenen Farben dargestellt (rot, grün, grau, blau). Somit werden durch die Darstellung nur 4 Datenpunkte pro Zeitintervall Δt suggeriert. Um die 7 roten Werte im berechneten Chromatogramm zu erhalten werden die 7 rot markierten Werte des zyklisierten überlagerten Chromatogramms mit der Inversen der links-zirkulären Faltungsmatrix multipliziert. Auf diese Weise können alle Datenpunkte innerhalb eines Zeitintervalls (rot, grün, grau und blau in Abbildung 6.1) nacheinander entfaltet werden. Die

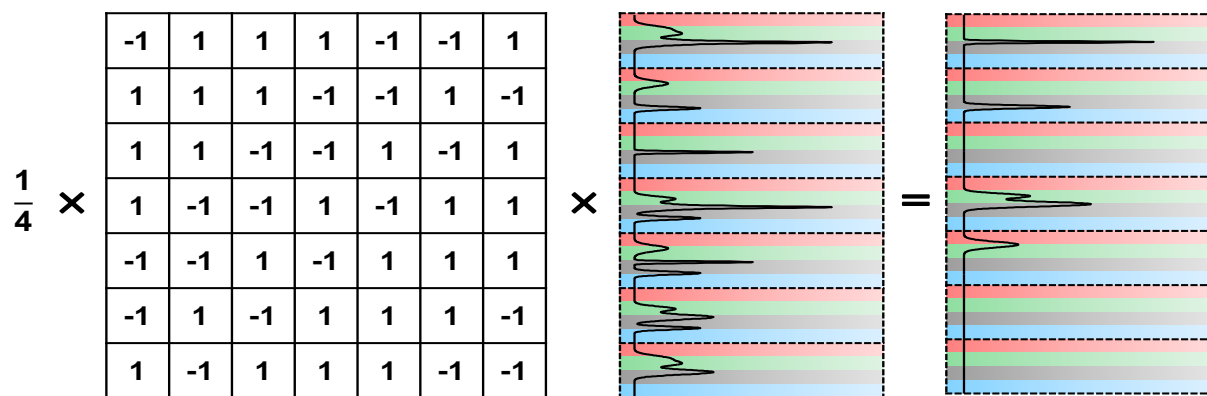


Abbildung 6.1: Darstellung der High definition Hadamard Transformation mit einem simulierten Chromatogramm: Multiplikation der 7 roten Messwerte im überlagerten Chromatogramm mit der Inversen der links-zirkulären Faltungsmatrix ($2 / (m + 1) \cdot$ Hadamard Matrix) ergeben die 7 roten berechneten Werte im berechneten Chromatogramm. Das gleiche gilt für alle grünen, grauen und blauen Werte. Auf diese Weise wird durch vielfache Hadamard Transformation die Abtastfrequenz f des Detektors, mit der das überlagerte Chromatogramm aufgezeichnet wurde, im berechneten Chromatogramm beibehalten.

Umsetzung der high definition Hadamard Transformation ist dargestellt im MATLAB Programmausdruck 6.1. Das Zeitintervall Δt in Sekunden, die Abtastfrequenz f des Detektors in Hz und die Anzahl der Elemente in der PRBS werden als skalare Werte an die Funktion übergeben. Die n -bit PRBS, beispielsweise generiert mit dem MATLAB Programmausdruck 2.2, wird als Zeilenvektor mit $m = 2^n - 1$ Elementen und das zyklisierte überlagerte Chromatogramm (MATLAB Programmausdruck 2.1) wird als Zeilenvektor mit dem Variablennamen „convoluted_zyk“ übergeben. Das zyklisierte überlagerte Chromatogramm wird ohne Basislinien Offset eingesetzt um Störungen in der Basislinie im berechneten Chromatogramm („deconvoluted“) zu vermeiden. Falls ein Offset vorhanden ist kann dieses bereits vor der Zyklisierung (MATLAB Programmausdruck 2.1) im gemessenen überlagerten chromatogramm entfernt werden. Im ersten Schritt wird eine links-zirkuläre Matrix aus der PRBS abgeleitet. Im zweiten Schritt findet der Aufbau der Matrix **M** statt. Darauf folgt die high definition Hadamard Transformation durch eine Matrix mal Matrix Multiplikation, welche die Matrix **H** ergibt. Im letzten Schritt wird die Umformung der Matrix **H** zu einem Vektor, welcher das berechnete Chromatogramm enthält durchgeführt.

6.2 Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten

```
function [deconvoluted] = Hadamard_Transformation(m,t,f,PRBS,convoluted_zyk)

% m [skalar]           = Anzahl der Elemente in der PRBS
% t [skalar]           = Zeitintervall [s]
% f [skalar]           = Abtastrate des Detektors [Hz]
% PRBS [Zeilenvektor] = PRBS (2^n-1 Elemente)
% convoluted_zyk [Zeilenvektor] = zyklisiertes überlagertes Chromatogramm
%                       (m*t*f Elemente)

%-----Ableitung der links-zirkulären Faltungsmatrix-----
S=PRBS(mod(bsxfun(@plus,(0:m-1)',0:m-1),m)+1);
%-----Aufbau der Matrix M-----
M=reshape(convoluted_zyk,t*f,m).';
%-----high definition Hadamard Transformation-----
H=(2*transpose(S)-ones(m,m))*(2/(m+1))*M;
%-----Umformung der Matrix H-----
deconvoluted=flip(reshape(flip([H(2:end,:);H(1,:)].'),1,m*t*f));

end
```

MATLAB Programmausdruck 6.1 Umsetzung der high definition Hadamard Transformation.

6.2 Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten

Komponenten, deren Peaks auf Grund ihrer Konzentration deutlich größer sind als die der nachzuweisenden Spurenanalyten im überlagerten Chromatogramm, verursachen durch geringste Abweichungen in den Formen ihrer Peaks Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm, welches größer ist als das Detektorrauschen.^{102,130} Die Unterdrückung von solchem Korrelationsrauschen ist eine Schlüsseltechnologie für die Anwendung der transformationsbasierte Chromatographie. Dies gilt vor allem dann, wenn das Korrelationsrauschen in der Größenordnung der nachzuweisenden Spurenanalyten ist.

Elimination der hochkonzentrierten Komponenten im überlagerten Chromatogramm

Das grundlegende Konzept dieses Algorithmus ist, dass die Peaks der hochkonzentrierten Komponenten aus dem überlagerten Chromatogramm eliminiert werden. Durch Überschreiben der Peaks mit Elementen „0“ im Vektor des überlagerten Chromatogramms werden die Peaks der hochkonzentrierten Komponenten eliminiert. In der hier vorgestellten Variante des Algorithmus wird nur eine bestimmte Anzahl aufeinanderfolgender Datenpunkte pro Dosierung mit Elementen „0“ ersetzt. Somit ist die Voraussetzung hier, dass pro Dosierung nur eine hochkonzentrierte Komponente eluiert oder mehrere hochkonzentrierte Komponenten hintereinander eluieren. Der Datenpunkt, relativ zum Dosierzeitpunkt, an welchem die Elution der ersten hochkonzentrierten Komponente von der ersten Dosierung startet (*A*) und der Datenpunkt an welchem die Elution der letzten hochkonzentrierten Komponente der ersten Dosierung endet (*B*), werden im überlagerten Chromatogramm bestimmt. Der Bereich zwischen Start der Elution (*A*) und Ende der Elution (*B*) der hochkonzentrierten Komponente/ *n* wird als Eliminationsintervall bezeichnet. Mit Hilfe der Werte *A* und *B* sowie der BPT können alle Bereiche im überlagerten Chromatogramm bestimmt werden, in welchen die Peaks der hochkonzentrierten

6 Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie

Komponenten eluieren. Da in dieser Variante nur eine bestimmte Anzahl aufeinanderfolgender Datenpunkte pro Dosierung mit Elementen „0“ ersetzt wird, ist die Anzahl der Eliminationsintervalle gleich der Anzahl der Dosierungen. Für eine PRBS mit maximaler Länge bedeutet dies eine Anzahl von $2^n / 2$ Eliminationsintervallen. Die Eliminierung der Peaks hochkonzentrierter Komponenten aus dem gemessenen nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramm (Zeilenvektor mit dem Namen „convoluted“) mit Hilfe der skalaren Werte A und B , sowie dem Zeitintervall Δt in Sekunden, der Abtastrate f des Detektors (Hz) und der Anzahl der Elemente in der PRBS ist im MATLAB Programmausdruck 6.2 dargestellt. Die n -bit PRBS, beispielsweise generiert mit dem MATLAB Programmausdruck 2.2, wird als Zeilenvektor mit $2^n - 1$ Elementen eingesetzt.

```
% m [skalar]           = Anzahl der Elemente in der PRBS
% t [skalar]           = Zeitintervall [s]
% f [skalar]           = Abtastrate des Detektors [Hz]
% PRBS [Zeilenvektor] = PRBS (2^n-1 Elemente)
% convoluted [Zeilenvektor] = überlagertes Chromatogramm
% A [skalar]           = Elutionsstart (hochkonzentrierte Komponente)
% B [skalar]           = Elutionsende (hochkonzentrierte Komponente)

for i=1:m
    convoluted((i-1)*t*f+A+1:(i-1)*t*f+B)=abs(PRBS(i)-1)*...
    convoluted((i-1)*t*f+A+1:(i-1)*t*f+B);
end
```

MATLAB Programmausdruck 6.2: Umsetzung des Verfahrens zur Eliminierung hochkonzentrierter Komponenten aus dem überlagerten Chromatogramm.

Durch den Code im MATLAB Programmausdruck 6.2 wird der Inhalt der Variablen „convoluted“, welche ursprünglich das nicht-zyklisierte überlagerte Chromatogramm enthält mit dem modifizierten nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramm überschrieben. Das modifizierte überlagerte Chromatogramm enthält nur überlagerte Peaks der Spurenanalyten. Der Teil der überlagerten Peaks der Spurenanalyten, welcher mit den Peaks der hochkonzentrierten Komponenten überlagert war wurde jedoch auch entfernt. Somit fehlen nun in den Eliminationsintervallen die Peaks überlagerte Spurenanalyten. Dies stellt eine Quelle für Korrelationsrauschen da. So lange jedoch die Intensität der Peaks der Spurenanalyten kleiner der Standardabweichung der Peakintensität der hochkonzentrierten Komponenten ist führt die Elimination im Eliminationsintervall zu einer Unterdrückung von Korrelationsrauschen. Ab einem Faktor 100 Unterschied in der Peakintensität zwischen Spurenanalyten und hochkonzentrierter Komponente/ n ist dieser Fall für ein kommerzielles chromatographisches System mit einer Standardabweichung von 1 % erreicht.

Um sicherzustellen, dass nicht zu viel überlagerte Peaks der Spurenanalyten entfernt werden, werden die GC- und Modulationsparameter so eingestellt, dass die Peaks der hochkonzentrierten Komponenten nur maximal die Hälfte des Platzes im überlagerten Chromatogramm beanspruchen. Somit enthält das modifizierte überlagerte Chromatogramm keine Peaks mehr von hochkonzentrierten Komponenten und besteht mindestens zur Hälfte aus dem tatsächlich gemessenen überlagerten Chromatogramm. Für eine PRBS gilt, dass der, mit Elementen „0“ im Vektor des überlagerten Chromatogramms, überschriebene Bereich pro Dosierung maximal Δt lang sein darf. Somit bleiben noch $(m/2) - 1$ nicht modifizierte Zeitintervalle im modifizierten überlagerten Chromatogramm übrig. Wenn das Eliminationsintervall zu klein gewählt

wird, so dass der Anfang oder das Ende des Peaks der hochkonzentrierten Komponente nicht vollständig eliminiert werden, verursacht dies auch Korrelationsrauschen.

Korrektur der Basislinie im berechneten Chromatogramm

Durch Ersetzen der Messwerte mit Elementen „0“ zwischen Start der Elution (A) und Ende der Elution (B) der hochkonzentrierten Komponente/ n entstehen pro Eliminationsintervall 2 abrupte Schnitte (Wechsel von einem Messwert zu einem Wert „0“) im überlagerten Chromatogramm. Daher entstehen durch die Eliminierung von Peaks im überlagerten Chromatogramm nach der Entfaltung im berechneten Chromatogramm Störungen der Basislinie. Solche Störungen sind beispielhaft in Abbildung 6.2 dargestellt. Der Grund hierfür ist die Eliminierung von

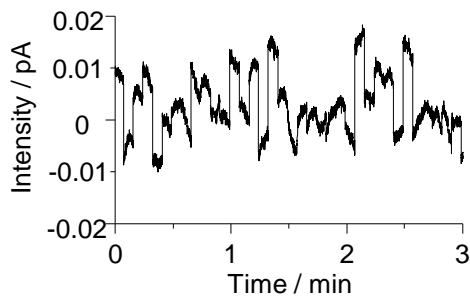


Abbildung 6.2: Störungen in der Basislinie durch die Schnitte A und B bei der Anwendung des Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten.

Peaks, welche zu Elementen mit dem Wert „0“ in der Matrix \mathbf{M} führt. Die Anzahl und Anordnung dieser Elemente ist abhängig von der Position der Schnitte. Es zeigt sich, dass es in der Matrix \mathbf{M} Spalten mit identisch angeordneten Elementen mit dem Wert „0“ gibt. Die korrespondierenden Spalten in der Matrix \mathbf{H} resultieren nach der high definition Hadamard Transformation in einem einheitlichen Niveau der Basislinie. Das Eliminationsintervall verursacht zwei Schnitte wodurch zwei unterschiedliche Sätze mit identisch angeordneten Elementen mit dem Wert „0“ in der Matrix \mathbf{M} entstehen. Daher entstehen in der Matrix \mathbf{H} zwei Sätze mit identischem Niveau der Basislinie. Da die Matrix \mathbf{H} Zeile für Zeile in einen Vektor umgeformt wird, verändert sich das Niveau der Basislinie

periodisch in jedem Zeitintervall Δt des berechneten Chromatogramms. Die Datenpunkte A' bei welchen eine Änderung der Basislinie auf Grund des Schnitts bei A auftreten, können für eine Korrektur der Basislinie mit Hilfe der Gleichung 6.2 vorhergesagt werden. Analog können die Datenpunkte B' bei welchen eine Änderung der Basislinie auf Grund des Schnitts bei B auftreten durch Austausch von A gegen B in Gleichung 6.2 vorhergesagt werden. Wenn

$$A' = j \cdot (\Delta t \cdot f) + A \bmod(\Delta t \cdot f) \quad \text{für: } \{j \in \mathbb{N} \mid 0 \leq j < m\} \quad 6.2$$

$B - A = \Delta t \cdot f$ ist sind A' und B' identisch. Für die Korrektur der Basislinie werden die unterschiedlichen Bereiche mit einem eigenen Niveau für die Basislinie hoch oder runter auf ein gemeinsames Niveau der Basislinie geschoben. Die Umsetzung der Basislinienkorrektur für den Fall ist dargestellt im MATLAB Programmausdruck 6.3. Es werden für die Berechnung die skalaren Werte A und B , das Zeitintervall Δt in Sekunden, die Abtastrate f des Detektors in Hz, die Anzahl der Elemente in der PRBS m sowie die beiden Zeilenvektoren mit der PRBS und mit dem berechneten Chromatogramm (MATLAB Programmausdruck 6.1) benötigt. In einem ersten Schritt wird ein Vektor berechnet welcher erst die Werte für A' und danach für B' enthält. In einer Schleife werden danach die Abschnitte der Basislinie mit gleichem Niveau auf das Niveau der vorherigen Basislinie angehoben oder abgesenkt. Die neue Basislinie hat keine physikalische Bedeutung aber die berechneten Chromatogramme können wie konventionelle Chromatogramme interpretiert und integriert werden. Diese Korrektur der Basislinie wird für

alle dargestellten berechneten Chromatogramme angewendet wo der Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen, verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten, angewendet wird.

```
% m [skalar]           = Anzahl der Elemente in der PRBS
% t [skalar]           = Zeitintervall [s]
% f [skalar]           = Abtastrate des Detektors [Hz]
% PRBS [Zeilenvektor] = PRBS (2^n-1 Elemente)
% deconvoluted [Zeilenvektor] = Ergebnis des MATLAB Programmausdruck 6.1
% A [skalar]           = Elutionsstart (hochkonzentrierte Komponente)
% B [skalar]           = Elutionsende (hochkonzentrierte Komponente)

dp=[((1:m-1)-1)*t*f+mod(A,t*f)+1 ((1:m-1)-1)*t*f+mod(B,t*f)+1];
for i=1:1:m-1
    deconvoluted(dp(i):dp(i)+t*f-1)=deconvoluted(dp(i):dp(i)+t*f-1)-...
    (deconvoluted(dp(i))-deconvoluted(dp(i)-1));
end
```

MATLAB Programmausdruck 6.3: Umsetzung der Basislinienkorrektur nach Anwendung des Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen, welches durch die Peaks hochkonzentrierter Komponenten verursacht wird.

Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen

Die Chromatogramme in Abbildung 6.3 zeigen die Anwendung des Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten auf ein nicht-zyklisiertes überlagertes Chromatogramm und die dazugehörigen durch Entfaltung erhaltenen berechneten Chromatogramme. Als Probe wurde das Prüfgas, gegeben in Tabelle 10.4 in Kapitel 10.3, verwendet. In diesem Prüfgas ist die Konzentration des Methanols einen Faktor 1000 größer als die Konzentration der BTEX Aromaten. Für das nicht-zyklisierte überlagerte Chromatogramm in Abbildung 6.3 a.1 wurden die GC-Parameter in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3 mit der 10-bit Modulation verwendet. Die Elutionsreihenfolge der Substanzen ist Methanol, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p- und m-, und o-Xylol. Das para- und meta-Isomer von Xylol ist nicht voneinander getrennt und wird als ein Peak beobachtet. Der Peak von Ethylbenzol ist nicht basisliniengetrennt vom p- und m-Xylol Peak. Der erste Methanol Peak im nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramm eluiert zwischen den Datenpunkten 3710 und 3960, was einem Bereich der Retentionszeiten zwischen 74.2 s und 79.2 s entspricht. Das Eliminationsintervall hat somit genau die Länge des Zeitintervalls. Da die PRBS mit 6 aufeinanderfolgenden Elementen „0“ beginnt und die erste Dosierung erst mit dem 7. Element stattfindet werden 6 Zeitintervalle ($6 \cdot \Delta t \cdot f = 1500$ Datenpunkte/ 30 s) vom Bereich der Retentionszeiten des Methanols subtrahiert (44.2 s und 49.2 s was einem Eliminationsintervall [A; B] von A = 2210 und B = 2460 entspricht). Die Positionen aller weiteren Methanol Peaks im nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramm werden gemäß der PRBS mit Hilfe des MATLAB Programmausdruck 6.2 eliminiert. Abbildung 6.3 a.2 zeigt den Bereich der Retentionszeit von 7 bis 8 Minuten aus dem nicht-zyklisierten überlagerten Chromatogramm in Abbildung 6.3 a.1. In Abbildung 6.3 a.3 ist schließlich das durch Entfaltung erhaltene berechnete Chromatogramm aus dem überlagerten Chromatogramm in Abbildung 6.3 a.1 dargestellt. Die BTEX Peaks können nur sehr schwer erkannt werden, da sie fast vollständig im Korrelationsrauschen, verursacht durch die Methanol Peaks, versunken sind. Abbildung 6.3 b.1 zeigt ein modifiziertes überlagertes Chromatogramm, welches aus dem gemessenen überlagerten Chromatogramm in Abbildung 6.3 a.1 erhalten wird. Dieses Chromatogramm

6.2 Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten

enthält nur die Methanol Peaks, welche gemäß dem Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen, verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten, mit den Elementen „0“ ersetzt würden. In Abbildung 6.3 b.2 ist wieder der Bereich der Retentionszeit zwischen 7 und 8 Minuten hervorgehoben. Es ist zu erkennen, dass nur die Methanol

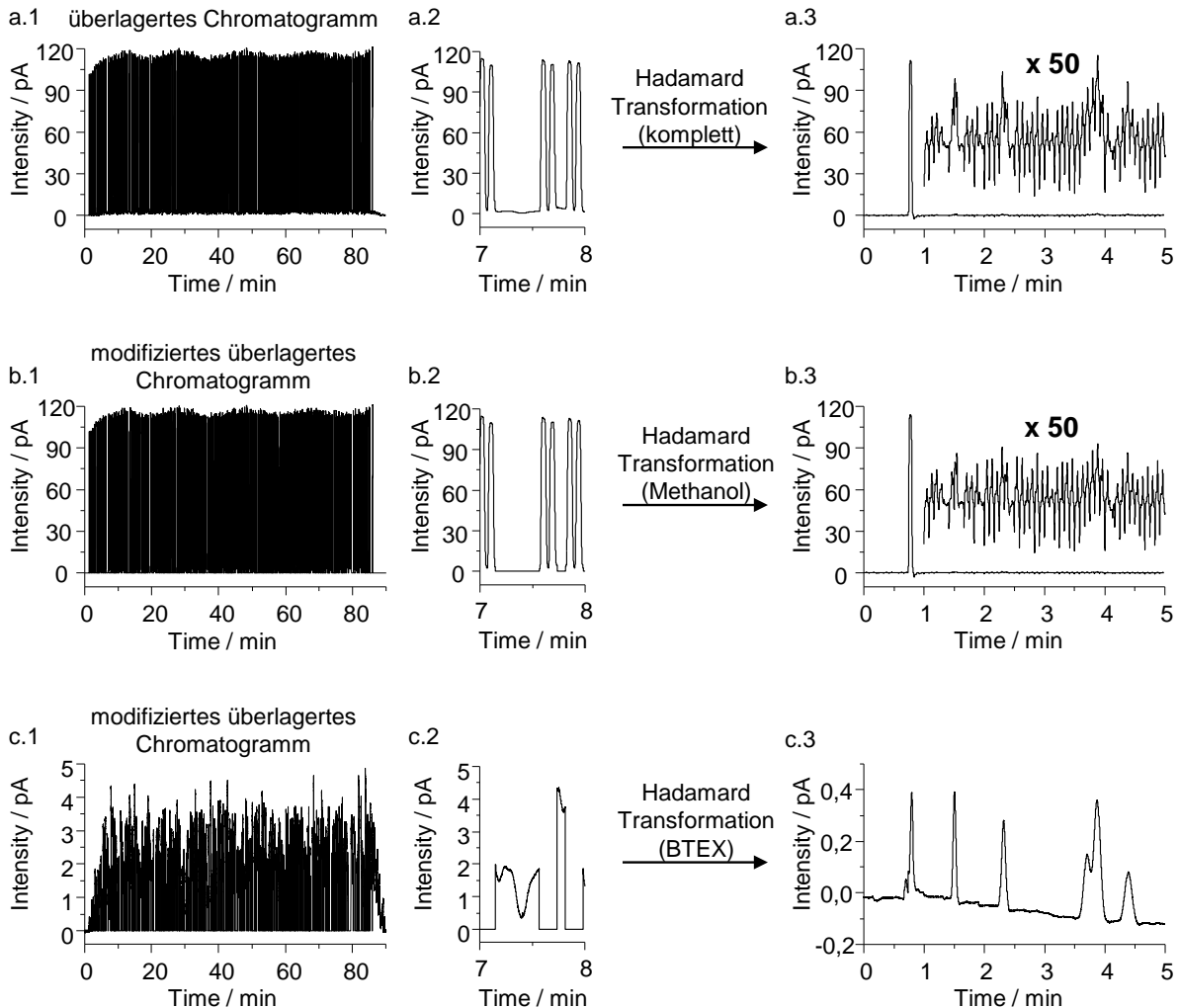


Abbildung 6.3: Darstellung des Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten. Das überlagerte Chromatogramm wurde mit den Parameter aus Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3 (10-bit Modulation), mit dem Prüfgas, gegeben in Tabelle 10.4 in Kapitel 10.3 (jeweils 100 ppb BTEX und 100 ppm Methanol) gemessen. (a) High definition Hadamard Transformation des gemessenen überlagerten Chromatogramms (50 x Vergrößerung der Basislinie). (b) High definition Hadamard Transformation von modifizierten Rohdaten, in welchen nur Methanol Peaks mit überlagerten BTEX Peaks vorhanden sind (50 x Vergrößerung der Basislinie). Die Bereiche zwischen den Methanol Peaks wurden durch die Elemente „0“ ersetzt. (c) High definition Hadamard Transformation von modifizierten Rohdaten, in welchen nur überlagerte BTEX Peaks vorhanden sind. Die Bereiche der Methanol Peaks wurden durch die Elemente „0“ ersetzt.

Peaks mit überlagerten BTEX Peaks vorhanden sind und der Bereich zwischen den Methanol Peaks mit den Elementen „0“ ersetzt wurde. Um darzustellen welche Information verloren geht, wenn die Methanol Peaks mit den Elementen „0“ ersetzt werden, ist in Abbildung 6.3 b.3 das aus dem überlagerten Chromatogramm in Abbildung 6.3 b.1 durch Entfaltung erhaltene berechnete Chromatogramm dargestellt. Die BTEX Peaks sind in Abbildung 6.3 b.3 mit einer

geringeren Intensität wie in Abbildung 6.3 a.1 zu erkennen, obwohl die Bereiche zwischen den Methanol Peaks im überlagerten Chromatogramm vor der Entfaltung mit den Elementen „0“ ersetzt wurden. Der Grund hierfür ist, dass BTEX Peaks auch mit den Methanol Peaks selbst überlagert sind, wodurch dann das berechnete Chromatogramm in Abbildung 6.3 b.1 sowohl Methanol als auch BTEX Peaks enthält. Das modifizierte überlagerte Chromatogramm in Abbildung 6.3 c.1 wird aus dem überlagerten Chromatogramm in Abbildung 6.3 a.1 erhalten. Hierbei wurden die Bereiche der Methanol Peaks gemäß dem Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen, verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten, mit den Elementen „0“ ersetzt. Der Bereich der Retentionszeit des überlagerten Chromatogramms in Abbildung 6.3 c.1 zwischen 7 und 8 Minuten ist in Abbildung 6.3 c.2 hervorgehoben. Es ist zu erkennen, dass die Bereiche in denen vorher die Methanol Peaks waren (vgl. Abbildung 6.3 a.2 und b.2) nun mit den Elementen „0“ ersetzt wurden. Durch Entfaltung des überlagerten Chromatogramms in Abbildung 6.3 c.1 mit der high definition Hadamard Transformation wird das berechnete Chromatogramm in Abbildung 6.3 c.3 erhalten. Subtraktion des berechneten Chromatogramms in Abbildung 6.3 b.3 vom berechneten Chromatogramm in Abbildung 6.3 a.3 ergibt auch das Chromatogramm in Abbildung 6.3 c.3. Sowohl die Entfaltung der BTEX Peaks als auch die Subtraktion der entfalteten Methanol Peaks vom gemessenen überlagerten Chromatogramm ergeben dasselbe berechnete Chromatogramm, welches nur die entfalteten BTEX Peaks enthält (Abbildung 6.3 c.3). Die BTEX Peaks im berechneten Chromatogramm in Abbildung 6.3 c.3 erhalten fast kein Korrelationsrauschen und können daher integriert und ausgewertet werden. Obwohl alle Methanol Peaks aus dem gemessenen überlagerten Chromatogramm entfernt wurden ist ein kleines Signal zwischen 44.2 s und 49.2 s (Retentionszeit von Methanol), entsprechend dem Eliminationsintervall [2210; 2460] im berechneten Chromatogramm in Abbildung 6.3 c.3 zu erkennen. Dieses Signal wird als Artefakt der Eliminationsprozedur interpretiert. Die hoch konzentrierte Komponente Methanol muss im entfalteten Chromatogramm in Abbildung 6.3 a.3 ausgewertet werden (high definition Hadamard Transformation des gemessenen überlagerten Chromatogramms).

6.3 Verbesserung des SNR im Vergleich zu einer konventionellen Messung mit Prüfgas

Für den direkten Vergleich der konventionellen Gaschromatographie mit der transformationsbasierten Gaschromatographie sind in Abbildung 6.4 Chromatogramme dargestellt, welche durch Anwendung beider Methoden erhalten wurden. Es sind in der Abbildung 6.4 a1/ a2, b1/ b2 und c1/ c2 jeweils zum Vergleich immer die gleiche Probe mit derselben Zusammensetzung dargestellt. Die Chromatogramme welche durch eine einzelne Dosierung (konventionelle GC) erhalten wurden sind auf der linken Seite dargestellt (Abbildung 6.4 a1, b1, c1). Die Peaks der BTEX werden bei Retentionszeiten zwischen 1 und 5 Minuten beobachtet. Daher ist dieser Bereich vergrößert dargestellt. Für Abbildung 6.4 a1 und b1 ist ein Vergrößerungsfaktor von 100 und für Abbildung 6.4 c1 ein Vergrößerungsfaktor von 20 gewählt. Die Messung der Chromatogramme (FID) erfolgt mit einer Einzeldosierung für die konventionellen Chromatogramme und mit einer 10-bit Modulation für die überlagerten Chromatogramme (GC-Parameter in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3). Die Aufnahme des überlagerten Chromatogramms mit der 10-bit Modulation benötigt 90 Minuten. Die durch Entfaltung aus den überlagerten

6.3 Verbesserung des SNR im Vergleich zu einer konventionellen Messung mit Prüfgas

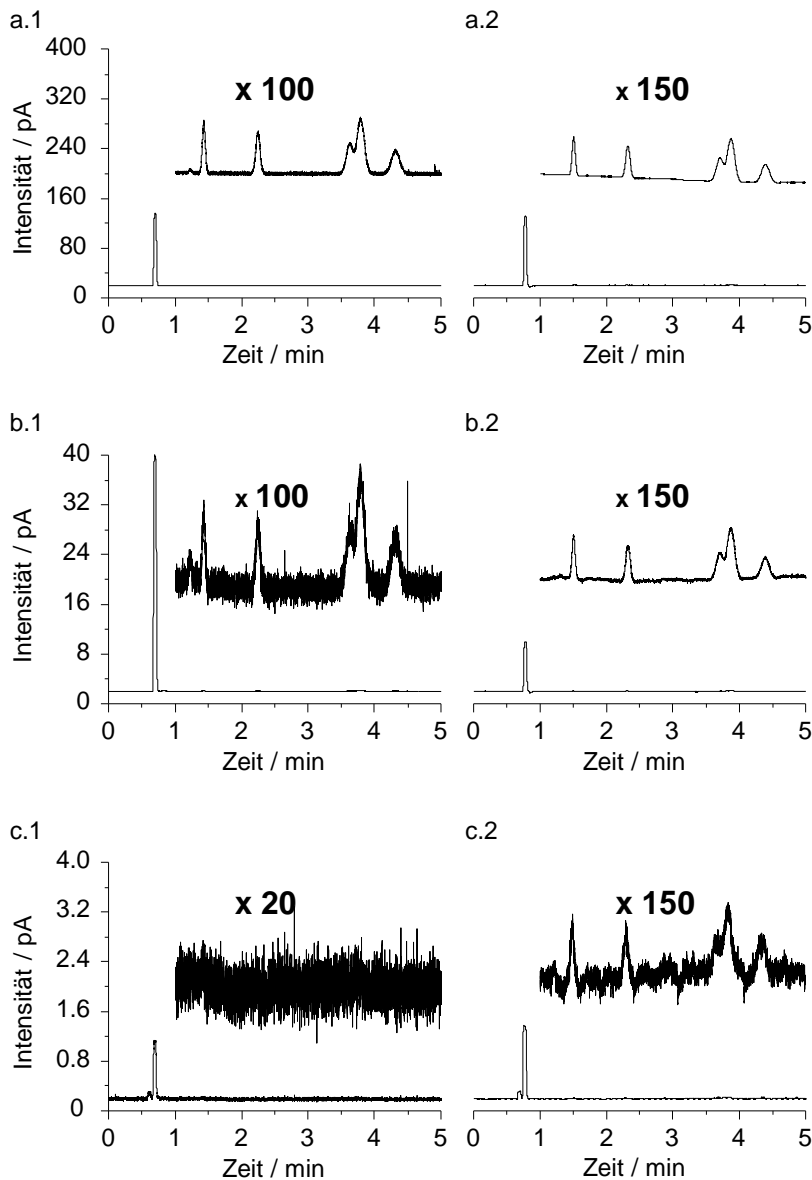


Abbildung 6.4: (a1, b1, c1) konventionelle Chromatogramme (Einzeldosierung). (a2, b2, c2) Berechnete Chromatogramme erhalten durch Entfaltung überlagelter Chromatogramme. (a.1) Einzeldosierung von etwa 100 ppb BTEX und 100 ppm Methanol. (a.2) Berechnete Chromatogramme aus überlagerten Chromatogrammen derselben Probe wie in (a.1). (b.1) Einzeldosierung von etwa 10 ppb BTEX und 10 ppm Methanol. (b.2) Berechnete Chromatogramme aus überlagerten Chromatogrammen derselben Probe wie in (b.1). (c.1) Einzeldosierung von etwa 1 ppb BTEX und 1 ppm Methanol. (b.2) Berechnete Chromatogramme aus überlagerten Chromatogrammen derselben Probe wie in (c.1).

Chromatogrammen (nicht dargestellt in Abbildung 6.4) erhaltenen berechneten Chromatogramme sind in Abbildung 6.4 a2, b2, c2 dargestellt. Für die Entfaltung der überlagerten Chromatogramme wurden zuerst das Offset der Basislinie entfernt, danach die Peaks der hochkonzentrierten Komponenten eliminiert (MATLAB Programmausdruck 6.2), die Zyklisierung (MATLAB Programmausdruck 2.1) durchgeführt, die high definition Hadamard Transformation (MATLAB Programmausdruck 6.1) berechnet und anschließend die Basislinienkorrektur (MATLAB Programmausdruck 6.3) angewendet. In den Abbildung 6.4 a2, b2, c2 sind jeweils 2 unterschiedliche berechnete Chromatogramme dargestellt: Das entfaltete Chromatogramm des aufgezeichneten überlagerten Chromatogramms (vgl. Abbildung 6.3 a.3) ist unten und das entfaltete Chromatogramm der BTEX Peaks (vgl. Abbildung 6.3 c.3) ist mit einer Vergrößerung von einem Faktor 150 oben dargestellt. Der Bereich der Retentionszeit in welchem Methanol relativ zum Dosierzeitpunkt eluiert ist zwischen den Datenpunkten $A = 2210$ und $B = 2460$. Da die Startzeit der Datenaufnahme für das Experiment in Abbildung 6.4 c.2 verändert wurde, betragen die Werte hier $A = 2185$ und $B = 2435$.

Das Chromatogramm einer einzelnen Dosierung des Prüfgases aus Tabelle 10.4 in Kapitel 10.3 ist in Abbildung 6.4 a.1 dargestellt. Die Elutionsreihenfolge der Substanzen ist Methanol, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p- und m-, und o-Xylol. Das berechnete Chromatogramm aus der 10-bit Modulation derselben Probe in Abbildung 6.4 a.2 zeigt ein größeres SNR als das

Chromatogramm in Abbildung 6.4 a.1. Das Chromatogramm in Abbildung 6.4 b.1 zeigt eine einzelne Dosierung des Prüfgases aus Tabelle 10.4 in Kapitel 10.3, welches um einen Faktor 10 mit CO₂ verdünnt wurde. Die Peaks der BTEX Aromaten sind mit einer Konzentration von etwa 10 ppb je Komponente bereits an der Nachweisgrenze. Das berechnete Chromatogramm in Abbildung 6.4 b.2, welches aus dem überlagerten Chromatogramm (10-bit Modulation derselben Probe) erhalten wurde zeigt dagegen Peaks, deutlich größer als das Rauschen der Basislinie. Das Chromatogramm einer einzelnen Dosierung des Prüfgases aus Tabelle 10.4 in Kapitel 10.3, welches nun um einen Faktor 100 mit CO₂ verdünnt wurde, ist in Abbildung 6.4 c.1 abgebildet. Die Konzentration der BTEX Aromaten von jeweils 1 ppb ist deutlich unter der Nachweisgrenze. Für eine einzelne Dosierung sind keine Peaks mehr zu erkennen. Das berechnete Chromatogramm aus der 10-bit Modulation derselben Probe ist in Abbildung 6.4 c.2 dargestellt. Die Peaks sind nun auch im berechneten Chromatogramm an der Nachweisgrenze aber können noch identifiziert werden.

Für die Modulationsparameter in diesem Experiment (GC-Parameter in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3) zeigen die berechneten Chromatogramme im Vergleich zu den Chromatogrammen einer einzelnen Dosierung eine Verbesserung des SNR um einen Faktor 10. Nach Gleichung 2.11 würde sich das ISNR für eine 10-bit Modulation ($m = 1023$) mit einem Faktor 16 berechnen. Somit ist das beobachtete ISNR geringer als erwartet. Dieser Effekt kann auch in Abbildung 6.4 erkannt werden. Die Intensität in Abbildung 6.4 a.1 und b.1 muss um einen Faktor 100 vergrößert werden um die Peaks der BTEX sichtbar zu machen. Um annähernd dieselbe Größe der BTEX Peaks im berechneten Chromatogramm in Abbildung 6.4 a.2 und b.2 zu erhalten wird eine Vergrößerung vom Faktor 150 benötigt. Der Grund für diesen Effekt ist die Anwendung des Algorithmus zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen, verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten. Denn es werden bei der Anwendung dieses Algorithmus bei der Verwendung einer PRBS und einem Eliminationsintervall mit der Länge Δt etwa die Hälfte des aufgezeichneten überlagerten Chromatogramms mit Elementen „0“ ersetzt. Somit fehlen statistisch die Hälfte der BTEX Peaks im überlagerten Chromatogramm, welches für die Entfaltung zum berechneten Chromatogramm verwendet wird. Aus diesem Grund wird die Signalstärke um etwa 50 % verringert. Dies führt zu einer Verringerung des ISNR gegenüber dem theoretisch berechneten Wert um etwa die Hälfte.

Die relative Größe der Methanol Peaks schwankt in Abbildung 6.4 a.1, b.1 und c.1 im Vergleich zu den BTEX Peaks. Eine Erklärung hierfür ist, dass für die Zuführung der Probe in den GC keine beheizte Rohrleitung verwendet wurde wodurch es vermutlich dazu gekommen ist, dass ein Teil des Methanols aus der Probe an der Rohrwand adsorbiert wurde. Wechselnde Konzentrationen von Methanol in der Gasphase führen zu Adsorption von Methanol an die Rohrwand oder Desorption von der Rohrwand bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Für die BTEX Aromaten ist der Effekt von Adsorption und Desorption an/ von der Rohrwand weniger stark ausgeprägt. Die Dosierung einer Probe bevor sich ein Gleichgewicht in der Methanol Verteilung zwischen Gasphase und Rohrwand eingestellt hat führt somit zu unterschiedlichen Peakintensitäten für Methanol. Da Methanol jedoch in jeder Messung kleiner oder gleich einer Konzentration von 100 ppm ist, wirkt sich die resultierende Veränderung aller Volumenanteile, durch die Adsorption von Methanol, nur minimal auf die Konzentration der BTEX Peaks aus. In den berechneten Chromatogrammen aus den Multiplexing Experimenten ist eine konstante relative Intensität der Methanol Peaks beobachtet worden (Abbildung 6.4 a.2, b.2 und c.2). Der Grund hierfür ist, dass bei einer Messzeit von 90 Minuten für das mit der 10 bit Modulation aufgezeichnete überlagerte Chromatogramm, das Gleichgewicht zwischen Methanol in der

Gasphase und der Rohrwand bereits nach kurzer Zeit erreicht ist. Somit haben fast alle dosierten Proben während dieser Zeit die richtige Konzentration. Die relative Intensität von Methanol im berechneten Chromatogramm stellt einen Mittelwert da und ist somit sehr nahe an der Intensität, welche die tatsächliche Konzentration in der Gasphase widerspiegelt.

6.4 Ergebnisse des Feldtests

Der 7890B Gaschromatograph wurde für einen Feldtest vollständig automatisiert. Hierbei hat die Steuerung des Dosiersystems von der Firma Trapp ChemTech GmbH & Co. KG (Heidelberg) zusätzlich zu den Dosierungen der Probe gemäß der PRBS den automatischen Neustart des GC nach Beendigung einer Messung verursacht. Die aufgezeichneten chromatographischen Daten wurden mittels Makro automatisch im CSV Format aus der ChemStation (C.01.07 SR1) exportiert. Nach der Aufnahme eines überlagerten Chromatogramms gemäß einer PRBS (transformationsbasierte Messung endlicher Länge) wurde diese exportierte Datei anschließend mit einer in MATLAB programmierten und anschließend kompilierten Software automatisiert eingelesen. Für die Entfaltung der überlagerten Chromatogramme wurden zuerst das Offset der Basisline entfernt, danach die Peaks der hochkonzentrierten Komponenten eliminiert (MATLAB Programmausdruck 6.2), die Zyklisierung (MATLAB Programmausdruck 2.1) durchgeführt, die high definition Hadamard Transformation (MATLAB Programmausdruck 6.1) berechnet und anschließend die Basislinienkorrektur (MATLAB Programmausdruck 6.3) angewendet. Danach wurden die Peaks der BTEX bei den entsprechenden Retentionszeiten integriert. Durch eine durchgeführte und im Programm hinterlegte 5-Punkt Kalibration im Bereich zwischen 1-10 ppb BTEX ($R^2: > 0.99$) wurden die integrierten Flächen in Konzentrationen umgerechnet. Eine kontinuierliche transformationsbasierte Messung, wobei dann nach jedem Zeitintervall Δt ein berechnetes Chromatogramm als gleitender Mittelwert erzeugt worden wäre, konnte technisch nicht an einem 7890B Gaschromatographen umgesetzt werden. Mit einem 7890B Gaschromatograph kann immer nur ein Datensatz mit einer endlichen Länge gemessen und exportiert werden. Eine endlose Datenaufzeichnung mit regelmäßigem Export ist ohne interne Modifikation der Steuersoftware ChemStation nicht möglich.

In der Prozessprobe war zusätzlich zum Methanol noch Methan als hochkonzentrierte Komponente vorhanden. Aus diesem Grund musste nicht nur das Korrelationsrauschen, verursacht durch Methanol, sondern auch durch Methan, unterdrückt werden. Methan und Methanol eluieren direkt nacheinander auf der verwendeten Kapillarsäule. Somit wurde das Eliminationsintervall vergrößert im Vergleich zu den Experimenten mit Prüfgas bei welchen nur Methanol als hochkonzentrierte Komponente vorhanden war. Aus diesem Grund wurden längere Zeitintervalle gewählt um den Verlust von zu viel Information durch die größeren Eliminationsintervalle zu vermeiden. Um die Messzeit nicht zu verlängern wurde für den Feldtest eine 8-bit Modulation (GC-Parameter in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3) verwendet. Da Methan und Methanol direkt hintereinander eluieren, können beide Peaks mit einem Eliminationsintervall entfernt werden. Das Eliminationsintervall hat die Länge des Zeitintervalls Δt , von 13 s. Im überlagerten Chromatogramm ist der Start der Elution von Methan bei $A = 2235$ und das Ende der Elution von Methanol bei $B = 2885$. Das ISNR ist um die Hälfte, von einem Faktor 10 bei der Messung des Prüfgas (10-bit Modulation) zu einem Faktor 5 im Feldtest (8-bit Modulation), reduziert, da die Anzahl der Dosierungen im Feldtest nur ein Viertel von der Anzahl der Dosierungen bei der Messung des Prüfgas beträgt.¹⁰⁶ Mit der 8-bit Modulation (GC-Parameter in Kapitel 10.3 in

Tabelle 10.3) ergibt sich eine Messzeit von 60 Minuten für ein überlagertes Chromatogramm. Der Feldtest wurde über eine Zeit von 2 Monaten durchgeführt. Über diese Periode konnte ein CO₂ Strom auf das Auftreten von BTEX Aromaten im niedrigen ppb Bereich voll automatisiert überwacht werden. Während der gesamten Zeit musste das Eliminationsintervall [2235; 2885] nicht nachgestellt werden. Das bedeutet, dass die Retentionszeiten von Methan und Methanol stabil waren. Abbildung

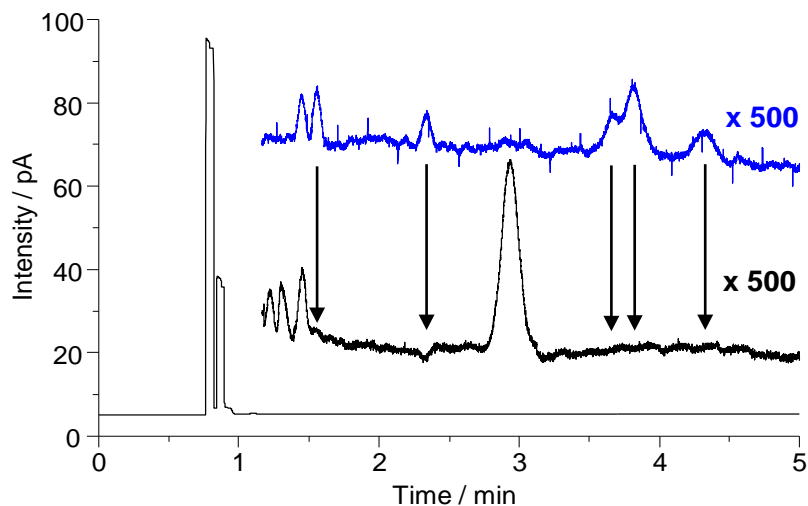


Abbildung 6.5: Vergleich eines typischen entfalten Chromatogramms des CO₂ Stroms aus dem Feldtest (schwarze Linie) mit einem entfalten Chromatogramm von verdünntem Prüfgas (blaue Linie). Die Konzentration der BTEX im Prüfgas war je 5 ppb und von Methanol 5 ppm. Die abgebildeten berechneten Chromatogramme wurden von 8-bit modulierten überlagerten Chromatogrammen (GC-Parameter in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3) erhalten. Die vertikalen Pfeile zeigen die Retentionszeiten der BTEX Peaks an.

