

Hochschule Merseburg
Fachbereich Ingenieur- und
Naturwissenschaften



in Zusammenarbeit mit:

Institut für Nichtklassische Chemie e.V.
an der Universität Leipzig



Bachelorarbeit

zum Thema

**„Methodenentwicklung zur Trennung und
Charakterisierung von hochsiedenden
Kohlenwasserstoffen mittels NP-HPLC“**

Eingereicht von:

Anne Stekly,
geboren am 21.03.1991 in Magdeburg

unter Betreuung von:

Hr. Prof. Dr. V. Cepas (Hochschulbetreuer)
Hr. Dr. S. Gerhardt (betrieblicher Betreuer)

Merseburg, den 07. November 2016

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an des Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe

Merseburg, den 07. November 2016

Unterschrift:

Inhaltsverzeichnis

I. Abkürzungsverzeichnis	4
II. Symbolverzeichnis.....	5
0. Motivation und Zielstellung	6
1. Theoretische Grundlagen.....	7
1.1 Erdölverarbeitung.....	7
1.2 SDA-Anlage	8
1.3 SARA-Analyse.....	9
1.4 NMR-Spektroskopie.....	11
1.5 Solvent-Extraktion.....	15
1.6 Chromatographieverfahren	16
1.6.1 HPLC.....	16
1.6.2 GC/MS	19
1.6.3 SimDist.....	19
2. Experimentelle Arbeiten.....	21
2.1 NMR-Spektroskopie.....	21
2.2 Solvent-Extraktion.....	22
2.3 SimDist.....	23
2.4 HPLC	24
3. Ergebnisse und Diskussion.....	26
3.1 NMR-Spektroskopie.....	26
3.2 Solvent-Extraktion.....	33
3.3 SimDist.....	34
3.4 HPLC	35
3.4.1 Untersuchungen zum Säulenmaterial.....	35
3.4.2 Untersuchungen zum Temperatureinfluss.....	36
3.4.3 Untersuchungen zum Alkylierungsgrad.....	37
3.4.4 Vergleich mit IP 346/92	41
4. Zusammenfassung	46
5. Ausblick	47
6. Literaturverzeichnis.....	48
7. Glossar	50
8. Abbildungsverzeichnis	51
9. Tabellenverzeichnis.....	51
10. Formelverzeichnis	52
11. Anhangsverzeichnis.....	52

I. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
BALC	Bandar Abbas lube cut
CT	charge-transfer
DAD	diode array
DAE	distilled aromatic extract
DAO	deasphalted oil
DNAP	2,4-Dinitroanilinpropyl
ELSD	evaporative light scattering detector
FCC	fluid catalytic cracking
GC	gas chromatography
HLC	heavy lube cut
HPLC	high performance liquid chromatography
INC	Institut für Nichtklassische Chemie e.V. an der Universität Leipzig
IR	infrared
LC	liquid chromatography
LLC	light lube cut
n	Neutron
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance
NP	normal phase
p	Proton
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PDA	propane deasphalting
RP	reversed phase
SARA	saturates, aromatics, resins, asphaltenes
SDA	solvent deasphalting
SimDist	simulated distillation
TDAE	treated distilled aromatic extract
UV	ultraviolet
VIS	visible
VR	vacuum residue
¹ H-NMR	hydrogen nuclear magnetic resonance
¹³ C-NMR	carbon nuclear magnetic resonance

II. Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Absorption/Absorbanz	l
$B_0/B_{0\text{lokal}}$	äußeres/lokales Magnetfeld oder magnetische Flussdichte	T
c	Konzentration	mol/l
c	Licht-/Strahlungsgeschwindigkeit	m/s
d	Weglänge/Schichtdicke	m
E/ ΔE	Energie/Energiedifferenz	J
f/ Δf	Frequenz/Frequenzunterschied	Hz
f_0	Spektrometerfrequenz	MHz
h	Planck'sches Wirkungsquantum ($\approx 6,626 \cdot 10^{-34}$)	J s
I	Intensität ausgestrahltes Licht (nach Probendurchgang)	W/m^{-2}
I ₀	Intensität eingestrahletes Licht	W/m^{-2}
m	Masse	g
δ	chemische Verschiebung	ppm
ϵ_λ	molarer Extinktions- bzw. Absorptionskoeffizient	l/mol·m
λ	Wellenlänge	m