6.5 zeigt im Vergleich eine typische Messung des überwachten CO₂ Stroms (schwarze Linien) mit einer Messung des verdünnten Prüfgas aus Tabelle 10.4 in Kapitel 10.3 (blaue Linie; Verdünnung um Faktor 20 mit CO₂). Das entfaltete Chromatogramm des aufgezeichneten überlagerten Chromatogramms des CO₂ Stroms (vgl. Abbildung 6.3 a.3) ist unten und die entfalten Chromatogramme der BTEX Peaks (vgl. Abbildung 6.3 c.3) des CO₂ Stroms (schwarz) und des verdünnten Prüfgas (blau)

sind mit einer Vergrößerung von einem Faktor 500 darüber dargestellt. Beide Messungen wurden mit der 8-bit Modulation (GC-Parameter in Kapitel 10.3 in Tabelle 10.3) durchgeführt. Im Chromatogramm des Prüfgas (blaue Linie) kann bei 87 s ein zusätzlicher Peak beobachtet werden, welcher vorher bei der Messung von Prüfgas (vgl. Abbildung 6.4) nicht vorhanden war. In derselben Retentionszeit wird ein Peak in der Messung des CO₂ Stroms beobachtet. Wahrscheinlich wurde die Probeleitung, welche sowohl den CO₂ Strom als auch das verdünnte Prüfgas zum GC führt nicht ausreichend vor der Messung des Prüfgases gespült um die Substanz vollständig zu entfernen. Im CO₂ Strom wurden keine BTEX Peaks an den entsprechenden Retentionszeiten (vertikale Pfeile in Abbildung 6.5) detektiert. Da sich das ISNR im Vergleich zum Experiment in Abbildung 6.4 um einen Faktor 2 verschlechtert hat ist die Nachweisgrenze der BTEX bei etwa 2 ppb. Jedoch sind neben Methan und Methanol im ppm Bereich noch weitere Substanzen bei den Retentionszeiten 73 s, 78 s und 176 s vorhanden. Wenn ein ähnlicher Responsefaktor wie für die BTEX Aromaten angenommen wird sind die Konzentrationen dieser Komponenten ebenfalls im niedrigen ppb Bereich. Dies zeigt, dass mit dieser Methode ein Prozessstrom im unteren ppb Bereich ohne Diskriminierung von Substanzen, wie sie üblicherweise bei der Verwendung von Trapping Techniken oder selektiven Detektoren auftreten, analysiert werden kann.

7 Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie

Die Entwicklung von schneller und gleichzeitig präziser Messtechnik für die Prozessanalysetechnik ist wichtig um chemische Prozesse sicher und effizient zu betreiben. Aus diesem Grund wird bestehende Messtechnologie konstant verbessert und neue Technologien werden entwickelt.⁹⁷ Für quantitative Messungen verschiedenster Komponenten im Spurenbereich werden häufig chromatographische Methoden verwendet. Die Chromatogrammlaufzeiten t_c sind jedoch im Bereich einiger Minuten bis hin zu einer Stunde. Entsprechend lange ist die Ansprechzeit t_A für einen Prozessregler, welche oftmals zu lange für eine effiziente Prozessregelung ist. Hier wird ein Verfahren, für ein nicht-ideales chromatographisches System mit einer nicht-linearen Antwort, basierend auf einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung entwickelt, um durch eine Auswertung nach jedem Zeitintervall Δt die Totzeit in einem Regelkreis zu verkürzen.

In einem ersten Schritt wird ein Verfahren für die Entfaltung der systematisch nicht-linearen Antwort des nicht-ideales chromatographisches System entwickelt. Hierzu wird eine mathematische Beschreibung einer Überlagerung verschiedener Einzelchromatogramme (nicht-ideales chromatographisches System) zu einem überlagerten Chromatogramm vorgeschlagen. In diesem Ansatz wird ein Chromatogramm von einer einzelnen Dosierung gemessen, welches als Modell definiert wird. Alle Unterschiede zwischen den Einzelchromatogrammen, welche das überlagerte Chromatogramm in einem Multiplexing Experiment bilden, und dem Modell Chromatogramm werden durch eine kalibrierte Faltungsmatrix \mathbf{S} repräsentiert. Somit kann das gemessene überlagerte Chromatogramm als Multiplikation des Modell Chromatogramms mit einer solchen kalibrierten Faltungsmatrix \mathbf{S} beschrieben werden. Aus diesem Grund wird Korrelationsrauschen im entfalteten berechneten Chromatogramm, verursacht von nicht-Linearitäten welche wiederholt auftreten (beispielsweise systematische Fehler des Dosiersystems oder die Verwendung unterschiedlicher Vorsäulen für unterschiedliche Dosierungen) und somit in der kalibrierten Faltungsmatrix \mathbf{S} beschrieben sind, unterdrückt wenn eine kalibrierte Faltungsmatrix \mathbf{S} für die Entfaltung verwendet wird. In einem bereits veröffentlichten Ansatz wurde lediglich Korrelationsrauschen, verursacht durch Zeitfehler im Dosiersystem, unterdrückt indem zwar die BPT aber nicht die Faltungsmatrix selbst kalibriert wurde.¹³¹

In einem zweiten Schritt wird die kalibrierte Faltungsmatrix \mathbf{S} genutzt um die Peaks über die Dauer der letzten BPT aus einem kontinuierlich überlagerten Chromatogramm nach jedem Zeitintervall Δt in ein berechnetes Chromatogramm ohne Korrelationsrauschen zu entfalten. Das kontinuierlich überlagerte Chromatogramm wird durch die Dosierung gemäß einer endlos wiederholten BPT aus einem Probestrom erzeugt. Das nach jedem Zeitintervall Δt berechnete

Chromatogramm spiegelt die gemittelte Zusammensetzung des Probestroms wieder dessen Peaks über die Dauer der letzten BPT eluiert sind. Somit wird nach jedem Zeitintervall Δt ein gleitender Mittelwert gebildet. Durch die Erhöhung der Messfrequenz verkürzt sich die Totzeit in einem Regelkreis. Trotz der Verwendung einer kalibrierten Faltungsmatrix **S** entsteht Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm, wenn die Konzentrationen der Komponenten signifikant während der Dauer einer BPT variieren oder sich das nicht-lineare Verhalten des nicht-idealen chromatographischen Systems verändert. Aus diesem Grund findet in einem alternativen Ansatz, beschrieben in Kapitel 7.4.1 eine chemometrische Auswertung des überlagerten Chromatogramms statt.

Apparativer Messaufbau

Die Experimente werden mit einem Maxum edition II Gaschromatographen mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Für die Methodenentwicklung wird das Prüfgas, gegeben in Tabelle 10.6 in Kapitel 10.4, verwendet. Es wird ein Dosiersystem aus zwei 6-Port Membranventilen, wie dargestellt in Abbildung 4.5, verwendet. Die Zielkomponenten werden selektiv mittels Schnitttechnik auf die Hauptsäule übertragen. Der Aufbau ist wie dargestellt in Abbildung 5.5, jedoch befindet sich eine weitere Hauptsäule (Hauptsäule I) zwischen Port 8 des 10-Port Ventil (V1) und Port 2 des 6-Port Ventil (V2). Die Hauptsäule in Abbildung 4.5, welche zum Detektor führt, wird hier als Hauptsäule II bezeichnet. Der minimale Zeitabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Dosierungen (Δt_{min}) kann nach Gleichung 5.3 berechnet werden. Um diesen minimalen Zeitabstand auf die Hälfte der Zeitdauer ($t_{\text{Übergabe}}$), welche die zu analysierenden Komponenten benötigen um von der Vorsäule auf die Hauptsäule zu gelangen, zu reduzieren wird das System mit zwei Vorsäulen wie dargestellt in Abbildung 5.5 zweimal parallel eingesetzt. Es wird lediglich ein weiteres 6-Port Ventil zwischen dem Dosierventil und den jeweiligen Ports 3 der beiden 10-Port Ventile zur Rückspülung benötigt, dass die Probe entweder zum Vorsäulensystem 1 oder Vorsäulensystem 2 geleitet werden kann. Auf Grund der zwei Vorsäulensysteme kommen insgesamt 4 Vorsäulen, 2 Hauptsäulen I und eine Hauptsäule II zum Einsatz. Die Anordnung der Säulen, sowie die möglichen Flussrichtungen sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Die GC- und Modulationsparameter sind dargestellt in Tabelle 10.5 in Kapitel 10.4. Alle Ventile werden pneumatisch durch die Elektromagnetventile

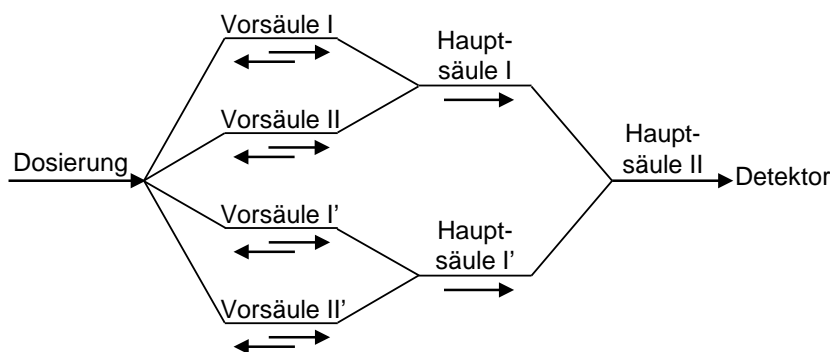


Abbildung 7.1: Anordnung der 4 Vorsäulen, 2 Hauptsäulen I und I' sowie der Hauptsäule II. Auf den Vorsäulen kann der Gasfluss vorwärts oder rückwärts (dargestellt mit Pfeilen), je nach Stellung des 10-Port Ventils sein. Durch Vorsäule I und I' sowie durch Vorsäule II fließt das Gas nur nach vorne in Richtung des Detektors.

des Prozessgaschromatographen gesteuert. Die Magnetventile selbst werden durch eine Speicherprogrammierbare Steuerung (PFC200 von Wago, Minden, Deutschland) mittels digitaler Ausgangsmodule (Relais) gesteuert. Die Speicherprogrammierbare Steuerung erlaubt eine Echtzeitsteuerung der Magnetventile. Kommerzielle Chromatographen sind nur in der

Lage Magnetventile (oder andere Vorgänge) innerhalb eines chromatographischen Laufs aber nicht kontinuierlich über aufeinander folgende Läufe hinweg in Echtzeit zu steuern.

Wie in Kapitel 2.1.5 dargestellt können schnelle Dosiersysteme eingesetzt werden um in der transformationsbasierten Chromatographie trotz eines nicht-idealen chromatographischen Systems oder starken Veränderungen der Konzentration in einem Prozessstrom berechnete Chromatogramme mit wenig Korrelationsrauschen zu erhalten. Das minimale Zeitintervall Δt für den Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen ist im Mittel bestimmt durch die verwendete Säulenschaltung (hier: $0.5 \cdot t_{\text{Übergabe}}$). Nur im Mittel, da Vorsäulensystem 1 und 2 unabhängig voneinander sind. Somit können theoretisch 2 Dosierungen in einem sehr kurzen Zeitabstand hintereinander stattfinden. Bis zur nächsten Dosierung auf dem jeweiligen Vorsäulensystem muss jedoch jeweils die Übergabezeit $t_{\text{Übergabe}}$ abgewartet werden. Des Weiteren kann die Probenmatrix (Prüfgas in Tabelle 10.6 in Kapitel 10.4) durch die Schnitttechnik nicht vollständig von den Zielkomponenten abgetrennt werden. Daher eluiert ein Peak, welcher der Probenmatrix zuzuordnen ist, bei jeder Dosierung. Da solche Peaks (Schnittrest) naturgemäß eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit haben sollte eine Überlagerung mit den Zielkomponenten möglichst vermieden werden. Daher muss eine BPT gewählt werden welche alle diese technischen Voraussetzungen erfüllt. Die BPT (1 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0) hat $m = 25$ Elemente mit einem Zeitintervall Δt von 41 s. Da es das Ziel ist die Totzeit in einem Regelkreis durch ein berechnetes Chromatogramm zu verkürzen soll die Dauer der BPT zudem möglichst kurz sein. Da bei einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung ein gleitender Mittelwert über die Peaks die während der Dauer der vergangenen BPT eluieren, gebildet wird, verschlechtert sich somit das Ansprechverhalten bei einer zu langen Dauer der BPT. Neben anderen möglichen BPT mit dieser Länge wurde die gewählt deren abgeleitete links-zirkuläre Faltungsmatrix zum größtmögliche ISNR (Berechnung nach Gleichung 2.9) führt. Die kontinuierliche Datenaufnahme der überlagerten Chromatogramme erfolgt mit einem MATLAB Skript. Der Zugriff auf die Echtzeitdaten des FID wurde durch die Firma Siemens mittels einer .NET Bibliothek ermöglicht. Die online Datenanalyse sowie die Kalibration der Faltungsmatrix **S** wurde ebenfalls in einem MATLAB Skript durchgeführt.

7.1 Algorithmus zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen durch Kalibration der Faltungsmatrix

Im Folgenden ist dargestellt wie eine Faltungsmatrix kalibriert werden muss um nicht-Linearitäten (systematische Fehler) eines nicht-idealen chromatographischen Systems zu berücksichtigen. Im hier eingesetzten chromatographische System werden 4 Vorsäulen verwendet um den Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen zu minimieren (vgl. Abbildung 7.1). Wenn identische Proben auf die unterschiedlichen Vorsäulen dosiert werden variieren die Retentionszeiten im Bereich von Sekunden und die Intensitäten der Peaks bis zu 5 %, abhängig von der verwendeten Vorsäule. Der Grund hierfür ist, dass es nicht möglich ist vollkommen identische chromatographische Systeme zu konstruieren, mit welchen Chromatogramme ohne Unterschied in den Retentionszeiten oder den Intensitäten der Peaks gemessen werden können. Selbst für zwei Dosierungen an verschiedenen Positionen in der BPT für welche dieselbe Vorsäule verwendet wird ergeben sich, wenn auch nur geringe, Unterschiede in den Retentionszeiten und Intensitäten der chromatographischen Peaks. Der Grund hierfür ist, dass auch die

Stellung aller Ventile letztlich die Elution eines Peaks beeinflussen. Deshalb sind die Retentionszeiten und die Intensitäten der Peaks unterschiedlich, wenn die Stellung aller Ventile für zwei Dosierungen nicht dieselbe ist. Für die Multiplexing Experimente hier sind Chromatogramme, gemessen mit den 4 verschiedenen Vorsäulen, miteinander überlagert. Die Unterschiede in diesen Chromatogrammen, welche miteinander überlagern sind systematische Abweichungen vom idealen chromatographischen System und können daher nicht durch eine Faltungsmatrix beschrieben werden. Daher müssen alle Unterschiede zwischen den Chromatogrammen jeder einzelnen Dosierung über eine Kalibration in der Faltungsmatrix \mathbf{S} abgebildet werden. Wenn eine solche kalibrierte Faltungsmatrix \mathbf{S} für die Entfaltung des überlagerten Chromatogramms genutzt wird erhält man ein berechnetes Chromatogramm, welches kein Korrelationsrauschen, verursacht durch systematische Fehler im chromatographischen System, enthält. Die Kalibration der Faltungsmatrix \mathbf{S} findet in 3 Schritten statt.

- (i) Zwei Chromatogramme derselben Probe werden als Referenz gemessen. Ein Chromatogramm einer einzelnen Dosierung über eine der vier Vorsäulen (Chromatogramm I), welches als Modell Chromatogramm genutzt wird und ein überlagertes Chromatogramm, welches durch die Dosierungen gemäß der verwendeten BPT (transformationsbasierte Messung mit endlicher Länge) erhalten wird (Chromatogramm II).
- (ii) Mit Hilfe des Modell Chromatogramms (Chromatogramm I) wird gemäß der BPT ein überlagertes Chromatogramm simuliert. Da die Chromatogramme der einzelnen Dosierungen, welche in Chromatogramm II enthalten sind alle voneinander abweichen besteht eine Abweichung zwischen dem simulierten überlagerten Chromatogramm und Chromatogramm II. Aus diesem Grund wird Chromatogramm I gemäß jeder Dosierung in der BPT so lange individuell modifiziert bis das mit diesen modifizierten Chromatogrammen simulierte überlagerte Chromatogramm so ähnlich wie möglich zum gemessenen Chromatogramm II ist. Für die Modifikationen von Chromatogramm I sind die folgenden 3 Operationen möglich.
 - (a) Das gesamte Chromatogramm I wird durch Verschieben um wenige Datenpunkte in Richtung höherer oder niedriger Retentionszeiten in der Zeit verschoben.
 - (b) Chromatogramm I wird durch das Einsetzen oder Löschen von Datenpunkten bei zufälligen Retentionszeiten in der Zeit gestreckt oder gestaucht. Die Werte der eingesetzten Datenpunkte werden durch eine lineare Interpolation zwischen dem vorherigen und dem folgenden Datenpunkt berechnet.
 - (c) Die Intensität von Chromatogramm I wird durch Multiplikation jedes Datenpunkts in Chromatogramm I mit einem Skaliervektor skaliert. Der Skaliervektor hat dieselbe Länge wie Chromatogramm I wobei jedes Element ein Skalierfaktor ist (Element < 1 zum hinunterskalieren und Element > 1 zum heraufskalieren). Die Anpassung des simulierten überlagerten Chromatogramms an Chromatogramm II durch Modifizierung von Chromatogramm I für jede Dosierung ist als globale Optimierungsaufgabe programmiert. Die Optimierung erfolgt automatisch durch Nutzung des genetischen Algorithmus, welcher in der globalen Optimierungstoolbox von MATLAB implementiert ist.¹³² Die folgenden Randbedingungen werden für die Optimierung bezüglich der Operationen (a), (b) und (c) angewendet. Für Operation (a) ist eine maximale Verschiebung von 10 s zu höheren oder niedrigeren Retentionszeiten erlaubt. Für Operation (b) können maximal 30 Datenpunkte an zufälligen Retentionszeiten eingefügt oder gelöscht werden. Für Operation (c) müssen die Skalierfaktoren im Skaliervektor zwischen 0 und 1.5 liegen. Des Weiteren werden nur die Bereiche der Retentionszeiten in welchen Peaks eluieren skaliert. Wobei für einen Peak immer ein einheitlicher Skalierfaktor zugewiesen wird.

7.1 Algorithmus zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen durch Kalibrierung der Faltungsmatrix

(iii) Die Operationen (a), (b) und (c) welche für die Modifikationen von Chromatogramm I angewendet wurden um das simulierte überlagerte Chromatogramm so gut wie möglich an Chromatogramm II anzupassen werden in die Faltungsmatrix \mathbf{S} transferiert, welche als links-zirkuläre Matrix von der BPT^{ex} abgeleitet wurde. In Abbildung 7.2 ist dargestellt wie die Operationen (a), (b) und (c) in eine quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} übertragen werden um eine kalibrierte quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} zu erhalten. Die verwendete BPT in den durchgeführten Experimenten enthält 5 Dosierungen. Aus diesem Grund müssen die

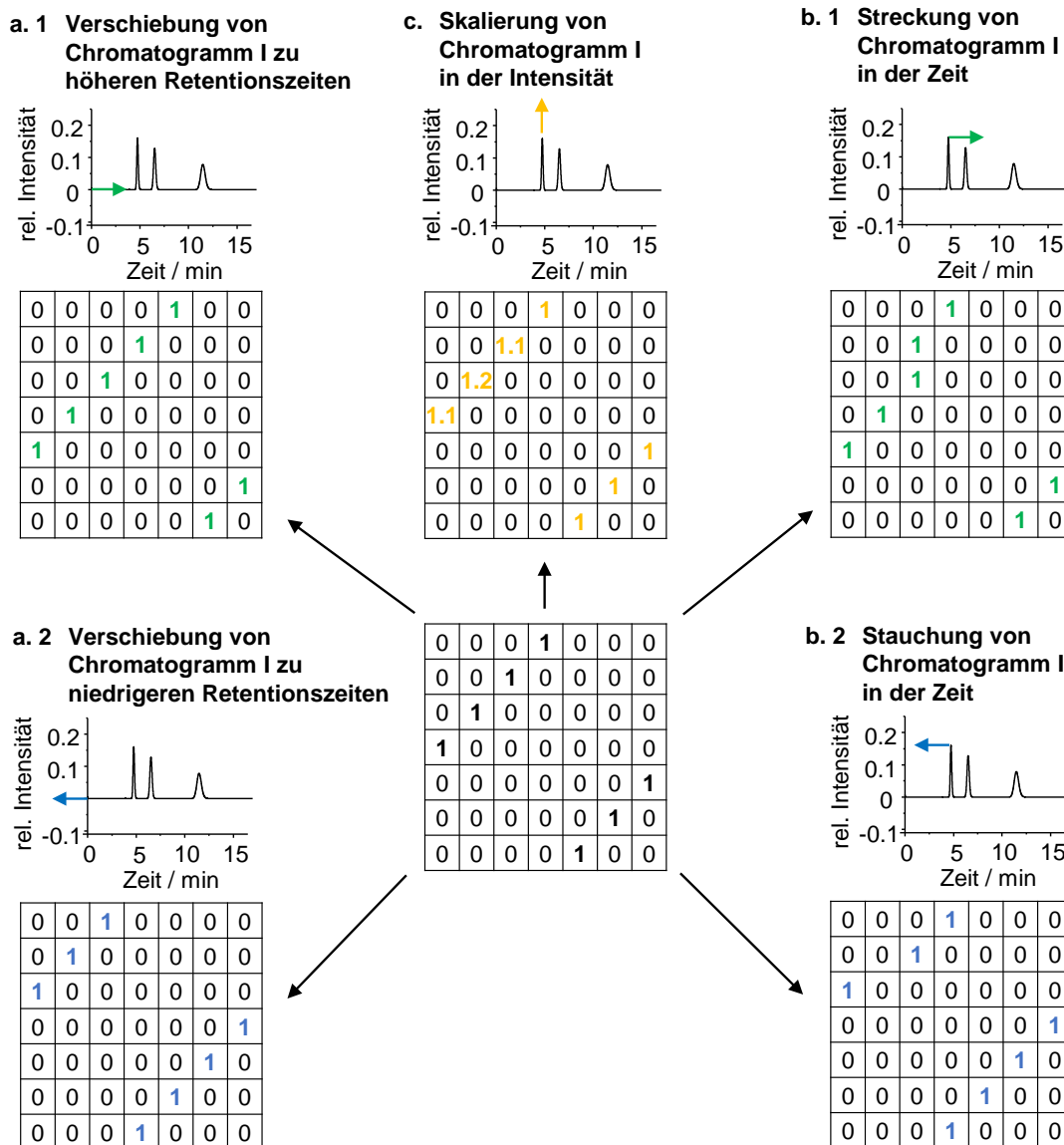


Abbildung 7.2: Ein Ausschnitt einer quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} ist in der Mitte dargestellt. Die Diagonalen aus den Elementen „1“ transformieren Chromatogramm I in das überlagerte Chromatogramm. Die Möglichkeiten einer Kalibrierung der Matrix \mathbf{S} sind mit Pfeilen dargestellt. (a) Verschiebung des gesamten Chromatogramm I durch Verschiebung der gesamten Diagonalen aus den Elementen „1“. Die Verschiebung hin zu höheren Retentionszeiten (a.1) und zu niedrigeren Retentionszeiten (a.2) sind dargestellt. (b) Streckung und Stauchung von Chromatogramm I durch Verschiebung eines Teils der Diagonalen aus den Elementen „1“. Eine Verschiebung nach rechts für eine Streckung (b.1) und nach links für eine Stauchung (b.2). (c) Ersetzen der gesamten Diagonalen aus den Elementen „1“ mit einem Skaliervektor in welchem jedes Element ein Skalierfaktor ist (Element < 1 zum herunterskalieren und Element > 1 zum heraufskalieren).

Ergebnisse der Operationen (a), (b) und (c) für jedes der 5 individuell modifizierten Versionen von Chromatogramm I in die quadratische Faltungsmatrix **S** übertragen werden. Dies geschieht durch Anpassung der Positionen und Werte in den 10 Diagonalen der Elemente „1“, welche in der quadratischen Faltungsmatrix **S** den 5 Dosierungen zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 2.2). In Abbildung 7.2 ist zur besseren Übersichtlichkeit nur ein kleiner Teil einer quadratischen Faltungsmatrix **S** (eine Diagonale in zirkulärer Darstellung) dargestellt. Eine Verschiebung des gesamten Chromatogramm I zu höheren oder niedrigeren Retentionszeiten (gemäß Operation (a)) wird durch eine Verschiebung der gesamten Diagonale aus den Elementen „1“ nach rechts (Abbildung 7.2 a.1) oder links (Abbildung 7.2 a.2) in die Matrix **S** übertragen. Die Verschiebung der Elemente „1“ um eine Diagonale entspricht einer Verschiebung der Retentionszeit um $1/f$ (0.1 s für die in diesen Experimenten aufgezeichneten Chromatogramme). Der Transfer der Streckung und Stauchung von Chromatogramm I in der Zeit in die Matrix **S** erfolgt ähnlich zu der Verschiebung des Chromatogramm I, welche in Abbildung 7.2 a.1 und Abbildung 7.2 a.2 dargestellt ist. Der Unterschied ist, dass die Verschiebung der Diagonalen aus den Elementen „1“ nach rechts oder links erst ab dem Zeitpunkt stattfindet an welchem ein Datenpunkt gelöscht oder eingefügt (gemäß Operation (b)) wird. In Abbildung 7.2 b.1 ist die Streckung und in Abbildung 7.2 b.2 die Stauchung des Chromatogramm I um einen Datenpunkt dargestellt. Die Skalierung von Chromatogramm I findet durch das Ersetzen der Diagonalen mit den Elementen „1“ mit dem Skaliervektor, welcher durch Operation (c) bestimmt wurde, statt. Das Ergebnis ist dargestellt in Abbildung 7.2 c.

Schließlich können berechnete Chromatogramme durch die Entfaltung des gemessenen überlagerten Chromatogramms mit der kalibrierten quadratischen Faltungsmatrix **S** erhalten werden. Die überlagerten Chromatogramme werden entweder in einer transformationsbasierten Messung mit endlicher Länge oder einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung mit dem nicht-idealen chromatographischen System aufgezeichnet. Für eine transformationsbasierte Messung mit endlicher Länge muss das zyklisierte überlagerte Chromatogramm und bei einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung das überlagerte Chromatogramm welches während der Dauer der letzten BPT aufgezeichnet wurde für die Entfaltung verwendet werden. Jedoch ist die Berechnung der Inversen der kalibrierten quadratischen Faltungsmatrix **S** (benötigt für Gleichung 2.7) numerisch aufwendig. Alternativ kann das lineare Gleichungssystem (Linear Equation System – LES) aus Gleichung 2.6 mit einem iterativen Algorithmus nach dem Einzelchromatogramm aufgelöst werden um das berechnete Chromatogramm zu erhalten. Die kalibrierte quadratischen Faltungsmatrix **S** ist oft sehr groß und nur spärlich besetzt, da meist $1/\Delta t \ll f$. Der LSQR (Least Square QR decomposition) Algorithmus eignet sich besonders gut solche großen spärlich besetzten LES zu lösen.¹³³ Wenn aus Chromatogramm II als überlagertes Chromatogramm, mit der kalibrierten quadratischen Faltungsmatrix **S**, das berechnete Chromatogramm erhalten wird, ist es gleich dem Chromatogramm I wenn das simulierte überlagerte Chromatogramm in Schritt ii perfekt an Chromatogramm II angepasst wurde. Je schlechter die Anpassung desto mehr Korrelationsrauschen entsteht im berechneten Chromatogramm.

7.2 Reduktion von reproduzierbarem Korrelationsrauschen im berechnetem Chromatogramm

In diesem Kapitel ist die Anwendung des Algorithmus, beschrieben in Kapitel 7.1, dargestellt. In Abbildung 7.3 a ist ein Einzelchromatogramm abgebildet, welches über eine der Vorsäulen (vgl. Abbildung 7.1) gemessen wurde (Chromatogramm I). Die Probenmatrix kann nicht vollständig mit Hilfe der Schnitttechnik aus der Probe entfernt werden. Aus diesem Grund werden Peaks, welche der Probenmatrix zugeordnet werden, in einem Bereich der Retentionszeit zwischen 2.5 und 4 Minuten beobachtet (markiert mit einem orangenen Balken in Abbildung 7.3 a). Die drei Zielkomponenten werden bei Retentionszeiten von 4.7, 6.5 und 11.5 Minuten detektiert. Das überlagerte Chromatogramm, dargestellt in Abbildung 7.3 b wurde durch 5 Dosierungen gemäß der verwendeten BPT aufgezeichnet (Chromatogramm II). Die Peaks, welche der Probenmatrix zugeordnet werden können in Chromatogramm II, werden wie in

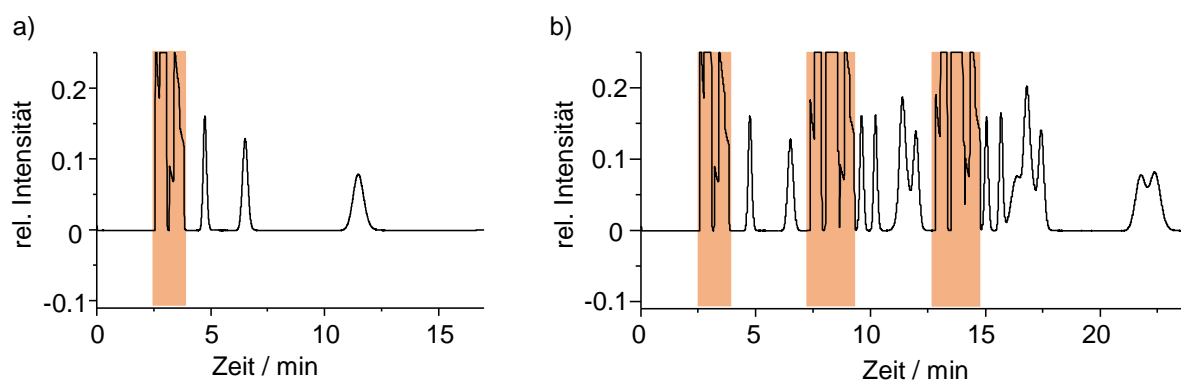


Abbildung 7.3: (a) Ein Chromatogramm von einer einzelnen Dosierung gemessen über eine der vier Vorsäulen (Chromatogramm I). (b) Ein überlagertes Chromatogramm, aufgezeichnet gemäß der verwendeten BPT (Chromatogramm II). Die orangenen Balken markieren die Retentionszeiten wo die Peaks von den Überresten der Probenmatrix eluieren.

Abbildung 7.3 b dargestellt, in 3 verschiedenen Bereichen der Retentionszeit beobachtet: 2.5 – 4.0 Minuten, 7.3 – 9.3 Minuten und 12.7 – 14.7 Minuten. Die Peaks im Bereich zwischen 2.5 und 4 Minuten stammen von der ersten Dosierung in der BPT. Aus diesem Grund erscheinen die Signale in Chromatogramm II zum gleichen Zeitpunkt wie in Chromatogramm I (vgl. Abbildung 7.3 a und Abbildung 7.3 b). Die Peaks im Retentionszeiten Bereich von 7.3 – 9.3 Minuten stammen von Dosierung 2 und 3 der BPT und die Peaks im Retentionszeiten Bereich von 12.7 – 14.7 Minuten von Dosierung 4 und 5. Die Dosierung 2 und 3 sowie 4 und 5 finden direkt hintereinander mit einem Zeitabstand von 41 s statt (Δt). Dieser Zeitabstand ist so kurz, dass die Peaks welche der Probenmatrix zugeordnet werden für die Dosierungen 2 und 3 sowie 4 und 5 nicht voneinander getrennt sind. Da die Peaks, welche der Probenmatrix zugeordnet werden, eine schlechte Reproduzierbarkeit haben, werden sie nicht für die Kalibration der Matrix **S** beachtet. Hierfür werden die Bereiche der Retentionszeit, in welchen diese Peaks eluieren, im Vektor des überlagerten Chromatogramms mit Elementen „0“ ersetzt. Das Ersetzen dieser Bereiche der Retentionszeit ist nur möglich, wenn es keine Überlappung von anderen Peaks wie beispielsweise der Zielkomponenten mit den Peaks, welcher der Probenmatrix zugeordnet werden, gibt. Für die BPT hier (1 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0) ist diese Bedingung erfüllt.

In Abbildung 7.4 ist dargestellt wie sich die Anwendung der drei Operationen (a), (b) und (c) auf die kalibrierte quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} auf das berechnete Chromatogramm auswirken. Vier unterschiedliche quadratische Faltungsmatrizen \mathbf{S} wurden benutzt um das berechnete Chromatogramm aus dem überlagerten Chromatogramm zu erhalten, dadurch dass Gleichung 2.6 nach dem Einzelchromatogramm gelöst wird. In Abbildung 7.4 a ist die Entfaltung von Chromatogramm II mit der nicht-kalibrierten quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} gezeigt. Die Entfaltung von Chromatogramm II mit 3 unterschiedlich kalibrierten quadratischen Faltungsmatrizen \mathbf{S} zu unterschiedlichen berechneten Chromatogrammen ist dargestellt in Abbildung 7.4 b, c und d. Diese 3 Matrizen wurden unterschiedlich weit kalibriert: Entfaltung in Abbildung 7.4 b: Transfer der Ergebnisse von Operation (a) in die Matrix \mathbf{S} . Entfaltung in Abbildung 7.4 c: Transfer der Ergebnisse von Operation (a) und (b) in die Matrix \mathbf{S} . Entfaltung in Abbildung 7.4 d: Transfer der Ergebnisse von Operation (a), (b) und (c) in die Matrix \mathbf{S} . Die schwarze Linie in den Chromatogrammen auf der linken Seite von Abbildung 7.4 stellt jeweils das zyklisierte Chromatogramm II (vgl. Abbildung 7.3 b) da. Die rote Linie in diesen Chromatogrammen zeigt das simulierte überlagerte Chromatogramm, welches durch die Multiplikation der entsprechenden quadratischen Faltungsmatrix mit Chromatogramm I erhalten wird (vgl. Gleichung 2.6). Daher ist die rote Linie gleich dem zyklisierten Chromatogramm II (schwarze Linie) wenn die entsprechende quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} alle nicht-Linearitäten des chromatographischen Systems widerspiegelt. Die blaue Linie ist die Differenz zwischen der schwarzen und der roten Linie. Die nicht-kalibrierte quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} hat 10250×10250 Elemente wobei 10 Diagonalen mit den Elementen „1“ vorhanden sind. In Abbildung 7.4 a.1 besteht eine große Differenz zwischen dem gemessenen Chromatogramm (zyklisiertes Chromatogramm II) und dem simulierten Chromatogramm. Hier wird der Unterschied zwischen den Einzelchromatogrammen, welche tatsächlich das Chromatogramm II bilden und dem simulierten Chromatogramm, welches mit identischen Versionen des Chromatogramm I simuliert wurde, deutlich. Auf Grund der großen Differenz entsteht starkes Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm, abgebildet in Abbildung 7.4 a.2. Die 3 Zielkomponenten können nur sehr schwer identifiziert werden. Wenn lediglich Operation (a) erlaubt wird kann Chromatogramm I in der Zeit verschoben werden um Chromatogramm II möglichst exakt zu reproduzieren. Für das simulierte Chromatogramm in Abbildung 7.4 b.1 wurde lediglich das Ergebnis von Operation (a) in die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} transferiert. Der Unterschied zwischen diesem simulierten Chromatogramm und Chromatogramm II (Abbildung 7.4 b.1) ist etwa um einen Faktor 10 verkleinert im Vergleich zum Unterschied zwischen dem simulierten Chromatogramm und Chromatogramm II in Abbildung 7.4 a.1. Die Lösung von Gleichung 2.6 nach dem Einzelchromatogramm mit Hilfe der quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} , welche lediglich mit dem Ergebnis von Operation (a) kalibriert wurde, und Chromatogramm II ergibt das berechnete Chromatogramm in Abbildung 7.4 b.2. Das Korrelationsrauschen in diesem berechneten Chromatogramm in Abbildung 7.4 b.2 ist auch um etwa eine Faktor 10 verkleinert im Vergleich zum berechneten Chromatogramm in Abbildung 7.4 a.2. Die Zielkomponenten können bereits in Abbildung 7.4 b.2 quantifiziert werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass ein großer Teil der Unterschiede zwischen den Einzelchromatogrammen, welche tatsächlich das Chromatogramm II bilden und Chromatogramm I durch die Verschiebung des vollständigen Chromatogramm I in der Zeit eliminiert werden können. Die relativen Positionen der Peaks zueinander sind annähernd gleich für jede Dosierung. Durch Anwendung von Operation (a) und (b) für die Modifikation von Chromatogramm I findet eine weitere Verbesserung der Anpassung an

— \vec{y} = [zyklisiertes Chromatogramm]
 — \vec{f} = $[\mathbf{S}] \times [\text{Chromatogramm I}]$
 — $\vec{y} - \vec{f}$

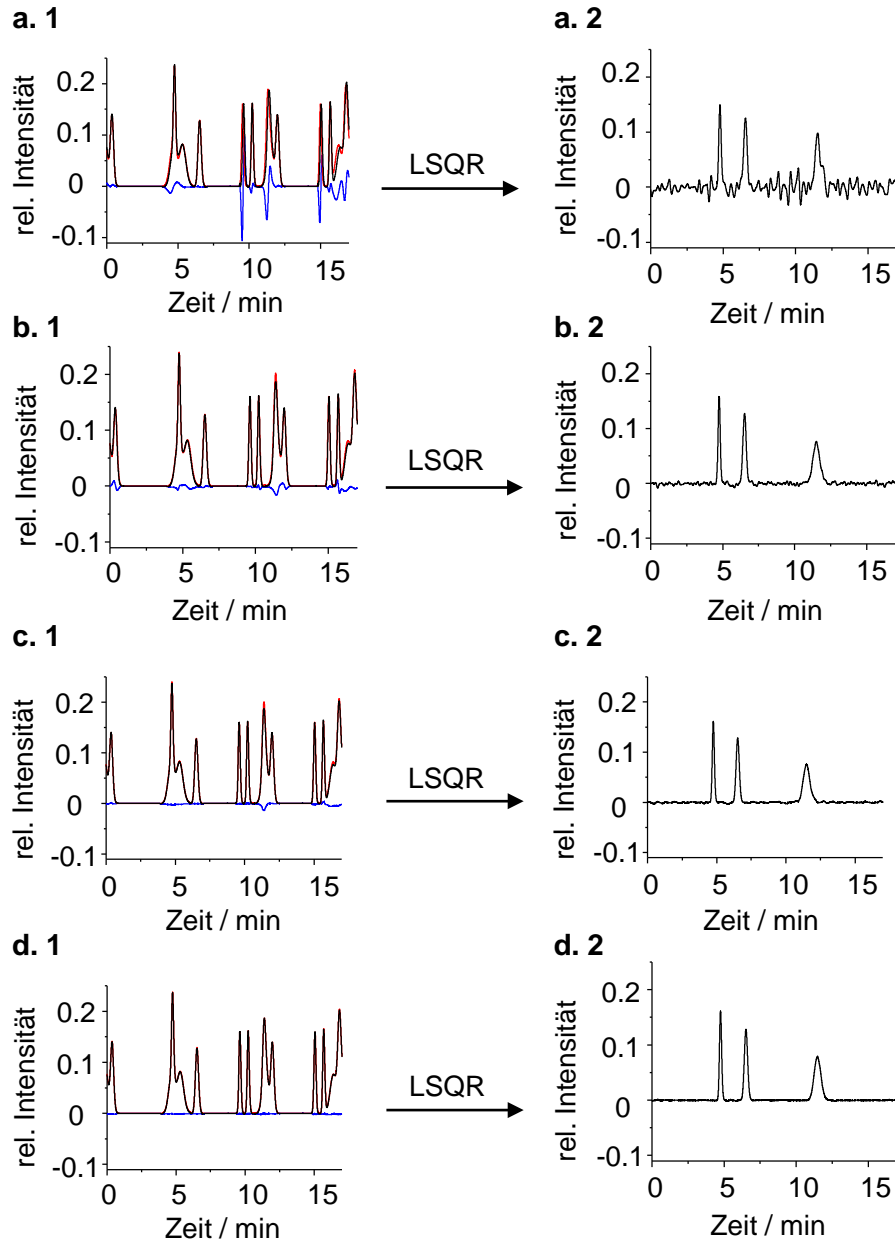


Abbildung 7.4: Auf der linken Seite ist das zyklisierte Chromatogramm II (schwarze Linie) und das simulierte überlagerte Chromatogramm (rote Linie), welches durch die Multiplikation von 4 verschiedenen quadratischen Faltungsmatrizen mit Chromatogramm I erhalten wird, dargestellt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Chromatogrammen ist als blaue Linie dargestellt. Die 4 unterschiedlichen Matrizen sind: (a) Die unkalibrierte quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} links-zirkulär abgeleitet von der BPT^{ex}. (b) Transfer der Ergebnisse von Operation (a) in die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} . (c) Transfer der Ergebnisse von Operation (a) und (b) in die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} . (d) Transfer der Ergebnisse von Operation (a), (b) und (c) in die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} . Die berechneten Chromatogramme, welche durch Entfaltung des zyklisierten Chromatogramm II mit den 4 unterschiedlichen Faltungsmatrizen erhalten werden, sind auf der rechten Seite dargestellt.

Chromatogramm II statt. Durch Kalibration der quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} mit den Ergebnissen von Operation (a) und (b) erhält man das simulierte Chromatogramm in Abbildung 7.4 c.1. Die Differenz zwischen dem simulierten und dem gemessenen Chromatogramm ist weiter verkleinert im Vergleich zu den Differenzen in Abbildung 7.4 a.1 und Abbildung 7.4 b.1. Die Lösung von Gleichung 2.6 nach dem Einzelchromatogramm mit Hilfe der quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} , welche lediglich mit den Ergebnissen von Operation (a) und (b) kalibriert wurde, und Chromatogramm II ergibt das berechnete Chromatogramm in Abbildung 7.4 c.2. Das Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm in Abbildung 7.4 c.2 ist kleiner als das Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm in Abbildung 7.4 b.2. Die Anpassung des simulierten Chromatogramms an Chromatogramm II wird noch weiter verbessert, wenn Operation (a), (b) und (c) zusammen für die Modifikation von Chromatogramm I angewendet werden. Durch Transfer der Ergebnisse aus Operation (a), (b) und (c) in die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} kann das simulierte Chromatogramm in Form der roten Linie in Abbildung 7.4 d.1 berechnet werden. Die Lösung von Gleichung 2.6 nach dem Einzelchromatogramm mit Hilfe der quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} , welche mit den Ergebnissen der Operationen (a), (b) und (c) kalibriert wurde, und Chromatogramm II ergibt das berechnete Chromatogramm in Abbildung 7.4 d.2. Um dieses Chromatogramm zu erhalten müssen alle Operationen, welche für die Modifikation von Chromatogramm I vorgestellt wurden um Chromatogramm II zu reproduzieren, in die quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} transferiert werden. In Abbildung 7.4 d.1 ist fast kein Unterschied zwischen dem simulierten Chromatogramm und Chromatogramm II zu erkennen. Aus diesem Grund ist auch das berechnete Chromatogramm in Abbildung 7.4 d.2 fast das gleiche wie das Modell Chromatogramm (Chromatogramm I), welches zu Beginn der Kalibration in Schritt (i) gemessen wurde. Das berechnete Chromatogramm in Abbildung 7.4 d.2 enthält fast kein Korrelationsrauschen und kann somit auf dieselbe Weise ausgewertet werden wie ein konventionell aufgezeichnetes Einzelchromatogramm. Die Darstellungen in Abbildung 7.4 zeigen, dass durch eine Verschiebung, Streckung, Stauchung und Skalierung der Intensität von Chromatogramm I (entsprechend der Operationen (a), (b) und (c)) alle Differenzen zwischen Chromatogramm I und den Einzelchromatogrammen, aus welchen sich Chromatogramm II zusammensetzt, kompensiert werden können.

7.3 Verbesserung der Prozessregelung durch Erhöhung der Messfrequenz

Mit Hilfe einer kalibrierten quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} können berechnete Chromatogramme aus überlagerten Chromatogrammen erhalten werden, welche mit dem nicht-idealen chromatographischen System, für welche die quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} kalibriert wurde, aufgezeichnet werden. Die berechneten Chromatogramme enthalten somit kein Korrelationsrauschen mehr, welches durch die systematische nicht-lineare Antwort des nicht-idealen chromatographischen System verursacht wird.

In einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung kann nach jedem Zeitintervall Δt ein berechnetes Chromatogramm aus dem überlagerten Chromatogramm, welches während der Dauer der letzten BPT aufgezeichnet wurde, erhalten werden. Das erste berechnete Chromatogramm ist nach der Dauer der ersten BPT verfügbar. Die folgenden berechneten Chromatogramme können jeweils ein Zeitintervall Δt später erhalten werden. Wenn immer dieselbe

kalibrierten quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} für die Entfaltung genutzt werden soll, muss das Überlagerungsmuster der Peaks, das für die Berechnung verwendeten überlagerten Chromatogramms, immer gleich dem Überlagerungsmuster sein, welches nach der Dauer der ersten BPT erhalten wird. Das Überlagerungsmuster der Peaks wird jeweils nach der Dauer einer BPT immer wieder wiederholt. Aus diesem Grund entspricht das Überlagerungsmuster der Peaks, bei jedem ganzzahligen Vielfachen der Dauer einer BPT, dem Überlagerungsmuster, welches nach der Dauer der ersten BPT erhalten wird. Um dieses Überlagerungsmuster nach jedem Zeitintervall Δt während der Dauer einer BPT zu erhalten wird das überlagerte Chromatogramm zirkulär um die Anzahl der vergangenen Zeitintervalle Δt innerhalb einer BPT verschoben.

An Hand eines Experiments im Labor wird der Vorteil einer hohen Messfrequenz für die Prozessregelung dargestellt. Hierzu wird durch die Verwendung von Probengas, mit sich verändernden Konzentrationen der Zielkomponenten, ein Prozessstrom simuliert. Aus diesem Probengas werden Proben gemäß einer endlos wiederholten BPT für eine kontinuierliche transformationsbasierte Messung in den GC dosiert. Aus dem überlagerten Chromatogramm, über die Dauer der letzten BPT, wird mit Hilfe der kalibrierten quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} ein berechnetes Chromatogramm erhalten, welches jeweils ein mittleres Chromatogramm aus den Peaks, welche innerhalb der Dauer der letzten BPT eluiert sind, darstellt. Die Konzentration des Probengases wurde durch die Verdünnung von Prüfgas mit Helium erreicht. Massenflussregler wurden benutzt um sowohl den Fluss des Prüfgases und von Helium zu regeln. In den ersten 50 Minuten des Experiments wird das Prüfgas unverdünnt dem Gaschromatographen zugeführt. In den folgenden 70 Minuten wird das Prüfgas um etwa 0.7 % der Konzentration des unverdünnten Prüfgases pro Minute verdünnt. Somit wird die Konzentration der Zielkomponenten in diesen 70 Minuten um etwa die Hälfte verdünnt. Für weitere 40 Minuten wurden die Konzentrationen auf diesem Niveau im Probengas konstant gehalten. Die Ergebnisse dieses Experiments sind dargestellt in Abbildung 7.5. Die berechneten Chromatogramme wurden jeweils nach der ersten, dritten und fünften Dosierung der BPT erhalten anstatt nach jedem Zeitintervall Δt um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten. Daher werden lediglich 3 berechnete Chromatogramme mit einem Zeitabstand von etwa 5 Minuten während der Dauer einer BPT mit 17 Minuten erhalten (vgl. Abbildung 7.5 a). Die ersten 6 berechneten Chromatogramme in Abbildung 7.5 a enthalten fast kein Korrelationsrauschen, da die Konzentration des Probengases in diesem Zeitabschnitt (zu Beginn des Experiments) konstant gehalten wurde. Dies zeigt, dass die verwendete quadratischen Faltungsmatrix \mathbf{S} gut auf die systematisch nicht-lineare Antwort des nicht-idealen chromatographischen System kalibriert wurde. Die berechneten Chromatogramme in Abbildung 7.5 a, welche während der Zeit zwischen 50 und 120 Minuten aufgezeichnet wurden zeigen einen signifikanten Anstieg von Korrelationsrauschen, dessen Intensität mit der Veränderungsrate der Zusammensetzung des Probengases korreliert. Dieses Korrelationsrauschen entsteht nur wenn sich die Konzentrationsänderung in den Peaks, welche innerhalb der Dauer der letzten BPT eluiert sind, wieder spiegelt. Die letzten 6 Chromatogramme zeigen aus diesem Grund wieder kein Korrelationsrauschen da die Konzentration des Probengases konstant bei halber Prüfgaskonzentration gehalten wurde und somit keine Veränderung innerhalb der Dauer der letzten BPT mehr stattgefunden hat.

Die Konzentrationen der Zielkomponenten wie sie durch die Massenflussregler vorgegeben wurden sind als schwarze Linie in Abbildung 7.5 b dargestellt. Ein idealerer Prozessanalysator

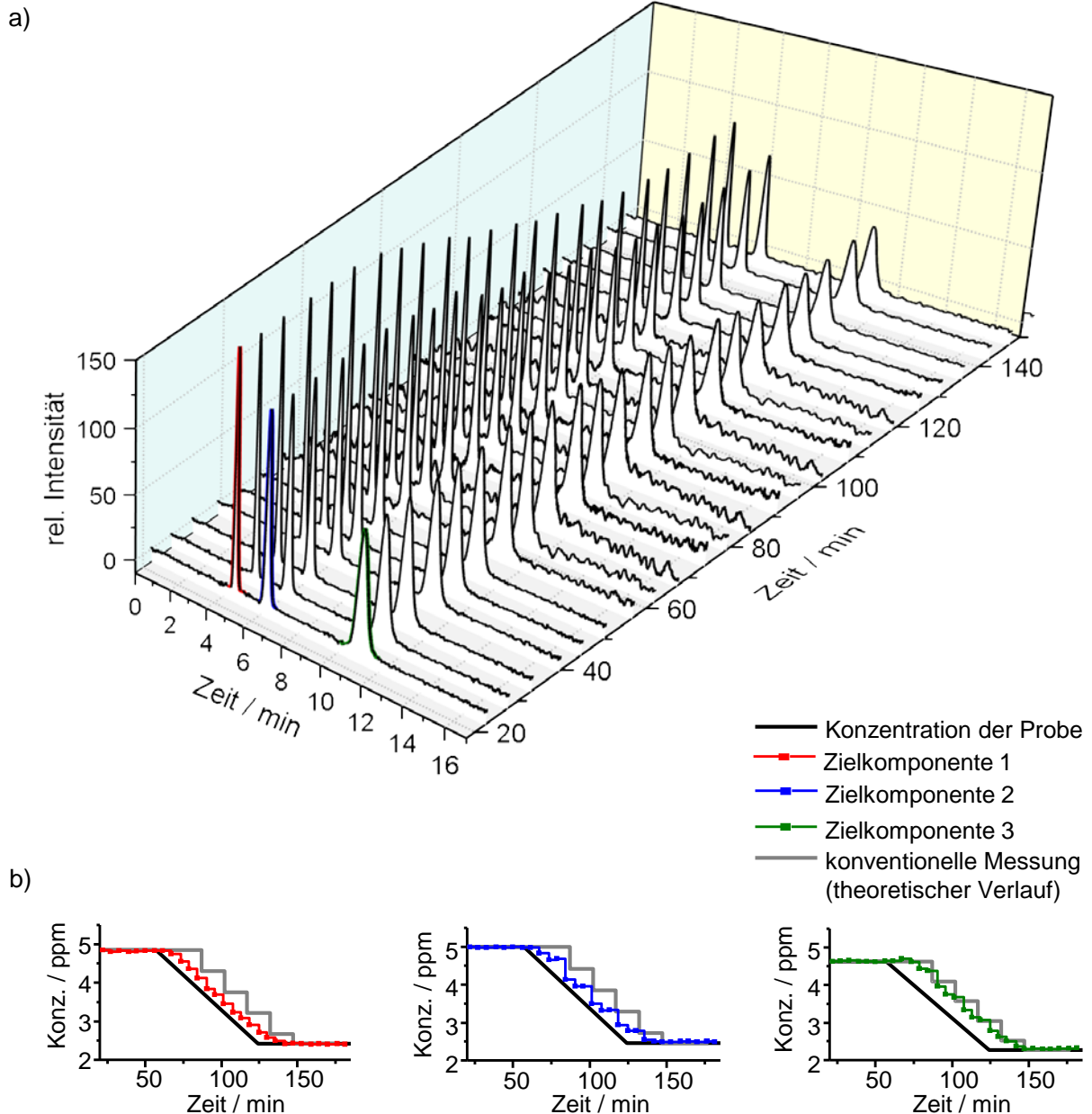


Abbildung 7.5: (a) Berechnete Chromatogramme, welche mit einem Zeitabstand von 5 Minuten, bei der Analyse eines sich veränderten Probengases, erhalten wurden. In dieser kontinuierlichen transformationsbasierten Messung wurden die Proben gemäß einer sich endlos wiederholenden BPT in den GC dosiert. Die Zusammensetzung des Probengases wird nach 50 Minuten nach und nach mit Helium verdünnt. Nach 120 Minuten wird die Konzentration bei der Hälfte der Anfangskonzentration konstant gehalten. Die kalibrierte quadratische Faltungsmatrix \mathbf{S} und das überlagerte Chromatogramm mit den Peaks, welche innerhalb der Dauer der letzten BPT eluiert sind, werden genutzt um Gleichung 2.6 nach dem Einzelchromatogramm zu lösen. Es sind die berechneten Chromatogramme über einen Zeitraum von 130 Minuten dargestellt. (b) Die Konzentrationen der 3 Zielkomponenten wurden durch Integration der Peaks im berechneten Chromatogramm (rot, blau und grün) erhalten. Daneben ist die tatsächliche Konzentration im Probengas (schwarze Linie) und die theoretischen Messwerte einer konventionellen Messung (graue Linie) dargestellt. Die Messwerte (konventionelle und transformationsbasierte Chromatographie) sind zu dem Zeitpunkt eingezeichnet an welchem der Messwert vorhanden wäre und durch eine horizontale rechtwinklige Verbindung verbunden um darzustellen zu welchem Zeitpunkt welcher Messwert für einen Prozessregler zur Verfügung stehen würde.

würde diese tatsächlichen Konzentrationen im Probestrom ohne Zeitverzögerung wiedergeben. Die Konzentrationen der 3 Zielkomponenten wurden durch Integration der korrespondierenden Peaks im berechneten Chromatogramm (rot, blau und grün) erhalten. Diese Konzentrationen sind in Abbildung 7.5 b zu der Zeit dargestellt, bei welcher der Messwert zur Verfügung stand und nicht wie üblich zum Dosierzeitpunkt. Die einzelnen Messpunkte sind mit einer horizontalen rechtwinkligen Verbindung miteinander verbunden. Das bedeutet, dass die Verbindungslinie horizontal in der Zeit voranschreitet bis ein neuer Messwert zur Verfügung steht. Sobald ein neuer Messwert zur Verfügung steht wird dieser über eine vertikale Verbindung verbunden. Auf diese Weise wird veranschaulicht zu welchem Zeitpunkt welcher Messwert für einen Prozessregler in einer chemischen Anlage zur Verfügung steht. Üblicherweise hat immer der aktuelle Messwert so lange Bestand bis ein neuer Messwert vorliegt. Die graue Linie in Abbildung 7.5 b zeigt in derselben Weise den Messwert, welcher für einen Prozessregler bei einer konventionellen gaschromatographischen Messung, welche 3 Mal langsamer ist, zur Verfügung stehen würde. In Abbildung 7.5 b ist dargestellt, dass die Messwerte der Zielkomponente 1 (rot) und 2 (blau) im Gegensatz zu den Messwerten der Zielkomponente 3 (grün) mit einer geringeren Zeitverzögerung die tatsächliche Konzentration im Probegas wieder spiegeln. Der Grund hierfür ist, dass in einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung früh eluierende Peaks (Zielkomponente 1 und 2) schon analysiert werden bevor spät eluierende Peaks am Detektor ankommen (Zielkomponente 3). Dieser Vorteil besteht daher nur für früh eluierende Komponenten in einem Chromatogramm. In einer konventionellen Messung werden alle Peaks eines Chromatogramms üblicherweise gleichzeitig am Ende einer Messung analysiert. Es besteht jedoch auch in einer konventionellen Messung die theoretische Möglichkeit früh eluierende Peaks vor spät eluierenden Peaks auszuwerten. Die Zeit von der Dosierung der Probe bis zur Elution wird letztlich durch mpGC nicht beschleunigt. Den Effekt den eine kontinuierliche transformationsbasierte Messung für die Verbesserung der Prozessregelung beiträgt ist die Erhöhung der Messfrequenz, wie dargestellt in Abbildung 7.5 b. Da die Konzentrationswerte in der kontinuierlichen transformationsbasierten Messung mit einem Zeitabstand von 5 Minuten erhalten werden, ist die Sägezahn Struktur dieser Messwerte deutlich geringer ausgeprägt als die Sägezahn Struktur der konventionellen Messung wo der Zeitabstand zwischen zwei Messwerten 3 mal länger wäre (Abbildung 7.5 b). Somit führt eine höhere Messfrequenz zu einer höheren Informationsdichte und somit zu einer höheren Qualität der Regelung. Dieser Effekt ist somit für die Prozessregelung von Vorteil.

7.4 Anwendung in einem Feldtest

In Kapitel 7.2 ist dargestellt, dass bei der Verwendung einer kalibrierten Faltungsmatrix \mathbf{S} , dass Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm unterdrückt wird, welches sonst bei Verwendung einer nicht-kalibrierten Faltungsmatrix \mathbf{S} auf Grund der systematischen nicht-linearen Antwort des verwendeten nicht-idealen chromatographischen Systems vorhanden wäre. Signifikante Quellen für Korrelationsrauschen stellen somit nur noch die Veränderung von Konzentrationen im Prozessstrom oder die Veränderung der nicht-linearen Antwort des chromatographischen Systems, beispielsweise auf Grund von Säulenalterung, da. Statistische Fehler sind vernachlässigbar klein.

Bei der hier gemessenen Probe und der hier verwendeten BPT mit lediglich 5 Dosierungen sollte die Veränderung der Konzentrationen in einem Prozessstrom kleiner 5 % während der

Dauer einer BPT sein. In diesem Fall beeinträchtigt das Korrelationsrauschen, verursacht durch sich verändernde Konzentrationen, nicht die Integration der Peaks. Bei einer schnelleren Veränderung der Konzentration in einem Prozessstrom müssen mehr Dosierungen in kürzerer Zeit stattfinden um das Korrelationsrauschen nicht weiter zu erhöhen. Wenn beispielsweise eine PRBS als BPT verwendet wird führt eine Vervierfachung der Anzahl der Dosierungen zu einer Halbierung der Intensität des Korrelationsrauschens (vgl. Abbildung 2.39).¹⁰⁶ Aus diesem Grund sind sehr schnelle Dosiersysteme vorteilhaft für die Unterdrückung von Korrelationsrauschen.⁸³

In Kapitel 7.2 wird gezeigt, dass bei einer sich nicht verändernden nicht-linearen Antwort des chromatographischen Systems berechnete Chromatogramme ohne Korrelationsrauschen erhalten werden können. Wenn sich die nicht-lineare Antwort des chromatographischen Systems ändert muss eine erneute Kalibration stattfinden. Die Zeit bis eine erneute Kalibration notwendig ist hängt sowohl von der Stabilität des verwendeten chromatographischen Systems als auch von der Intensität des Korrelationsrauschens ab, welches für die Integration der Peaks akzeptiert werden kann. Für das hier vorgestellte chromatographische System wurde die Stabilität mit Prüfgas in einem Labortest für 68 h gewährleistet. Auf Grund dieser Datengrundlage wurde extrapoliert, dass die Methode ohne Neukalibration mindestens eine Woche betrieben werden kann.

Es hat sich herausgestellt, dass die Konzentrationen der Zielkomponenten im Prozessstrom bis zu einem Faktor 10 kleiner konzentriert sind im Vergleich zum verwendeten Prüfgas (Tabelle 10.6 in Kapitel 10.4). Andere Nebenkomponten sind jedoch in der Größenordnung der Zielkomponenten. Dies bedeutet, dass das Niveau des Korrelationsrauschens sich vergleichbar wie in den Labortests verhält. Es müssen jedoch deutlich kleinere Peaks ausgewertet werden als in den Labortests. Somit ist die maximale für die Integration der Peaks zu akzeptierende Intensität des Korrelationsrauschens bereits schneller erreicht als in den Labortests. Dies ist nachteilig für eine prozessanalytische Methode, welche im Idealfall mehrere Wochen ohne Neukalibration betrieben werden sollte. Daher wurde im Rahmen des Feldtests ein alternatives chemometrisches Auswerteverfahren der überlagerten Chromatogramme erprobt, welches sich als stabiler herausgestellt hat. Mit diesem Auswerteverfahren können überlagerte Chromatogramme mit der gleichen Messfrequenz wie mit der vorgestellten kontinuierlichen transformationsbasierten Methode ausgewertet werden. Somit ist die Verbesserung der Prozessregelung durch Erhöhung der Messfrequenz, wie beschrieben in Kapitel 7.3, weiterhin vorhanden.

7.4.1 Chemometrische Auswertung überlagelter Chromatogramme

Gemäß der endlos wiederholten BPT werden kontinuierlich überlagerte Chromatogramme aufgezeichnet. Neben der Zwischenspeicherung von kleineren Abschnitten des kontinuierlich überlagerten Chromatogramms wird jeweils nach Beendigung einer BPT das überlagerte Chromatogramm abgespeichert, welches während der Dauer der vergangenen BPT aufgezeichnet wurde. Parallel findet eine Messung mit einem konventionellen Gaschromatographen statt, welche Proben in einem Zeitabstand von 17 Minuten in den Gaschromatographen dosiert. Mit den Messwerten des konventionellen Gaschromatographen kann eine PLSR (Partial Least Square Regression) der überlagerten Chromatogramme stattfinden. Für die Kalibration mittels PLSR wurden 45 Messwerte des konventionellen Gaschromatographen, welche während eines Monats aufgezeichnet wurden, ausgewählt. Hierbei wurde beachtet, dass sowohl

Messwerte mit möglichst kleiner Konzentration, sowie Messwerte mit möglichst großer Konzentration darunter sind. Der Grund hierfür ist, dass die Vorhersage einer PLSR genauer ist, wenn die Messwerte innerhalb des Konzentrationsbereichs der Kalibration liegen. Des Weiteren wurde darauf geachtet, dass die 45 Messungen über den ganzen Zeitraum verteilt sind, um eine gewisse Robustheit der Kalibration gegenüber der sich verändernden nicht-linearen Antwort des chromatographischen Systems mit der Zeit sicherzustellen. Darüber hinaus darf keine Korrelation zwischen den Konzentrationen der Zielkomponenten in den 45 Messwerten vorliegen, welche für die Kalibration verwendet werden. Für die Kalibration wurden zu den 45 Messwerten des konventionellen Gaschromatographen die 45 korrespondierenden überlagerten Chromatogramme ausgewählt. Diese Chromatogramme sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Jedes der überlagerten Chromatogramme hat die Laufzeit einer BPT und enthält die Peaks von 5 Dosierungen. Die Peaks, welche der Probenmatrix zugeordnet werden sind im Vektor des überlagerten Chromatogramms mit Elementen „0“ ersetzt. Aus diesem Grund sind diese Peaks in Abbildung 7.6 nicht zu sehen. Das Überlagerungsmuster entspricht dem zyklisierten überlagerten Chromatogramm einer transformationsbasierten Messung mit endlicher Länge,

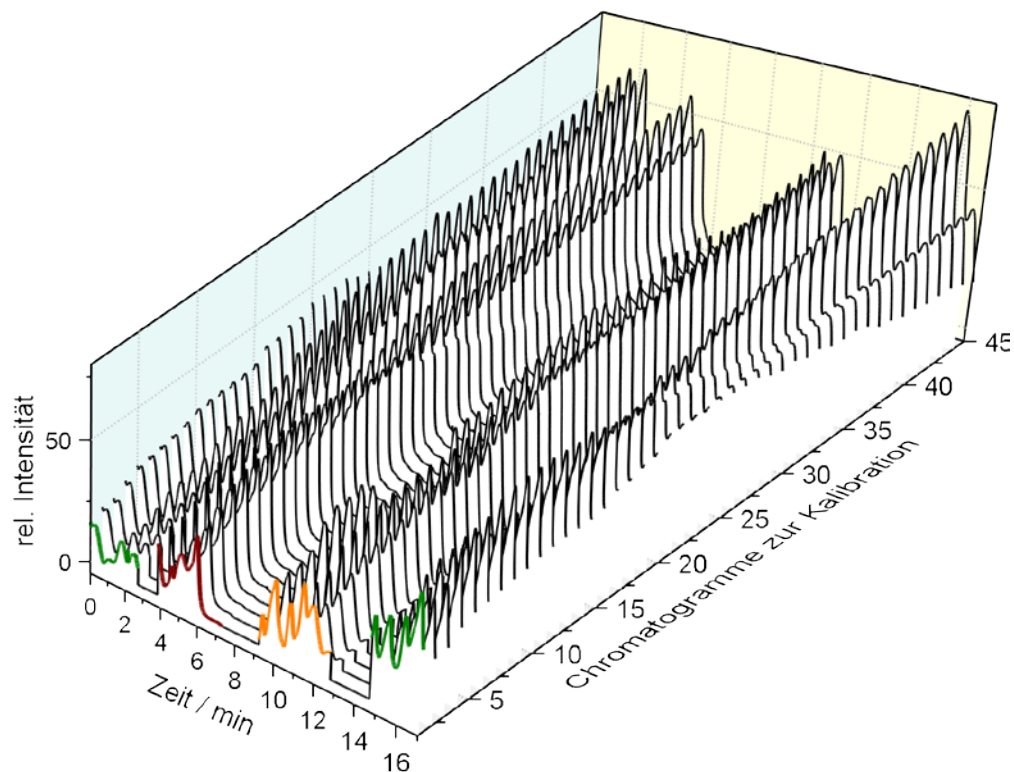


Abbildung 7.6: Darstellung der 45 überlagerten Chromatogramme, welche für die PLSR genutzt wurden. Jedes dargestellte überlagerte Chromatogramm hat die Laufzeit einer BPT und enthält entsprechend die Peaks von 5 Dosierungen. Die Peaks, welche der Probenmatrix zugeordnet werden sind mit Elementen „0“ ersetzt. Das Überlagerungsmuster ist verschieden von den überlagerten zyklisierten Chromatogrammen in Abbildung 7.4 da die Zielkomponenten zusätzlich mit Peaks von unbekanntem Substanzen überlagert sind. Die überlagerten Chromatogramme können in 3 Fenster eingeteilt werden (grün, braun und orange). Start und Ende der Aufzeichnung des zyklisierten überlagerten Chromatogramms findet während der Elution des grünen Fensters statt.

da es das überlagerte Chromatogramm über die Dauer einer BPT aus einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung darstellt. Das Überlagerungsmuster sieht verschieden aus von den überlagerten Chromatogrammen in Abbildung 7.4, da die Zielkomponenten zusätzlich mit den Peaks von unbekanntem Substanzen überlagern. Das kontinuierlich aufgezeichnete Chromatogramm kann in 3 Fenster eingeteilt werden (grün, braun und orange). Diese drei Fenster sind auch in den zyklisierten überlagerten Chromatogrammen in Abbildung 7.4 zu erkennen. Start und Ende des zyklisierten überlagerten Chromatogramms findet während der Aufzeichnung des grünen Fensters statt. Somit resultiert die ungleichmäßige Intensität am Ende der zyklisierten überlagerten Chromatogramme in Abbildung 7.6 nicht aus einem Anstieg der Basislinie, sondern aus den unterschiedlichen Peakintensitäten der Peaks, die in diesem Bereich eluieren. Es wurde festgelegt, dass braun und orange die ersten beiden Fenster sind. Das zugehörige dritte Fenster (grün) wird vom Ende des zyklisierten überlagerten Chromatogramms bis zum Anfang des nächsten zyklisierten überlagerten Chromatogramms aufgezeichnet. Das grüne Fenster enthält jeweils zweimal die Peaks jeder der 3 Zielkomponenten. Das braune Fenster enthält einmal die Peaks der 1. und der 2. Zielkomponente sowie zweimal den Peak der 3. Zielkomponente. Das orangene Fenster enthält zweimal die Peaks der 1. und der 2. Zielkomponente sowie einmal den Peak der 3. Zielkomponente. Da in jedem dieser Fenster die Peaks jeder Zielkomponente vorhanden sind kann für jedes Fenster jeweils eine PLSR durchgeführt werden. Für die 3 Fenster pro Chromatogramm muss jedoch derselbe Messwert der konventionellen Messung zugeordnet werden, da der konventionelle Gaschromatograph nur eine Messung während der Dauer einer BPT durchführt. Da sich die Konzentrationen in diesem Prozessstrom nur geringfügig während der Dauer einer BPT ändern kann diese Näherung akzeptiert werden. Die 3 PLSR werden in MATLAB durchgeführt. Jede PLSR wird mit Hilfe der Kreuzvalidierung überprüft. Zur Annäherung an die relative Standardabweichung für die Messwerte durch das Vorhersagemodell wird nach Gleichung 7.1 der RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation) berechnet. Für die Berechnung wird eine PLSR mit 44 Fenstern durchgeführt und die Konzentration des 45. Fensters mit dem berechneten Modell vorhergesagt. Es wird die Differenz zwischen dem vorhergesagten Messwert \hat{y}_i und dem Messwert des konventionellen Gaschromatographen $y_i^{\text{Ref.}}$ gebildet. Für jedes Fenster werden im Rahmen der Kreuzvalidierung 45 PLSR mit je 44 Fenstern durchgeführt bis jedes Fenster einmal nicht in die PLSR einbezogen wurde und somit vorgesagt werden konnte. Die Wurzel des Mittelwerts aller quadrierten Differenzen zwischen $y_i^{\text{Ref.}}$ und \hat{y}_i ist der RMSECV. Der RMSECV wird in Gleichung 7.1, relativ zur mittleren Konzentration der Messwerte der jeweiligen Zielkomponente $\bar{y}^{\text{Ref.}}$ in der Kalibration, berechnet. Somit kann mit dem relativen

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{Ref.}} - \hat{y}_i)^2}{n}} \cdot \frac{100}{\bar{y}^{\text{Ref.}}} \quad 7.1$$

RMSECV die relative Vorhersageunsicherheit für jede Zielkomponente in jedem der 3 Fenster bestimmt werden. Mit 7 Hauptkomponenten werden 92 % der Varianz in den 45 braunen Fenstern erklärt. In den 45 orangenen Fenstern werden mit 7 Hauptkomponenten 91 % der Varianz erklärt. Die relativ zur mittleren Konzentration berechneten RMSECV (Gleichung 7.1) des braunen und des orangenen Fensters sind für die Zielkomponente 1: 8 %, für die Zielkomponente 2: 3 % und für die Zielkomponente 3: 4 %. Für die Erklärung von 93 % der Varianz in den 45 grünen Fenstern erklärt werden müssen 9 Hauptkomponenten gewählt werden. Der

relativ zur mittleren Konzentration berechnete RMSECV des grünen Fensters ist für die Zielkomponente 1: 6 %, für die Zielkomponente 2: 2 % und für die Zielkomponente 3: 4 %. Bei der Beurteilung der relativen Standardabweichung des Vorhersagemodells, welche durch die Berechnung eines relativen RMSECV angenähert ist muss beachtet werden, dass es sich hierbei um Konzentrationen der Zielkomponenten von kleiner einem ppm bis maximal 2 ppm handelt. Nach dem von Horwitz gefundenem empirischen Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Analyten und der relativen Standardabweichung wären Abweichungen im Bereich von 16 % zu erwarten.¹³⁴ Im Vergleich zu diesem Erwartungswert sind deutlich bessere Vorhersagen mit den PLSR der 3 Fenster möglich.

7.4.2 Ergebnisse des Feldtests

Die PLSR der 3 Fenster werden angewendet um alle Fenster, welche während des Zeitraums, aus welchem die überlagerten Chromatogramme für die Kalibration ausgewählt wurden, aufgezeichnet wurden, auszuwerten. Über die 34 Tage hinweg wurden in der Summe 8781 Fenster mit Hilfe der PLSR ausgewertet. Im selben Zeitraum wurden etwa 3 Mal weniger konventionelle Messungen durchgeführt. Die Messwerte der konventionellen Messung liegen nur in komprimierter Form vor. Bei dieser Form der Komprimierung werden Messwerte nur gespeichert, wenn die Änderung zum vorherigen Messwert einen vorgegeben Schwellenwert übersteigt. Daher liegen je nachdem wie stark die Konzentration der jeweiligen Zielkomponente schwankt weitaus weniger Messwerte vor. Für einen Vergleich der Ergebnisse von PLSR und konventioneller Messung wurden die Messwerte der konventionellen Messung mit Hilfe der jeweiligen Dosierzeiten den entsprechenden Ergebnissen der PLSR zugeordnet. Da jedoch viel weniger Ergebnisse der konventionellen Messung im Vergleich zur PLSR vorlagen, findet in diesem Schritt für viele Ergebnisse der PLSR keine Zuordnung statt. Daher wurde im darauffolgenden Schritt das Ergebnis einer konventionellen Messung mehreren PLSR Ergebnisse zugeordnet. Dies geschah indem immer derselbe Messwert der konventionellen Messung bis zu dem Zeitpunkt den Ergebnissen der PLSR zugeordnet wurde, an welchem ein neues Ergebnis der konventionellen Messung vorlag. Auf diese Weise kann jedem Ergebnis der konventionellen Messung ein Ergebnis der PLSR zugeordnet werden.

Ein Vergleich der beiden Messungen ist in Abbildung 7.7 dargestellt. In Abbildung 7.7 a.1, b.1 und c.1 sind jeweils für die 3 Zielkomponenten die Ergebnisse der konventionellen Messung (Referenzmessung) gegen die Ergebnisse der PLSR aufgetragen. Wenn beide Messungen exakt dieselben Ergebnisse liefern würden liegen die Messwerte in dieser Darstellung auf der Winkelhalbierenden. Daher ist in Abbildung 7.7 a.1, b.1 und c.1 jeweils eine Winkelhalbierende als Ideallinie eingezeichnet. Für alle 3 Zielkomponenten streuen die Messwerte mehr oder weniger stark um diese Ideallinie. Die Abweichung der Messwerte zu der Ideallinie kann über die Differenz der Ergebnisse der PLSR und der Referenzmessung erhalten werden. Die berechneten Differenzen zwischen allen Ergebnissen der jeweiligen Zielkomponenten sind in den Box-Whisker-Plots in Abbildung 7.7 a.2, b.2 und c.2 dargestellt. Die Whiskers geben jeweils die minimale und maximale Abweichung zwischen den beiden Messungen an. Die horizontale Linie in der Box liegt auf der Höhe des Medians. Der Punkt in der Box zeigt den arithmetischen Mittelwert an. Die Boxen selbst umfassen jeweils die mittleren 95 % der verglichenen Messwerte der jeweiligen Zielkomponente. Die mittleren 95 % aller Abweichungen zwischen den beiden Messungen der Zielkomponente 1 sind innerhalb von -0.02 ppm und $+0.03$ ppm,

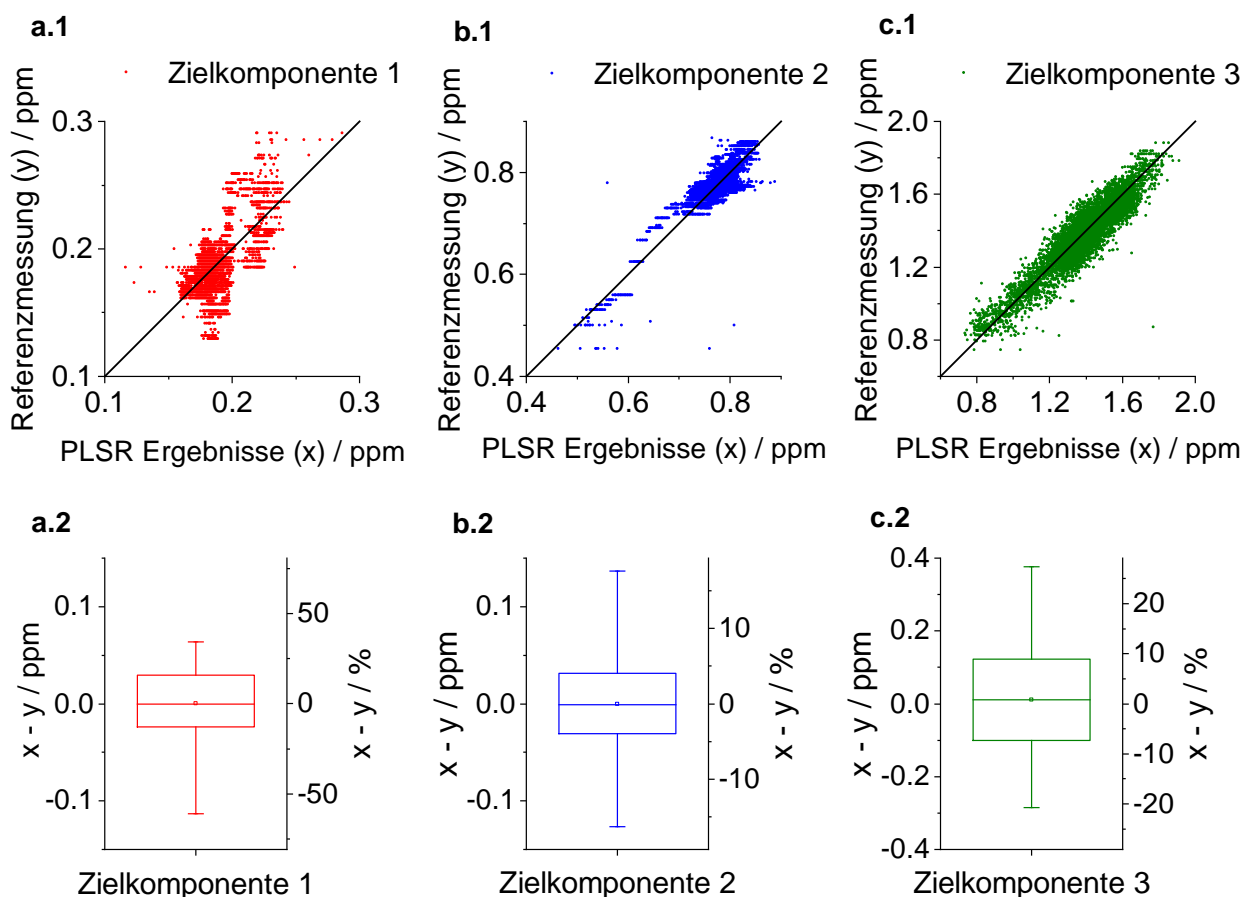


Abbildung 7.7: (a.1) Auftragung der Ergebnisse der Referenzmessung gegen die Ergebnisse der PLSR (Zielkomponente 1). (b.1) Auftragung der Ergebnisse der Referenzmessung gegen die Ergebnisse der PLSR (Zielkomponente 2). (c.1) Auftragung der Ergebnisse der Referenzmessung gegen die Ergebnisse der PLSR (Zielkomponente 3). In den Box-Whisker-Plots der Abweichungen zwischen beiden Messungen sind in der Box die mittleren 95 % der Ergebnisse dargestellt. Die horizontale Linie in der Box liegt auf der Höhe des Medians. Der Punkt in der Box zeigt den arithmetischen Mittelwert an. (a.2) Box-Whisker-Plot der Abweichungen zwischen beiden Messungen von Zielkomponente 1. (b.2) Box-Whisker-Plot der Abweichungen zwischen beiden Messungen von Zielkomponente 2. (c.2) Box-Whisker-Plot der Abweichungen zwischen beiden Messungen von Zielkomponente 3.

wie dargestellt in Abbildung 7.7 a.2. Relativ zum Mittelwert der Messwerte für die Zielkomponente 1 (185 ppb) sind somit die mittleren 95 % aller Abweichungen bei der Messung der Zielkomponente 1 im Bereich zwischen -10% bis $+16\%$. Da mehr positive als negative Abweichungen vorhanden sind kann daraus geschlossen werden, dass die Ergebnisse der PLSR für die Zielkomponente 1 tendenziell höher sind als die Referenzmessung. Der Effekt ist jedoch sehr gering ausgeprägt. Die mittleren 95 % aller Abweichungen zwischen den Messungen der Zielkomponente 2 in Abbildung 7.7 b.2 sind in einem Bereich von ± 0.03 ppm. Prozentual vom Mittelwert aller Messergebnisse der Zielkomponente 2 (776 ppb) entspricht das einer Abweichung von $\pm 4\%$. Somit sind die Ergebnisse von Zielkomponente 2 ausgewertet mit der PLSR nicht systematisch höher oder niedriger von der Referenzmessung. In Abbildung 7.7 c.2 befinden sich die mittleren 95 % der Abweichungen zwischen den Ergebnissen für die Zielkomponente 3 innerhalb von -0.10 ppm bis $+0.12$ ppm. Relativ zum Mittelwert aller Messergebnisse der Zielkomponente 3 (1.375 ppm) ergibt sich ein Bereich von -7% bis $+9\%$. Wie

auch bei den Ergebnissen für Zielkomponente 1 tendieren die Messergebnisse der PLSR für die Zielkomponente 3 zu etwas höheren Messwerten im Vergleich zur Referenzmessung. Die zu erwartenden Abweichungen von etwa 16 % für eine Konzentration von 1 ppm nach Horwitz treten lediglich für die Zielkomponente 1 auf.¹³⁴ Hierbei ist zu beachten, dass die durchschnittliche Konzentration der Zielkomponente 1 mit 185 ppb weit niedriger als 1 ppm ist. Die Abweichungen bei der Bestimmung der Zielkomponente 2 von ± 4 % sind deutlich geringer. Die Abweichungen für die Zielkomponente im Bereich von -7 % bis $+9$ % sind auch deutlich darunter. Die Konzentrationen von Zielkomponente 2 und 3 sind zwar größer als die der Zielkomponente 1, jedoch ist die höhere Abweichung in der Zielkomponente 3 im Vergleich zu Zielkomponente 2, obwohl sie höher konzentriert ist als Zielkomponente 2, auf diese Weise nicht plausibel zu erklären. Es fällt auf im Vergleich von Abbildung 7.7 b.1 und c.1, dass die Ergebnisse für die Zielkomponente 3 deutlich stärker streuen im Vergleich zu Zielkomponente 2. Da die Konzentrationen der Zielkomponente 3 stärkeren Veränderungen unterliegt sind auf Grund der zeitlich nicht exakten Zuordnung auch größere Unterschiede in der tatsächlich gemessenen Konzentration zwischen der Referenzmessung und den überlagerten Chromatogrammen zu erwarten. Dadurch ist zu vermuten, dass die Kalibration der Zielkomponente 3 durch die PLSR ungenauer ist im Vergleich zu Zielkomponente 1 und 2.

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Die effiziente Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie um eine saubere Umwelt, eine effiziente Nutzung von Energie sowie Gesundheit und einen hohen Lebensstandard zu gewährleisten.¹³⁵ Hierbei ist der Wechsel von Erdöl-basierten Rohstoffen hin zu Erneuerbaren eine besondere Herausforderung, welche die Entwicklung neuer Katalysatoren antreibt. Sowohl für das Verständnis einer katalysierten Reaktion sowie für die Entwicklung eines katalysierten chemischen Prozesses muss die Veränderung des Produktspektrums über die Standzeit eines Katalysators hinweg analysiert werden. Vor allem bei wenig selektiven Reaktionen werden hierfür umfassende analytische Methoden benötigt. Besonders für schnell deaktivierende Katalysatoren müssen die Methoden zusätzlich eine hohe Messfrequenz ermöglichen. Für die Wirtschaftlichkeitsanalyse eines chemischen Prozesses ist es häufig notwendig viele verschiedene Isomeren im Produkt der katalysierten Reaktion zu quantifizieren. Häufig können lediglich chromatographische Methoden die Analyse eines komplexen Produktspektrums von wenig selektiven katalytischen Reaktionen bewerkstelligen.¹³⁶ Da chromatographische Methoden in der Regel sehr langsam sind wird ein Hochdurchsatz Chromatographie Verfahren basierend auf dem Konzept der Multiplexing GC vorgestellt. Das Verfahren wird mit time-division Multiplexing GC (td-mpGC) bezeichnet.

8.1 Funktionsprinzip der time-division Multiplexing GC

Bei diesem Verfahren wird, wie bei allen Varianten von mpGC, eine Probe in den Gaschromatographen dosiert bevor die vorherige Probe den Gaschromatographen vollständig verlassen hat. Bei td-mpGC jedoch erfolgen die Dosierungen bei genau solchen Zeitpunkten so, dass es zwar zu einer Überlagerung der Chromatogramme, jedoch nicht zu einer Überlagerung von Peaks selbst kommt. Diese Technik erlaubt auf diese Weise die Analyse eines Prozessstroms mit einem breiten Produktspektrum in einer hohen Messfrequenz. Da sich bei den hier vorgestellten td-mpGC Methoden immer basisliniengetrennte Peaks ergeben wird die Integration der Peaks jeder einzelnen Dosierung direkt in der ChemStation (C.01.07 SR1) durchgeführt. Die Zuordnung der Peaks zu der jeweiligen Dosierung wird automatisiert mit einem MATLAB Skript vorgenommen.

Die Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist, dass alle möglichen Komponenten im zu analysierenden Prozessstrom bekannt sind oder durch den Einsatz einer entsprechen-

den Säulenschaltung auf ein bekanntes Spektrum eingegrenzt werden. Auf diese Weise können Überlagerungen von Peaks aus unterschiedlichen Dosierungen vermieden werden. Da es sich bei td-mpGC nicht um ein transformationsbasiertes Verfahren handelt muss die Probe nicht gemäß einer PRBS mit maximaler Länge dosiert werden um Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm zu unterdrücken. Wenn jedoch das Risiko besteht, dass doch unbekannte Substanzen auftreten können wäre die Dosierung gemäß einer PRBS einem äquidistanten Dosiermuster überlegen da vermehrt Freiräume im überlagerten Chromatogramm auftreten würden, wodurch eine Erkennung unvorhergesehener Peaks erleichtert würde. Auf Grund der bekannten chemischen Zusammensetzung in den hier vorgestellten Anwendungen und dem Einsatz von Säulenschaltungen wurde hier, wie in Kapitel 8.2.1 in Abbildung 8.8 dargestellt, nur zu Testzwecken gemäß einer PRBS dosiert. In der realen Anwendung von td-mpGC wurde die Probe immer in äquidistanten Zeitabständen dosiert.

Hierbei können grundsätzlich zwei Anwendungen der td-mpGC unterschieden werden. Die kontinuierliche und diskontinuierliche Anwendung des Verfahrens. Mit Hilfe der kontinuierlichen td-mpGC, dargestellt in Kapitel 8.1.1, kann ein Probestrom in Zeitabständen von wenige Minuten über eine beliebig lange Zeitspanne hinweg analysiert werden. Die diskontinuierliche td-mpGC, dargestellt in Kapitel 8.1.2, ist in der Lage einen Probestrom in Zeitabständen von wenigen Sekunden über eine sehr kurze Zeitspanne von wenigen Minuten hinweg zu analysieren. Die Technik ähnelt der Methode „MISER in stacked injection mode“ ist aber tatsächlich sehr unterschiedlich. Mit einem kontinuierliche td-mpGC Verfahren können die Proben dauerhaft in gleichbleibenden Zeitabständen in den Gaschromatographen dosiert werden. Wohingegen dies bei „MISER in stacked injection mode“ nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Dosierungen möglich ist. Des Weiteren werden sowohl in der kontinuierlichen als auch in der diskontinuierlichen Variante von td-mpGC eine große Anzahl unterschiedlicher Freiräume in einem Chromatogramm genutzt. Bei „MISER in stacked injection mode“ wird sich auf die Nutzung nur eines Freiraums konzentriert. Diese Tatsache führt dazu, dass für die analytische Methodenentwicklung einer td-mpGC Methode im Vergleich zu „MISER in stacked injection mode“ in aller Regel eine Computersimulation mit einem Einzelchromatogramm durchgeführt wird. In Kapitel 8.2 wird die kontinuierliche td-mpGC zur Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin (MTO) Katalysatoren und Methanol-zu-Aromaten (MTA) Katalysatoren eingesetzt. Hierdurch wird, insbesondere bei den schnell deaktivierenden MTO-Katalysatoren, eine detaillierte Beobachtung der Katalysatordeaktivierung durch Verkokung ermöglicht.^{136,137} Die beobachteten Reaktionen können von wenigen Stunden bis hin zu wenigen Tagen andauern. In Kapitel 8.3 wird die diskontinuierliche td-mpGC zur Charakterisierung einer katalytischen Crackanlage (Fluid Catalytic Cracking – FCC) eingesetzt. Die Reaktion in dieser FCC Testanlage dauert nur eine Minute.

8.1.1 Kontinuierliche time-division Multiplexing GC

Mit der kontinuierlichen td-mpGC kann ein Prozessstrom in Zeitabständen von wenige Minuten über eine lange Zeitspanne hinweg analysiert werden. In Abbildung 8.1 sind vier Chromatogramme dargestellt um das Konzept der kontinuierlichen td-mpGC zu erklären. In Abbildung 8.1 a sind zwei gemessene Chromatogramme abgebildet. Die Probenzusammensetzung ist O₂, N₂, CO und CO₂. Das experimentellen Setup am Gaschromatographen ist im Kapitel 10.5 in Tabelle 10.7 aufgelistet. Im ersten Chromatogramm (Retentionszeit von 0 - 1.8 min) wird die Probe durch die erste Vorsäule und für das zweite Chromatogramm (Retentionszeit von

2.8 - 4.6 min) durch die 2. Vorsäule geleitet (vgl. Säulenschaltung in Abbildung 5.2). Beide Chromatogramme zeigen dasselbe Peak Muster, jedoch in unterschiedlichen Intensitäten, da das Splitverhältnis auf Grund leicht unterschiedlicher Flüsse auf beiden Vorsäulen unterschiedlich ist. Dies führt zu einer unterschiedlichen Dosiermenge je nach Vorsäule. Die ersten 3 Peaks in beiden Chromatogrammen in Abbildung 8.1 a sind O_2 , N_2 und CO . Der vierte Peak ist ein Summenpeak aus O_2 , N_2 und CO , welcher beobachtet wird, da als Hauptsäule eine Parallelsäule eingesetzt wird (Kapitel 10.5 in Tabelle 10.7). Der fünfte Peak in beiden Chromatogrammen ist CO_2 . Die chromatographische Laufzeit ist als t_c bezeichnet. In einer konventionellen Messung ist eine Zeitlücke, bezeichnet als t_{gap} , zwischen zwei chromatographischen

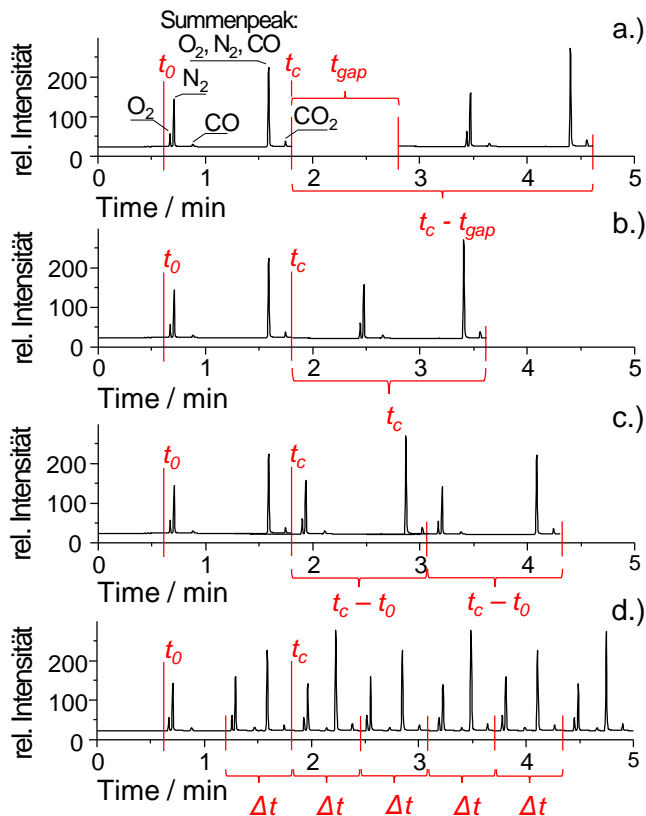


Abbildung 8.1: Sowohl gemessene als auch simulierte Chromatogramme von Proben der gleichen Zusammensetzung, welche in unterschiedlichen Zeitabständen dosiert wurden. Die Zeitabstände zwischen den Dosierungen sind so gewählt, dass es in einem kontinuierlichen Betrieb zu keiner Überlagerung von Peaks kommt. (a) Der Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen ist $t + t_{gap}$. (b) Simuliertes Chromatogramm mit einem Zeitabstand t zwischen zwei Dosierungen. (c) Simuliertes Chromatogramm mit einem Zeitabstand $t - t_0$ zwischen zwei Dosierungen. (d) Gemessenes Chromatogramm mit einem Zeitabstand Δt zwischen zwei Dosierungen.

Messungen. Je nachdem welcher GC und welche Analysenmethode genutzt wird ist t_{gap} zwischen 30 und 60 Sekunden (hier: 60 s). Die Zeit für eine online GC Messung ist somit $t_c + t_{gap}$. In Abbildung 8.1 b und c sind Chromatogramme gezeigt, welche mit den Chromatogrammen in Abbildung 8.1 a simuliert wurden. Das simulierte Chromatogramm in Abbildung 8.1 b wird erhalten, wenn die nachfolgende Probe genau zu dem Zeitpunkt dosiert wird an dem die letzte Komponente der vorhergehenden Probe eluiert. Auf diese Weise wird die Zeit für t_{gap} eingespart und es ergibt sich eine Zeit zwischen zwei Dosierungen von t_c . Das simulierte Chromatogramm in Abbildung 8.1 c wird erhalten, wenn die nachfolgende Probe dosiert wird bevor alle Komponenten der vorherigen Dosierung den GC verlassen haben. Der Dosierzeitpunkt der nachfolgenden Probe ist genau so gewählt, dass der erste Peak genau nach dem letzten Peak der vorherigen Probe eluiert. Hierdurch verkürzt sich der Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen auf $t_c - t_0$, wobei t_0 die Zeit bezeichnet zu welcher der erste Peak der Probe eluiert. Diese

Vorgehensweise entspricht der in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Methode „MISER in fast injection mode“.^{85,88-90} Das Chromatogramm in Abbildung 8.1 d wurde durch Dosierungen in Zeitabständen von Δt erhalten. Hierbei wird die Zeit zwischen zwei Dosierungen von „MISER in fast injection mode“, dargestellt in Abbildung 8.1 c, von $t_c - t_0$ auf das Zeitintervall Δt verkürzt. Es ist in Abbildung 8.1 d zu erkennen, dass es bei dem gewählten Zeitintervall $\Delta t = 37.8$ s, zu keinen

Überlagerungen von Peaks kommt. Die Zeit zwischen zwei Dosierungen 37.8 s ist im Vergleich zur konventionellen Methode mit 2.8 min um fast einen Faktor 5 reduziert. Die relative Verkürzung des Zeitabstands zwischen zwei Dosierungen mit einer kontinuierlichen td-mpGC Methode im Vergleich zu einer konventionellen online GC Methode kann allgemein nach Gleichung 8.1 berechnet werden. Für das kontinuierliche Verschachteln von Peaks aus unterschiedlichen Proben ohne Überlagerung, wie dargestellt in Abbildung 8.1 d, muss ein

$$\left[\frac{\text{konventionelle online GC}}{\text{kontinuierliche td-mpGC}} \right] = \frac{t_c + t_{gap}}{\Delta t} \quad 8.1$$

individuelles Peakfenster Δt_w im Zeitintervall Δt für jeden Peak festgelegt werden. Aus diesem Grund wird die Methode als time-division Multiplexing Gaschromatographie bezeichnet. Um ein individuelles Zeitfenster Δt_w im Zeitintervall Δt für jeden Peak zu gewährleisten muss Δt entsprechend ausgewählt werden. Hierzu müssen alle potentiellen Komponenten, welche in der chromatographischen Methode bei der gegebenen Probe zusammen mit deren Retentionszeiten t_r und Peakbreiten w bekannt sein. Wenn A der Zeitpunkt ist an welchem an dem die Elution eines Peaks startet und B der Zeitpunkt an dem sie endet, muss das Zeitintervall Δt so gewählt werden, dass das Peakfenster Δt_w , definiert in Gleichung 8.2, für jeden Peak unterschiedlich ist. Somit limitiert auch eine große Anzahl von Peaks nicht die Anwendung der

$$\Delta t_w = [A \bmod(\Delta t); B \bmod(\Delta t)] \quad 8.2$$

kontinuierlichen td-mpGC, sondern benötigt lediglich ein längeres Zeitintervall Δt . In einer kontinuierlichen td-mpGC Methode eluieren die Peaks zu den Retentionszeiten Δt_r im Zeitintervall Δt . Der Zusammenhang zwischen t_r und Δt_r ist, analog zu Gleichung 8.2, dargestellt in Gleichung 8.3. Somit kann das Zeitintervall Δt als Einzelchromatogramm mit der Laufzeit von Δt

$$\Delta t_r = t_r \bmod(\Delta t) \quad 8.3$$

aufgefasst werden. Dieses Einzelchromatogramm wird als time-division Multiplexing Chromatogramm bezeichnet. Dieses Chromatogramm wird für jede kontinuierlichen td-mpGC Methode (Kapitel 8.2) mit den zugehörigen Retentionszeiten Δt_r dargestellt. Der Zusammenhang in Gleichung 8.3 erlaubt die Programmierung eines Algorithmus für die automatisierte Zuordnung von Peaks im time-division Multiplexing Chromatogramm über die Retentionszeit t_r . Hinter der Retentionszeiten Δt_r wird in Klammer immer eine ganzzahlige Zahl angegeben, welche anzeigt wie viele Zeitintervalle/ time-division Multiplexing Chromatogramme die entsprechende Dosierung zurückliegt aus welcher die entsprechende Komponente stammt. Durch diese Angabe und Gleichung 8.3 kann aus der gemessenen Retentionszeiten Δt_r im time-division Multiplexing Chromatogramm die Retentionszeit t_r im konventionellen Chromatogramm berechnet werden.

Eine praktikable Methode zum Auffinden des Zeitintervalls Δt , welches es ermöglicht eine kontinuierlichen td-mpGC durchzuführen ohne dabei Überlagerungen von Peaks zu erzeugen ist eine Computersimulation mit einem gemessenen Einzelchromatogramm. Hierbei wird ein gemessenes Einzelchromatogramme am Computer vervielfacht. Die grafischen Kopien des Einzelchromatogramms werden auf einer grafischen Benutzeroberfläche zueinander mit einem

bestimmten Zeitintervall Δt verschoben. Die Computersimulation ist umgesetzt in einem MATLAB Skript welches nach Einlesen des Einzelchromatogramms eine Abbildung mit den vielfachten Einzelchromatogrammen erzeugt. Ein Screenshot dieser Abbildung ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Das Einzelchromatogramm entspricht der Messung aus Abbildung 8.1 a. Durch Bewegen des Sliders wird die Länge des Zeitintervall Δt verändert. So kann auf anschauliche Weise ein Zeitintervall Δt ausgewählt werden bei welchem es zu keiner Überlagerung von Peaks kommt. In diesem Fall bei etwa 38 s (vgl. Chromatogramme in Abbildung 8.1). Die grafische Beurteilung ermöglicht es auch beispielsweise für kritische Peaks, welche auf der gegebenen Trennsäule zum Drift der Retentionszeiten neigen, mehr Freiraum zuzuordnen. Das Chromatogramm jeder einzelnen Dosierung ist in Abbildung 8.2 in einer eigenen Farbe eingefärbt. Für die Farben braun, gelb und lila ist das vollständige Einzelchromatogramm dargestellt (vgl. Chromatogramm in Abbildung 8.1 a). Im dargestellten Zeitausschnitt ist vom ersten dosierten Chromatogramm (blau) nur der hintere Teil zu sehen. Für das letzte dosierte Chromatogramm (grün) ist nur der erste Teil des Chromatogramms dargestellt.

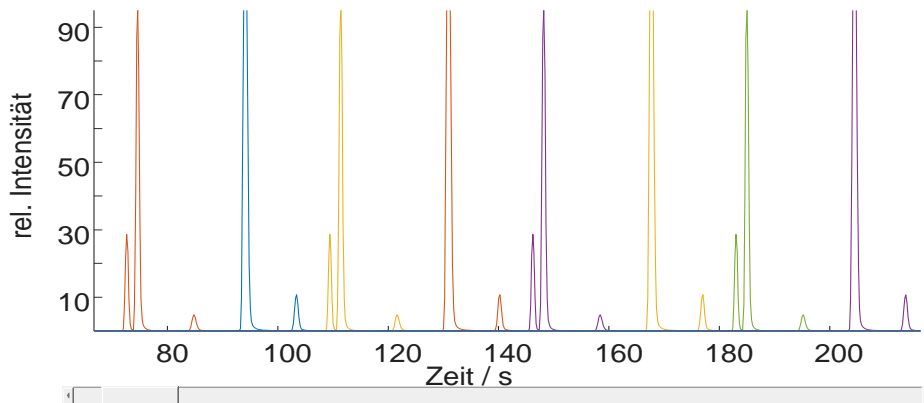


Abbildung 8.2: Darstellung von 3 vollständigen Einzelchromatogrammen (braun, gelb und lila) welche mit einem Zeitintervall $\Delta t = 37.8$ s zueinander verschoben sind. In blau ist nur der hintere Teil des ersten Chromatogramms und in grün nur der erste Teil des letzten Chromatogramms im dargestellten Zeitfenster zwischen 60 s und 220 s zu sehen.

8.1.2 Diskontinuierliche time-division Multiplexing GC

Mit der diskontinuierlichen td-mpGC kann ein Prozessstrom in Zeitabständen von wenigen Sekunden über eine sehr kurze Zeitspanne von wenigen Minuten hinweg analysiert werden. Im Vergleich zur kontinuierlichen td-mpGC können die Zeitabstände über einen kurzen Zeitraum hinweg deutlich erhöht werden. In Abbildung 8.3 ist die Simulation eines solchen diskontinuierlichen td-mpGC Experiments dargestellt. Der dargestellte Screenshot wurde von der in Kapitel 8.1.1 vorgestellten Computersimulation umgesetzt. Das Einzelchromatogramm entspricht der Messung aus Abbildung 8.1 a. Die Reihenfolge der Peaks im Einzelchromatogramm ist O_2 , N_2 , CO , Summenpeak aus $O_2/N_2/CO$, CO_2 . Für die Abbildung 8.3 wurde die Länge des Zeitintervall Δt mit Hilfe des Sliders auf 7 s eingestellt. Das Chromatogramm jeder einzelnen Dosierung ist in Abbildung 8.3 in einer eigenen Farbe eingefärbt (blau, braun, gelb, lila, grün, hellblau, rot). Diese Einzelchromatogramme sind zueinander mit dem Zeitintervall Δt von 7 s verschoben. Die ersten 3 Peaks aller 7 Dosierungen (O_2 , N_2 und CO) eluieren alle vor den letzten beiden Peaks (Summenpeak aus $O_2/N_2/CO$ und CO_2) aller Dosierungen. Nach der Elution von CO der 7. Dosierung eluiert der Summenpeak aus O_2 , N_2 und CO von der

ersten Dosierung. Würde eine 8. Dosierung 7 s nach der 7. Dosierung stattfinden folgt daraus eine Überlagerung des CO Peaks der 8. Dosierung mit dem Summenpeak aus O₂, N₂ und CO der ersten Dosierung. Dies erklärt die Tatsache, dass die diskontinuierliche td-mpGC nur über einen begrenzten Zeitraum hinweg betrieben werden kann. Das Zeitfenster in Abbildung 8.1, in welchem alle Peaks eluieren ist 120 s lang. In diesen 120 s können 7 Dosierungen im Zeitintervall Δt von je 7 s stattfinden. Die Messung kann frühestens nach 120 s neugestartet werden.

Da die Zeitabstände sehr kurz sind, ist der Einsatz der Säulenschaltungen für Multiplexing GC (beschrieben in Kapitel 5.1 und 5.2) weniger geeignet als bei der kontinuierlichen td-mpGC. Ein Einsatz ist jedoch möglich wenn eine entsprechend hohe Anzahl von Vorsäulen verwendet wird, dass sich der kleinste Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen (Δt_{min}) gemäß Gleichung 5.3 auf die in der diskontinuierlichen td-mpGC möglichen Zeitintervalle von wenigen Sekunden reduziert. Da es sich jedoch um ein diskontinuierliches Verfahren handelt bietet sich auch der Einsatz eines Temperaturprogramms an, welches jedoch den Neustart der Methode länger verzögert. Hierdurch können die Schwersieder von der Vorsäule ausgeheizt werden. Dies ist unproblematisch nach Elution aller Peaks (hier nach 150 s). Wenn das Ausheizprogramm vor Elution aller Zielkomponenten gestartet wird führt dies dazu, dass die Trennung zwischen den gleichen Peaks der einzelnen Dosierungen kleiner dem Zeitintervall Δt wird, nach welchem dosiert wurde. Dies kann an Hand eines Beispiels veranschaulicht werden. Angenommen das Zeitintervall Δt von 7 s für die Simulation in Abbildung 8.1 erzeugt im isothermen und isobaren Betrieb eine Trennung von einem Meter zwischen gleichen Peaks unterschiedlicher Dosierungen. In diesem vereinfachten Beispiel haben sich somit alle Peaks am Anfang der Trennsäule, zum Zeitpunkt der Dosierungen, mit einer Geschwindigkeit von 1 m pro 7 s bewegt. Unter isobaren und isothermen Bedingungen eluieren somit die gleichen Peaks aus unterschiedlichen Dosierungen im Zeitabstand von 7 s (wie dargestellt in der Simulation in Abbildung 8.3). Wenn an einem bestimmten Punkt auf der Trennsäule durch Erhöhen der Temperatur oder des Drucks sich die Geschwindigkeit von 1 m pro 7 s auf beispielsweise 2 m pro 7 s erhöht, wird die Distanz von 1 m zwischen den gleichen Peaks unterschiedlicher Dosierungen in bereits 3.5 s zurückgelegt. Somit eluieren die gleichen Peaks aus unterschiedlichen Dosierungen in diesem Beispiel dann mit einem Zeitabstand von 3.5 s.

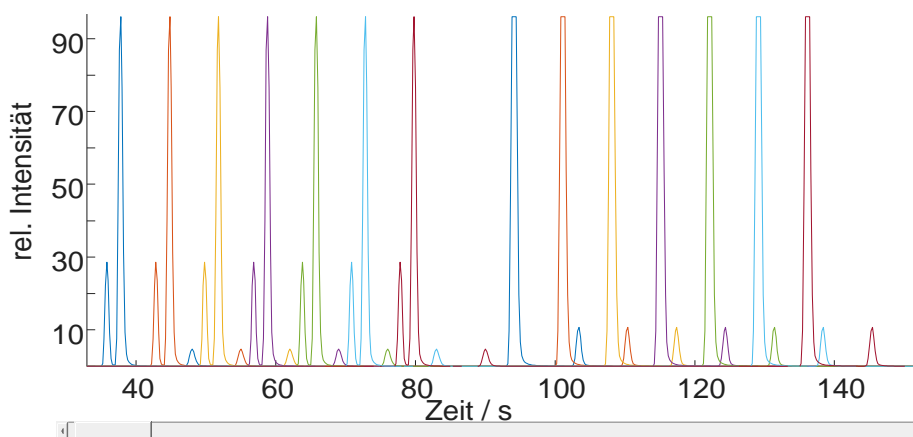


Abbildung 8.3: Darstellung von 7 vollständigen Einzelchromatogrammen (blau, braun, gelb, lila, grün, hellblau, rot) welche mit einem Zeitintervall $\Delta t = 7$ s zueinander verschoben sind. Um eine Überlagerung von Peaks zu verhindern sind maximal 7 Dosierungen mit einem Zeitintervall $\Delta t = 7$ s im dargestellten Zeitraum von 120 Sekunden möglich.

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

Die kontinuierliche time division Multiplexing GC (td-mpGC) wird zur Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin (MTO) Katalysatoren (z.B. SAPO 34 oder ZSM-5)¹³⁷ und Methanol-zu-Aromaten (MTA) Katalysatoren eingesetzt. In einem ersten Schritt wird die kontinuierliche td-mpGC im Rahmen einer Machbarkeitsstudie für die Beobachtung der Regenerationszyklen von MTO- und MTA Katalysatoren entwickelt. Die Entwicklung der Methode sowie deren Erprobung im Labor und an einer Katalysator Testanlage ist in Kapitel 8.2.1 beschrieben. In einem zweiten Schritt werden komplexe chromatographische Trennaufgaben, für die Beobachtung der Reaktionszyklen von MTO- und MTA Katalysatoren, mit der Methode der kontinuierlichen td-mpGC umgesetzt. Hierdurch wird, insbesondere bei schnell deaktivierenden MTO-Katalysatoren, erstmalig eine detaillierte Beobachtung der Veränderung des Produktspektrums über die Standzeit hinweg ermöglicht. Die Entwicklung der verwendeten Methoden und deren Erprobung an einer Katalysator Testanlage werden in Kapitel 8.2.2 vorgestellt.

Die automatisierte Steuerung aller benötigten Ventile (Block/ Bleed, Dosierung, Rückspülung und Schnitttechnik) wird auf konventionellem Weg, wie in Kapitel 10.5 beschrieben, umgesetzt. Die Schaltzeiten werden mit Hilfe der für jede Methode in Kapitel 10.5 angegebenen Modulationsparameter berechnet und in die time event Tabelle der ChemStation (C.01.07 SR1) eingetragen. Diese Tabelle ist auf maximal 500 Einträge begrenzt, welche innerhalb der Laufzeit einer GC Methode in Echtzeit abgearbeitet werden. Der Zeitabstand zwischen der vorherigen und der darauffolgenden Messung ist nicht reproduzierbar, wodurch mit konventionellen Gaschromatographen keine Echtzeitsteuerung von Ventilen über mehrere Messungen hinweg möglich ist. Für ein td-mpGC Experiment ist jedoch die Einhaltung des Zeitintervalls Δt von großer Bedeutung, dass Peaks richtig zugeordnet werden können und nicht miteinander überlagern. Daraus folgt, dass ein td-mpGC Experiment ohne zusätzliche technischen Aufwand nur innerhalb der GC Laufzeit stattfinden kann in welcher die time event Tabelle in Echtzeit abgearbeitet wird. Somit muss nach maximal 500 Ventilschaltungen das td-mpGC Experiment beendet werden, was bedeutet, dass die letzte dosierte Probe vollständig die Trennsäule verlassen muss. Erst danach kann für eine Reaktionsverfolgung, die nach Abarbeitung von 500 Ventilschaltungen weitergehen soll, die nächste Messung gestartet werden. Das Beenden und der Neustart der Methode dauert deutlich länger (je nach Grad der Überlagerung) als das Zeitintervall Δt mit welchem während des td-mpGC Experiments in den GC dosiert wird. Aus diesem Grund werden die maximal möglichen 500 Ventilschaltungen immer vollständig berechnet und in der Methode programmiert. Daraus ergeben sich für die kontinuierlichen td-mpGC Experimente zur Charakterisierung von Methanol zu Olefin und Methanol zu Aromaten Katalysatoren etwa 50 Dosierungen pro Methode bei einer Laufzeit von 1-3 Stunden, abhängig vom Zeitintervall Δt . Durch Überwinden dieser technischen Hürde könnte die kontinuierliche td-mpGC beliebig lang betrieben werden.

Sowohl für die Charakterisierung des Regenerationszyklus sowie des Reaktionszyklus ist das zu erwartende Produktspektrum bekannt. Für jede der vorgestellten Methoden wird mit Hilfe von Säulenschaltungen (kontinuierliche Rückspülung oder Schnitttechnik) gezeigt, dass lediglich selektiv ein Teil des Produktspektrums analysiert wird. Dadurch werden Interferenzen mit unbekanntem Substanzen verhindert.

8.2.1 Charakterisierung des Regenerationszyklus

Bei organischen Reaktionen wie der von Methanol zu Olefinen oder Aromaten über Zeolith Katalysatoren (z.B. SAPO 34 oder ZSM-5)¹³⁷ kommt es zur Verkokung. Dadurch wird sowohl die Aktivität wie auch die Selektivität des Katalysators vermindert.^{138,139} Die Verkokung ist eine Art der Katalysatorvergiftung, welche allgemein bei der Umsetzung von organischen Verbindungen stattfindet.¹⁴⁰ Hierbei entstehen durch unerwünschte Nebenreaktionen eine Vielzahl unterschiedlicher kohlenstoffhaltiger Verbindungen, welche als Koks bezeichnet werden.¹⁴⁰ Das Koks lagert sich auf den aktiven Zentren des Katalysators ab und deaktiviert diese.¹⁴⁰ Durch optimierte Prozessbedingungen wird versucht die Verkokungsgeschwindigkeit zu minimieren und damit die Standzeit des Katalysators zu erhöhen. Jedoch muss jeder Katalysator nach einer bestimmten Standzeit regeneriert werden. Für verkokte Katalysatoren kommen O₂, H₂O, H₂ und CO₂ als Vergasungsmittel für den Katalysatorabbrand zum Einsatz.¹⁴⁰ Die hier vorgestellten Regenerationen werden mit Magerluft (8 Vol.-% O₂ in N₂) durchgeführt. Hiermit werden schon bei mittleren Temperaturen (ca. 550°C) hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, was eine wirtschaftliche Regeneration des Katalysators ermöglicht.¹⁴¹ Durch die Verwendung von Magerluft und der Begrenzung des Massenflusses kann die Exothermie der Reaktion kontrolliert werden. Die Geschwindigkeit des Katalysatorabbrands ist grundsätzlich von der Zusammensetzung des Koks und des Katalysators abhängig. Durch die Verwendung von Magerluft muss für die Charakterisierung der Regeneration von verkokten Zeolith-Katalysatoren lediglich N₂, O₂, CO₂ und CO analysiert werden. Mit den gemessenen Konzentrationen von O₂, CO₂ und CO kann die Kinetik des Koksabbrands bestimmt werden. Die Probe wird sowohl am Reaktoreingang wie auch am Reaktorausgang abwechselnd gemessen. Für die Experimente kommt ein 7890B Gaschromatograph von Agilent zum Einsatz.

Apparativer Messaufbau

Die abwechselnde Dosierung der beiden Probeströme sowie die Dosierung und der Block und Bleed Vorgang erfolgt mit 3 baugleichen 6-Port Membranventilen. Das erste dieser Ventile (V1) bewerkstelligt den Probenwechsel zwischen dem Eingang und Ausgang des Reaktors. Das zweite 6-Port Membranventil (V2) fungiert als Block und Bleed Ventil. Das dritte 6-Port Membranventil (V3) ist das Dosierventil. Die Probenaufbereitung, bestehend aus 3 verschiedenen 6-Port Membranventilen ist eingehaust und auf 170°C beheizt. Die hohe Temperatur ist nötig um zu verhindern, dass Edukt oder Produkt Rückstände in den Reaktoren, welche in die Probenaufbereitung verschleppt werden, kondensieren und somit zu einer Verstopfung in probeführenden Leitungen oder Ventilen führen. Eine schematische Darstellung der Probenaufbereitung ist in Abbildung 8.4 abgebildet. Über das erste Ventil (V1) fließt ein Bypass des Reaktoreingangs in Off-Stellung über Port 4 und 5 in den Port 3 des Block und Bleed Ventils (V2). Der Reaktorausgang ist direkt durch Port 6 und 1 über ein Nadelventil mit einer Abgasleitung verbunden. Bei Schaltung von V1 in On-Stellung fließt der Reaktorausgang über Port 6 und 5 in den Port 3 von V2. Nun ist der Bypass des Reaktoreingangs direkt durch Port 4 und 3 über ein Nadelventil mit einer Abgasleitung verbunden. Auf diese Weise kann der Reaktorausgang (V1: On) oder der Reaktoreingang (V1: Off) mit dem Port 3 des Block und Bleed Ventils (V2) verbunden werden. Die Funktionsweise von Block und Bleed Ventil (V2) sowie Dosierventil (V3) als gemeinsame Dosiereinheit ist unter Kapitel 4.2 in Abbildung 4.5 dargestellt und beschrieben. Die Methodenentwicklung findet an der Mischstation, dargestellt in Abbildung 8.7 statt.

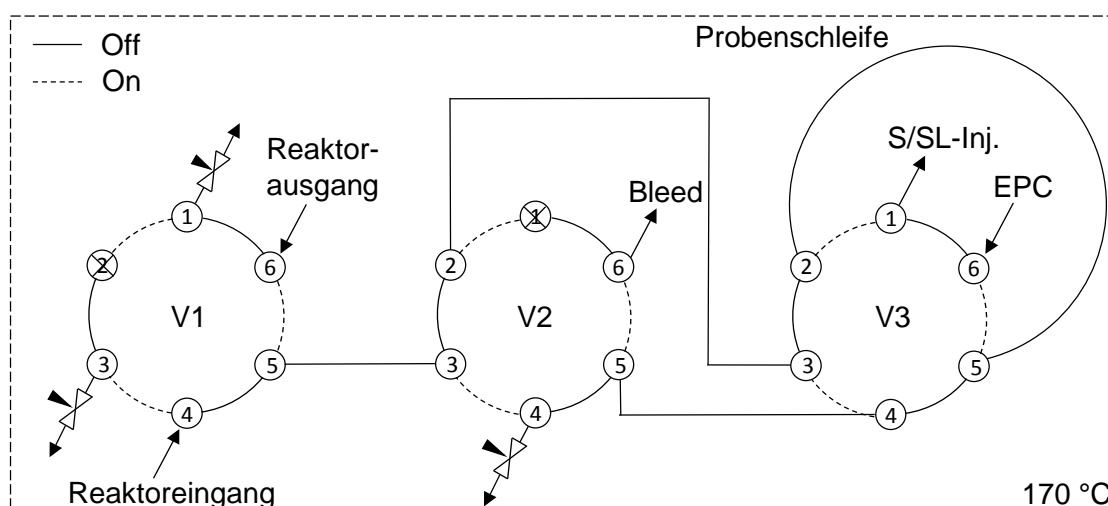


Abbildung 8.4: Probenaufbereitung für die Charakterisierung des Regenerationszyklus. Konfiguration von 3 baugleichen 6-Port Membranventilen für den Probenwechsel zwischen dem Eingang und Ausgang des Reaktors (V1), den Block und Bleed Vorgang zur Entspannung der Probe auf Atmosphärendruck (V2), sowie für die Dosierung in den Gaschromatographen (V3).

Beschreibung der td-mpGC Methode

In dieser td-mpGC Methode wird die Probe zurückgespült (Verrohrung nach Abbildung 5.2 in Kapitel 5.1), um einen kontaminationsfreien kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Des Weiteren stellt die Rückspülung sicher, dass lediglich N_2 , O_2 , CO_2 und CO auf die Hauptsäule gelangen und somit das Risiko für Interferenzen mit unbekannt Substanzen minimiert wird. Die experimentellen Parameter für die Analyse von N_2 , O_2 , CO_2 und CO sind im Kapitel 10.5 in Tabelle 10.7 aufgelistet. Mit diesen experimentellen Parametern ergeben sich ineinander verschachtelte Chromatogramme, wobei alle Komponenten basisliniengengetrennt detektiert werden können. Dies trifft für die äquidistante Dosierung und somit auch für die Dosierung gemäß der PRBS zu. Für diese Messung entspricht das verwendete Zeitintervall Δt (37.8 s) dem nach Gleichung 5.3 für $n' = 2$ gegebenen kleinsten Zeitabstands zwischen zwei Dosierungen ($\Delta t_{min} = t_{\text{Übergabe}} = 36$ s). Die Differenz beträgt lediglich 1.8 s zur Äquilibration des Drucks im S/SL Injektor vor der Dosierung, da ein Split zum Einsatz kommt. Bei der Verwendung eines Splits führen unterschiedliche Drücke im S/SL Injektor zu unterschiedlichen Dosiermengen.

In Abbildung 8.5 ist ein repräsentativer Ausschnitt aus dem, für die Charakterisierung des Regenerationszyklus, verschachtelten Chromatogramms dargestellt, welches bei der Verwendung des äquidistanten Dosiermuster erhalten wird. Die gesamte Probenzusammensetzung (Elutionsfolge: O_2 , N_2 , CO , Luft und CO_2) ist im dargestellten Zeitabschnitt nur für die Dosierung 2 zu sehen. Für die Dosierung 1 ist nur der letzte Teil des Chromatogramms (Luft und CO_2) und für die Dosierung 3 nur der erste Teil des Chromatogramms (O_2 , N_2 und CO) zu sehen. Der Luft Peak ist die Summe aus O_2 , N_2 und CO . Dieser wird zusätzlich zu den Einzelpeaks der Komponenten mitgemessen, da eine kommerziell erhältliche Parallelsäule (Select for Permanent Gases/ CO_2), wie beschrieben im Kapitel 10.5 in Tabelle 10.7, zum Einsatz kommt. Auf Grund der Begrenzungen der Tabelle (time events) in der ChemStation (C.01.07 SR1) auf 500 Einträge können nur maximal 64 Dosierungen in einer Methode programmiert werden. Für jede Dosierung werden durch den Probenwechsel (V1), die Rückspülung, Block und Bleed (V2), sowie die Dosierung (V3) insgesamt 6 Ventilschaltungen benötigt. In

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

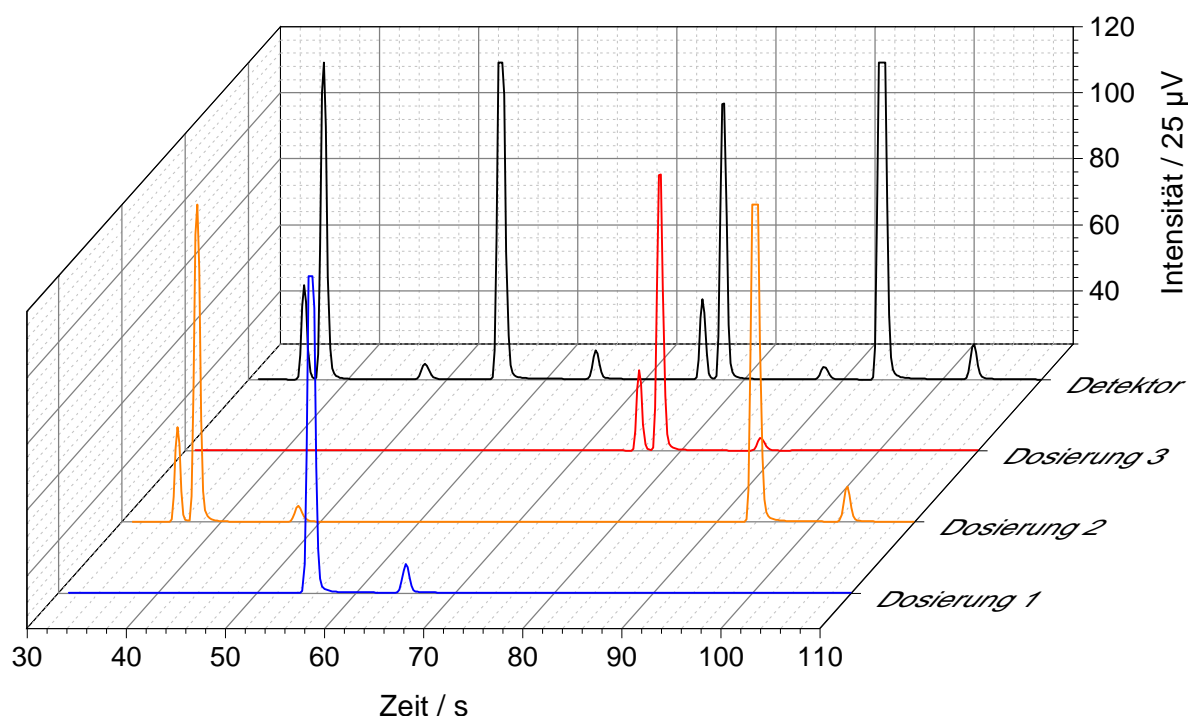


Abbildung 8.5: Verschachtelung der Chromatogramme bei der Analyse von O₂, N₂, CO, (Luft), und CO₂ (Elutionsreihenfolge – vollständig dargestellt in Dosierung 2) zur Charakterisierung des Regenerationszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren.

Abbildung 8.6 ist das time division Multiplexing Chromatogramm dieser Methode dargestellt. Die Peaks in diesem Chromatogramm wurden von Dosierungen zu unterschiedlichen Zeiten

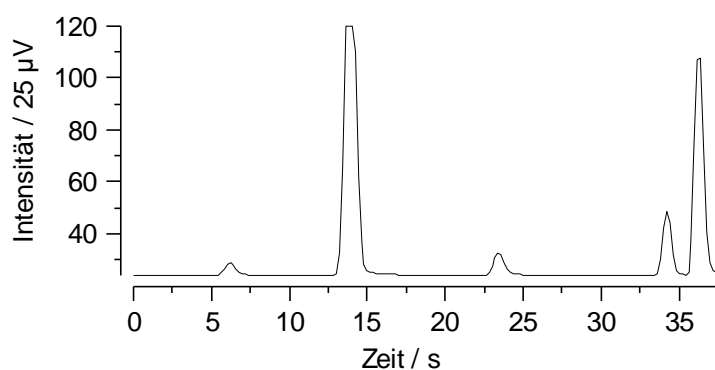


Abbildung 8.6: Time-division Multiplexing Chromatogramm für die Analyse von CO, (Luft), CO₂, O₂ und N₂ (Reihenfolge im td-mpGC Chromatogramm) zur Charakterisierung des Regenerationszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren.

erzeugt. Im Fall eines äquidistanten Dosiermusters sind bei gleicher Zusammensetzung der Probe immer alle Peaks vorhanden. Bei Dosierung gemäß einer PRBS sind nicht immer alle Peaks vorhanden. In Tabelle 8.1 sind zum Vergleich die Retentionszeiten des konventionellen Chromatogramms (Dosierung 2 in Abbildung 8.5) und die des time-division Multiplexing Chromatogramms in Abbildung 8.6 dargestellt. Für die Retentionszeiten des td-mpGC Chromatogramms wird in Klammer hinter der Retentionszeit jeder Komponente die Anzahl der zurückliegenden Zeitintervalle Δt angegeben, in welcher die Dosierung der Probe stattgefunden hat

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

aus welcher diese Komponente stammt. Die Multiplikation dieser Zahl mit dem Zeitintervall Δt und der Addition der Retentionszeit im td-mpGC Chromatogramm Δt_r ergibt die Retentionszeit im konventionelles Chromatogramm.

Tabelle 8.1: Charakterisierung des Regenerationszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren: Vergleich der Retentionszeiten zwischen konventionellem Chromatogramm (Dosierung 2 in Abbildung 8.5) und td-mpGC Chromatogramm in Abbildung 8.6.

konventionelles Chromatogramm		td-mpGC Chromatogramm	
Komponente	Retentionszeit (t_R) / s	Komponente	Retentionszeit (Δt_R) / s
O ₂	34.2	CO	6.4 (1)
N ₂	36.4	Luft	14 (2)
CO	44.2	CO ₂	23.6 (2)
Luft	89.6	O ₂	34.2 (0)
CO ₂	99.2	N ₂	36.4 (0)

Ergebnisse der Validierung der Messmethode an einer Gasmischstation

In Abbildung 8.7 ist schematisch eine Gasmischstation dargestellt. Mit dieser Apparatur können sich über die Zeit verändernde Mischungen aus Luft, CO₂ und CO hergestellt werden.

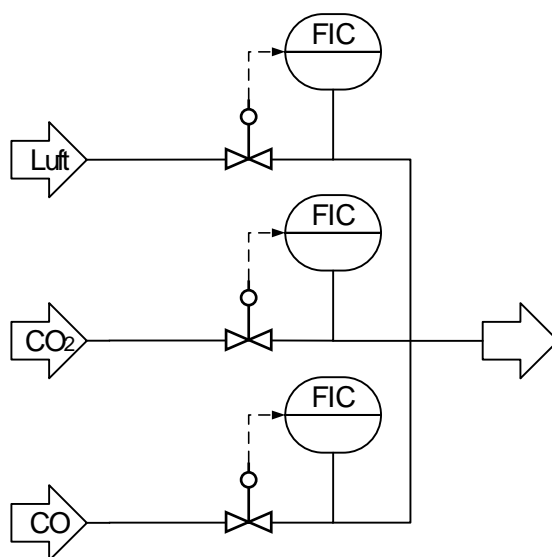


Abbildung 8.7: Gasmischstation für die Erzeugung eines Gemischs von Luft, CO₂ und CO, welches der Probenaufbereitung (Abbildung 8.4) des Gaschromatographen zugeführt wird.

Details zu den verwendeten Reingase zur Herstellung von Mischungen sind in Tabelle 10.14 aufgelistet. Die Massenflussregler (FIC) werden über LabVIEW gesteuert, wodurch die gewünschten Konzentrationsprofile erzeugt werden können. Auf diese Weise kann der Gaschromatograph kalibriert und die Messung des Regenerationszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren im Labor simuliert werden. Es werden nur die Konzentrationsprofile des Produktstroms simuliert, da für den Eduktstrom konstante Konzentrationsverhältnisse erwartet werden. Die Gasmischung aus der Gasmischstation in Abbildung 8.7 wird aus diesem Grund sowohl in Port 4 als auch in Port 6 des Ventils (V1) der Probenaufbereitung, dargestellt in Abbildung 8.4, ein-

geleitet. In Abbildung 8.8 sind zwei identische Simulationen eines Katalysatorabbrands dargestellt. Die Konzentrationsprofile, erzeugt durch die Massenflussregler in der Gasmischstation sind mit durchgezogenen Linien abgebildet. Die gaschromatographischen Messwerte sind als Punkte dargestellt. Auf der linken Seite von Abbildung 8.8 ist gemäß Modulation 1 im Kapitel 10.5 in Tabelle 10.7 nach einer 7-bit PRBS (64 Dosierungen) in den GC dosiert worden.

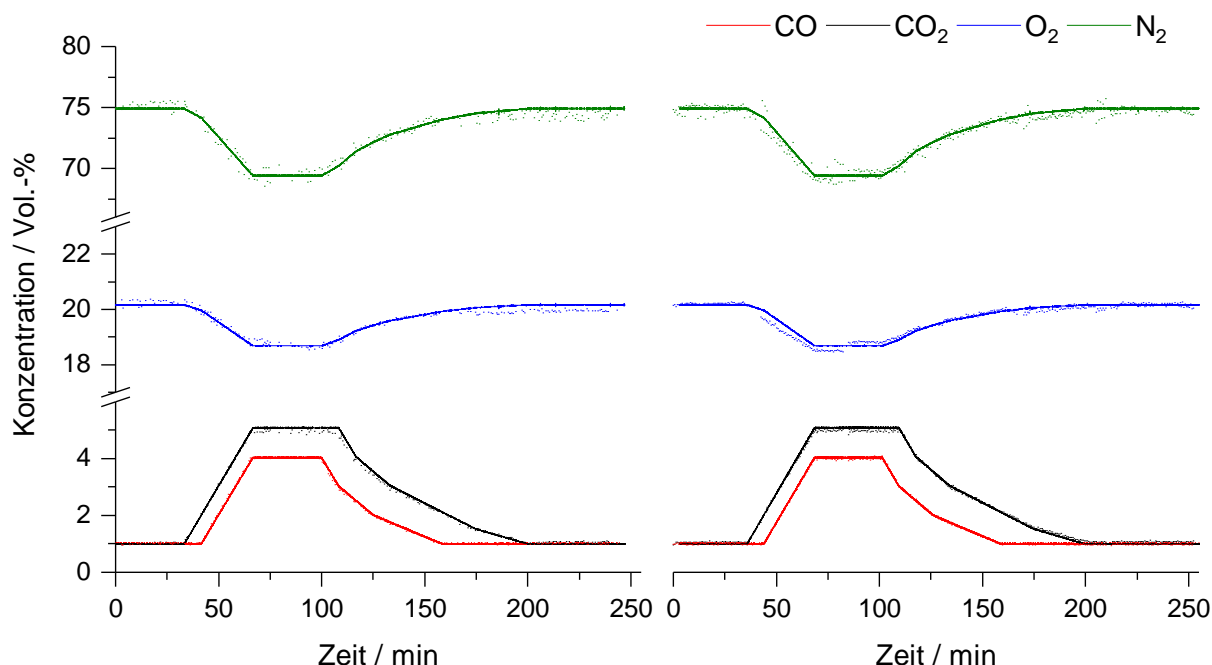


Abbildung 8.8: Messung eines simulierten Regenerationszyklus. Die durchgezogenen Linien sind die Sollwerte der Massenflussregler. Die Punkte sind die gaschromatographischen Messwerte. Auf der linken Seite wurde 3-mal hintereinander gemäß einer 7-bit PRBS dosiert. Auf der rechten Seite wurden 6 Chromatogramme mit je 64 äquidistanten Dosierungen hintereinander gemessen.

Zur Verfolgung der vollständigen Simulation wurde die 7-bit PRBS 3-mal hintereinander gemessen (192 Dosierungen). Auf der rechten Seite von Abbildung 8.8 wurde gemäß Modulation 2 aus Kapitel 10.5 in Tabelle 10.7 äquidistant dosiert. Um den ganzen Zeitraum der Simulation zu verfolgen wurden 6 Chromatogramme mit je 64 äquidistanten Dosierungen hintereinander gemessen (384 Dosierungen). Die statistische Streuung der Messwerte um die Sollwerte wird von der Gasmischstation, der Probenaufbereitung sowie dem GC selbst verursacht. Es sind keine signifikanten Unterschiede in der statistischen Streuung zwischen äquidistanten Dosierungen und Dosierungen gemäß einer PRBS zu erkennen. Aus diesem Grund und da durch Säulenschaltung (kontinuierliche Rückspülung) das Risiko für Interferenzen stark verringert ist kann auch im Feldtest die Probe äquidistant in den GC dosiert werden.

Ergebnisse des Feldtests an einer Katalysator Testanlage

Die Funktionstüchtigkeit der entwickelten Messmethode wurde in einem 1-monatigen Feldtest demonstriert. Der Feldtest wurde an einer Katalysator Testanlage für die Charakterisierung von MTO und MTA Katalysatoren durchgeführt. Eine vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 8.9 dargestellt. Magerluft und N₂ können durch Massenflussregler (FIC) über den Reaktor geleitet werden. Ein Teil des Reaktoreingangs wird in einem Bypass

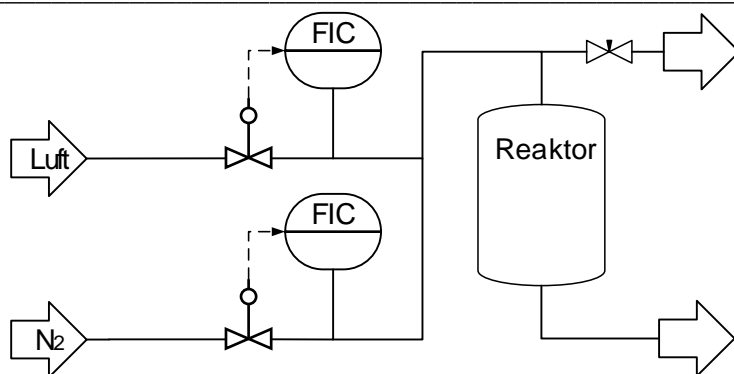


Abbildung 8.9: Experimenteller Aufbau für die Charakterisierung des Regenerationszyklus an einer Katalysator Testeinheit (Feldtest). Ein Bypass des Reaktoreingangs wird über Port 4 und der Reaktorausgang über Port 6 des Ventils (V1) der Probenaufbereitung zugeführt (vgl. Abbildung 8.4).

über Port 4 und der Reaktorausgang über Port 6 des Ventils (V1) der Probenaufbereitung zugeführt (vgl. Abbildung 8.4). Der Reaktor kann auf bis zu 800°C temperiert werden. Für die Versuche wurden verkokte Katalysatoren in einer Mischung mit Siliciumcarbid in den Reaktor eingebaut. Für die Experimente zur Regeneration werden lediglich N₂ und Magerluft (8 Vol.-% O₂, 92 Vol.-% N₂) benötigt. Bei der Temperierung des Reaktors wird mit N₂ gespült um einen vorzeitigen Start der Reaktion zu verhindern. Der Fluss der Magerluft über den Reaktor war konstant 2.34 l/h bei 0.5 barg Reaktordruck. 6 unterschiedlich modifizierte MTO und MTA Katalysatoren wurden bei unterschiedlichen Temperaturen regeneriert. Für die gaschromatographischen Messungen im Feldtest werden die experimentellen Parameter aus Tabelle 10.7 in Kapitel 10.5 (Modulation 2) verwendet. Der Split wird zur Verbesserung der Nachweisgrenze von 1:10 auf 1:5 reduziert. In Abbildung 8.10 sind die Konzentrationsgradienten der Regenerationszyklen dargestellt. Es sind lediglich die Messergebnisse des Reaktorausgangs dargestellt. Die Messung im Bypass des Reaktoreingangs zeigte lediglich, dass über die Zeit der Experimente hinweg eine konstante Zusammensetzung vorlag. Der Zeitabstand zwischen einzelnen Dosierungen des Reaktorausgangs ist somit 75.6 s ($2 \times \Delta t$). Die Koksabbrände, dargestellt in Abbildung 8.10 a-c. wurden in einem Experiment (5.32 g verkokter Katalysator), in dem die Temperatur von 350°C über 400°C bis 450°C hochgefahren wurde, aufgezeichnet. Das Experiment bei 480°C (1.81 g verkokter Katalysator) in Abbildung 8.10 d. war das erste. Hierbei wurde der Eingang und Ausgang des Reaktors jeweils in einem Bypass, für die Messung an einen konventionellen Gaschromatographen, weitergeleitet. Beide Messungen haben sich gegenseitig auf Grund von Flussunterschieden durch Ventilschaltungen beeinflusst. Deshalb wurde die konventionelle Messung in den anderen Experimenten abgeschaltet. Aus diesem Grund ist die Streuung der Messwerte in Abbildung 8.10 d. höher ist als bei den anderen Experimenten. Für die Experimente in Abbildung 8.10 e-h. wurde 1.89 g, 1.90 g, 1.91 g und 2.05 g an verkoktem Katalysator eingewogen. Während der Aufheizphasen in allen Experimenten wurde kontinuierlich mit N₂ gespült um einen vorzeitigen Start der Reaktion zu verhindern. Systematische Abweichungen der Konzentrationsprofile, beispielsweise der N₂ Konzentration von der Magerluft, sind auf eine ungenaue Kalibration zurückzuführen und wurden daher durch Normierung entfernt. Die grau hinterlegten Bereiche der Konzentrationsprofile in Abbildung 8.10 werden für eine kinetische Untersuchung der Regenerationszyklen herangezogen.

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

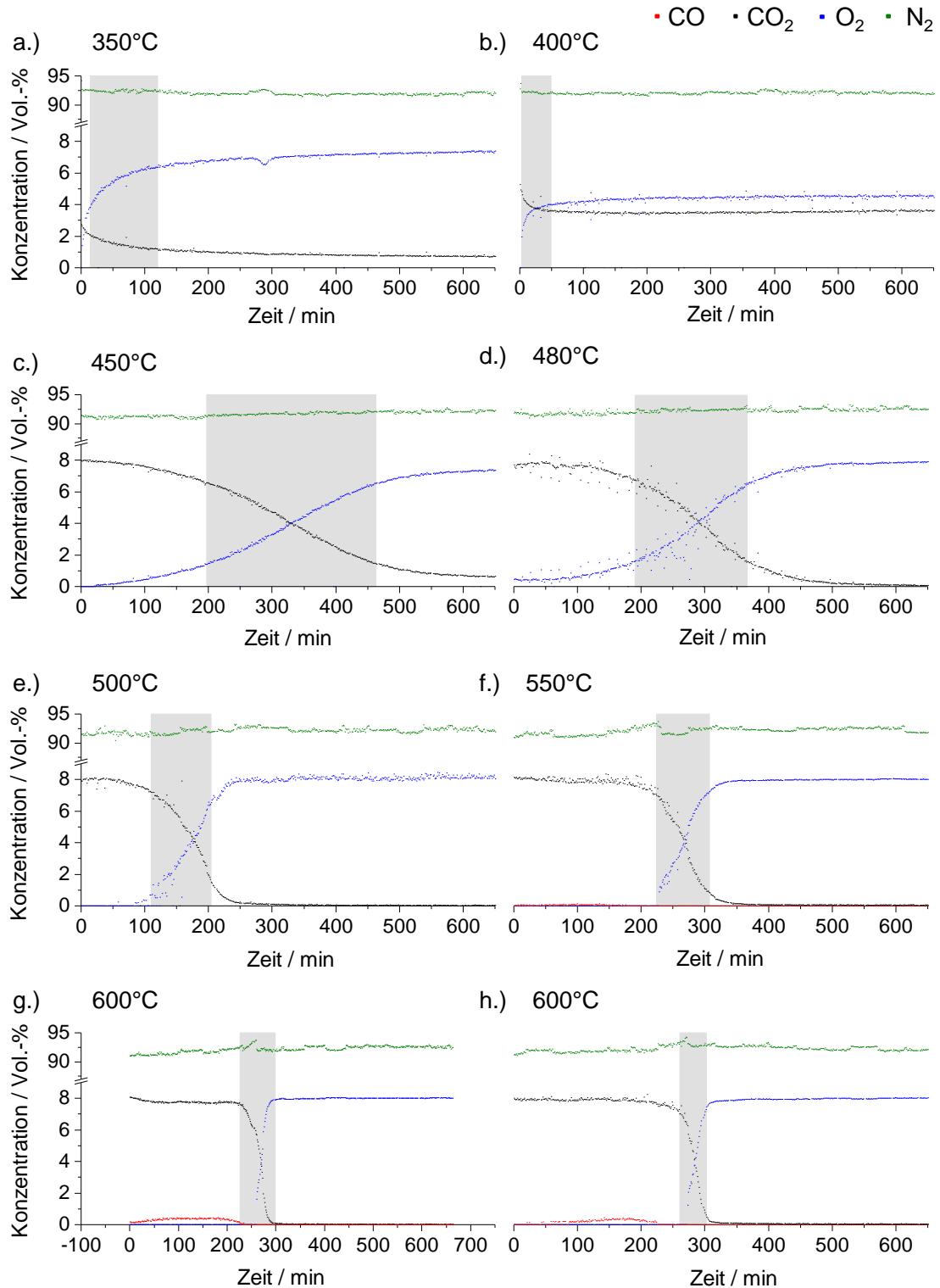


Abbildung 8.10: Messergebnisse am Reaktorausgang bei Experimenten zur Charakterisierung von Regenerationsszyklen an einer Katalysator Testanlage. Der Zustrom der Magerluft (8 Vol.-% O₂, 92 Vol.-% N₂) war mit 2.34 l/h bei 0.5 barg Reaktordruck bei jedem Experiment konstant. Die Einwaagen an verkoktem Katalysator unterscheiden sich für jedes Experiment. (a), (b) und (c) war ein Einzelexperiment (Temperaturrampe) mit 5.32 g. (d) 1.81 g. (e) 1.89 g. (f) 1.90 g. (g) 1.91 g. (h) 2.05 g.

Ergebnisse zur Auswertung der Abbrandkinetik

Durch den geringen Fluss an Magerluft und die vergleichsweise große Katalysatormenge befindet sich der Reaktor häufig in einem stationären Zustand, bei welchem eine konstante Menge an O₂ zu CO₂ umgesetzt wird. Die nicht-stationären Zustände, grau hinterlegt in Abbildung 8.10, können für eine Auswertung der Reaktionskinetik herangezogen werden. In diesen Zuständen liegt O₂ im Überschuss vor und eine vollständige Oxidation kann stattfinden. Daher kann die Entstehung von CO vernachlässigt werden und die Reaktionsgleichung 8.4 gilt.



Die Reaktionskinetik eines Koksabbrandes ist bezüglich des Massenanteils von O₂ in der Gasphase w_{O_2} und des Massenanteils des Koks im Katalysator w_{coke} jeweils 1. Ordnung.¹⁴⁰ Der Massenanteil des Koks im Katalysator kann auch als Koksbeladung bezeichnet werden. Somit kann ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, wie dargestellt in Gleichung 8.5, formuliert

$$-\frac{dw_{\text{coke}}}{dt} = k_2 \cdot w_{\text{O}_2} \cdot w_{\text{coke}} \quad 8.5$$

werden. Da in den betrachteten nicht-stationären Zuständen O₂ im Überschuss vorhanden ist kann die Konzentration als konstant angenommen werden. Auf diese Weise vereinfacht sich die Kinetik 2. Ordnung zu einer Kinetik „pseudo-erster“ Ordnung. Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz in linearisierter Form ist, analog zur Kinetik 1. Ordnung, in Gleichung 8.6

$$\ln(w_{\text{coke}}) = -k_1 \cdot w_{\text{O}_2} \cdot t + \ln(w_{\text{coke}})_0 \quad 8.6$$

dargestellt. Die vorhandene Koksmaße zu Beginn der Reaktion auf dem Katalysator $(m_{\text{coke}})_0$ kann nach einem vollständigen Koksabbrand bestimmt werden. Sie wird aus den gemessenen Volumenanteilen (φ) von CO und CO₂ am Reaktorausgang, für n Messpunkte mit einem zeitlichen Abstand von $2 \times \Delta t$ und einem Reaktorfluss (Φ) von 2.34 l/h, nach Gleichung 8.8

$$(m_{\text{coke}})_0 = \left[\sum_{j=1}^n (\varphi_{\text{CO}_2})_k + (\varphi_{\text{CO}})_k \right] \cdot \Phi \cdot 2 \cdot \Delta t \cdot M_C \cdot \frac{1}{V_M} \quad 8.7$$

berechnet. Wobei M_C die molare Masse des Kohlenstoffs (12 g/mol) und V_M das molare Volumen des Gases (hier ideales Gas: 22.4 l/mol) ist. Es findet keine Volumenkorrektur des Reaktorflusses statt, da im Wesentlichen aus einem Molekül O₂ ein Molekül CO₂ gebildet wird. Die Volumenänderung des Reaktorflusses, durch die Entstehung von zwei Molekülen CO aus einem Molekül O₂, wird auf Grund der sehr geringen Konzentration von CO vernachlässigt. Die abgebrannte Koksmaße nach der j -ten Messung $(m_{\text{coke}})_j$ kann nach Gleichung 8.7 berechnet werden, wenn die Summe nur bis j statt bis n gebildet wird. Die Koksbeladung zum Zeitpunkt jeder j -ten Messung kann dann nach Gleichung 8.8 berechnet werden. Wobei m_{Kat} die eigewogene Masse des Katalysators ist. In der vorliegenden Reaktion „pseudo-erster“

$$(w_{\text{coke}})_j = \frac{(m_{\text{coke}})_0 - (m_{\text{coke}})_j}{m_{\text{Kat}} - (m_{\text{coke}})_j} \quad 8.8$$

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Ordnung kann gezeigt werden, dass die Reaktionsordnung bezüglich der Koksbeladung 1 ist.¹⁴⁰ Hierzu ist in Abbildung 8.11, exemplarisch für einen Ausschnitt der Daten aus dem Regenerationszyklus bei 450°C (Abbildung 8.10 d.), zwei Mal die Koksbeladung gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Eine Auftragung gegen die linke y-Achse (logarithmische Darstellung) sollte bei einer Reaktion „pseudo-erster“ Ordnung, in welcher die Reaktionsordnung bezüglich der Koksbeladung 1 ist, eine Gerade ergeben (vgl. Gleichung 8.6). Die Reaktionsordnung bezüglich O₂ ist auch 1, wenn es nicht im Überschuss vorliegt.¹⁴⁰ Es würde sich um eine Reaktion 2. Ordnung handeln, wenn sich bei einer Auftragung gegen die rechte y-Achse (reziproke Darstellung) eine Gerade ergeben sollte. In Abbildung 8.11 ergibt sich bei der Auftragung gegen die logarithmierte y-Achse (links) für den Verlauf der Koksbeladung gegen die Zeit eine

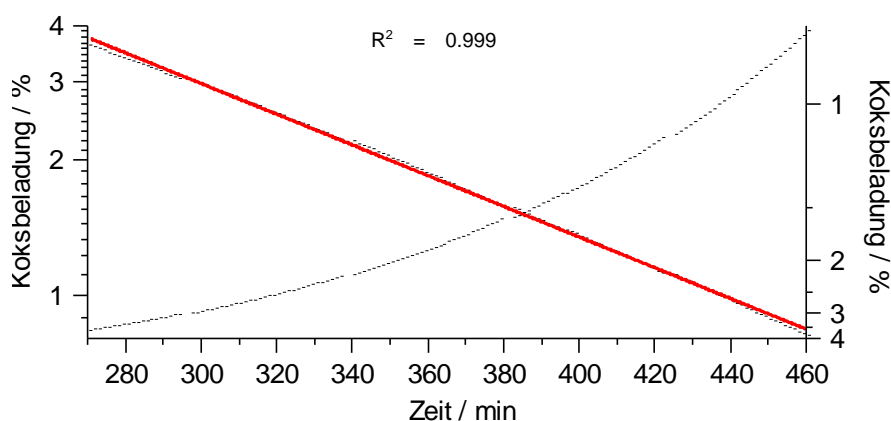


Abbildung 8.11: Zweimalige Auftragung der Koksbeladung des Regenerationszyklus bei 450°C (Abbildung 8.10 d.). Die linke y-Achse ist logarithmisch und die rechte y-Achse reziprok dargestellt.

Gerade. Die Annahme einer Reaktion „pseudo-erster“ Ordnung im nicht-stationären Zustand der Regeneration (grau hinterlegte Bereiche in Abbildung 8.10) kann somit bestätigt werden. Wie in Gleichung 8.6 dargestellt entspricht bei einer Auftragung der logarithmierten Koksbeladung gegen die Zeit die Steigung der Geraden der negativen Geschwindigkeitskonstanten multipliziert mit dem Massenanteil von O₂ in der Gasphase ($-k_1 \cdot w_{O_2}$). Somit können durch Division der Steigungen mit dem Massenanteil von O₂ in der Gasphase ($w_{O_2} = 0.114 \text{ kg/m}^3$) die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion für die unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden. In Gleichung 8.9 ist nach Arrhenius ein empirischer Zusammenhang zwischen der

$$\ln(k_1) = \ln(A^*) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 8.9$$

Temperatur und der Geschwindigkeitskonstanten (k) gegeben. Die Aktivierungsenergie (E_A) kann bei Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Zeit aus der Steigung berechnet werden. Der präexponentielle Stoßfaktor (A^*) ergibt sich aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse. Eine solcher Arrhenius Graph ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Obwohl für die Experimente, zur Charakterisierung der Regenerationszyklen, unterschiedliche Katalysatoren desselben Typs verwendet wurden verhalten sie sich sehr ähnlich bezüglich des Koksabbrands. Dies kann an Hand des linearen Verhaltens der Geschwindigkeitskonstanten im Arrhenius Graph ($R^2 = 0.95$) in Abbildung 8.12 festgestellt werden. Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu 109 kJ/mol. Für den präexponentiellen Stoßfaktor (A^*) wird aus den Daten in Abbildung 8.12 ein Wert von $4.65 \cdot 10^4 \text{ m}^3 / (\text{kg} \cdot \text{s})$ berechnet. In der Literatur wird

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

für den Abbrand von typischem Katalysatorkoks 107 kJ/mol und für den präexponentiellen Stoßfaktor $1.6 \cdot 10^4 \text{ m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})$ angegeben.¹⁴⁰

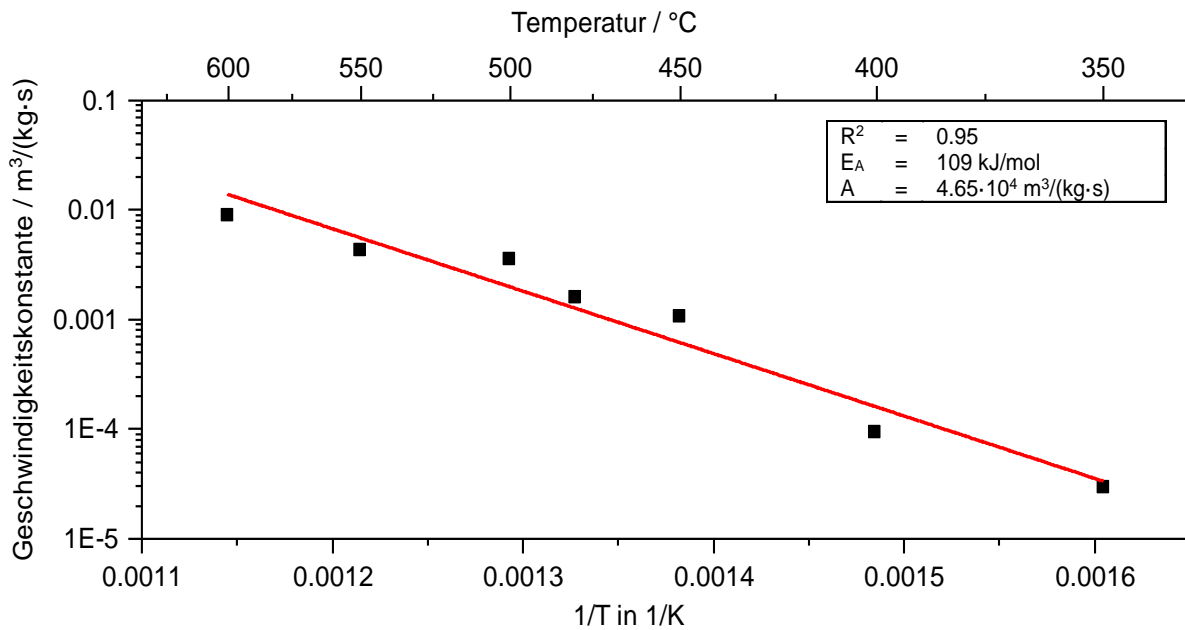


Abbildung 8.12: Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten, berechnet aus den grau hinterlegten Bereichen in Abbildung 8.10, gegen die reziproke Temperatur bei welcher die jeweilige Regeneration durchgeführt wurde (Auftragung nach Arrhenius).

8.2.2 Charakterisierung des Reaktionszyklus

Die Methode td-mpGC kann auch zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von Methanol-zu-Olefin (MTO) oder Methanol-zu-Aromaten (MTA) Katalysatoren (z.B. SAPO 34 oder ZSM-5)¹³⁷ eingesetzt werden. Es hat sich herausgestellt, dass sich auch die quantitative Analyse sehr breiter Produktspektren von wenig selektiven Katalysatoren mit dieser Methode beschleunigen lässt. Die Produktvielfalt bei der Umsetzung von Methanol auf sauren Zeolith Katalysatoren wie SAPO 34 oder ZSM-5 erklärt sich durch einen „Kohlenwasserstoff Pool“ Mechanismus in welchem Olefine und Aromaten als Gerüst für die Bildung neuer C-C-Bindungen fungieren.¹⁴² Aus dem „Kohlenwasserstoff Pool“ schließt man auf zwei katalytische Zyklen (Dual-Zyklus Konzept). Im Aromaten-basierten Zyklus werden für die Bildung von leichten Olefinen Aromaten mehrfach methyliert und wieder dealkyliert. Im Olefin-basierten Zyklus werden Olefine mehrfach methyliert um höhere verzweigte Olefine zu bilden. Diese Olefine neigen zum Cracking, wodurch kaum Olefine größer als C7 entstehen.¹⁴³ Die beiden katalytischen Zyklen sind in Abbildung 8.13 dargestellt. Durch das Dual-Zyklus Konzept und der räumlichen

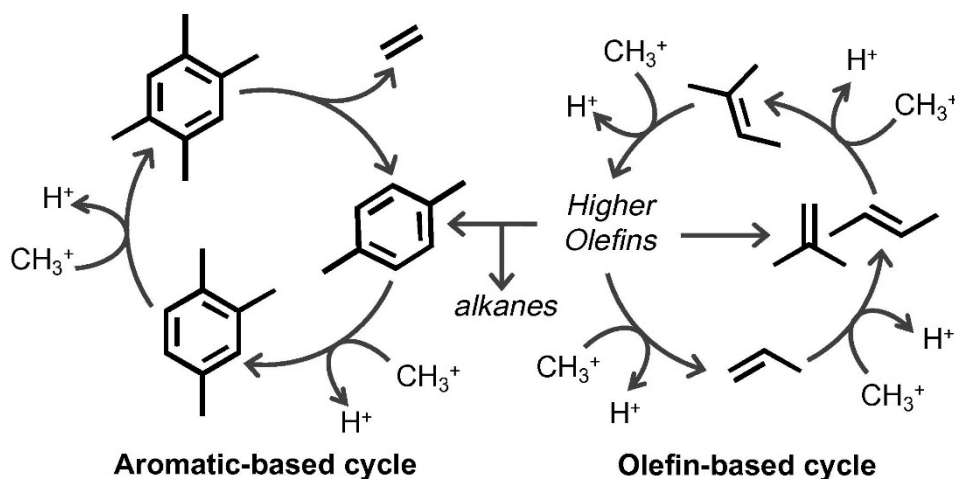


Abbildung 8.13: Aromaten-basierter und Olefin-basierter Zyklus bei der Umsetzung von Methanol an sauren Zeolith Katalysatoren wie SAPO 34 oder ZSM-5 (Dual-Zyklus-Konzept).⁵

Struktur der verwendeten Zeolithe kann man das Produktspektrum vorhersagen. Das Produktspektrum von SAPO-34 enthält vor allem leichte Olefine da die Olefine größer C5 nicht über die 8-gliedrigen Ringe die größeren Kavitäten in der Katalysatorstruktur verlassen können. Dies führt dazu, dass der Aromaten-basierte Zyklus den Olefin-basierten Zyklus überwiegt.¹⁴⁴ Im Gegensatz hierzu überwiegt der Olefin-basierte Zyklus in den Kanälen aus eindimensionalen 10-gliedrigen Ringen von H-ZSM-22, welche zu klein für die Olefin Elimination am Aromaten sind.¹⁴⁵ In H-ZSM-5 tragen beide Zyklen zum Produktspektrum bei. Das Produktspektrum in diesen Katalysatoren ist einstellbar über die Reaktionsbedingungen, so dass der Aromaten-basierte oder der Olefin-basierte Zyklus bevorzugt wird.¹⁴⁶ Es werden also vor allem je nach bevorzugten Zyklus Olefine im Bereich zwischen C1 und C7 und einfach sowie mehrfach methylierte/ ethylierte Benzole erwartet.

⁵ Nachgedruckt vom "Journal of catalysis, 303, Ilias, S.; Khare, R.; Malek, A.; Bhan, A., A descriptor for the relative propagation of the aromatic-and olefin-based cycles in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5, 135, 2013" mit der Erlaubnis von Elsevier.

Durch Aufteilung des Produktspektrums mittels Säulenschaltungen auf verschiedene Säulen ist es möglich das gesamte Produktspektrum mittels td-mpGC zu erfassen. Die sorgfältige Abstimmung der Messmethoden ermöglicht darüber hinaus die Verwendung eines äquidistanten Dosiermusters. Bei der Umsetzung eines Methanol Moleküls an einem MTO/MTA Katalysator entsteht ein Molekül Wasser. Die hohe Wasserbeladung des Produktstroms erschwert die Entwicklung einer gaschromatographischen Methode. Das Wasser adsorbiert an Alumina Säulen, welche jedoch für die effiziente Trennung aller C1-C5 Isomere benötigt werden.¹⁴⁷ Die Wasseradsorption belegt die Alumina Säule was zu kürzeren Retentionszeiten und somit zu einer schlechteren Trennleistung führt. Aus diesem Grund müssen diese Säulen vor dem Wasser geschützt werden. Dies kann durch die Verwendung einer anderen Art von Vorsäulen oder mittels Ausheizen des Gaschromatographen geschehen. Beide Methoden sind zeitaufwendig. Daher ist es sehr schwierig die Zeit für die Analyse bei einer konventionellen gaschromatographischen Methode zu beschleunigen. Auch bei der Methode td-mpGC müssen Vorsäulen zum Einsatz kommen. Trotzdem kann durch die Verwendung von td-mpGC der Probendurchsatz deutlich gesteigert werden. Mit Hilfe der konventionellen Gaschromatographie ist der kleinstmögliche Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen im Bereich zwischen 30 und 60 Minuten.¹⁴⁸⁻¹⁵¹ Somit ist bei MTO/ MTA Katalysatoren, welche bereits innerhalb von 2 Stunden deaktivieren, eine detaillierte Beobachtung der Veränderung des Produktspektrums mittels konventioneller Gaschromatographie nicht möglich. Die schnelle Deaktivierung der MTO/ MTA Katalysatoren findet auf Grund der Verkokung statt.^{136,137} Durch die hohe Zeitauflösung der hier entwickelten td-mpGC Methoden mit einem Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen im Bereich zwischen 4 und 7 Minuten wird eine detaillierte Beobachtung der Veränderung des Produktspektrums vor der Deaktivierung ermöglicht.

Apparativer Messaufbau

Für die Charakterisierung des Reaktionszyklus von Methanol-zu-Olefin (MTO) oder Methanol-zu-Aromaten (MTA) Katalysatoren kommen zwei Gaschromatographen zum Einsatz. Es wird lediglich das Produktspektrum eines Reaktors analysiert. Es handelt sich demnach nur um einen zu analysierenden Probenstrom. Die Analyse des Produktspektrums mittels td-mpGC findet in 4 unterschiedlichen Methoden statt. Jeweils 2 Methoden werden in einem Gaschromatographen umgesetzt. Jede Methode erfasst eine bestimmte Anzahl unterschiedlicher Komponenten aus dem Produktspektrum. Jede der 4 Methoden hat ein eigenes Dosiersystem aus zwei 6-Port Membranventilen, wie dargestellt in Abbildung 4.5. Alle 8 Ventile befinden sich eingehaust in einem Wärmeschrank, welcher konstant auf 180°C beheizt ist um die Kondensation schwersiedender Reaktionsprodukte zu vermeiden. Für die Experimente wird ein Agilent 7890A (2 × FID) und ein Agilent 7890B (TCD + FID) Gaschromatograph verwendet. Die leichtsiedenden Komponenten werden im 7890B Gaschromatograph analysiert. Hierbei werden alle anderen Komponenten im Produktstrom, welche schwersiedender sind, zurückgespült (Aufbau wie dargestellt in Abbildung 5.2). In der ersten Methode des 7890B Gaschromatograph (TCD Kanal) werden lediglich O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O, Methanol (MeOH) und Dimethylether (DME) gemessen. Zusätzlich interferieren Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen diese Messung. In der zweiten Methode des 7890B Gaschromatograph (FID Kanal) wird die gesamte Zusammensetzung des Prüfgases aus Tabelle 10.13 (C1-C4) gemessen. Zusätzlich zu den Alkanen und Alkene im Bereich von C1-C4 wird noch das Isopentan gemessen. Die schwersiedenden Komponenten werden im 7890A Gaschromatograph analy-

Mischungen von Reinsubstanzen (Tabelle 10.15). Der Massenfluss des Coriolis Massenflussregler (FIC 2) kann somit mit dem idealen Gasgesetz näherungsweise in einen gasförmigen Volumenfluss mit bekannten Volumenanteilen jeder Reinsubstanz umgerechnet werden.

Beschreibung der td-mpGC Methode 1 (TCD Kanal) des 7890B Gaschromatograph

Die Probe wird in der td-mpGC Methode 1 (TCD Kanal) des 7890B Gaschromatograph zurückgespült (Verrohrung nach Abbildung 5.2 in Kapitel 5.1), um einen kontaminationsfreien kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Mit den hier verwendeten Vorsäulen können jedoch nicht alle möglichen interferierenden Komponenten zurückgespült werden, da diese bereits vor Methanol von der Vorsäule eluieren. Die interferierenden Komponenten Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen mit einer Konzentration von 0-5 Vol.-% sind nicht in Kapitel 10.5 in Tabelle 10.8 aber in den Chromatogrammen (Abbildung 8.15 und Abbildung 8.16) dargestellt. Die zu analysierenden leichtsiedenden Komponenten in dieser td-mpGC Methode zusammen mit den GC- und Modulationsparameter sind in Kapitel 10.5 in Tabelle 10.8 dargestellt. Mit diesen GC- und Modulationsparameter werden bei einem äquidistanten Dosiermuster für die gegebene Probenzusammensetzung ineinander verschachtelte Chromatogramme, mit vollständiger Basislinientrennung für die Peaks der Zielsubstanzen, detektiert. Das verwendete Zeitintervall für diese Messung Δt (259.2 s) ist größer als der nach Gleichung 5.3 für $n' = 2$ gegebenen kleinste Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen ($\Delta t_{min} = t_{\text{Übergabe}} = 222$ s). Die Differenz beträgt 37.2 s und wurde so gewählt, dass sich ein verschachteltes Chromatogramm ohne Überlagerung von Peaks ergibt. In Abbildung 8.15 ist ein repräsentativer Ausschnitt aus den verschachtelten Chromatogrammen der td-mpGC Methode 1 (TCD Kanal) des 7890B

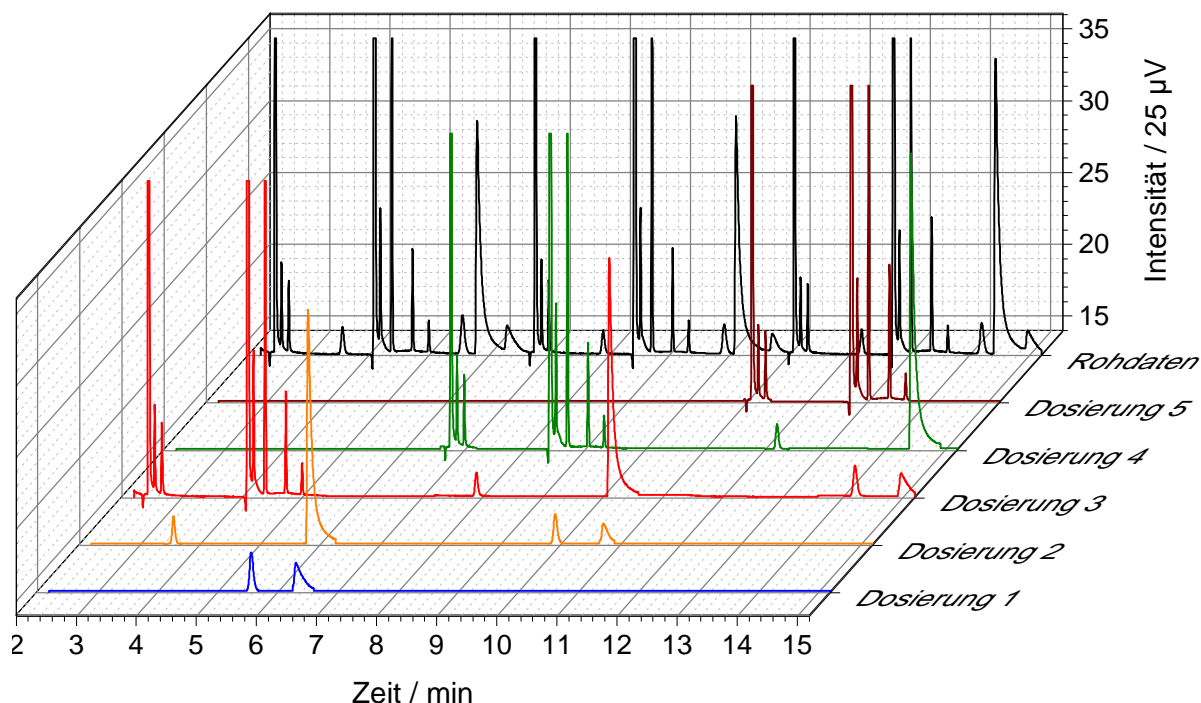


Abbildung 8.15: Verschachtelung der Chromatogramme bei der Analyse von O₂ (nicht dargestellt), N₂, (Methan), CO, (Luft + Propen), (Methan), CO₂, (Ethan), (Ethen), (Propan), H₂O, Dimethylether und Methanol (Elutionsreihenfolge – vollständig dargestellt in Dosierung 3) zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890B Gaschromatograph / Rückspülung).

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Gaschromatograph dargestellt, welche für die Charakterisierung des Reaktionszyklus der MTO/ MTA Katalysatoren eingesetzt wird. Die vollständige Zusammensetzung (Elutionsfolge: N₂, Methan, CO, Luft, Methan, CO₂, Ethan, Ethen, Propan, H₂O, Methanol und Dimethylether) mit Ausnahme von O₂ ist im Zeitabschnitt in Abbildung 8.15 nur für die Dosierung 3 zu sehen. O₂ eluiert kurz vor N₂ aber ist in Abbildung 8.15 nicht dargestellt, da es in der gemessenen Probe nicht vorhanden war. Für die Dosierung 1 (Methanol und Dimethylether) und die Dosierung 2 (Propan, H₂O, Methanol und Dimethylether) sind nur die letzten Teile des Chromatogramms zu sehen. Für die Dosierung 4 (N₂, Methan, CO, Luft, Methan, CO₂, Ethan, Ethen, Propan, H₂O) und die Dosierung 5 (N₂, Methan, CO, Luft, Methan, CO₂, Ethan, Ethen) sind nur der erste Teil des Chromatogramms in Abbildung 8.15 dargestellt. In Abbildung 8.16 ist das time division Multiplexing Chromatogramm dieser Analyse dargestellt. Die Peaks in diesem

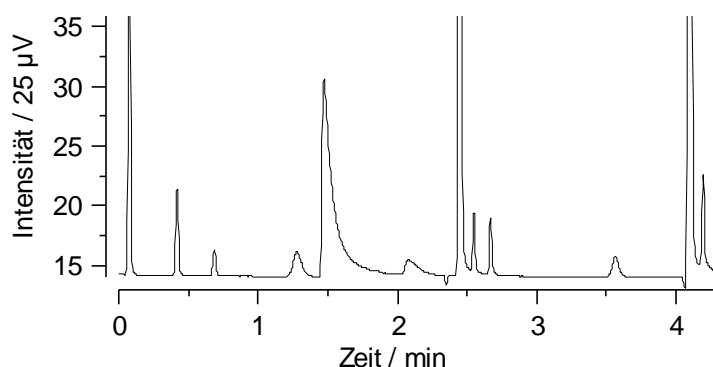


Abbildung 8.16: Time-division Multiplexing Chromatogramm für die Analyse von CO₂, (Ethan), (Ethen), Dimethylether, H₂O, Methanol, O₂ (nicht dargestellt), N₂, (Methan), CO, Propan, (Luft + Propen) und (Methan) (Reihenfolge im td-mpGC Chromatogramm) zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890B Gaschromatograph / Rückspülung).

Chromatogramm wurden von Dosierungen zu unterschiedlichen Zeiten erzeugt. In Tabelle 8.2 werden die Retentionszeiten des konventionellen Chromatogramms (Dosierung 3 in Abbildung 8.15) mit dem time-division Multiplexing Chromatogramm in Abbildung 8.16 verglichen.

Tabelle 8.2: Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890B Gaschromatograph / Rückspülung): Vergleich der Retentionszeiten zwischen konventionellem Chromatogramm (Dosierung 3 in Abbildung 8.15) und td-mpGC Chromatogramm in Abbildung 8.16.

konventionelles Chromatogramm		td-mpGC Chromatogramm	
Komponente	Retentionszeit (t_R) / min	Komponente	Retentionszeit (Δt_R) / min
O ₂	2.41	CO ₂	0.06 (1)
N ₂	2.45	Ethan	0.41 (1)
Methan	2.55	Ethen	0.68 (1)
CO	2.67	Dimethylether	1.24 (3)
Luft	4.10	H ₂ O	1.47 (2)
Methan	4.19	Methanol	2.01 (3)
CO ₂	4.38	O ₂	2.41 (0)
Ethan	4.73	N ₂	2.45 (0)
Ethen	5.00	Methan	2.55 (0)
Propan	7.90	CO	2.67 (0)
Propen	8.42	Propan	3.58 (1)
H ₂ O	10.11	Luft	4.10 (0)
Dimethylether	14.20	Propen	4.10 (1)
Methanol	14.97	Methan	4.19 (0)

Für die Retentionszeiten des td-mpGC Chromatogramms wird in Klammer hinter der Retentionszeit jeder Komponente die Anzahl der zurückliegenden Zeitintervalle Δt angegeben, in welcher die Dosierung der Probe stattgefunden hat aus welcher diese Komponente stammt. Der Luft Peak ist die Summe aus O₂, N₂, CO und Propen der vorherigen Dosierung. Methan eluiert kurz nach N₂ und dem Luft Peak. Die zweifache Elution von O₂, N₂, CO und Methan beruhen auf der Verwendung der Parallelsäule (Select for Permanent Gases/CO₂), wie beschrieben in Tabelle 10.8. Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen sind interferierende Komponenten welche bei dieser Methode nicht ausgewertet werden. Aus diesem Grund beeinträchtigt die Überlagerung von Propen der vorherigen Dosierung mit dem Luft Peak nicht die Methode. Wie dargestellt in Tabelle 10.8 wurden lediglich 48 Dosierungen pro Chromatogramm programmiert. Da es sich hierbei um die erste von zwei Methoden im Agilent 7890B handelt darf nur etwa die Hälfte der 500 Einträge in der time event Tabelle belegt werden. Für die Rückspülung, Block und Bleed und die Dosierung treten insgesamt 5 Ventilschaltungen pro Dosierung auf.

Beschreibung der td-mpGC Methode 2 (FID Kanal) des 7890B Gaschromatograph

In der td-mpGC Methode 2 (FID Kanal) des 7890B Gaschromatograph wird die Probe zurückgespült (Verrohrung nach Abbildung 5.2 in Kapitel 5.1), um einen kontaminationsfreien kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Des Weiteren stellt die Rückspülung sicher, dass lediglich Alkanen und Alkene im Bereich von C1-C4 sowie Isopentan auf die Hauptsäule gelangen und somit das Risiko für Interferenzen mit unbekanntem Substanzen minimiert wird. Die zu analysierenden leichtsiedenden Komponenten in der Methode 2 (FID Kanal) des 7890B Gaschromatograph zusammen mit den GC- und Modulationsparameter sind in Kapitel 10.5 in Tabelle 10.9 dargestellt. Mit diesen GC- und Modulationsparameter werden bei einem äquidistanten Dosiermuster für die gegebene Probenzusammensetzung ineinander verschachtelte Chromatogramme mit vollständig basisliniengetrenten Peaks detektiert. Das verwendete Zeitintervall für diese Messung Δt (240 s) ist größer als der nach Gleichung 5.3 für $n' = 2$ gegebenen kleinste Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen ($\Delta t_{min} = t_{\text{Übergabe}} = 64.8$ s). Das verwendete Zeitintervall ist somit 175.2 s länger als Δt_{min} gewählt um eine Verschachtelung der Chromatogramme ohne Überlagerung von Peaks zu gewährleisten. In Abbildung 8.17 ist ein repräsentativer Ausschnitt aus den verschachtelten Chromatogrammen der zweiten Methode des 7890B Gaschromatograph dargestellt, welche für die Charakterisierung des Reaktionszyklus der MTO/ MTA Katalysatoren eingesetzt wird. Die vollständige Zusammensetzung (Elutionsfolge: Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Isobutan, n Butan, trans 2 Buten, 1 Buten, Isobuten, cis 2 Buten, Isopentan, Butadien) ist im Zeitabschnitt in Abbildung 8.17 nur für die Dosierung 3 zu sehen. In der Dosierung 1 (Butadien) und der Dosierung 2 (trans 2 Buten, 1 Buten, Isobuten, cis 2 Buten, Isopentan, Butadien) sind nur die hinteren Teile des Chromatogramms zu sehen. In Dosierung 4 (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Isobutan, n Butan, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten, cis-2 Buten, Isopentan) und Dosierung 5 (Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Isobutan, n Butan) sind nur die vorderen Teile des Chromatogramms in Abbildung 8.17 dargestellt. In Abbildung 8.18 ist das time division Multiplexing Chromatogramm dieser Methode dargestellt. Die Peaks in diesem Chromatogramm stammen aus unterschiedlichen Dosierungen. Dies kann man auch an den unterschiedlichen Peakbreiten erkennen. In Tabelle 8.3 sind zum Vergleich die Retentionszeiten des konventionellen Chromatogramms (Dosierung 3 in Abbildung 8.17) und die Retentionszeiten des time-division Multiplexing Chromatogramms aus Abbildung 8.18 dargestellt. Bei den Retentionszeiten des time

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

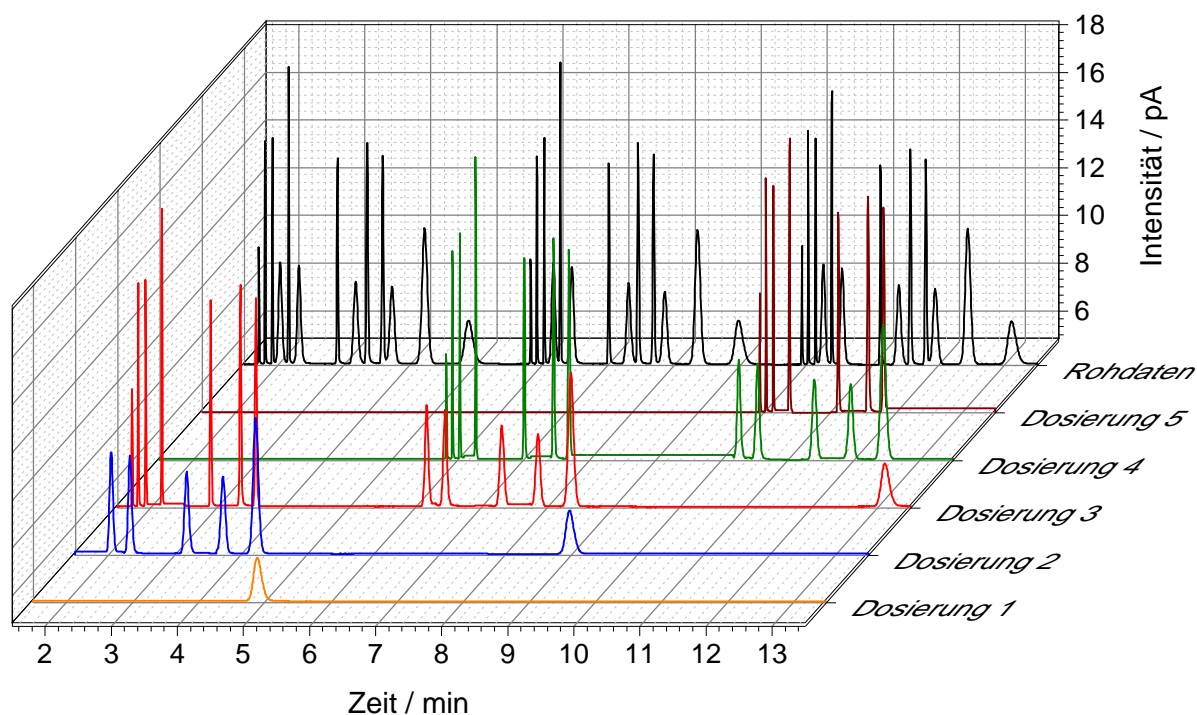


Abbildung 8.17: Verschachtelung der Chromatogramme bei der Analyse von Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Isobutan, n-Butan, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten, cis-2-Buten, Isopentan und Butadien (Elutionsreihenfolge – vollständig dargestellt in Dosierung 3) zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 2 im 7890B Gaschromatograph / Rückspülung).

division Multiplexing Chromatogramms ist für jede Komponente in Klammer eine Nummer angegeben, welche angibt wie viele Zeitintervalle Δt die Dosierung der Probe, aus welcher die Komponente stammt, zurückliegt. Wie dargestellt in Tabelle 10.9 wurden lediglich

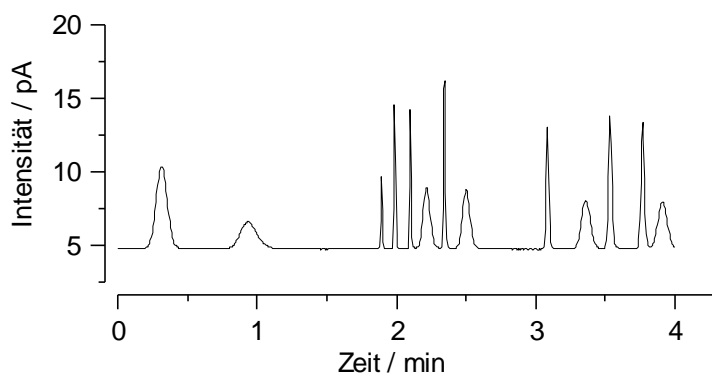


Abbildung 8.18: Time-division Multiplexing Chromatogramm für die Analyse von Isopentan, Butadien, Methan, Ethan, Ethen, trans-2-Buten, Propan, 1-Buten, Propen, Isobuten, Isobutan, n-Butan und cis-2-Buten (Reihenfolge im td-mpGC Chromatogramm) zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 2 im 7890B Gaschromatograph).

51 Dosierungen pro Chromatogramm programmiert. Für die Rückspülung, Block und Bleed und die Dosierung treten insgesamt 5 Ventilschaltungen pro Dosierung auf. Zusammen mit der ersten Methode im Agilent 7890B sind nun annähernd 500 Einträge in der time event Tabelle vorhanden.

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

Tabelle 8.3: Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 2 im 7890B Gaschromatograph / Rückspülung): Vergleich der Retentionszeiten zwischen konventionellem Chromatogramm (Dosierung 3 in Abbildung 8.17) und td-mpGC Chromatogramm in Abbildung 8.18.

konventionelles Chromatogramm		td-mpGC Chromatogramm	
Komponente	Retentionszeit (t_R) / min	Komponente	Retentionszeit (Δt_R) / min
Methan	1.71	Isopentan	0.31 (2)
Ethan	1.80	Butadien	1.06 (3)
Ethen	1.91	Methan	1.71 (0)
Propan	2.15	Ethan	1.80 (0)
Propen	2.89	Ethen	1.91 (0)
Isobutan	3.33	trans-2-Buten	2.13 (1)
n-Butan	3.56	Propan	2.15 (0)
trans-2-Buten	6.13	1-Buten	2.42 (1)
1-Buten	6.42	Propen	2.89 (0)
Isobuten	7.28	Isobuten	3.28 (1)
cis-2-Buten	7.83	Isobutan	3.33 (0)
Isopentan	8.31	n-Butan	3.56 (0)
Butadien	13.06	cis-2-Buten	3.83 (2)

Beschreibung der td-mpGC Methode 1 (FID Kanal) des 7890A Gaschromatograph

In der td-mpGC Methode 1 (FID Kanal) des 7890A Gaschromatograph kommt die Schnitttechnik in Kombination mit der Rückspülung (Verrohrung nach Abbildung 5.5 in Kapitel 5.1) zum Einsatz um einerseits selektiv einen Teil der Probe auf die Hauptsäule zu transferieren und andererseits einen kontaminationsfreien kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Es werden lediglich aromatische Verbindungen aus dem Produktspektrum heraus auf die Hauptsäule übertragen. Die zu analysierenden Komponenten in der Methode 1 (FID Kanal) des 7890A Gaschromatograph zusammen mit den GC- und Modulationsparameter sind in Kapitel 10.5 in Tabelle 10.10 dargestellt. Mit diesen GC- und Modulationsparameter werden bei einem äquidistanten Dosiermuster für die gegebene Probenzusammensetzung ineinander verschachtelte Chromatogramme mit vollständig basisliniengetrenten Peaks detektiert. Das verwendete Zeitintervall ist mit Δt (409.8 s) größer als der nach Gleichung 5.3 für $n' = 2$ berechnete kleinste Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen ($\Delta t_{min} = t_{\text{Übergabe}} = 334.2$ s). Das Zeitintervall ist 76.6 s länger als Δt_{min} gewählt um eine Verschachtelung der Chromatogramme ohne Überlagerung von Peaks zu erzeugen. In Abbildung 8.19 ist ein repräsentativer Ausschnitt aus den verschachtelten Chromatogrammen der ersten Methode des 7890A Gaschromatograph dargestellt, welche für die Charakterisierung des Reaktionszyklus der MTO/ MTA Katalysatoren eingesetzt wird. Die vollständige Zusammensetzung der Probe (Elutionsfolge: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p-Xylol, m-Xylol, o-Xylol, Propylbenzol, p,m-Ethyltoluol, 1,3,5-Trimethylbenzol, o-Ethyltoluol, 1,2,4-Trimethylbenzol, p-Diethylbenzol, m-Diethylbenzol) ist im Zeitabschnitt in Abbildung 8.19 nur für die Dosierung 2 abgebildet. Der für Dosierung 1 dargestellte Zeitabschnitt zeigt mit 1,3,5-Trimethylbenzol, o-Ethyltoluol, 1,2,4-Trimethylbenzol, p-Diethylbenzol und m-Diethylbenzol lediglich den hinteren Teil des Chromatogramms. Für Dosierung 3 (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p-Xylol, m-Xylol) ist nur der vordere Teil des Chromatogramms zu sehen. In Abbildung 8.20 ist das time division Multiplexing Chromatogramm dieser Methode dargestellt. Die Peaks in diesem Chromatogramm stammen aus unterschiedlichen Dosierungen. In Tabelle 8.4 sind zum Vergleich die Retentionszeiten des konventionellen Chromatogramms (Dosierung 3 in Abbildung 8.19) und die Retentionszeiten des time-division

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

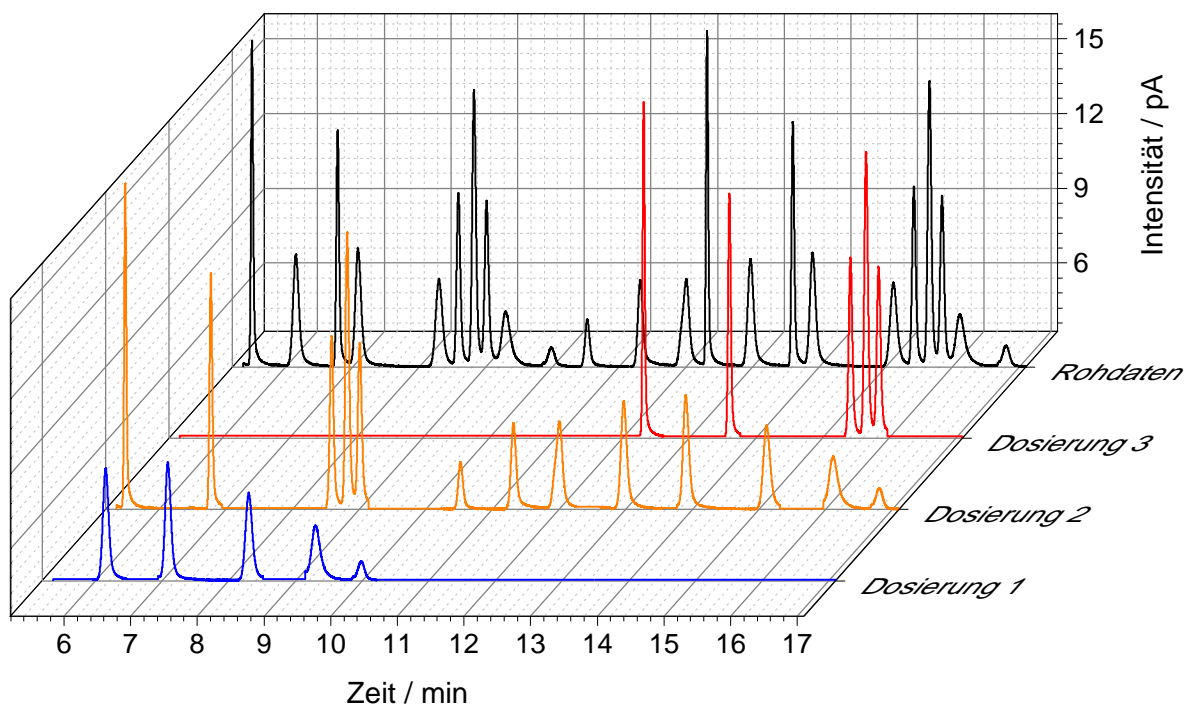


Abbildung 8.19: Verschachtelung der Chromatogramme bei der Analyse von Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p-Xylol, m-Xylol, o-Xylol, Propylbenzol, p,m-Ethyltoluol, 1,3,5-Trimethylbenzol, o-Ethyltoluol, 1,2,4-Trimethylbenzol, p-Diethylbenzol und m-Diethylbenzol (Elutionsreihenfolge – vollständig dargestellt in Dosierung 2) zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890A Gaschromatograph / Schnitttechnik).

Multiplexing Chromatogramms aus Abbildung 8.20 dargestellt. Bei den Retentionszeiten des time-division Multiplexing Chromatogramms ist für jede Komponente in Klammer eine Nummer angegeben, welche angibt wie viele Zeitintervalle Δt die Dosierung der Probe, aus welcher die

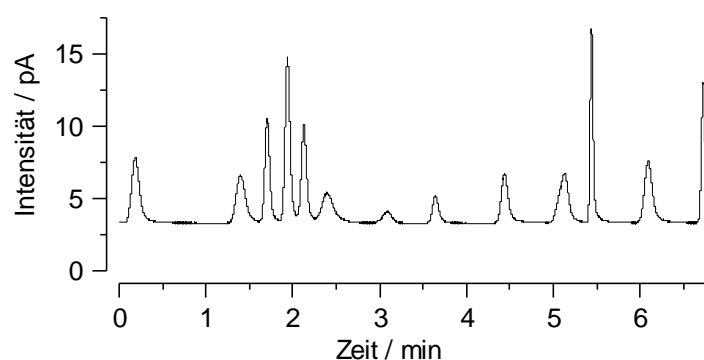


Abbildung 8.20: Time-division Multiplexing Chromatogramm für die Analyse von o-Ethyltoluol, 1,2,4-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, p-Xylol, m-Xylol, p-Diethylbenzol, o-Xylol, Propylbenzol, p,m-Ethyltoluol, Benzol, 1,3,5-Trimethylbenzol und Toluol (Reihenfolge im td-mpGC Chromatogramm) zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890A Gaschromatograph / Schnitttechnik).

Komponente stammt, zurückliegt. Wie dargestellt in Tabelle 10.10 wurden lediglich 30 Dosierungen pro Chromatogramm programmiert. Auch in der Methode 1 im 7890A Gaschromatograph gilt die Beschränkung von 250 Einträgen in der time event Tabelle da es die erste von

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

zwei Methoden ist. Für die Rückspülung, Schnitt, Block und Bleed und die Dosierung treten insgesamt 7 Ventilschaltungen pro Dosierung auf. Im Vergleich zu Methode 1 und 2 im 7890B Gaschromatograph sind dies auf Grund der Schnitttechnik 2 Schaltungen pro Dosierung mehr.

Tabelle 8.4: Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890A Gaschromatograph / Schnitttechnik): Vergleich der Retentionszeiten zwischen konventionellem Chromatogramm (Dosierung 2 in Abbildung 8.19) und td-mpGC Chromatogramm in Abbildung 8.20.

konventionelles Chromatogramm		td-mpGC Chromatogramm	
Komponente	Retentionszeit (t_R) / min	Komponente	Retentionszeit (Δt_R) / min
Benzol	5.49	o Ethyltoluol	0.25 (2)
Toluol	6.77	1,2,4-Trimethylbenzol	1.42 (2)
Ethylbenzol	8.59	Ethylbenzol	1.76 (1)
p Xylol	8.82	p Xylol	1.99 (1)
m Xylol	9.00	m Xylol	2.17 (1)
o Xylol	10.53	p Diethylbenzol	2.44 (2)
Propylbenzol	11.32	o Xylol	3.70 (1)
p,m Ethyltoluol	12.00	Propylbenzol	4.49 (1)
1,3,5-Trimethylbenzol	12.98	p,m Ethyltoluol	5.17 (1)
o Ethyltoluol	13.91	Benzol	5.49 (0)
1,2,4-Trimethylbenzol	15.12	1,3,5-Trimethylbenzol	6.15 (1)
p Diethylbenzol	16.10	Toluol	6.77 (0)
m Diethylbenzol			

Beschreibung der td-mpGC Methode 2 (FID Kanal) des 7890A Gaschromatograph

In der td-mpGC Methode 2 (FID Kanal) des 7890A Gaschromatograph wird die Schnitttechnik zusammen mit der Rückspültechnik (Verrohrung nach Abbildung 5.5 in Kapitel 5.1) eingesetzt um einen kontaminationsfreien kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen und die Alkane, Alkene (C5, C6 und C7) selektiv auf die Hauptsäule zu transferieren. Für die Methode 2 im 7890A Gaschromatograph (Analyse der Summen von C5, C6 und C7) werden auf Grund der Vielzahl von Isomeren, welche in diesem Bereich auftreten können, die Chromatogramme unterschiedlicher Dosierungen nicht ineinander verschachtelt. Es wird lediglich der Siedebereich der Moleküle C5-C7 mittels Schnitttechnik ausgeschnitten und aneinandergereiht. Diese Methode kann auch als „MISER in fast injection mode“ bezeichnet werden.^{85,88-90} Die GC- und Modulationsparameter der Methode 2 (FID Kanal) des 7890A Gaschromatograph sind in Kapitel 10.5 in Tabelle 10.11 dargestellt. Mit diesen GC- und Modulationsparameter wird bei einem äquidistanten Dosiermuster selektiv der Bereich von C5 bis C7 hintereinander auf die Hauptsäule übertragen. Es ergeben sich keine basisliniengetrennten Peaks. Die C5, C6 und C7 Summe können jedoch getrennt voneinander ausgewertet werden. Das verwendete Zeitintervall ist mit Δt (315 s) größer als der nach Gleichung 5.3 für $n' = 2$ berechnete kleinste Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen ($\Delta t_{min} = t_{\text{Übergabe}} = 181.2$ s). Das Zeitintervall ist 133.8 s länger als Δt_{min} gewählt um im Intervall eine ausreichende Trennung für die Unterscheidung von C5, C6 und C7 zu gewährleisten. In Abbildung 8.21 ist ein repräsentativer Ausschnitt aus dem kontinuierlichen Chromatogramm der zweiten Methode des 7890A Gaschromatograph dargestellt, welche für die Charakterisierung des Reaktionszyklus der MTO/ MTA Katalysatoren eingesetzt wird.

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

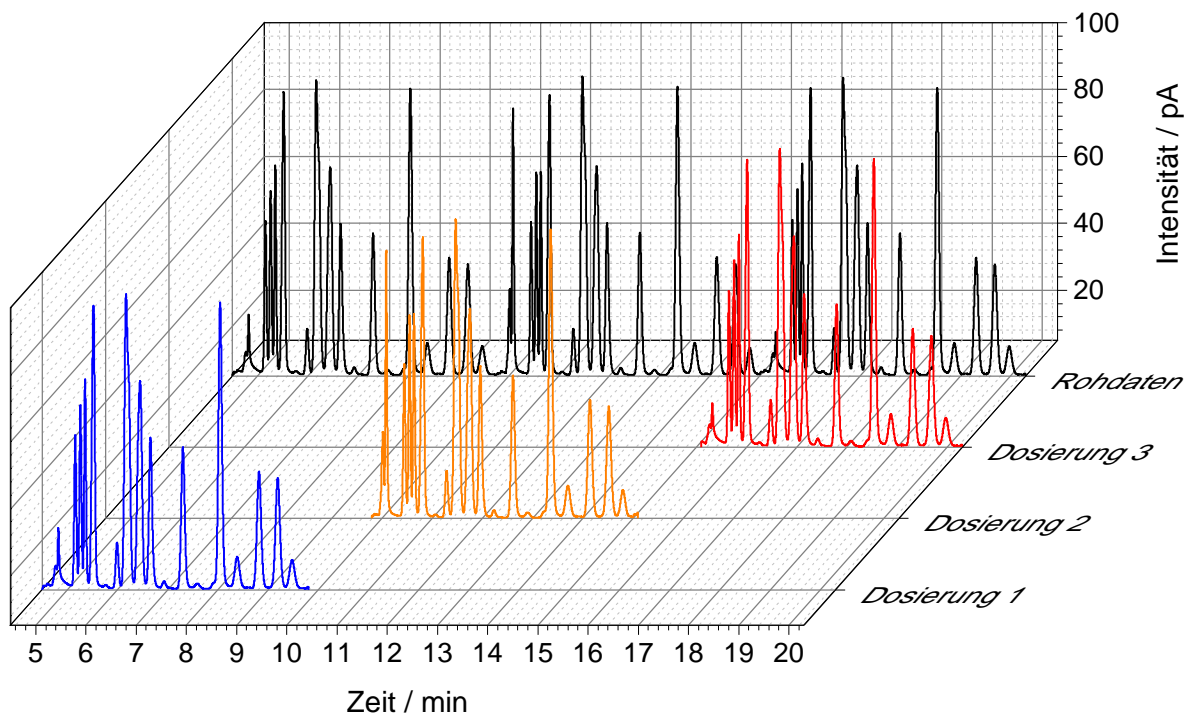


Abbildung 8.21: Hintereinander von der Hauptsäule eluierende Chromatogramme (MISER in fast injection mode) bei der Analyse der Summen von C5, C6 und C7 zur Charakterisierung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 2 im 7890A Gaschromatograph / Schnitttechnik).

Ergebnisse des Feldtests an einer Katalysator Testanlage

Die 4 entwickelten td-mpGC Methoden wurden im Rahmen eines 1-monatigen Feldtests an einer Katalysator Testanlage für die Charakterisierung von MTO und MTA Katalysatoren auf ihre Funktionstüchtigkeit hin überprüft. Eine vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 8.22 dargestellt. Methanol und N₂ werden durch Massenflussregler (FIC) über einen Verdampfer in den Reaktor geleitet. Der Produktstrom am Reaktorausgang wird auf die

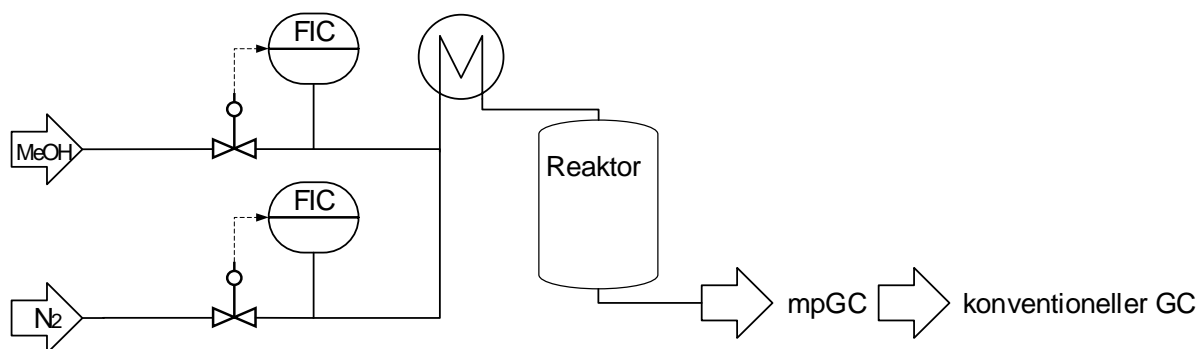


Abbildung 8.22: Experimenteller Aufbau für die Charakterisierung des Reaktionszyklus an einer Katalysator Testeinheit (Feldtest). Der Produktstrom wird vom Reaktorausgang auf die 4 Block und Bleed Ventile der Probenaufbereitung aufgeteilt. Hierbei geht die Probe über Port 3 des Block und Bleed Ventils in das jeweilige Dosiersystem und über Port 4 wieder heraus (vgl. Abbildung 4.5). Der gesamte Produktstrom wird auf diese Weise wieder aus der mpGC heraus in einen konventionellen GC geleitet.

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

4 Dosiersysteme im Wärmeschrank aufgeteilt. Hierbei gelangt die Probe immer durch Port 3 des Block und Bleed Ventils in das jeweilige Dosiersystem und über Port 4 wieder heraus (vgl. Abbildung 4.5). Der Produktstrom kann somit weiter für eine Vergleichsmessung in ein konventionelles GC System geleitet werden. Die MTO/ MTA Reaktion findet in einem Festbetrektor statt. Der Rohreaktor hat eine Länge von 470 mm bei einem Durchmesser von 16 mm. Der Katalysator wird in der Mitte des Rohrreaktors platziert und ist oben und unten mit Siliziumcarbid (1.6-2.0 mm) umgeben. Bei der Temperierung des Reaktors wird mit N₂ gespült um einen vorzeitigen Start der Reaktion zu verhindern. Im Folgenden wird die Analyse des Produktspektrums von 2 unterschiedlichen MTO- und einem MTA Katalysator dargestellt. Alle dargestellten Reaktionen finden bei einer Reaktortemperatur von 450 °C und einem Reaktor-druck von 1.5 barg statt. Die GC- und Modulationsparameter für die Messungen im Feldtest sind die gleichen wie bei der Beschreibung der einzelnen td-mpGC Methoden. Im Folgenden werden die Ergebnisse von 3 unterschiedlichen Katalysatoren (MTO/ MTA) dargestellt, welche bei der Analyse des Produktstroms aufgezeichnet wurden.

(i) Im ersten hier beschriebenen Experiment werden 6 mL eines Mg-modifizierten Zeoliths (3.85 g) eingesetzt. Dieser Katalysator hat eine hohe Selektivität für leichtsiedende Olefine und bildet weder Alkane/ Alkene größer C₄ noch Aromaten. Es handelt sich somit um einen MTO Katalysator. Die Zusammensetzung des Edukts war MeOH/ N₂ = 21 / 79 Vol.-%. Der gesamte Gasfluss beträgt 15.2 Ln/ h. Durch Teilen des gesamten Gasfluss durch das Katalysatorvolumen ergibt sich eine Raumgeschwindigkeit (gas hourly space velocity – GHSV) von 2533 Ln_{Gas} / h · L_{Kat.}⁻¹. In Abbildung 8.23 ist der Reaktionszyklus dieser Reaktion dargestellt.

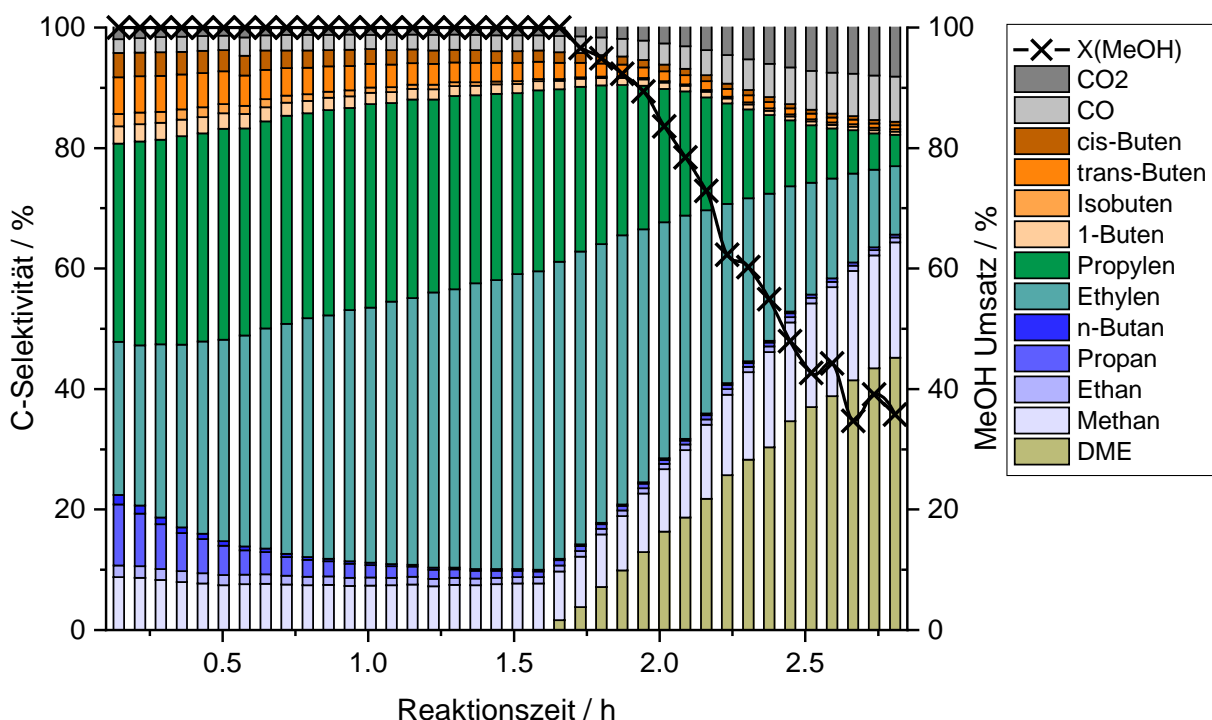


Abbildung 8.23: Reaktionszyklus eines Mg-modifizierten Zeoliths. Die Konzentration der jeweiligen Produkte ist als C-Selektivität auf der linken y-Achse aufgetragen. Der Methanol Umsatz ist auf der rechten y-Achse aufgetragen. Nach 1.5 h fällt der Methanol Umsatz und die C-Selektivität für jedes Produkt. Die Bildung von Methanol zu Dimethylether nimmt hingegen zu. Dies zeigt, dass der Katalysator deaktiviert. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten ist $\Delta t = 4.3$ min.

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Hierbei wird die Differenz zwischen der Konzentration von Methanol im Edukt und Produktstrom als die Menge von umgesetztem Methanol während der Katalyse interpretiert. Der Methanol Umsatz berechnet sich somit als das Verhältnis (in %) von umgesetztem Methanol zur Konzentration von Methanol im Eduktstrom. Der Methanol Umsatz ist auf der rechten y-Achse aufgetragen. Die Konzentration der Produkte wird nach Gleichung 8.10 in die C-Selektivität (C-Sel.) umgerechnet und auf der linken y-Achse aufgetragen. Die Konzentration jeder

$$(C-Sel.)_j = \frac{[x_j] \cdot b_j}{\sum_{j=1}^n [x_j] \cdot b_j} \quad 8.10$$

Komponente j ist x_j und die Anzahl der C-Atome in ihrer Molekülstruktur ist b_j . Für die Berechnung der C-Selektivität müssen die Konzentrationen aller gemessenen Komponenten vorliegen. Da bei dieser Reaktion weder Alkane/ Alkene größer C₄ sowie Aromaten entstanden sind sind nur Methode 1 (TCD) und 2 (FID) des 7890B Gaschromatographen relevant. Methode 1 des 7890B Gaschromatographen läuft mit einem Zeitintervall $\Delta t = 4.3$ min (GC- und Modulationsparameter in Tabelle 10.8) und Methode 2 mit $\Delta t = 4$ min (GC- und Modulationsparameter in Tabelle 10.9). Somit kann die C-Selektivität erst nach Ablauf der längeren Methode berechnet werden. Aus diesem Grund ist die dargestellte Zeitauflösung für die Analyse des Produktstroms in Abbildung 8.23 mit 4.3 min dargestellt. Wie in Abbildung 8.22 dargestellt wurde der Produktstrom mit td-mpGC und einer konventionellen online GC Methode gemessen. Eine Übersicht der Ergebnisse beider Messungen ist in Abbildung 8.24 abgebildet. Die Konzentrationen, welche mit beiden Methoden gemessen wurden, sind nach Gleichung 8.10 in die

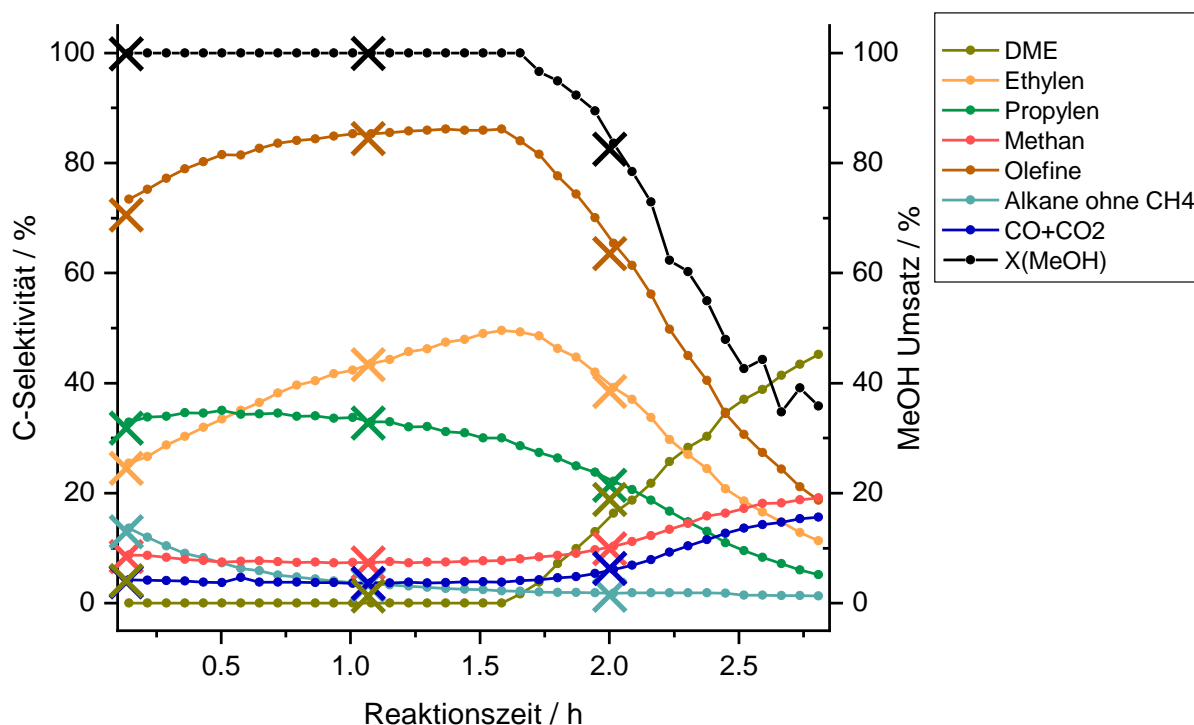


Abbildung 8.24: Vergleich der Ergebnisse der td-mpGC Methode (Punkte) mit einer konventionellen online GC Methode (Kreuze) für die Analyse des Produktstroms während des Reaktionszyklus eines MTO Katalysators (Mg-modifizierter Zeolith). Der Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten ist für td-mpGC $\Delta t = 4.3$ min und für die konventionelle online GC Methode $\Delta t = 50$ min.

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

C-Selektivität umgerechnet. Die C-Selektivität von Ethylen, Propylen, Methan, Olefine (Ethylen, Propylen, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten, cis-2-Buten), Alkane ohne Methan (Ethan, Propan, Isobutan, n-Butan), Dimethylether und die Summe aus CO und CO₂ sind in Abbildung 8.24 dargestellt. Der Umsatz von Methanol ist auch eingezeichnet. Es kann kein signifikanter Unterschied in den quantitativen Ergebnissen beider Methoden festgestellt werden. Die Daten der td-mpGC Methode (Punkte) zeigen deutlich, dass während der ersten 1.5 h nach Reaktionsstart eine C-Selektivität für Olefine von über 80 % beibehalten wird bis der Katalysator beginnt zu deaktivieren. Der Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten ist für td-mpGC $\Delta t = 4.3$ min und für die konventionelle online GC Methode $\Delta t = 50$ min. daher ist der Beginn der Deaktivierung des Katalysators in den Daten der konventionellen online GC Methode (Kreuze) nicht zu erkennen. Die hier verwendete konventionelle GC Methode ist sehr langsam, da sie nur eine Vorsäule verwendet und während der Messung langsam hochgeheizt wird um auch höhere Kohlenwasserstoffe und Aromaten zu detektieren. Zudem ist diese Messmethode nicht optimiert für eine kurze Analysezeit.

(ii) Im zweiten hier beschriebenen Experiment werden 6 mL des Katalysators SAPO-34 (4.33 g) eingesetzt. Dieser Katalysator hat ebenfalls eine hohe Selektivität für leichtsiedende Olefine. Dabei entstehen weder Alkane/ Alkene größer C₄ noch Aromaten. Es ist somit auch ein MTO Katalysator. Die Zusammensetzung des Edukts war MeOH/ N₂ = 31 / 69 Vol.-%. Der gesamte Gasfluss beträgt 17.5 Ln/h. Hieraus ergibt sich ein GHSV Wert von 2917 Ln_{Gas} / h · L_{Kat.}⁻¹. In Abbildung 8.25 ist der Reaktionszyklus dieser Reaktion dargestellt.

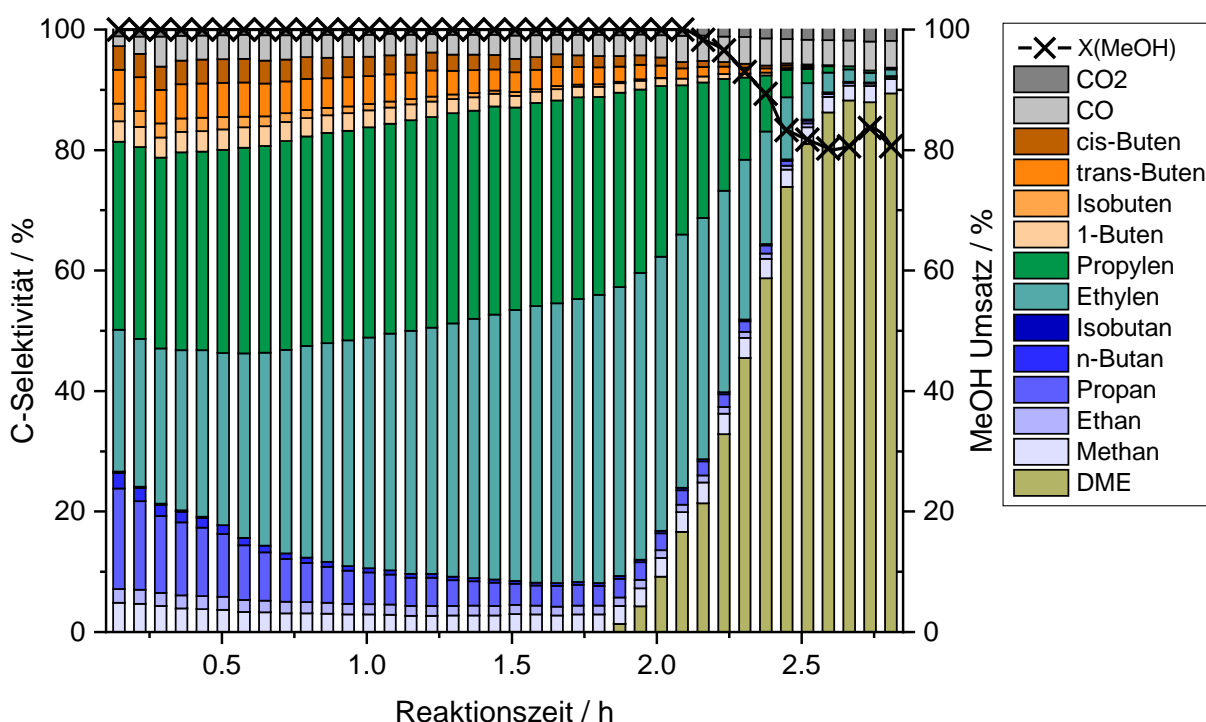


Abbildung 8.25: Reaktionszyklus eines SAPO-34 Katalysators. Die Konzentration der jeweiligen Produkte ist als C-Selektivität auf der linken und der Methanol Umsatz auf der rechten y-Achse aufgetragen. Nach 2 h Reaktionszeit fängt der Katalysator an zu deaktivieren. Dies ist in der Abnahme des Methanol Umsatz und der C-Selektivität für jedes Produkt zu erkennen. Im Gegenzug wird ein großer Teil des Methanols zu Dimethylether umgesetzt. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten ist $\Delta t = 4.3$ min.

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Der Methanol Umsatz ist auf der rechten und die C-Selektivität aller Produkte auf der linken y-Achse aufgetragen. Äquivalent zum Reaktionszyklus des Mg-modifizierten Zeoliths sind bei dieser Reaktion keine schwersiedenderen Produkte entstanden welche mit der Methode 1 (FID) und 2 (FID) des 7890A Chromatographen erfasst werden. Aus diesem Grund kann die C-Selektivität immer nach 4.3 min berechnet werden, da nach dieser Zeit die längste der verwendeten td-mpGC Methoden (GC- und Modulationsparameter in Tabelle 10.8) abgelaufen ist. Dies entspricht der in Abbildung 8.25 dargestellten Zeitauflösung. In Abbildung 8.26 ist eine zusammengefasste Übersicht dargestellt, in welcher die Ergebnisse der Messungen der td-mpGC Methode und der konventionellen online GC Methode aufgetragen sind. Die Konzentrationen sind nach Gleichung 8.10 in die C-Selektivitäten umgerechnet. In Abbildung 8.26 sind Ethylen, Propylen, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten und cis-2-Buten als Olefine

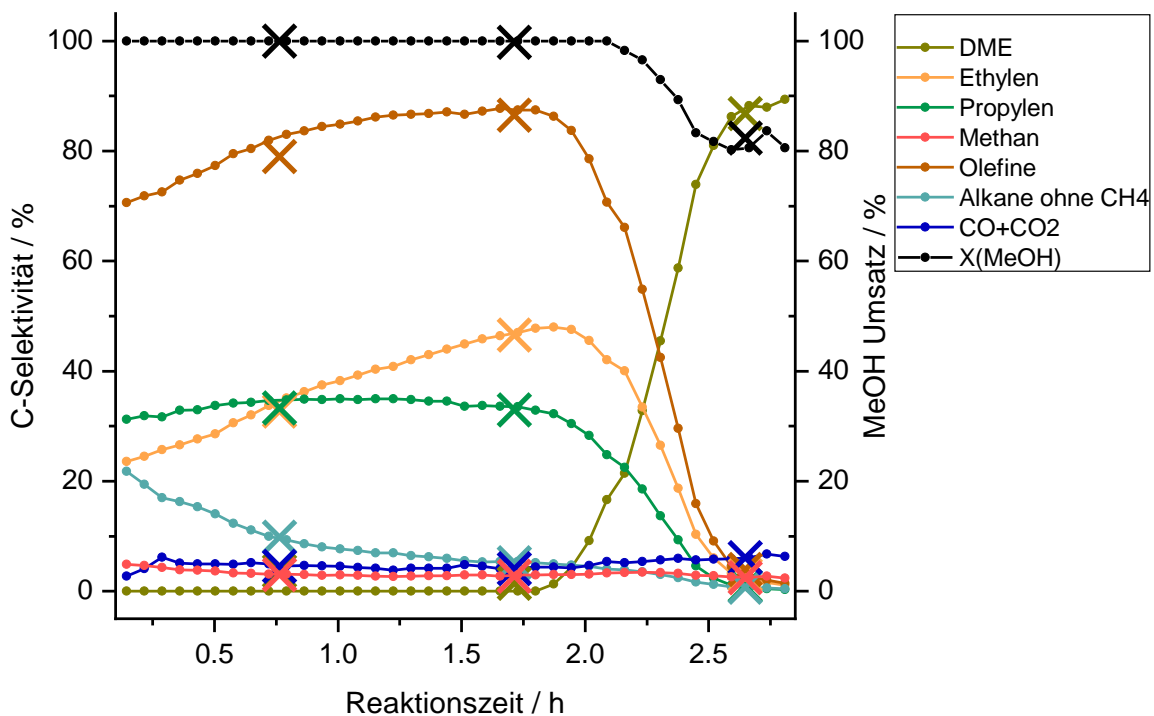


Abbildung 8.26: Ergebnisse der td-mpGC Methode (Punkte) und der konventionellen online GC Methode (Kreuze) bei der Analyse des Produktstroms eines MTO Katalysators (SAPO-34). Der Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten ist für td-mpGC $\Delta t = 4.3$ min und für die konventionelle online GC Methode $\Delta t = 50$ min.

zusammengefasst. Die Summe aus den C-Selektivitäten von Ethan, Propan, Isobutan und n-Butan wird als Alkane ohne Methan bezeichnet. Zwischen den Ergebnissen der td-mpGC Methode und der konventionellen online GC Methode sind keine quantitativen systematischen Abweichungen zu erkennen. In den Ergebnissen der td-mpGC Methode ist zu sehen, dass während der ersten 2 h Reaktionszeit eine C-Selektivität für die Olefine von über 80 % erreicht wird. Bei der dargestellten Zeitauflösung der td-mpGC Methode (Punkte im Abstand von $\Delta t = 4.3$ min) kann deutlich erkannt werden, dass die C-Selektivität nach 2 h beginnt rapide abzunehmen. Dies ist bei der konventionellen online GC Methode (Kreuze im Abstand von $\Delta t = 50$ min) nicht zu erkennen.

8.2 Charakterisierung von Methanol-zu-Olefin und Methanol-zu-Aromaten Katalysatoren mit kontinuierlicher time-division Multiplexing GC

(iii) Im dritten hier beschriebenen Experiment werden 5 ml eines Zn-modifizierten ZSM-5 (2.6 g) eingesetzt. Dieser Katalysator ist weniger selektiv für die Bildung von leichtsiedenden Olefinen, dafür umso mehr für die Bildung von Aromaten. Darüber hinaus können auch Alkane/ Alkene größer C5 bei dieser Reaktion entstehen. Somit handelt es sich im Gegensatz zu den beschriebenen Experimenten (i) und (ii) hierbei um einen MTA Katalysator. Zu Beginn der Reaktion wurde die Zusammensetzung des Edukts auf MeOH/ N₂ = 29 / 71 Vol.-% eingestellt. Der gesamte Gasfluss war 13.9 Ln/ h. Hieraus ergibt sich ein GHSV Wert von 2780 Ln_{Gas} / h · L_{Kat.}⁻¹. Nach 3 h wurde die Zusammensetzung auf MeOH/ N₂ = 21 / 79 Vol.-% verändert. Der gesamte Gasfluss veränderte sich zu 15.2 Ln/ h. Somit ergab sich ein neuer GHSV Wert von 3040 Ln_{Gas} / h · L_{Kat.}⁻¹. In Abbildung 8.27 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur ein Teil des Reaktionszyklus dieser Reaktion dargestellt. Auf der linken y-Achse ist die C-Selektivität für die jeweiligen Produkte und auf der rechten y-Achse der Methanol Umsatz aufgetragen. Da bei dieser Reaktion Aromaten und Alkane/ Alkene größer C5 entstehen können werden für die vollständige Analyse des Produktspektrums bei dieser Reaktion alle 4 entwickelten td-mpGC Methoden benötigt. Aus diesem Grund kann die C-Selektivität nur im Zeitintervall von 6.8 min berechnet werden, da nach dieser Zeit die längste der verwendeten td-mpGC Methoden (GC- und Modulationsparameter in Tabelle 10.10) abgelaufen ist. Dies entspricht der in Abbildung 8.27 dargestellten Zeitauflösung. Es ist zu erkennen dass bei einer Reaktionszeit von 7 h über den Zeitraum von 20 Minuten keine Daten aufgezeichnet wurden. In diesem Zeitabschnitt fand ein Neustart der td-mpGC Methode statt, da die Methode auf

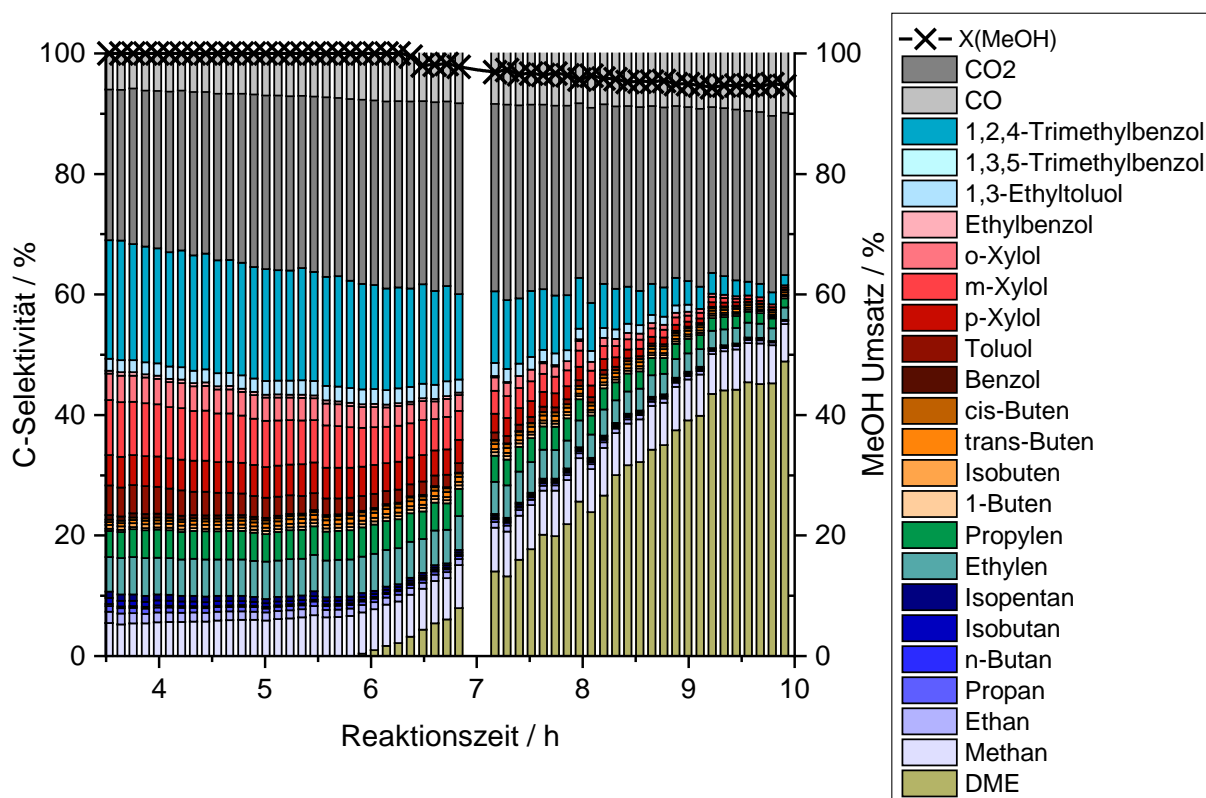


Abbildung 8.27: Reaktionszyklus eines Zn-modifizierten ZSM-5 Katalysators. Auf der linken y-Achse ist die C-Selektivität für die jeweiligen Produkte und auf der Rechten der Methanol Umsatz aufgetragen. Durch den Beginn der Abnahme des Methanol Umsatzes und der C-Selektivität bei 6 h fängt der Katalysator an zu deaktivieren. Zu diesem Zeitpunkt steigt die Selektivität für die Umwandlung von Methanol zu Dimethylether. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Messpunkten beträgt $\Delta t = 6.8$ min.

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Grund der Beschränkung auf 500 Einträge in der time event Tabelle nicht endlos ohne Unterbrechung betrieben werden kann. In Abbildung 8.28 sind die Ergebnisse der td-mpGC Methode und der konventionellen online GC Methode in komprimierter Form dargestellt. Konzentrationen sind nach Gleichung 8.7 in C-Selektivitäten umgerechnet. Die C-Selektivität von DME, p-Xylol, Aromaten ohne p-Xylol (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-Xylol, o-Xylol, Propylbenzol, p,m-Ethyltoluol, 1,3,5-Trimethylbenzol, o-Ethyltoluol, 1,2,4-Trimethylbenzol, p-Diethylbenzol, m-Diethylbenzol), Methan, Olefine (Ethylen, Propylen, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten, cis-2-Buten), Alkane ohne Methan (Ethan, Propan, Isobutan, n-Butan) und die Summe aus CO und CO₂ sind in Abbildung 8.28 dargestellt. Es können wie bei den zuvor durchgeführten Experimenten (i) und (ii) auch hier keine systematischen Abweichungen in den quantitativen Ergebnissen zwischen td-mpGC Methode und der konventionellen online GC Methode festgestellt werden. In den Ergebnissen beider GC Methoden ist zu sehen, dass der Katalysator bei 6 h beginnt zu deaktivieren. Dies ist am Einbruch der C-Selektivität für die Aromaten und dem Anstieg der C-Selektivität für Dimethylether zu erkennen. Die dargestellte Zeitauflösung für die td-mpGC Methode (Punkte) ist $\Delta t = 6.8$ min und für die konventionelle online GC Methode (Kreuze) $\Delta t = 50$ min. Da der Katalysator deutlich langsamer deaktiviert im Vergleich zu den Experimenten (i) und (ii) ist der Vorteil der td-mpGC Methode gegenüber der konventionellen online GC Methode weniger stark ausgeprägt.

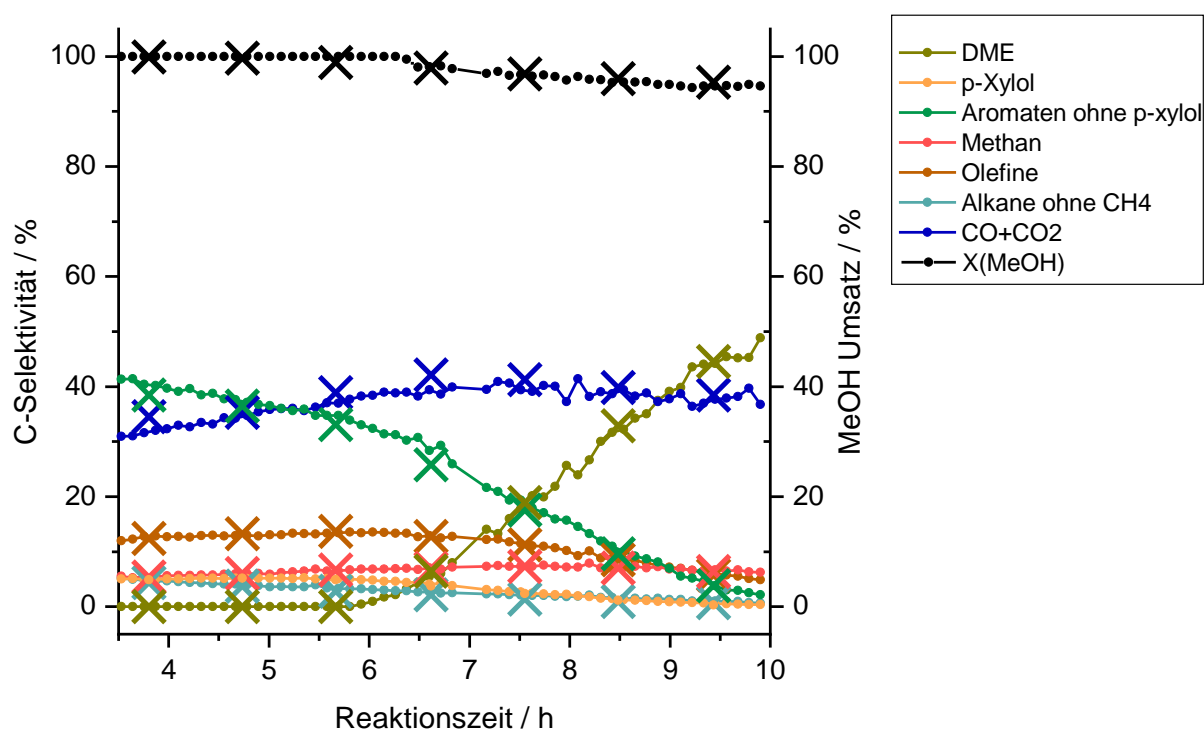
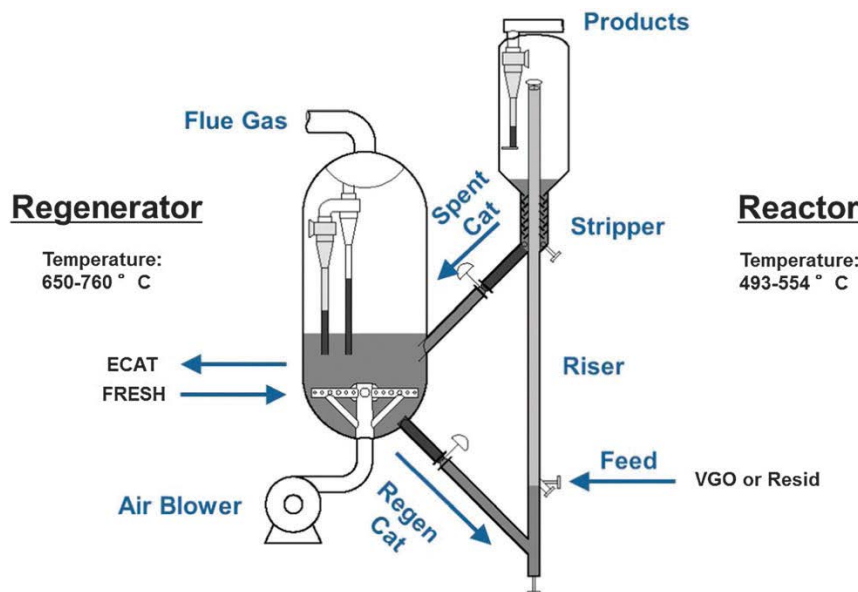


Abbildung 8.28: Darstellung Ergebnisse von der td-mpGC Methode (Punkte) und der konventionellen online GC Methode (Kreuze) für die Analyse des Produktstroms eines Teils des Reaktionszyklus eines MTA Katalysators (Zn-modifizierten ZSM-5). Der Zeitabstand zwischen zwei Messpunkten ist für td-mpGC $\Delta t = 6.8$ min und für die konventionelle online GC Methode $\Delta t = 50$ min.

8.3 Charakterisierung einer Testanlage für Fluid-Catalytic-Cracking Katalysatoren mit diskontinuierlicher time-division Multiplexing GC

Fluid catalytic cracking (FCC) ist der bedeutendste Stoffumwandlungsprozess in der erdölverarbeitenden Industrie um aus schwersiedenden Erdölfraktionen sowohl einen Großteil des Benzins auf der Welt, als auch einen bedeutenden Anteil Propylen für die Kunststoffindustrie zu produzieren.¹⁵² In Abbildung 8.29 ist der großtechnische FCC Prozess, welcher einen Reaktor und einen Regenerator beinhaltet, schematisch dargestellt. Heißer (regenerierter) Katalysator aus dem Regenerator wird in einem bestimmten Mischungsverhältnis (typischerweise 1 zu 5.5) mit dem Ausgangsmaterial (beispielsweise Vacuum Gas Oil – VGO) im unteren Teil



des Steigrohrs (Riser Reaktor) gemischt. Die Temperatur am unteren Ende des Steigrohrs ist etwa 550°C. Dieses Reaktionsgemisch (Feed) expandiert auf Grund von Verdampfung und der Entstehung von flüchtigeren Gasen beim Cracken. Dadurch wird das Reaktionsgemisch sehr schnell mit etwa 40 m/s im Steigrohr nach oben befördert. Die Kontaktzeit innerhalb des Steigrohrs ist somit im Bereich weniger Sekunden. Am oberen Ende des Steigrohrs ist

Abbildung 8.29: Schematische Darstellung des fluid catalytic cracking (FCC) Prozess. Im Regenerator kann eine kontinuierliche Regeneration des Katalysators für die Reaktion stattfinden.⁶

die Temperatur auf etwa 500 °C gefallen, da das Cracken ein endothermer Prozess ist. Das flüchtige Produkt wird, wie dargestellt in Abbildung 8.29, am oberen Teil des Steigrohrs abgezogen und mit Hilfe von Dampf vollständig vom Katalysator gestrippt. Da sich auf dem verbrauchten Katalysator (**Spent Cat**) Koks¹⁴⁰ gebildet hat, wird er in den Regenerator transportiert wo das Koks unter Zufuhr von Luft (**Air Blower**) bei bis zu 760 °C abgebrannt wird.¹⁵³ Das entstehende Rauchgas geht über Kopf des Regenerators. Die frei werdende Wärme dieser exothermen Reaktion wird genutzt um das Reaktionsgemisch am unteren Teil des Steigrohrs auf 550 °C aufzuheizen. Durch die rauen Reaktionsbedingungen (Temperaturwechsel zwischen 500 °C und 760 °C und sehr hohe Gasgeschwindigkeiten) deaktiviert der Katalysator mit der Zeit dauerhaft. Es ist technisch nicht möglich in diesem kontinuierlichen Prozess den vollständigen Katalysator auf einmal auszutauschen. Um jedoch die Selektivität des FCC Prozess aufrechtzuerhalten wird beispielsweise einmal täglich ein kleiner Teil des Katalysators

⁶ E. T. C. Vogt and B. M. Weckhuysen, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 7342, DOI: 10.1039/C5CS00376H – published by The Royal Society of Chemistry under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

entnommen um mit frischem Katalysator ersetzt. Nach einer längeren Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht und der entnommene Katalysator entspricht dem so genannten E-cat (equilibrium catalyst). Heutzutage kommen als Katalysatoren Zeolithe zum Einsatz. In aller Regel sind dies Zeolith Y oder ZSM-5 Katalysatoren.¹⁵² Die FCC Reaktion verläuft in einer Kaskade vom Ausgangsmaterial hin zum Produkt. Dies ist dargestellt in Abbildung 8.30. Die Reaktion kann nicht in einem Schritt verlaufen, da die Moleküle im Ausgangsmaterial nicht direkt in die kleinen Poren des Zeolith Y ($\sim 7.3 \text{ \AA}$) eindringen können.¹⁵⁴ Der Crackprozess ist eine kaskadenartige Abfolge von thermischen und katalytischen Reaktion wobei die katalytischen Reaktionen umso

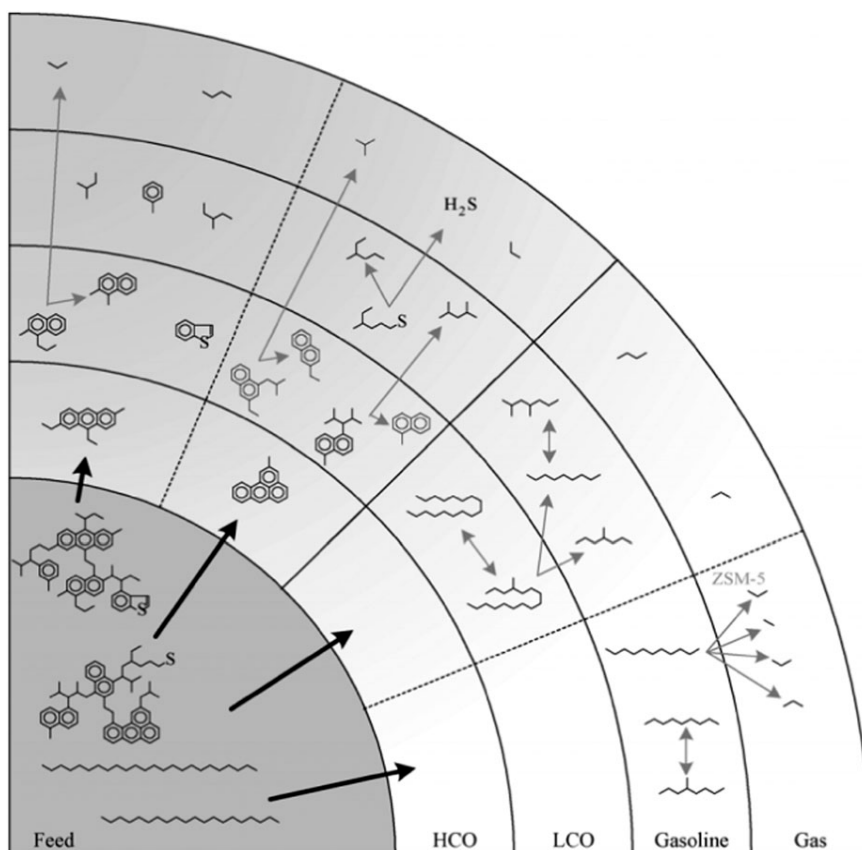


Abbildung 8.30: Abfolge thermischer und katalytischer Crackreaktionen vom schwersiedenden Ausgangsmaterial über schwersiedendes und leichtsiedendes Schmieröl (HCO und LCO), Benzin bis hin zu den flüchtigsten FCC Produkten wie Ethylen und Propylen.⁷

und 11 C-Atomen pro Molekül. Im letzten Schritt reagiert das Benzin weiter zu leichtflüchtigen Gasen. Das Produktspektrum von FCC Katalysatoren umfasst sowohl die vielfältigen Kohlenwasserstoffe im nicht umgesetzten Ausgangsmaterial als auch die Produkte, welcher auf jeder Stufe bis hin zum leichtflüchtigen Gas entstehen können.

Das Produktspektrum von E-cats aus Raffinerien wie auch neu entwickelte FCC Katalysatoren werden im Labor in FCC Testanlagen getestet. Auf Grund der kurzen Verweilzeit im Reaktor und der schnellen Deaktivierung des Katalysators ist das scale-down des kommerziellen FCC Prozess zu einer Testanlage eine große Herausforderung.¹⁵² Eine standardisierte Testmethode ist die ACE (Advanced Cracking Evaluation) Anlage von Kayser.¹⁵⁵ Hierbei handelt es

mehr an Bedeutung gewinnen je kleiner die Moleküle werden. Die Reaktion verläuft im ersten Schritt vom Ausgangsmaterial (schwersiedenden Erdölfraktion) hin zu einem schwersiedenden Schmieröl (Heavy Cycle Oil – HCO). Im nächsten Schritt reagiert das HCO zu leichtsiedendem Schmieröl (Light Cycle Oil – LCO). Das LCO welches keine höher kondensierten Aromaten mehr als Diaromaten enthält reagiert weiter zum Benzin. Die Hauptbestandteile des Benzins sind vorwiegend Alkane, Alkene, Cycloalkane und aromatische Kohlenwasserstoffe im Bereich von 5

⁷ Nachgedruckt von "Applied Catalysis A: General, 297, Dupain, X.; Makkee, M.; Moulijn, J.A., Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach, 198, 2006" mit der Erlaubnis von Elsevier.

sich um ein fluidisiertes Bett. Eine kleine Menge FCC Katalysator wird in einem Gasstrom im Reaktor verwirbelt und ein Puls (> 60 s) atomisiertes VGO wird bei 538 °C durch die Wirbelschicht geleitet.¹⁵² Eine solche Testanlage spiegelt daher nur rudimentär den kommerziellen FCC Prozess wieder, da eine deutlich längere Verweilzeit im Vergleich zum Riser (1-5 s) vorhanden ist.¹⁵⁶ Daher entsprechen die auf diese Weise ermittelten Selektivitäten für die Katalysatoren nicht denen, welche im großtechnischen Prozess vorliegen. Die High Throughput Experimentation Company (hte) und das spanische Instituto de Tecnología Química (ITQ) haben eine neuartige FCC Testanlage (Micro Downflow Unit – MDU) im Labormaßstab nachbildet, welche dem großtechnischen Prozess sehr nahekommt. Es handelt sich hierbei um einen Flugstromreaktor in welchem Katalysator und Edukt im Schwerfeld der Erde durch den Reaktor fallen. Bei der MDU können verschiedene Ausgangsmaterialien verwendet sowie die Reaktion bei, für einen FCC Prozess, üblichen Drücken durchgeführt werden.

Die diskontinuierliche time division Multiplexing GC (td-mpGC) wird bei der Firma hte zur Charakterisierung der MDU eingesetzt. Die Methode eignet sich besonders gut, da die Reaktion an der MDU typischerweise nur eine Minute dauert. Mit diskontinuierlicher td-mpGC kann der gasförmige Produktstrom aus dem Reaktor über eine Minute hinweg in Abständen von wenigen Sekunden analysiert werden. Das erwartete Produktspektrum am GC besteht hauptsächlich aus Alkanen und Alkenen (vgl. Abbildung 8.30) im Bereich von C1-C5, da der Produktstrom durch eine Kühlfalle mit -10 °C geleitet wird, was zu einer Kondensation schwerer Produkte (HCO, LCO und Teile der Benzinfraktion) führt. Da bei der diskontinuierlichen td-mpGC nur eine begrenzte Anzahl an Dosierungen in den GC stattfindet, können die Ventil-schaltungen mit der time event Tabelle der ChemStation (C.01.07 SR1) programmiert werden.

Apparativer Messaufbau

Da durch diskontinuierliche td-mpGC nur eine begrenzte Anzahl an Dosierungen hintereinander, in Zeitabständen von wenigen Sekunden, möglich sind werden für diese Messung beide FID Kanäle in einem 7890A Gaschromatographen mit der gleichen td-mpGC Methode ausgestattet um einen längeren Beobachtungszeitraum zu ermöglichen. Die Messung des erwarteten Produktspektrums (Alkane und Alkene im Bereich von C1-C5) kann mit einer Methode gemessen werden. Dafür wird eine Probenaufbereitung verwendet die denselben Prozessstrom hintereinander oder auch abwechselnd in beide Kanäle des GC dosieren kann. Hierzu werden 3 baugleiche 6-Port Membranventile verwendet. Die Probenaufbereitung ist schematisch in Abbildung 8.31 dargestellt. Das erste Ventil (V1) fungiert als Block und Bleed Ventil. Das zweite 6-Port Membranventil (V2) dosiert die Probe in den ersten Kanal des GC und das dritte Ventil (V3) dosiert die Probe in den zweiten Kanal des GC. Alle drei Ventile sind eingehaust und auf 200 °C beheizt. Die hohe Temperatur wird benötigt um Kondensationen des Produkts zu vermeiden, welche zur Verstopfung von Ventilen und probeführenden Leitungen führen können. Der Reaktorausgang fließt über Port 3 und 2 des Block und Bleed Ventil (V1) in Off-Stellung, mittels T-Stück, in jeweils den Port 3 beider Dosierventile (V2 und V3). Auf dieselbe Weise fließt der Reaktorausgang über jeweils Port 4 beider Dosierventile (V2 und V3) in Port 5 des Block und Bleed Ventils (V1) zurück. Die Probe fließt über ein T-Stück zu und wieder ab anstatt die Probenschleifen hintereinander zu durchströmen. Der Grund hierfür ist, dass sich die Probenschleife im ON Zustand des Dosierventils mit Trägergas füllt, welches sich beim Zurückschalten (ON zu OFF) in die Probenleitung entleert. Durch die schnell hintereinander betätigten Dosierventile würde dann das Risiko bestehen, dass bei einer Schaltung des zweiten Dosierventils kurz hinter dem ersten die Probe mit Trägergas verdünnt ist. Die

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Funktionsweise von Block und Bleed Ventil (V1) sowie einem Dosierventil (V2 bzw. V3) als gemeinsame Dosiereinheit ist unter Kapitel 4.2 in Abbildung 4.5 dargestellt und beschrieben. Für die Methodenentwicklung im Labor kommt die Kombination aus Gasmischstation und Verdampfer für die Simulation des Produktspektrums zum Einsatz, welche in Kapitel 8.2.2 vorgestellt wurde. Der Aufbau dieser Mischstation ist in Kapitel 8.2.2 in Abbildung 8.14 schematisch dargestellt. Als Gas kommt eine käuflich erworbene Prüfgasmischung (Tabelle 10.13 in Kapitel 10.5) zum Einsatz. Als Flüssigkeit für den Verdampfer wird eine gravimetrische Mischung der C5 Alkane und Alkene (Tabelle 10.15 in Kapitel 10.5) eingesetzt. Die Umrechnung des flüssigen Massenflusses erfolgt näherungsweise mit dem idealen Gasgesetz in einen gasförmigen Volumenfluss mit den entsprechenden Volumenanteilen jeder Reinsubstanz.

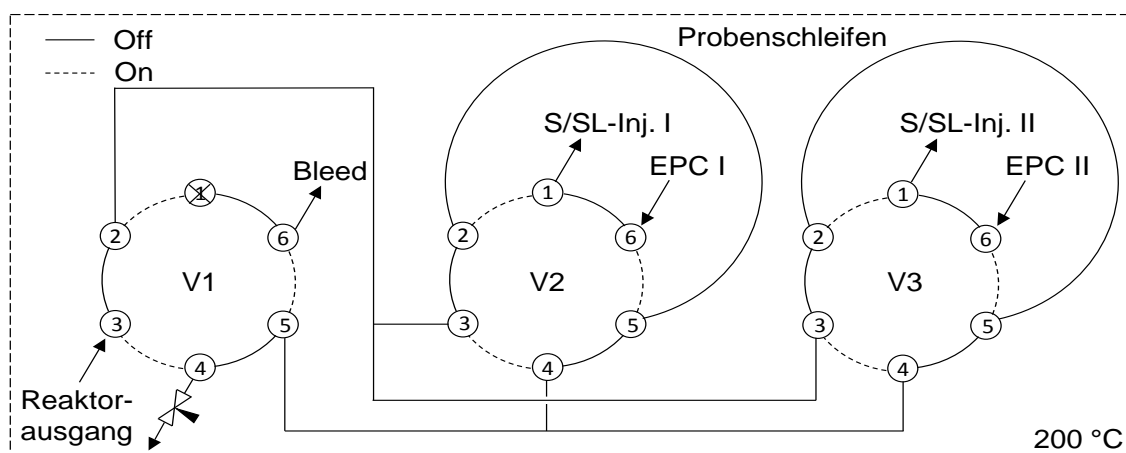


Abbildung 8.31: Probenaufbereitung für die Charakterisierung der Micro Downflow Unit (MDU). Konfiguration von 3 baugleichen 6-Port Membranventilen für den Block und Bleed Vorgang zur Entspannung der Probe auf Atmosphärendruck (V1), die Dosierung in den ersten Kanal des Gaschromatographen (V2), sowie für die Dosierung in den zweiten Kanal des Gaschromatographen (V3).

Beschreibung der diskontinuierlichen td-mpGC Methode

Für die beiden baugleichen diskontinuierlichen td-mpGC Methoden (Methode 1 und 2) im 7890A Gaschromatograph wird die Probe nicht zurückgespült, sondern ausgeheizt. Nach Elution der C5 Alkane aller Dosierungen wird die Temperatur des Ofenraums im GC kontinuierlich erhöht um die C5 Alkene und weitere geringe Mengen an Schwersiedern aus dem GC auszuheizen. Dies ermöglicht einen kontaminationsfreien kontinuierlichen Betrieb der Methode. Das Ausheizen führt jedoch, wie beschrieben in Kapitel 8.1.2 dazu, dass die gleichen Peaks unterschiedlicher Dosierungen, die nach dem Start der Temperaturerhöhung eluieren nicht mehr basisliniengetrennt vorliegen. Die zu analysierenden leichtsiedenden Komponenten in den beiden baugleichen diskontinuierlichen td-mpGC Methoden im 7890A Gaschromatograph zusammen mit den GC- und Modulationsparameter sind in Kapitel 10.5 in Tabelle 10.12 dargestellt. Mit den GC- und Modulationsparameter für den ersten Kanal (Methode 1) können mit einem äquidistanten Dosiermuster bei einem Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen von $\Delta t = 16$ s für die gegebene Probenzusammensetzung (bis zu den C5 Alkanen) ineinander verschachtelte Chromatogramme mit vollständig basisliniengetrennten Peaks detektiert werden. Es sind maximal 3 Dosierungen hintereinander möglich. Die 3 Dosierungen sind vollständig in

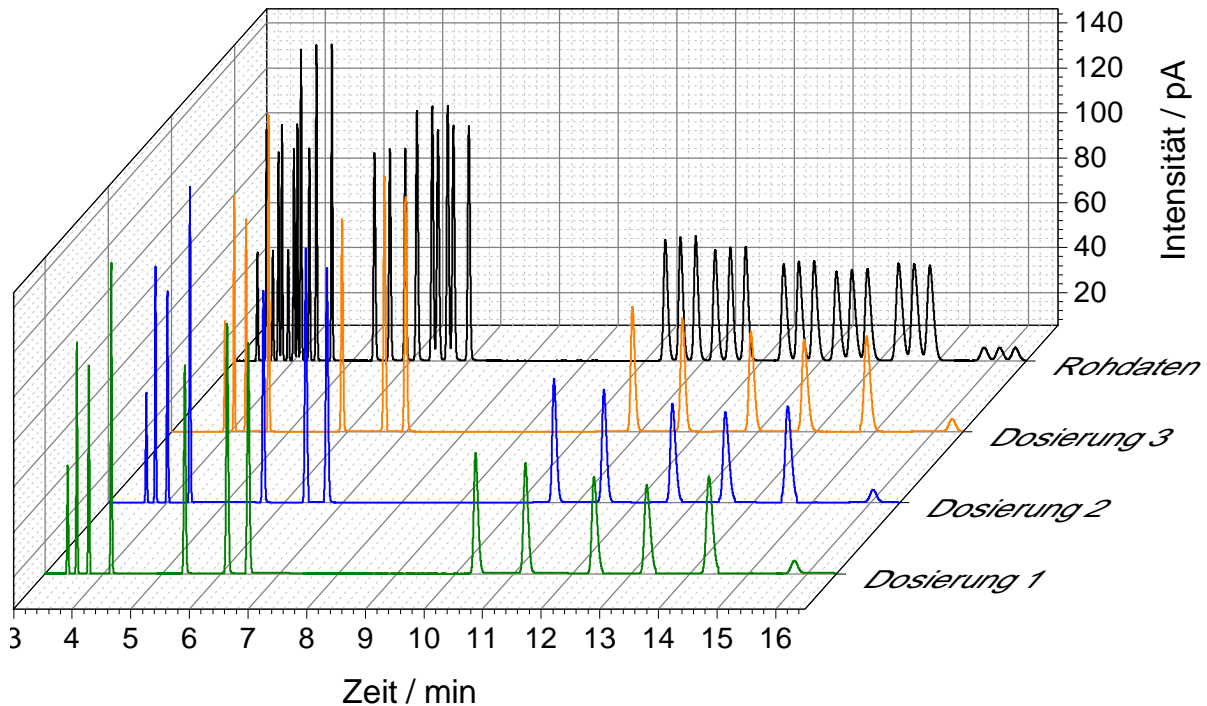


Abbildung 8.32: Verschachtelung der Chromatogramme bei der Analyse von Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Isobutan, n-Butan, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten, cis-2-Buten, Isopentan und n-Pentan (Elutionsreihenfolge) zur Charakterisierung der Micro Downflow Unit (MDU). (Methode 1 im 7890A Gaschromatograph).

Abbildung 8.32 dargestellt. Im Hintergrund in schwarz sind die Rohdaten dargestellt. Die Peaks der Rohdaten stammen aus den 3 Dosierungen im Vordergrund. Die Elutionsreihenfolge ist jeweils Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Isobutan, n Butan, trans-2-Buten, 1-Buten, Isobuten, cis-2-Buten, Isopentan und n-Pentan. Die Elution des n-Pentan bei 17 Minuten muss für die dargestellte Trennung unter isothermen Bedingungen abgewartet werden. Ab diesem Zeitpunkt kann die Temperatur erhöht werden um die C5 Alkene und weitere Schwesieder von der Säule auszuheizen. Hierbei können die Isomere der C5 Alkene noch unterschieden werden. Die Peaks können auf Grund des in Kapitel 8.1.2 beschriebenen Temperatureffekts jedoch nicht mehr den einzelnen Dosierungen zugeordnet werden.

Mit den GC- und Modulationsparameter (Kapitel 10.5 in Tabelle 10.12) für den zweiten Kanal (Methode 2) können mit einem äquidistanten Dosiermuster für nur zwei Dosierungen mit einem Zeitabstand von $\Delta t = 14$ s, bei der gegebenen Probenzusammensetzung (bis zu den C5 Alkanen), ineinander verschachtelte Chromatogramme mit vollständig basisliniengetrennten Peaks detektiert werden. Es wurde für Methode 2 dieselbe Säule wie für Methode 1 verwendet. Die Trennleistung ist im Vergleich zur Säule in Methode 1 geringer, da es sich um eine deutlich ältere Charge handelte. Aus diesem Grund konnte bei Methode 2 auf dem zweiten Kanal nur mit 2 Dosierungen gearbeitet werden.

Ergebnisse des Feldtests

Die beiden gleichartig entwickelten diskontinuierlichen td-mpGC Methoden wurden zur Charakterisierung der MDU Anlage bei der Firma hte eingesetzt. Eine vereinfachte Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 8.33 dargestellt. Bei Reaktionsbeginn wird VGO als

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

Edukt zusammen mit N_2 durch Massenflussregler (FIC) über einen Verdampfer in den Reaktor geleitet. Der Katalysator fällt durch ein Sieb zusammen mit dem verdampften Edukt durch den Flugstromreaktor. Der Katalysator fällt in den Stripper unter dem Reaktor und das Produktgas wird weiter über eine Kühlfalle (-10 °C) geleitet. Zusätzlich wird N_2 durch einen separaten Massenflussregler (FIC) über den Stripper geleitet. Nach der Kühlfalle gelangt das Produktgas in die Probenaufbereitung (vgl. Abbildung 8.31) des Multiplexing Gaschromatographen. Der

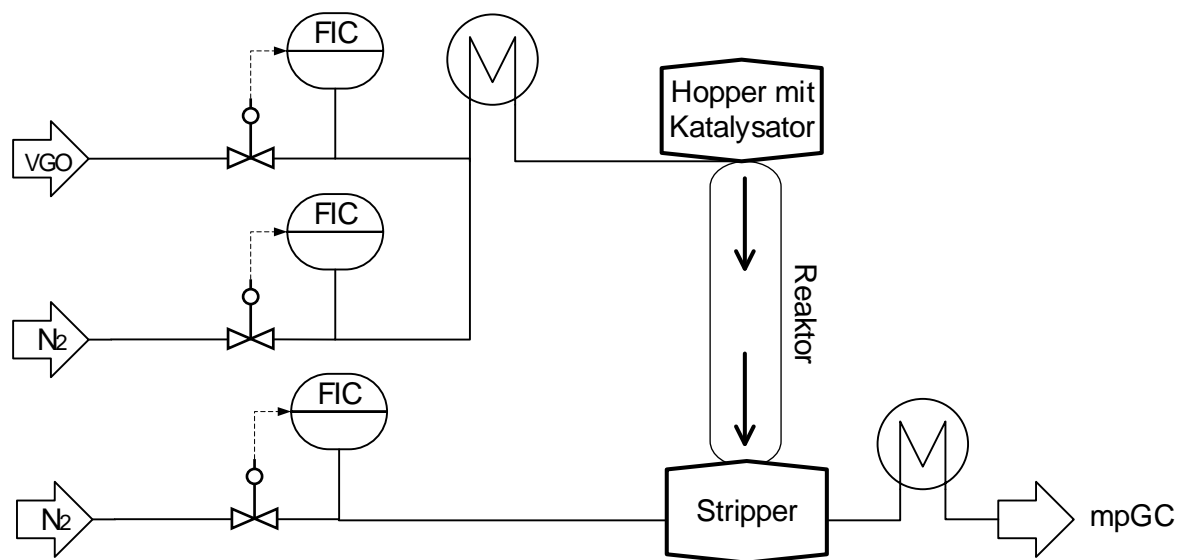


Abbildung 8.33: Experimenteller Aufbau für die Charakterisierung der Micro Downflow Unit (MDU) Anlage. Verdampftes Edukt (VGO und N_2) fällt während der Reaktion zusammen mit dem Katalysator durch den Flugstromreaktor. Der deaktivierte Katalysator bleibt unten liegen und das Produktgemisch wird zuerst durch eine Kühlfalle und dann in Port 3 des Block und Bleed Ventils der Probenaufbereitung (vgl. Abbildung 8.31) für die mpGC weitergeleitet.

verwendete Reaktor (Abbildung 8.33) hat eine Länge von 1500 mm und einen Innendurchmesser von 9 mm. Beim Katalysatortest an der MDU wird über die Zeit von einer Minute in N_2 verdampftes Ausgangsmaterial (beispielsweise VGO) zusammen mit Katalysator von oben in den Reaktor fallen gelassen. Nach dem Cracken (nach einer Minute) wird der Reaktor nur noch mit N_2 gespült. Über den Stripper wird zusätzlich weiterer N_2 geleitet. Dies führt dazu, dass Produktrückstände vom Katalysator herunter gestrippt werden und, dass auskondensierte Kohlenwasserstoffe aus der Kühlfalle verdunstet werden. Somit enthält der Produktstrom auch Minuten nach dem Cracken noch signifikante Mengen von Kohlenwasserstoffen. Die GC- und Modulationsparameter (Kapitel 10.5 in Tabelle 10.12) für die Messungen in diesem Feldtest sind die gleichen wie bei der Beschreibung der diskontinuierlichen td-mpGC Methode. Es wurde lediglich der Trägergasdruck in Methode 2 von 0.44 barg auf 0.54 barg erhöht um das Peak Muster, wie dargestellt in Abbildung 8.32, zu reproduzieren. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde die Ursache hierfür gefunden. Eine der Verschraubungen in der Verbindung zwischen Port 1 des Dosierventils (vgl. Abbildung 8.31) und dem S/SL-Injektor hatte sich gelockert und war in der Folge nicht mehr ganz dicht. Diese Undichtigkeit konnte durch eine Erhöhung des Trägergasdrucks kompensiert werden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse von 4 wiederholten Crack Experimenten mit jeweils dem gleichen Katalysator dargestellt, welche bei der Analyse des Produktstroms entstanden sind.

8.3 Charakterisierung einer Testanlage für Fluid-Catalytic-Cracking Katalysatoren mit diskontinuierlicher time-division Multiplexing GC

Die 4 Messungen mit der diskontinuierlichen td-mpGC Methode, welche jeweils mit je 5 Dosierungen den Zeitraum einer Minute analysieren, wurden in unterschiedlichen Zeitabständen relativ zum Reaktionsstart gestartet. Auf diese Weise konnte der Produktstrom über eine Zeitspanne von etwa 4 Minuten durch insgesamt 20 Dosierungen mit einer Zeitauflösung im Bereich weniger Sekunden analysiert werden. Der Start der diskontinuierlichen td-mpGC Methode erfolgte bei jeweils 65 s, 100 s, 170 s und 240 s nach dem Start der Reaktion. Die Methode 1 misst mit einem Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen von $\Delta t = 16$ s bei 18 s, 34 s und 50 s. Die Methode 2 misst mit einem Zeitabstand zwischen zwei Dosierungen von $\Delta t = 14$ s bei 65 s und 79 s. Die Ergebnisse der diskontinuierlichen td-mpGC Methode bei der Analyse des Produktstroms in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind dargestellt in Abbildung 8.34. Es sind lediglich die Komponenten, welche mit der diskontinuierlichen td-mpGC Methode

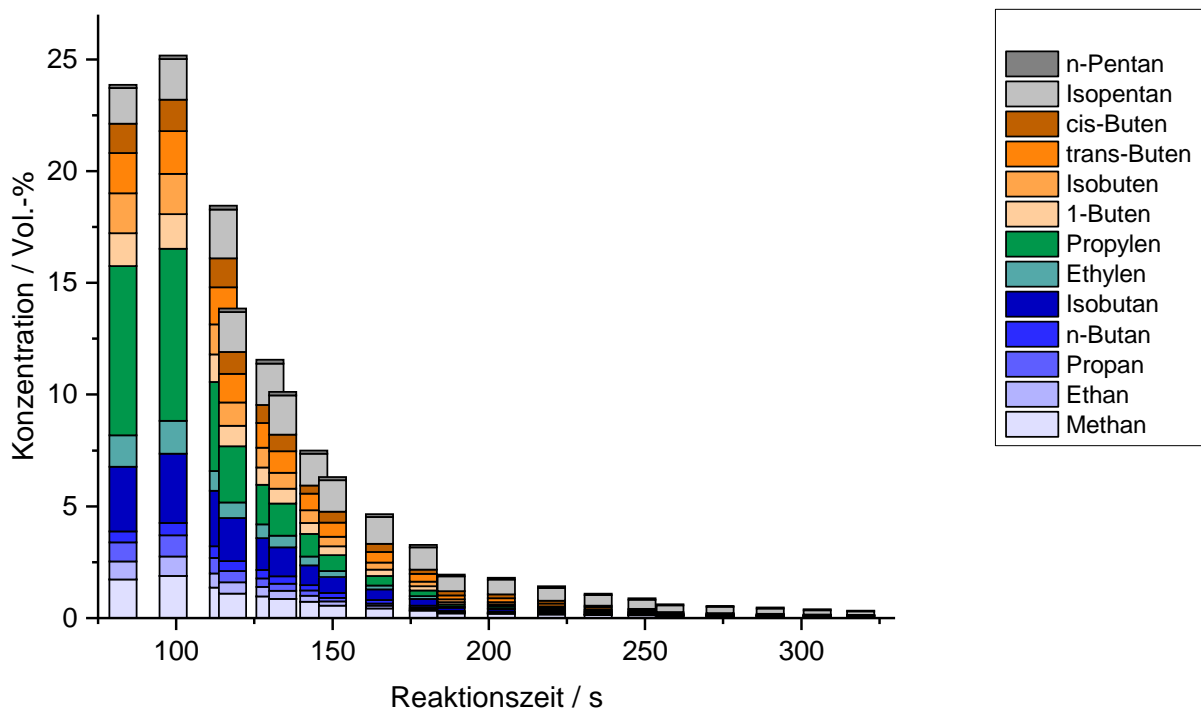


Abbildung 8.34: Zusammensetzung des Produktstroms (C1-C5) beim Cracken in der Micro Downflow Unit (MDU). Die Konzentration für die jeweiligen Produkte ist gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Insbesondere an den leichtflüchtigen Produkten (C1-C3) ist zu erkennen, dass sich das Produktgemisch des einminütigen Crack Experiments als Peak durch die Leitungen in Richtung der Analytik bewegt. Die Konzentrationen schwer flüchtiger Komponenten (C4+) nimmt nur sehr langsam ab, da diese auch noch nach der Reaktion vom Katalysator gestrippt und aus der Kühlfalle verdunstet werden.

(Abbildung 8.32) vollständig in der Zeit aufgelöst werden konnten, abgebildet. Da die zeitliche Auflösung der C5 Alkene, auf Grund des in Kapitel 8.1.2 beschriebenen Temperatureffekts, nicht mehr möglich ist sind diese nicht dargestellt. Ebenso ist die Summe C6+ nicht abgebildet. In einer nicht dargestellten Messung wurde festgestellt, dass die ersten Kohlenwasserstoffe etwa 40 s nach dem Reaktionsstart das Dosierventil des Gaschromatographen erreichen. Das Produktgemisch des einminütigen Crack Experiments bewegt sich als Peak durch die Leitung zum Dosierventil des Gaschromatographen. Dies wird im Verlauf der Konzentrationen in Abbildung 8.34 deutlich. Die höchsten Konzentrationen der meisten Produkte werden bei etwa 100 s gefunden. Im Bereich zwischen 40 s und 90 s steigt die Konzentration steil an. Nach hinten flachen die Konzentrationen in diesem Produktgemisch deutlich langsamer ab. Dabei

8 Entwicklung und Anwendung eines Hochdurchsatz-Chromatographie Verfahrens zur Charakterisierung von Katalysatoren

ist zu beobachten, dass die Konzentrationen leichtflüchtiger Komponenten (C1-C3) deutlich schneller sinken als die Konzentrationen schwer flüchtiger Komponenten (C4+). Die Erklärung hierfür ist, dass schwer flüchtigere Produktrückstände langsamer vom Katalysator herunter gestriipt werden und kontinuierlich aus der Kühlfalle heraus verdunstet werden. In Abbildung 8.35 sind die Ergebnisse der diskontinuierlichen td-mpGC Methode in komprimierter Form dargestellt. Die Konzentrationen von Ethylen, Propylen, Methan, Olefine (Ethylen, Propylen, trans-Buten, 1-Buten, Isobuten, cis-Buten), Alkane ohne CH₄/C₅ (Ethan, Propan, Isobutan, n-Butan) und die C₅ Alkane (Isopentan, n-Pentan) sind in Abbildung 8.35 dargestellt. An den Konzentrationen alle Komponenten ist analog zu Abbildung 8.34 zu erkennen, dass das Produktgemisch etwa 100 s nach Reaktionsstart am höchsten konzentriert das Dosierventil des Gaschromatographen durchströmt.

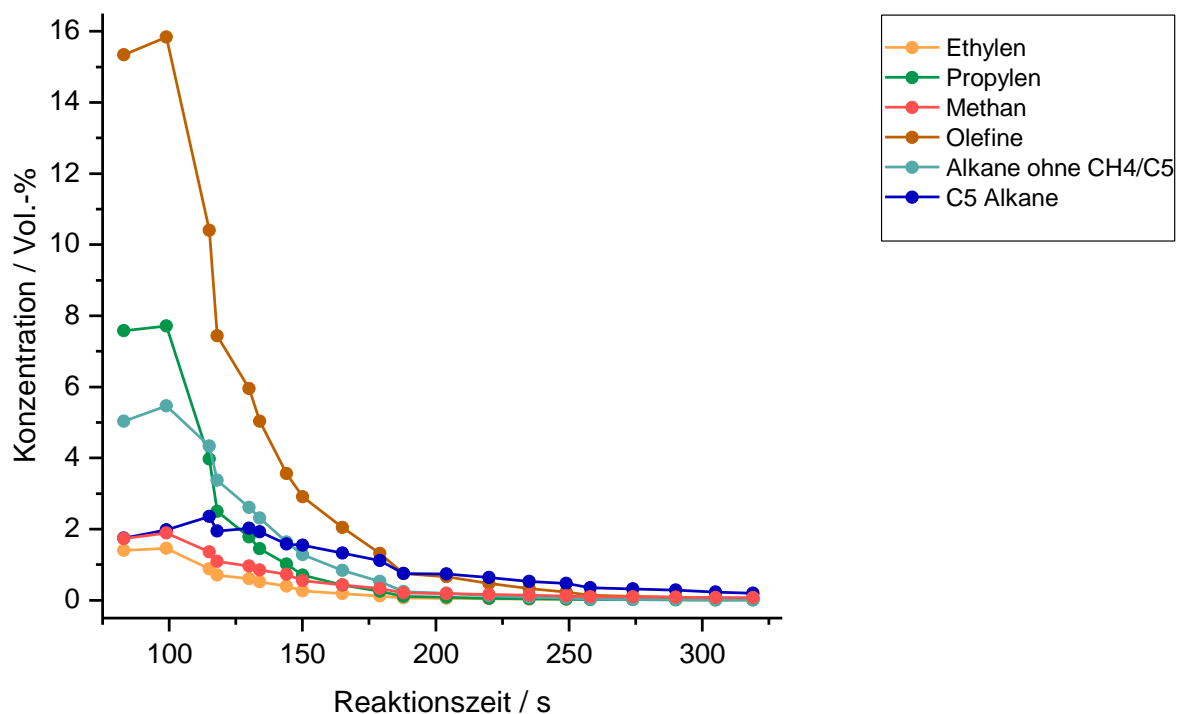


Abbildung 8.35: Komprimierte Darstellung der Zusammensetzung des Produktstroms (C1-C5) beim Cracken in der der Micro Downflow Unit (MDU). Die Olefine sind die Summe aus Ethylen, Propylen, trans-Buten, 1-Buten, Isobuten und cis-Buten. Bei den Alkanen ohne CH₄/C₅ wurden Ethan, Propan, Isobutan und n-Butan summiert. C₅ Alkane stellen die Summe aus Isopentan und n-Pentan da.

9 Fazit & Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von analytischen Messverfahren, die alle auf dem Prinzip der Multiplexing Gaschromatographie beruhen, entwickelt und untersucht. Dabei wurden auch technische Aspekte, wie die Probendosierung und die Säulenschaltung, betrachtet, als auch Verfahren für die Auswertung der gemessenen Chromatogramme entwickelt.

Zunächst wurden die beiden am häufigsten verwendeten Dosiersysteme für gasförmige Proben, welche für die online Multiplexing Gaschromatographie geeignet sind, getestet und bewertet. Diese Untersuchung dient als Entscheidungshilfe für den zukünftigen Einsatz des Verfahrens der Multiplexing Gaschromatographie. Darüber hinaus wurde erstmals eine kontinuierliche Rückspültechnik/ Schnitttechnik entwickelt, welche im Allgemeinen für Multiplexing Gaschromatographie eingesetzt werden kann. Diese Technik kann verwendet werden um das Spektrum der in einem Prozessstrom enthaltenen Komponenten, die den Detektor erreichen, so weit wie möglich auf die zu analysierenden Zielkomponenten einzuschränken. Damit können in der transformationsbasierten Chromatographie hochkonzentrierte Komponenten aus dem Prozessstrom entfernt werden, welche signifikant zum Korrelationsrauschen im berechneten Chromatogramm beitragen. Darüber hinaus können im vorgestellten td-mpGC Verfahren Interferenzen mit anderen Komponenten einer Probe vermieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Beiträge zur Technik der transformationsbasierten Chromatographie geleistet. Es wurde ein Verfahren für die schnelle high definition Hadamard Transformation sowie zwei unterschiedliche Verfahren zur Unterdrückung von Korrelationsrauschen entwickelt. Die high definition Hadamard Transformation ermöglicht die Beibehaltung der Abtastrate des GC Detektors im berechneten Chromatogramm, selbst für sehr große Datensätze. Einer der beiden Algorithmen zur Unterdrückung von Korrelationsrauschen wurde für den Fall von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen, verursacht durch hochkonzentrierte Komponenten, entwickelt. Dieser Algorithmus ermöglicht somit die Verbesserung des Verhältnisses von Signal-zu-Rauschen (SNR) mit der transformationsbasierten Chromatographie in Anwesenheit hochkonzentrierter detektierbarer Komponenten. Es kann hierdurch ein Prozessstrom mit einer signifikant erhöhten Empfindlichkeit, im Vergleich zur konventionellen GC, auf Spurenkomponenten im Konzentrationsbereich weniger ppb analysiert werden. Dabei werden andere Substanzen nicht diskriminiert, wie es normalerweise üblich ist für Trapping Techniken oder besonders empfindliche selektive Detektoren. Das andere der beiden Verfahren zur Unterdrückung von Korrelationsrauschen wurde für die Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen entwickelt. Hiermit wird die Anwendung der Methode Multiplexing Chromatographie für chromatographische Systeme mit einem systematischen nicht-linearen Verhalten ermöglicht. Eine solches nicht-lineares Verhalten kann, wie im vorgestellten Fall, durch die Benutzung verschiedener Vorsäulen bei der kontinuierlichen Rückspültechnik/ Schnitttechnik verursacht werden.

Es wurde gezeigt, dass eine kontinuierliche transformationsbasierte chromatographische Messung im Vergleich zur konventionellen Chromatographie zu mehr Messwerten in kürzerer Zeit

führt. Daher können bei einer kontinuierlichen transformationsbasierten Messung Veränderungen des Prozessstroms genauer verfolgt werden verglichen mit einer konventionellen Messung. Darüber hinaus besitzen die berechneten Chromatogramme bei der transformationsbasierten Chromatographie eine höhere statistische Signifikanz als ein Einzelchromatogramm, da diese über mehrere Dosierungen gemittelt sind. Die höhere Messfrequenz, sowie die höhere statistische Signifikanz erlauben eine effizientere Prozessregelung eines chemischen Prozesses, als es bei Messungen mit geringerer Messfrequenz möglich ist. Bei einer schnellen Veränderung der Konzentrationen in einem Prozessstrom muss die Anzahl der Dosierungen erhöht werden, um die Intensität des Korrelationsrauschens zu verringern. Beispielsweise kann bei der Nutzung einer pseudo-zufälligen binären Sequenz (PRBS) als Injektionssequenz die Intensität des Korrelationsrauschens bei einer gegebenen Standardabweichung der Peakintensitäten um einen Faktor zwei verringert werden, wenn die Anzahl der Dosierungen vervierfacht wird.¹⁰⁶ Da eine gegebene Standardabweichung der Peakintensitäten nur für einen bestimmten Zeitraum angenommen werden kann, sind schnelle Dosiersysteme vorteilhaft für die Unterdrückung von Korrelationsrauschen.⁸³ Jedoch sind transformationsbasierte chromatographische Messungen nur mit erheblichen Modifizierungen von Hardware und Software in konventionellen Gaschromatographen umsetzbar. Darüber hinaus muss ein umfassendes Verständnis der transformationsbasierten Chromatographie vorhanden sein, um die Fehlerquellen und individuellen Hürden konkreter Messaufgaben bei der Anwendung dieser Technik zu meistern.

Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit die time-division Multiplexing Gaschromatographie (td-mpGC) entwickelt und im speziellen für Hochdurchsatz Messungen zur Charakterisierung von Katalysatoren eingesetzt. Es wurde gezeigt, dass die zusätzlich gewonnene Information durch Anwendung einer solchen Technik für die Charakterisierung von Katalysatoren, welche auf einer Zeitskala von wenigen Minuten deaktivieren, entscheidend ist. Bei td-mpGC werden Chromatogramme, welche unterschiedlichen Dosierungen zugeordnet werden können, ineinander verschachtelt, wobei eine Basislinientrennung aller Komponenten erhalten bleibt. Hierbei können die Proben im Gegenteil zur transformationsbasierten Chromatographie in äquidistanten Zeitabständen dosiert werden. Da alle Peaks basisliniengetrennt vorliegen, kann eine Integration und Konzentrationsbestimmung mit konventioneller Chromatographie-Software stattfinden. Die Effizienzsteigerung durch td-mpGC im Vergleich zur konventionellen GC ist besonders hoch für chromatographische Messungen, welche sich durch eine lange chromatographische Laufzeit für die Trennung von nur wenigen Komponenten auszeichnen. Es besteht für das Verfahren td-mpGC das Risiko von Interferenzen, wenn unbekannte Peaks im Prozessstrom vorhanden sind und diese mit den Peaks der Zielkomponenten überlappen. Aus diesem Grund darf td-mpGC nur bei bekannter Zusammensetzung des Prozessstroms eingesetzt werden. Unbekannte schwer- oder leichtsiedende Fraktionen im Prozessstrom, welche nicht nachgewiesen werden müssen, können mit Hilfe der kontinuierlichen Rückspültechnik/ Schnitttechnik entfernt werden, um das Risiko von Interferenzen der Zielkomponenten mit anderen Komponenten der Probe zu verringern.

In den hier dargestellten Experimenten wurden alle Dosierungen einer td-mpGC Messung während eines chromatographischen Laufs durchgeführt. Der Grund hierfür ist, dass die Zeit zwischen zwei chromatographischen Läufen nicht reproduzierbar ist und somit die zu jeder Probe gehörenden Einzelchromatogramme nicht reproduzierbar miteinander verschachtelt werden können, wenn für jede Dosierung ein neuer chromatographischer Lauf gestartet würde. Dies würde sich als Verschiebung der Retentionszeit, des zu einer Messkomponente

gehörenden Peaks, zeigen. Mit einem äußeren Taktgeber, mit welchem der GC exakt nach jedem Zeitintervall Δt neugestartet werden kann, würde die Programmierung einer Dosierung (und der zugehörigen Ventilschaltungen für die Rückspültechnik/ Schnitttechnik) in der Software zur Steuerung des GC genügen. Darüber hinaus würde nach jedem Zeitintervall Δt das time-division Multiplexing Chromatogramm von der Software des Chromatographen ausgewertet werden können. Damit kann auf diese Weise die Steigerung der Messfrequenz mit td-mpGC für die Verbesserung der Prozessregelung eingesetzt werden.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren sind mit dem Zweck entwickelt worden, dass sie ohne menschliche Interaktion funktionieren. Dies ist eine Voraussetzung für prozessanalytische Messungen, die zur Steuerung und Regelung von chemischen Prozessen verwendet werden.

10 Experimenteller Teil

Die Versorgungsgase für den Gaschromatographen benötigt für die Methodenentwicklung sowie die Feldtests sind H_2 , He, N_2 und synthetische Luft. Alle Versorgungsgase haben eine Reinheit von mindestens 5.0. Anstatt synthetische Luft wird in manchen Experimenten verdichtete Umgebungsluft eingesetzt. Spuren von Kohlenwasserstoffen werden hierbei durch eine katalytische Luftreinigung (Luftreiniger 8100 von AMS aus Dielheim/ Deutschland) entfernt. Diese Versorgungsgase wurden auch bei der Herstellung von Gasmischungen verwendet, welche zum Zweck der Methodenentwicklung und Kalibration genutzt wurden.

Die Ansteuerung von 6-Port Membranventilen und 10-Port Membranventilen erfolgt pneumatisch über die Kopplung mit dem A-Anschluss von 4/3-Wege oder 3/2-Wege-Elektromagnetventilen (vgl. Abbildung 4.1). Am P-Anschluss liegen 4.2 barg N_2 für die pneumatische Steuerung an. Durch Anlegen von 24 VDC an das 3/2-Elektromagnetventil werden die 4.2 barg N_2 mit dem Druckanschluss des Membranventils gekoppelt, wodurch das Ventil in On Stellung schaltet. Für die Experimente mit einem Agilent 7890A oder 7890B Gaschromatograph (Agilent Technologies aus Santa Clara/ Kalifornien/ USA) werden für die elektrische Ansteuerung der Magnetventile die 8 vorhandenen elektrischen Ausgänge (24 VDC) verwendet. Die Ansteuerung der elektrischen Ausgänge wurde in der ChemStation (C.01.07 SR1) von Agilent in einer Tabelle (time events) programmiert. Als Magnetventile dienen die von Agilent verbauten 4/3-Wege-Elektromagnetventile oder 3/2-Wege-Elektromagnetventile von SMC (SY114-5LOU-M3-Q von SMC Deutschland GmbH/ Egelsbach/ Deutschland). Für die Experimente mit einem Maxum Edition II (Siemens Industry Automation aus Bartlesville/ Oklahoma/ USA) werden für die elektrische Ansteuerung der Magnetventile die 16 vorhandenen elektrischen Ausgänge (24 VDC) verwendet. Die Ansteuerung der elektrischen Ausgänge wurde in der Software GC Portal (5.30.00.77) von Siemens in einer Tabelle (cycle events) programmiert. Als Magnetventile dienen die von Siemens verbauten 4/3-Wege-Elektromagnetventile und 3/2-Wege-Elektromagnetventile.

Im Kapitel 10.1 bis 10.5 sind projektspezifische experimentelle Parameter sowie die GC- und Modulationsparameter für die jeweils entwickelten Methoden dargestellt.

10.1 Experimentelle Angaben zum Kapitel 4

Als Gaschromatograph wird das Modell 7890B der Firma Agilent (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) eingesetzt. Für die Dosierung mittels Magnetventil wird eines der 8 vorhandenen elektrischen Ausgänge (24 VDC) verwendet. Die Ansteuerung der elektrischen Ausgänge wurde sowohl für die Dosierung direkt mittels Magnetventil oder mit einem Membranventil in der ChemStation (C.01.07 SR1) von Agilent in der Tabelle (time events) programmiert. In Tabelle 10.1 sind die GC- und Modulationsparameter für die Untersuchung und Bewertung

von Dosiersystemen für online Multiplexing Gaschromatographie (Kapitel 4) aufgelistet. Für die Dosierung mittels Magnetventil wird das Magnetventil für 60 ms geöffnet ($t_{\text{Dosierung}}$). Diese Zeit entspricht bei dieser Methode der Dosierzeit. Für die Entleerung der Probenschleife bei der Verwendung eines Membranventils werden 6 s ($t_{\text{Dosierung}}$) verwendet. Die Entleerung findet tatsächlich auch in wenigen ms statt.

Tabelle 10.1: GC- und Modulationsparameter für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit bei der Verwendung eines 3/2-Wege-Elektromagnetventil inline zwischen EPC des GC und S/SL-Injektor oder 6-Port Membranventil zur Dosierung.

Probe	N ₂ (2.5 Vol.-%), He (97.5 Vol.-%)
Modulation	6 bit PRBS ($m = 63$ Elemente/ 32 Dosierungen), $\Delta t = 12$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 60$ ms/ 6 s
Säulen	Rt®-Q-BOND (30 m × 0.53 mm, 20 μm)
Trägergas	1.5 mln/ min He Säulenfluss (Split 1:50) bei 0.35 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (75°C), Ofen (80°C)
Detektor	TCD (5 Hz, 250°C), Ref. (24 mln/ min He), Makeup (6 mln/ min He)

10.2 Experimentelle Angaben zum Kapitel 5

Als Gaschromatograph wird das Modell 7890B der Firma Agilent (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) eingesetzt. In Tabelle 10.2 sind die GC- und Modulationsparameter für die Untersuchung der kontinuierlichen Rückspültechnik (Kapitel 5.1) dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei der Hauptsäule um eine kommerziell erhältliche GC-Säulen Kombi handelt in welcher der Gasstrom auf zwei Säulen (PoraBOND/Q und Molsieb) aufgeteilt und vor dem Detektor wieder zusammengeführt wird. Dadurch ergeben sich für Substanzen die von beiden Säulen eluieren immer 2 Peaks.

Tabelle 10.2: GC- und Modulationsparameter für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit bei der Verwendung eines 10-Port Membranventil für die Rückspülung.

Probe	N ₂ (10 Vol.-%), He (80 Vol.-%), C ₃ H ₆ (10 Vol.-%) Probenschleife: 10 μL
Modulation	6 bit PRBS ($m = 63$ Elemente/ 32 Dosierungen), $\Delta t = 51$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 6$ s, $t_{\text{BF, an}} = 49.2$ s
Säulen	Vorsäulen: 2 × HP-PLOT/Q+PT (15 m × 0.53 mm, 40 μm) Hauptsäule: Select for Permanent Gases/CO ₂ (GC-Säulen Kombi)
Trägergas	16 mln/ min He Säulenfluss (Split 1:1) bei 1.5 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (75°C), Ofen (60°C)
Detektor	TCD (5 Hz, 250°C), Ref. (30 mln/ min He), Makeup (0 mln/ min He)

10.3 Experimentelle Angaben zum Kapitel 6

Als Gaschromatograph wird das Modell 7890B der Firma Agilent (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) eingesetzt. In Tabelle 10.3 sind die GC- und Modulationsparameter für die Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie (Kapitel 6) dargestellt. Die Dosierung der Probe erfolgt über kommerzielles Dosiersystem für Multiplexing GC von der

Tabelle 10.3: GC- und Modulationsparameter für die Spurenanalytik von BTEX in einem CO₂ Strom.

Probe	Benzol (1-200 ppb), Toluol (1-200 ppb), Ethylbenzol (1-200 ppb), o-Xylol (1-200 ppb), p-Xylol (1-200 ppb), m-Xylol (1-200 ppb), Methan (1-100 ppm), Methanol (1-100 ppm), CO ₂ (Rest)
Modulation	Dosierung: 1.5 s mit bei 0.65 barg 1.) 10 bit PRBS ($m = 1023$ Elemente/ 512 Dosierungen) mit: $\Delta t = 5$ s 2.) 8 bit PRBS ($m = 255$ Elemente/ 128 Dosierungen) mit: $\Delta t = 13$ s
Säulen	Hauptsäule: CP-SIL 5 CB (30 m × 0.53 mm, 5 μm)
Trägergas	13 ml/min CO ₂ Säulenfluss (Split 1:1) bei 0.6 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (60 °C), Ofen (95 °C)
Detektor	FID (50 Hz, 250 °C), 400 ml/min Luft, 40 ml/min H ₂ , Makeup (25 ml/min N ₂)

Trapp ChemTec GmbH. In Tabelle 10.4 ist die Zusammensetzung des verwendeten Prüfgases für die Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von nicht reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie (Kapitel 6) dargestellt. Dieses Prüfgas wurde in dieser Zusammensetzung oder mit CO₂ verdünnt für die Methodenentwicklung und die Kalibration verwendet.

Tabelle 10.4: Zusammensetzung des verwendeten Prüfgas (BTEX) zur Methodenentwicklung und Kalibration der Spurenanalytik von BTEX in einem CO₂ Strom.

Komponente	Sollwert	Istwert	Rel. Messunsicherheit / %
Benzol	100 ppb	120 ppb	20
Toluol	100 ppb	122 ppb	20
Ethylbenzol	100 ppb	126 ppb	20
o-Xylol	100 ppb	125 ppb	20
p-xylol	100 ppb	125 ppb	20
m-Xylol	100 ppb	115 ppb	20
Methanol	100 ppm	110 ppm	5
CO ₂	Rest		

10.4 Experimentelle Angaben zum Kapitel 7

Als Gaschromatograph wird das Modell Maxum Edition II der Firma Siemens (Bartlesville/ Oklahoma/ USA) eingesetzt. In Tabelle 10.5 sind die GC- und Modulationsparameter für die Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie (Kapitel 7) dargestellt. Die gepackten Säulen wurden von der Firma Restek (Bad Homburg, Deutschland) eingekauft.

10 Experimenteller Teil

Alle verwendeten 6-Port Membranventile (MDVG 6 16HT 0 0) und 10-Port Membranventile (MDVG 10 16HT 0 0) sind von der Firma AFP (Quebec, Kanada). In Tabelle 10.6 ist die

Tabelle 10.5: GC- und Modulationsparameter für die Messung von 3 Zielkomponenten in einer Ethen/ Erdgasmatrix. Die Rückspülzeiten sowie die Schnittzeiten weichen bis zu einer Sekunde je nach Vorsäulensystem voneinander ab.

Probe	Zielkomponente 1 (0.1-5 ppm), Zielkomponente 2 (0.1-5 ppm), Zielkomponente 3 (0.1-5 ppm), Ethan (~1 %), CO ₂ (~1 %), N ₂ (~3 %), Argon (~10 %), Ethen (~30 %), CH ₄ (Rest) Probenschleife: 1 mL (ohne Split)
Modulation	BPT: 1 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0 $\Delta t = 41$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 15$ s, $t_{\text{Block}} = 10$ s, $t_{\text{Bleed}} = 5$ s, $t_{\text{BF, an}} = 71/ 71$ s, $t_{\text{Schnitt-an-1}} = 145/ 146$ s, $t_{\text{Schnitt-aus-1}} = 156/ 157$ s, $t_{\text{Schnitt-an-2}} = 175/ 176$ s, $t_{\text{Schnitt-aus-2}} = 195/ 196$ s (Vorsäulensystem 1/ Vorsäulensystem 2)
Säulen	Vorsäulen: 4 × 20 % Triton X305 on Chromosorb P – acid washed/ Dimethyldichlorsilane (1 m × 2 mm, mesh: 80-100) Hauptsäule I: 2 × 20 % Triton X305 on Chromosorb P – acid washed/ Dimethyldichlorsilane (2.5 m × 2 mm, mesh: 80-100) Hauptsäule II: Hayesep T (1.5 m × 2 mm, mesh: 80-100)
Trärgas	35 mln/ min He Säulenfluss auf Hauptsäule I 70 mln/ min He Säulenfluss auf Hauptsäule II
Temperatur	Ofen (100 °C)
Detektor	FID (10 Hz, 150 °C), 400 mln/ min Luft, 40 mln/ min H ₂

Zusammensetzung des verwendeten Prüfgases für die Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie (Kapitel 7) dargestellt. Dieses Prüfgas wurde in dieser Zusammensetzung oder mit Helium verdünnt für die Methodenentwicklung und die Kalibration verwendet.

Tabelle 10.6: Zusammensetzung des verwendeten Prüfgas zur Methodenentwicklung und Kalibration für die Messung von 3 Zielkomponenten in einer Ethen/ Erdgasmatrix.

Komponente	Sollwert	Istwert	Rel. Messunsicherheit / %
Zielkomponente 1	5 ppm	5.09 ppm	5
Zielkomponente 2	5 ppm	5.25 ppm	5
Zielkomponente 3	5 ppm	4.87 ppm	5
Ethan	1 %	1.04 %	2
CO ₂	1 %	1.00 %	2
N ₂	3 %	2.00%	2
Argon	10 %	10.10 %	1
Ethen	30 %	29.70 %	2
CH ₄	Rest		

10.5 Experimentelle Angaben zum Kapitel 8

Als Gaschromatographen werden die Modelle 7890A und B der Firma Agilent eingesetzt. Die Rückspülungen im gesamten Kapitel 8.2 (Verrohrung nach Abbildung 5.2) werden mit 10-Port Membranventilen (724DV223110) und die Schnitttechnik (Verrohrung nach Abbildung 5.5) mit 6-Port Membranventilen (724DV223116) der VICI AG International (Schenkon, Schweiz) umgesetzt. Die abwechselnde Dosierung der beiden Probeströme sowie die Dosierung und der Block und Bleed Vorgang in der in Kapitel 8.2.1 (Verrohrung nach Abbildung 8.4) entwickelten und erprobten td-mpGC Methode erfolgt mit 3 dieser 6-Port Membranventile der VICI AG International (Schenkon, Schweiz). Die GC- und Modulationsparameter für die Charakterisierung des Regenerationszyklus (Kapitel 8.2.1) sind in Tabelle 10.7 dargestellt. Es wurden Dosierungen gemäß einer PRBS (1.) und mit äquidistanten Abständen (2.) durchgeführt. Für die

Tabelle 10.7: GC- und Modulationsparameter für die Messung des Regenerationszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren

Probe	N ₂ (70-100 Vol.-%), O ₂ (0-21 Vol.-%), CO ₂ (0-5 Vol.-%), CO (0-5 Vol.-%) Probenschleife: 10 µL
Modulation	1.) 7 bit PRBS ($m = 127$ Elemente/ 64 Dosierungen) 2.) äquidistante Dosierungen (64 Dosierungen/ Chromatogramm) $\Delta t = 37.8$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 6$ s, $t_{\text{Block}} = 6$ s, $t_{\text{Bleed}} = 1.8$ s, $t_{\text{BF, an}} = 36$ s
Säulen	Vorsäulen: 2 × HP-PLOT/Q+PT (15 m × 0.53 mm, 40 µm) Hauptsäule: Select for Permanent Gases/CO ₂ (GC-Säulen Kombi)
Trägergas	30 mln/ min He Säulenfluss (Split 1:10) bei 2.5 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (75 °C), Ofen (70 °C)
Detektor	TCD (5 Hz, 250 °C), Ref. (35 mln/ min He), Makeup (0 mln/ min He)

in Kapitel 8.2.2 entwickelten und erprobten 4 td-mpGC Methoden kommen für die Dosierung des zu analysierenden Probenstroms 4 × 2 baugleiche 6-Port Membranventile (MDVG 6 16HT 0 0) der Firma AFP (Quebec, Kanada) zum Einsatz. Die GC- und Modulationsparameter für die Charakterisierung des Reaktionszyklus (Methode 1 im 7890B Gaschromatograph in Kapitel 8.2.2) sind in Tabelle 10.8 dargestellt. Bei der Hauptsäule handelt es sich um eine

Tabelle 10.8: GC- und Modulationsparameter für die Messung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890B Gaschromatograph / Rückspülung).

Probe	N ₂ (70-100 Vol.-%), O ₂ (0-21 Vol.-%), CO ₂ (0-5 Vol.-%), CO (0-5 Vol.-%), H ₂ O (0-30 Vol.-%), MeOH (0-30 Vol.-%), DME (0-15 Vol.-%) Probenschleife: 50 µL
Modulation	äquidistante Dosierungen (48 Dosierungen/ Chromatogramm) $\Delta t = 259.2$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 6$ s, $t_{\text{Block}} = 6$ s, $t_{\text{Bleed}} = 1.8$ s, $t_{\text{BF, an}} = 222$ s
Säulen	Vorsäulen: 2 × HP-PLOT/Q+PT (15 m × 0.53 mm, 40 µm) Hauptsäule: Select for Permanent Gases/CO ₂ (GC-Säulen Kombi) und HP-PLOT/Q+PT (15 m × 0.53 mm, 40 µm)
Trägergas	13 mln/ min He Säulenfluss (Split 1:10) bei 1.8 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (86 °C), Ofen (86 °C)
Detektor	TCD (5 Hz, 250 °C), Ref. (20 mln/ min He), Makeup (2 mln/ min He)

kommerziell erhältliche GC-Säulen Kombi in welcher der Gasstrom auf zwei Säulen (Por-aBOND/Q und Molsieb) aufgeteilt und vor dem Detektor wieder zusammengeführt wird. Dadurch werden für Substanzen die von beiden Säulen eluieren immer 2 Peaks detektiert. Die GC- und Modulationsparameter für die Charakterisierung des Reaktionszyklus (Methode 2 im 7890B Gaschromatograph in Kapitel 8.2.2) sind in Tabelle 10.9 dargestellt. Die GC- und

Tabelle 10.9: GC- und Modulationsparameter für die Messung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 2 im 7890B Gaschromatograph / Rückspülung).

Probe	Methan (0-3 Vol.-%), Ethan (0-3 Vol.-%), Ethen (0-3 Vol.-%), Propan (0-3 Vol.-%), Propen (0-3 Vol.-%), n-Butan (0-3 Vol.-%), Isobutan (0-3 Vol.-%), cis-2-Buten (0-3 Vol.-%), trans-2-Buten (0-3 Vol.-%), 1-Buten (0-3 Vol.-%), Isobuten (0-3 Vol.-%), Butadien (0-3 Vol.-%), Isopentan (0-3 Vol.-%) Probenschleife: 10 µL
Modulation	äquidistante Dosierungen (51 Dosierungen/ Chromatogramm) $\Delta t = 240$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 6$ s, $t_{\text{Block}} = 6$ s, $t_{\text{Bleed}} = 1.8$ s, $t_{\text{BF, an}} = 64.8$ s
Säulen	Vorsäulen: 2 × GS-GasPro (10 m × 0.32 mm) Hauptsäule: Select Al ₂ O ₃ MAPD (50 m × 0.53 mm)
Trägergas	7.5 mln/ min He Säulenfluss (Split 1:10) bei 1.5 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (86 °C), Ofen (86 °C)
Detektor	FID (50 Hz, 300 °C), 400 mln/ min Luft, 40 mln/ min H ₂ , Makeup (25 mln/ min N ₂)

Modulationsparameter für die Charakterisierung des Reaktionszyklus (Methode 1 im 7890A Gaschromatograph in Kapitel 8.2.2) sind in Tabelle 10.10 dargestellt. Die GC- und

Tabelle 10.10: GC- und Modulationsparameter für die Messung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 1 im 7890A Gaschromatograph / Schnitttechnik).

Probe	Benzol (0-1 Vol.-%), Toluol (0-1 Vol.-%), Ethylbenzol (0-1 Vol.-%), p,m,o-Xylol (je 0-1 Vol.-%), Propylbenzol (0-1 Vol.-%), p,m,o-Ethyltoluol (je 0-1 Vol.-%), 1,3,4-Trimethylbenzol (0-1 Vol.-%), 1,2,4-Trimethylbenzol (0-1 Vol.-%), p-Diethylbenzol (0-1 Vol.-%), Probenschleife: 10 µL
Modulation	äquidistante Dosierungen (30 Dosierungen/ Chromatogramm) $\Delta t = 409.8$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 6$ s, $t_{\text{Block}} = 6$ s, $t_{\text{Bleed}} = 1.8$ s, $t_{\text{BF, an}} = t_{\text{Schnitt-aus}} = 334.2$ s, $t_{\text{Schnitt-an}} = 91.2$ s (Rückschaltung des Schnittventils 12 s nach der Dosierung)
Säulen	Vorsäulen: 2 × Stabilwax (15 m × 0.32 mm, 1 µm) Hauptsäule: Stabilwax (30 m × 0.32 mm, 1 µm)
Trägergas	2.1 mln/ min He Säulenfluss (Split 1:20) bei 1 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (100 °C), Ofen (100 °C)
Detektor	FID (50 Hz, 250 °C), 400 mln/ min Luft, 40 mln/ min H ₂ , Makeup (25 mln/ min N ₂)

Modulationsparameter für die Charakterisierung des Reaktionszyklus (Methode 2 im 7890A Gaschromatograph in Kapitel 8.2.2) sind in Tabelle 10.11 dargestellt. Die beiden Dosierungen sowie der Block und Bleed Vorgang in Kapitel 8.3 (Verrohrung nach Abbildung 8.31) wird mit

Tabelle 10.11: GC- und Modulationsparameter für die Messung des Reaktionszyklus von MTO/ MTA Katalysatoren (Methode 2 im 7890A Gaschromatograph / Schnitttechnik).

Probe	C5 Summe (0-2 Vol.-%), C6 Summe (0-2 Vol.-%), C7 Summe (0-2 Vol.-%), Probenschleife: 100 µL
Modulation	äquidistante Dosierungen (40 Dosierungen/ Chromatogramm) $\Delta t = 315$ s, $t_{\text{Dosierung}} = 6$ s, $t_{\text{Block}} = 6$ s, $t_{\text{Bleed}} = 1.8$ s, $t_{\text{BF, an}} = t_{\text{Schnitt-aus}} = 181.2$ s, $t_{\text{Schnitt-an}} = 66$ s (Rückschaltung des Schnittventils 12 s nach der Dosierung)
Säulen	Vorsäulen: 2 × CP-SIL-5CB (15 m × 0.32 mm, 5 µm) Hauptsäule: CP-SIL-5CB (25 m × 0.32 mm, 5 µm)
Trägergas	2.6 ml/min He Säulenfluss (Split 1:20) bei 1.2 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (100 °C), Ofen (100 °C)
Detektor	FID (50 Hz, 250 °C), 400 ml/min Luft, 40 ml/min H ₂ , Makeup (25 ml/min N ₂)

3 baugleiche 6-Port Membranventile (MDVG 6 16HT 0 0) der Firma AFP (Quebec, Kanada) umgesetzt. Die GC- und Modulationsparameter für die Charakterisierung einer Testanlage für Fluid-Catalytic-Cracking Katalysatoren mit diskontinuierlicher time-division Multiplexing GC (Methode 1 und 2 im 7890B Gaschromatograph in Kapitel 8.3) sind in Tabelle 10.12 dargestellt. In Tabelle 10.13 ist die Zusammensetzung des verwendeten Prüfgases für die

Tabelle 10.12: GC- und Modulationsparameter zur Charakterisierung der Micro Downflow Unit (MDU). (Methode 1 und 2 im 7890A Gaschromatograph).

Probe	Methan (0-5 Vol.-%), Ethan (0-5 Vol.-%), Ethen (0-5 Vol.-%), Propan (0-5 Vol.-%), Propen (0-5 Vol.-%), n-Butan (0-5 Vol.-%), Isobutan (0-5 Vol.-%), cis-2-Buten (0-5 Vol.-%), trans-2-Buten (0-5 Vol.-%), 1-Buten (0-5 Vol.-%), Isobuten (0-5 Vol.-%), Butadien (0-5 Vol.-%), n-Pentan (0-5 Vol.-%), Isopentan (0-5 Vol.-%) Probenschleifen: je 100 µL
Modulation	Methode 1: 3 äquidistante Dosierungen ($\Delta t = 16$ s) Methode 2: 2 äquidistante Dosierungen ($\Delta t = 14$ s) ($t_{\text{Dosierung}} = 6$ s, $t_{\text{Block}} = 6$ s, $t_{\text{Bleed}} = 1.8$ s)
Säulen	Hauptsäule: Select Al ₂ O ₃ MAPD (50 m × 0.53 mm)
Trägergas	Methode 1: 3.8 ml/min He Säulenfluss (Split 1:50) bei 0.42 barg Methode 2: 4.0 ml/min He Säulenfluss (Split 1:50) bei 0.44 barg
Temperatur	S/SL-Injektor (110 °C), Ofen (88 °C für 20 min, 5 °C/min bis 150 °C)
Detektor	FID (50 Hz, 250 °C), 400 ml/min Luft, 40 ml/min H ₂ , Makeup (25 ml/min N ₂)

Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Unterdrückung von reproduzierbarem Korrelationsrauschen in der transformationsbasierten Chromatographie (Kapitel 7) dargestellt. Dieses Prüfgas wurde in dieser Zusammensetzung oder mit N₂ bzw. synthetischer Luft verdünnt für die Methodenentwicklung und die Kalibration verwendet. Zusätzlich zu diesem Prüfgas kommen auch eigens angesetzte volumetrische Mischungen aus Reingasen für die Methodenentwicklung und die Kalibration zum Einsatz. Die Bezugsquellen und Reinheiten der

10 Experimenteller Teil

Tabelle 10.13: Zusammensetzung des verwendeten Prüfgas (Alkane und Alkene im Bereich von C1-C4) zur Simulation und Kalibration des Produktspektrums von MTO/ MTA Katalysatoren.

Komponente	Sollwert / (Vol.-%)	Istwert / (Vol.-%)	Rel. Messunsicherheit / %
1,3-Butadien	1.00	0.963	2
1-Buten	1.00	0.978	2
Butan	1.00	0.988	2
Cis-2-Buten	1.00	0.984	2
Ethan	1.00	0.996	2
Ethen	1.00	1.02	2
Isobutan	1.00	0.995	2
Isobuten	1.00	0.983	2
Methan	1.00	0.994	2
Propan	1.00	0.995	2
Propen	1.00	0.995	2
Trans-2-Buten	1.00	0.973	2
Argon	Rest		

verwendeten Reingase sind in Tabelle 10.14 dargestellt. Für den Verdampfer (Kapitel 8.2.2 in Abbildung 8.14) kommen auch gravimetrische Mischungen aus reinen Flüssigkeiten für die Methodenentwicklung und die Kalibration zum Einsatz. Die Bezugsquellen und Reinheiten der verwendeten reinen Flüssigkeiten sind in Tabelle 10.15 dargestellt.

Tabelle 10.14: Bezugsquellen und Reinheiten der Gase zur Simulation und Kalibration des Produktspektrums von MTO/ MTA Katalysatoren.

Nr.	Bezeichnung	Reinheit	Lieferant
1	CO ₂	4.5	Basi, Rastatt, Deutsch-
2	CO	2.0	Linde, München,
3	Dimethylether	3.0	Air liquide, Düsseldorf

Tabelle 10.15: Bezugsquellen und Reinheiten der Flüssigkeiten und Feststoffe zur Simulation und Kalibration des Produktspektrums von MTO/MTA Katalysatoren.

Nr.	Bezeichnung	Reinheit (Bestellnummer)	Lieferant
1	n-Pentan	99 %	Bernd Kraft, Duisburg, Deutschland
2	Isopentan	99 % (277258-1L)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
3	1-Penten	98.5 % (76971-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
4	2-Penten (cis/ trans)	99 % (143774-100G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
5	2-Methyl-2-Buten	95 % (86262-250ML-F)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
6	2-Methyl-1-Buten	98 % (257486-25G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
7	3-Methyl-1-Buten	95 % (257931-100G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
8	n-Hexan	99 %	Bernd Kraft, Duisburg, Deutschland
9	2,3-Dimethylbutan	98 % (D151602-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
10	2,2-Dimethylbutan	99 % (D151408-100G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
11	2-Methylpentan	99 % (M65807-100G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
12	3-Methylpentan	99 % (M66005-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
13	2,3-Dimethyl-2-Buten	98 % (129259-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
14	3,3-Dimethyl-1-Buten	97 % (119059-250ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
15	4-Methyl-1-Penten	98 % (M67400-25G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
16	2-Hexen (cis/ trans)	85 % (477001-10G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
17	n-Heptan	99 %	Bernd Kraft, Duisburg, Deutschland
18	2,4-Dimethylpentan	99 % (D173401-5G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
19	2,2,3-Trimethylbutan	99 % (132187-5G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
20	2,3-Dimethylpentan	99 % (D173207-25G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
21	5-Methyl-1-Hexen	99 % (67510-5ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
22	3-Ethyl-2-Penten	97 % (544612-10G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
23	1-Hepten	97 % (262269-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
24	Benzol	99.7 % (32212-1L)	Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze, Deutschland
25	Toluol	99.8 % (244511-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
26	p-Xylol	99 %	Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts, USA
27	m-Xylol	99 % (185566-1L)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
28	o-Xylol	99.5 % (95660-5ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
29	Ethylbenzol	99 % (03080-250ML)	Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH, Seelze, Deutschland
30	Propylbenzol	98 % (P52407-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
31	3-Ethyltoluol	99 % (E49606-25G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
32	2-Ethyltoluol	99 % (E49401-25G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
33	4-Ethyltoluol	95 % (04943-10ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
34	1,3,5-Trimethylbenzol	98 % (M7200-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
35	1,2,4-Trimethylbenzol	98 % (T73601-500ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
36	1,2,3-Trimethylbenzol	89 % (T73202-50ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
37	Diethylbenzol (o,p,m)	95 % (D91055-100ML)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
38	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	98 % (T19607-100G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland
39	1,2,3,5-Tetramethylbenzol	-- (CDS000400-1G)	Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland

11 Literaturverzeichnis

- [1] Martin, A. J. P.; Synge, R. L. M. *Biochem. J* **1941**, 35, 1358.
- [2] Cremer, E.; Prior, F. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1951**, 55, 66.
- [3] Ray, N. H. *Journal of Applied Chemistry* **1954**, 4, 21.
- [4] Harley, J.; Nel, W.; Pretorius, V. *Nature* **1958**, 181, 177.
- [5] Janak, J. *Chem. Listy* **1953**, 47.
- [6] Hinshaw, J. V. *LCGC North America* **2015**, 33, 470.
- [7] Hinshaw, J. V. *LCGC North America* **2006**, 24, 38.
- [8] Izawa, K.; Furuta, K.; Fujiwara, T.; Suyama, N. *Ind. Chim. Belg.* **1967**, 32, 223.
- [9] Kaljurand, M.; Küllik, E. *Chromatographia* **1978**, 11, 328.
- [10] Moss, G. C.; Godfrey, K. R. *Meas. Control* **1972**, 5, 351.
- [11] Smit, H. C. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **1983**, 2, 1.
- [12] Valentin, J. R.; Hall, K. W.; Becker, J. F. *J. Chromatogr.* **1990**, 518, 199.
- [13] Davies, W. D. T. *Instrument Practice* **1968**, 22, 213.
- [14] Godfrey, K. R.; Devenish, M. *Meas. Control* **1969**, 2, 228.
- [15] Lub, T. T.; Smit, H. C. *Anal. Chim. Acta* **1979**, 112, 341.
- [16] Mulder, R.; Hoogerbrugge, P. J.; Smit, H. C. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1987**, 1, 243.
- [17] Kaljurand, M.; Smit, H. C. *Anal. Chim. Acta* **1998**, 373, 175.
- [18] Annino, R.; Bullock, L. E. *Anal. Chem.* **1973**, 45, 1221.
- [19] Villalanti, D. C.; Burke, M. F.; Phillips, J. B. *Anal. Chem.* **1979**, 51, 2222.
- [20] Frazer, S.; Burke, M. F. *Anal. Chim. Acta* **1985**, 177, 15.
- [21] Louwarse, D. J.; Smit, H. C. *Chromatographia* **1994**, 38, 62.
- [22] Louwarse, D. J.; Smit, H. C.; Kaljurand, M. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 346, 285.

- [23] Phillips, J. B.; Burke, M. F. *J. Chromatogr. Sci.* **1976**, *14*, 495.
- [24] Koel, M.; Kaljurand, M. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1996**, *26*, 149.
- [25] Kaljurand, M.; Küllik, E. *J. Chromatogr.* **1979**, *186*, 145.
- [26] Kaljurand, M.; Küllik, E. *J. Chromatogr.* **1979**, *171*, 243.
- [27] Urbas, E.; Kaljurand, M.; Küllik, E. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1980**, *1*, 213.
- [28] Küllik, E.; Kaljurand, M. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *181*, 51.
- [29] Kaljurand, M.; Elomaa, M.; Plit, L. *Anal. Chim. Acta* **1991**, *248*, 271.
- [30] Kaljurand, M.; Smit, H. C. *Chromatographia* **1994**, *39*, 210.
- [31] Kaljurand, M.; Koel, M. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *348*, 203.
- [32] Phillips, J. B. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 468A.
- [33] Fellgett, P. *J. phys. radium* **1958**, *19*, 187.
- [34] Smit, H. C. *Chromatographia* **1970**, *3*, 515.
- [35] Koel, M.; Kaljurand, M.; Küllik, E. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *199*, 197.
- [36] Smit, H. C.; van den Heuvel, E. J. In *Chemometrics and Species Identification*; Springer, 1987, pp 63.
- [37] Kaljurand, M.; Koel, M.; Küllik, E. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *239*, 317.
- [38] Smit, H. C.; Kaljurand, M. *J. Chromatogr.* **1993**, *642*, 53.
- [39] Zhang, M.; Phillips, J. B. *J. Chromatogr. A* **1995**, *689*, 275.
- [40] Annino, R.; Grushka, E. *J. Chromatogr. Sci.* **1976**, *14*, 265.
- [41] Laeven, J. M.; Smit, H. C.; Kraak, J. C. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *194*, 11.
- [42] Brock, A.; Rodriguez, N.; Zare, R. N. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 3735.
- [43] Fernández, F. M.; Vadillo, J. M.; Engelke, F.; Kimmel, J. R.; Zare, R. N.; Rodriguez, N.; Wetterhall, M.; Markides, K. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2001**, *12*, 1302.
- [44] Fernández, F. M.; Vadillo, J. M.; Kimmel, J. R.; Wetterhall, M.; Markides, K.; Rodriguez, N.; Zare, R. N. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1611.
- [45] Kimmel, J. R.; Fernández, F. M.; Zare, R. N. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2003**, *14*, 278.
- [46] Zare, R. N.; Fernandez, F. M.; Kimmel, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 30.
- [47] Yoon, O. K.; Zuleta, I. A.; Kimmel, J. R.; Robbins, M. D.; Zare, R. N. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, *16*, 1888.

-
- [48] Kimmel, J. R.; Yoon, O. K.; Zuleta, I. A.; Trapp, O.; Zare, R. N. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, *16*, 1117.
- [49] Barbula, G. K.; Robbins, M. D.; Yoon, O. K.; Zuleta, I.; Zare, R. N. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 9035.
- [50] Szumlas, A. W.; Ray, S. J.; Hieftje, G. M. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 4474.
- [51] Belov, M. E.; Clowers, B. H.; Prior, D. C.; Danielson III, W. F.; Liyu, A. V.; Petritis, B. O.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 5873.
- [52] Zhang, X.; Knochenmuss, R.; Siems, W. F.; Liu, W.; Graf, S.; Hill, H. H. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 1661.
- [53] Clowers, B. H.; Siems, W. F.; Hill, H. H.; Massick, S. M. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 44.
- [54] Kaneta, T.; Yamaguchi, Y.; Imasaka, T. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 5444.
- [55] Kaneta, T.; Kosai, K.; Imasaka, T. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2257.
- [56] Pallmann, S.; Siegle, A. F.; Šteflová, J.; Trapp, O. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 8445.
- [57] Siegle, A. F.; Trapp, O. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1448*, 93.
- [58] Kaljurand, M.; Smit, H. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2005**, *79*, 65.
- [59] Giddings, J. C. *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 569.
- [60] Blumberg, L. M. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1997**, *20*, 597.
- [61] Blumberg, L. M. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1997**, *20*, 679.
- [62] Blumberg, L. M. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1999**, *22*, 403.
- [63] Blumberg, L. M. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1999**, *22*, 501.
- [64] Wang, A.; Tolley, H. D.; Lee, M. L. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1261*, 46.
- [65] Fredericks, E. M.; Brooks, F. R. *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 297.
- [66] Nogare, S. D.; Bennett, C. E. *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 1157.
- [67] Nogare, S. D.; Harden, J. C. *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 1829.
- [68] Reid, V. R.; McBrady, A. D.; Synovec, R. E. *J. Chromatogr. A* **2007**, *1148*, 236.
- [69] Jain, V.; Phillips, J. B. *J. Chromatogr. Sci.* **1995**, *33*, 55.
- [70] Jain, V.; Phillips, J. B. *J. Chromatogr. Sci.* **1995**, *33*, 601.
- [71] Phillips, J. B.; Jain, V. *J. Chromatogr. Sci.* **1995**, *33*, 541.
- [72] Hail, M. E.; Yost, R. A. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 2410.
- [73] Boeker, P.; Leppert, J. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 9033.
- [74] Leppert, J.; Härtel, M.; Klapötke, T. M.; Boeker, P. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 8404.
-

- [75] Villalobos, R. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 983A.
- [76] Trapp, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5609.
- [77] Trapp, O. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1184*, 160.
- [78] Trapp, O. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 6640.
- [79] Siegle, A. F.; Trapp, O. *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 1044.
- [80] Siegle, A. F.; Trapp, O. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 10828.
- [81] Siegle, A. F.; Trapp, O. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 11932.
- [82] Siegle, A. F.; Trapp, O. *J. Sep. Sci.* **2015**, *38*, 3839.
- [83] Trapp, O. Germany, EP 2 037 262 A1, 2006.
- [84] Trapp, O. United States Patent, US 8297135 B2, 2012.
- [85] Welch, C. J.; Gong, X.; Schafer, W.; Pratt, E. C.; Brkovic, T.; Pirzada, Z.; Cuff, J. F.; Kosjek, B. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1674.
- [86] Lodén, H.; Pettersson, C.; Arvidsson, T.; Amini, A. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1207*, 181.
- [87] Vitali, L.; Horst, B. L.; Heller, M.; Fávere, V. T.; Micke, G. A. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 4586.
- [88] Welch, C. J.; Regalado, E. L.; Welch, E. C.; Eckert, I. M.; Kraml, C. *Analytical Methods* **2014**, *6*, 857.
- [89] Zawatzky, K.; Biba, M.; Regalado, E. L.; Welch, C. J. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1429*, 374.
- [90] Papp, R.; Andersson, U.; Cantin, L.-D. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2013**, *77*, 94.
- [91] Schafer, W.; Wang, H.; Welch, C. J. *J. Sep. Sci.* **2016**, *39*, 2978.
- [92] Zawatzky, K.; Barhate, C. L.; Regalado, E. L.; Mann, B. F.; Marshall, N.; Moore, J. C.; Welch, C. J. *J. Chromatogr. A* **2017**, *1499*, 211.
- [93] Zawatzky, K.; Grosser, S.; Welch, C. J. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5048.
- [94] Hamper, B. C.; Zawatzky, K.; Zhang, V.; Welch, C. J. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **2017**, *75*, 333.
- [95] Equitz, T. R.; Rodriguez-Cruz, S. E. *Forensic Chemistry* **2017**, *5*, 8.
- [96] Vistuba, J. P.; Piovezan, M.; Pizzolatti, M. G.; Rebelo, A. M.; Azevedo, M. S.; Vitali, L.; Costa, A. C. O.; Micke, G. A. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1274*, 159.
- [97] Simon, L. L.; Pataki, H.; Marosi, G.; Meemken, F.; Hungerbühler, K.; Baiker, A.; Tummala, S.; Glennon, B.; Kuentz, M.; Steele, G.; Kramer, H. J. M.; Rydzak, J. W.; Chen, Z.; Morris, J.; Kjell, F.; Singh, R.; Gani, R.; Gernaey, K. V.; Louhi-Kultanen, M.; O'Reilly, J., et al. *Organic Process Research & Development* **2015**, *19*, 3.
- [98] NAMUR, VDI/GMA 2015.

-
- [99] Mulder, R.; Mars, C.; Smit, H. C. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1991**, *12*, 155.
- [100] Diels, J. C.; Rudolph, W. *Ultrashort laser pulse phenomena*; Elsevier, 2006.
- [101] Sadiku, M. N.; Ali, W. H. *Signals and Systems: A Primer with MATLAB®*; CRC Press, 2015.
- [102] Yang, M. J.; Pawliszyn, B.; Pawliszyn, J. B. *J. Chromatogr. Sci.* **1992**, *30*, 306.
- [103] Kaljurand, M.; Valentin, J. R.; Shao, M. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *324*, 29.
- [104] Sarwate, D. V.; Pursley, M. B. *Proceedings of the IEEE* **1980**, *68*, 593.
- [105] Cohn, M.; Lempel, A. *IEEE Transactions on Information Theory* **1977**, *23*, 135.
- [106] Harwit, M.; Sloane, N. J. A. *Hadamard transform optics*; Academic Press: New York, 1979.
- [107] Wunsch, M. R.; Lehnig, R.; Trapp, O. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 4038.
- [108] César, W.; Flourens, F.; Kaiser, C.; Sutour, C.; Angelescu, D. E. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5620.
- [109] Lin, C.-H.; Kaneta, T.; Chen, H.-M.; Chen, W.-X.; Chang, H.-W.; Liu, J.-T. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 5755.
- [110] Cheng, C. C.; Chang, H. W.; Uchimura, T.; Imasaka, T.; Kaneta, T.; Lin, C. H. *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 626.
- [111] Cheng, Y.-K.; Lin, C.-H.; Kaneta, T.; Imasaka, T. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 5274.
- [112] Fan, Z.; Lin, C.-H.; Chang, H.-W.; Kaneta, T.; Lin, C.-H. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 755.
- [113] Cheng, Y.-K.; Lin, C.-H.; Kuo, S.; Yang, J.; Hsiung, S.-Y.; Wang, J.-L. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1220*, 143.
- [114] Fan, G.-T.; Yang, C.-L.; Lin, C.-H.; Chen, C.-C.; Shih, C.-H. *Talanta* **2014**, *120*, 386.
- [115] Diederich, P.; Hansen, S. K.; Oelmeier, S. A.; Stolzenberger, B.; Hubbuch, J. J. *Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 9010.
- [116] Bidlingmeyer, B. A. *Preparative liquid chromatography*; Elsevier, 1987; Vol. 38, p 340.
- [117] Kessler, R. W. *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*; Wiley, 2012.
- [118] Annino, R.; Gonnord, M. F.; Guiochon, G. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 379.
- [119] Phillips, J. B.; Luu, D.; Pawliszyn, J. B.; Carle, G. C. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2779.
- [120] Valentin, J. R.; Carle, G. C.; Phillips, J. B. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1035.
- [121] Yang, M. J.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1758.
- [122] Valentin, J. R.; Carle, G. C.; Phillips, J. B. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1982**, *5*, 269.

-
- [123] Engelsma, M.; Smit, H. C. *Chromatographia* **1991**, *31*, 393.
- [124] Valentin, J. R.; Carle, G. C.; Phillips, J. B. *J. High. Resolut. Chromatogr.* **1983**, *6*, 621.
- [125] Deans, D. *J. Chromatogr. A* **1965**, *18*, 477.
- [126] Deans, D. *Chromatographia* **1968**, *1*, 18.
- [127] von Böckh, P. *Fluidmechanik*; Springer: Berlin, 2013.
- [128] Sigloch, H. *Technische Fluidmechanik*; Springer: Berlin, 2011.
- [129] In 6560–50–P: Code of Federal Regulations (40 CFR Part 63), 2003.
- [130] Seiman, A.; Kaljurand, M.; Ebber, A. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *589*, 71.
- [131] Zawatzky, K.; Lin, M.; Schafer, W.; Mao, B.; Trapp, O.; Welch, C. J. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1465*, 205.
- [132] Conn, A.; Gould, N.; Toint, P. *Mathematics of Computation of the American Mathematical Society* **1997**, *66*, 261.
- [133] Paige, C. C.; Saunders, M. A. *ACM Trans. Math. Softw.* **1982**, *8*, 43.
- [134] Horwitz, W.; Kamps, L. R.; Boyer, K. W. *Journal-Association of Official Analytical Chemists* **1980**, *63*, 1344.
- [135] Centi, G.; Perathoner, S. *Catal. Today* **2008**, *138*, 69.
- [136] Chen, D.; Moljord, K.; Holmen, A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 239.
- [137] Olsbye, U.; Svelle, S.; Bjørgen, M.; Beato, P.; Janssens, T. V.; Joensen, F.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5810.
- [138] Liang, J.; Li, H.; Zhao, S.; Guo, W.; Wang, R.; Ying, M. *Applied Catalysis A: General* **1990**, *64*, 31.
- [139] Marchi, A. J.; Froment, G. F. *Applied Catalysis A: General* **1991**, *71*, 139.
- [140] Kern, C.; Jess, A. *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 1033.
- [141] Trimm, D. L. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 153.
- [142] Haw, J. F.; Song, W.; Marcus, D. M.; Nicholas, J. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 317.
- [143] Bjørgen, M.; Svelle, S.; Joensen, F.; Nerlov, J.; Kolboe, S.; Bonino, F.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Olsbye, U. *J. Catal.* **2007**, *249*, 195.
- [144] Hereijgers, B. P.; Bleken, F.; Nilsen, M. H.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; Bjørgen, M.; Weckhuysen, B. M.; Olsbye, U. *J. Catal.* **2009**, *264*, 77.
- [145] Teketel, S.; Skistad, W.; Benard, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P.; Beato, P.; Svelle, S. *Acs Catalysis* **2011**, *2*, 26.
- [146] Ilias, S.; Bhan, A. *J. Catal.* **2012**, *290*, 186.
- [147] Scott, C. G. *Journal of the Institute of Petroleum* **1959**, 118.

-
- [148] Travalloni, L.; Gomes, A. C.; Gaspar, A. B.; da Silva, M. A. *Catal. Today* **2008**, *133*, 406.
- [149] Li, J.; Qi, Y.; Xu, L.; Liu, G.; Meng, S.; Li, B.; Li, M.; Liu, Z. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2515.
- [150] Nishiyama, N.; Kawaguchi, M.; Hirota, Y.; Van Vu, D.; Egashira, Y.; Ueyama, K. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *362*, 193.
- [151] Ilias, S.; Khare, R.; Malek, A.; Bhan, A. *J. Catal.* **2013**, *303*, 135.
- [152] Vogt, E. T. C.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7342.
- [153] Biswas, J.; Maxwell, I. E. *Applied Catalysis; (Netherlands)* **1990**, Medium: X; Size: Pages: 197.
- [154] Dupain, X.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *297*, 198.
- [155] Kayser, J. C. USA, US6069012, 1997.
- [156] Passamonti, F.; de la Puente, G.; Gilbert, W.; Morgado, E.; Sedran, U. *Chem. Eng. J.* **2012**, *183*, 433.

12 Liste wissenschaftlicher Beiträge

Publikationen

- 2018 Wunsch, M. R.; Lehnig, R.; Janke, C.; Trapp, O. Online High Throughput Measurements for Fast Catalytic Reactions Using Time-Division Multiplexing Gas Chromatography, *Analytical Chemistry*, 2018, 90, 9256.
- 2017 Wunsch, M. R.; Lehnig, R.; Trapp, O. Online Continuous Trace Process Analytics Using Multiplexing Gas Chromatography, *Analytical Chemistry*, 2017, 89, 4038.

Vorträge

- 2018 42nd International Symposium on Capillary Chromatography: Multiplexing gas chromatography for process analytics. (Riva del Garda, Italien)
- 2017 23rd International Symposium on Separation Sciences: Multiplexing gas chromatography for process analytics. (Wien, Österreich)
- EuroPACT 2017: Multiplexing gas chromatography for process analytics. (Potsdam, Deutschland)
- ANAKON 2017: Multiplexing Gaschromatographie für die Prozessanalytentechnik. (Tübingen, Deutschland)

Poster

- 2018 42nd International Symposium on Capillary Chromatography: Multiplexing gas chromatography for process control. (Riva del Garda, Italien)
- 2017 13. Kolloquium des Arbeitskreises Prozessanalytik: Multiplexing gas chromatography for high throughput analysis. (Esslingen, Deutschland)
- 23rd International Symposium on Separation Sciences: Multiplexing gas chromatography for high throughput analysis. (Wien, Österreich)

2016 12. Kolloquium des Arbeitskreises Prozessanalytik: Hochdurchsatzanalytik mit Multiplexing Gaschromatographie (mpGC). (Berlin, Deutschland)

2015 11. Kolloquium des Arbeitskreises Prozessanalytik: Untersuchung der Eignung des Verfahrens Multiplexing GC für prozessanalytische Messungen. (Wien, Österreich)

Preise

2016 Prozessanalytik-Award 2016 der GDCh und der DECHEMA für die beste Qualifizierungsarbeit auf dem Gebiet der Prozessanalytik im zurückliegenden Jahr; verliehen für die Masterarbeit: „Untersuchung der Eignung des Verfahrens Multiplexing GC für prozessanalytische Messungen“.

Auszeichnung für das beste Poster auf dem Herbstkolloquium des Arbeitskreises für Prozessanalytik der GDCh und der DECHEMA im Jahr 2016: „Hochdurchsatz Analytik mit Multiplexing Gaschromatographie (mpGC)“.

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema **“Entwicklung gaschromatographischer online Messverfahren nach dem Prinzip der Multiplexing Gaschromatographie für Hochdurchsatz- und Spurenmessungen in der Prozessanalytik”** handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ludwigshafen, den 08.11.2018

Ort und Datum

Unterschrift