0. Motivation und Zielstellung

Fossile Energieträger sind nur endlich auf unserer Erde vorhanden und unterliegen somit einer zunehmenden Verknappung. Es muss eine effizientere Nutzung dieser Energieträger stattfinden, da man bisher nicht in der Lage ist den Energiebedarf mit regenerativen Energien zu decken. Für den Ausbau und die Weiterentwicklung regenerativer Energien wird außerdem noch einige Zeit erforderlich sein. Da Erdöl als fossiler Energieträger zusätzlich noch ein wesentlicher Lieferant von Hilfs- und Wertstoffen für die chemische Industrie ist, wird versucht, möglichst viele dieser Stoffe aus dem vorhandenen Erdöl zu gewinnen. Dies geschieht unter anderem mit Hilfe des Aufarbeitens von Vakuumgasöl sowie dem Vakuumrückstand aus der Erdölraffination.

Dazu wurden im Rahmen dieser Bachelorarbeit verschiedene Kohlenwasserstofffraktionen aus Vakuumgasöl und Vakuumrückstand untersucht. Mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) sollen Methoden zur Trennung dieser Fraktionen und Analyse ihrer Bestandteile entwickelt werden. Die Trennung mittels HPLC soll dabei die bisher verwendeten Schritte zur Aufarbeitung dieser Fraktionen mit Hilfe der Solvent-Extraktion bzw. der Entasphaltierung untersuchen, um diese anschließend optimieren können. Dafür können unter anderem verschiedene Standards aromatischer, polycyclischer Kohlenwasserstoffe als Vergleich herangezogen werden. Im Voraus aufgenommene NMR-Spektren von Proben eines Vakuumrückstands und dessen Fraktionen wurden bereits untersucht und einzelne beispielhafte Strukturvorschläge ausgearbeitet. Die Ergebnisse werden hier der Vollständigkeit halber noch einmal dargestellt und weitere Strukturvorschläge hinzugefügt. Für die Analyse mittels HPLC sollen verschiedene Parameter, wie Temperatur und das Verhältnis verwendeter Eluentengemische variiert, sowie verschiedene Trennsäulen getestet, und der Einfluss des Alkylierungsgrades aromatischer Verbindungen auf die Retentionszeit untersucht werden. Außerdem ist die Bestimmung des Gehaltes an polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen in Fraktionen der Solvent-Extraktion unter Verwendung der IP 436/92 mittels HPLC zu überprüfen.

1. Theoretische Grundlagen

1.1 Erdölverarbeitung

Erdöl ist ein komplexes Stoffgemisch, welches sich aus vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffen zusammensetzt. Diese Zusammensetzung kann sich je nach Herkunftsort unterscheiden. Die im Erdöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden meist in gesättigte, ungesättigte und aromatische Verbindungen unterteilt und weisen unterschiedliche Verzweigungsarten und -grade auf. Auch Heteroatome wie zum Beispiel Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel können in diesen Kohlenwasserstoffen vorhanden sein. Erdöl wird in mehreren Schritten ver- bzw. aufgearbeitet. Diese Schritte werden als Raffination bezeichnet. Bei der Raffination wird mit einer fraktionierten Destillation begonnen, bei der das Öl unter Atmosphärendruck auf ca. 360 °C erhitzt wird. In einer Destillationskolonne können nun die einzelnen Bestandteile je nach Siedepunkt bzw. Siedebereich in den verschiedenen Böden als Fraktionen abgeführt werden. Die einzelnen Fraktionen können daraufhin in weiteren Verfahren zu den gewünschten Produkten umgesetzt werden. Der nicht verdampfbare Anteil des Erdöls, der sogenannte atmosphärische Rückstand, wird erneut destilliert. Dies wird nun unter vermindertem Druck, in der sogenannten Vakuumdestillation, durchgeführt. Dabei wird das Vakuumgasöl als Kopfprodukt gewonnen, während der Vakuumrückstand (engl.: vacuum residue, VR) als Sumpfprodukt nicht verdampft und zurückbleibt. Das Vakuumgasöl enthält verschiedene Schmieröldestillate, die sogenannten Lube Cuts und kann teilweise im Cracker weiter zur Benzin bzw. Diesel verarbeitet werden. Der Vakuumrückstand kann ebenfalls im Cracker weiterverarbeitet, zu schwerem Heizöl aufgemischt oder direkt als Bitumen verwendet werden. [1, 2] Abbildung 1 zeigt den gesamten Prozess der Erdölverarbeitung.

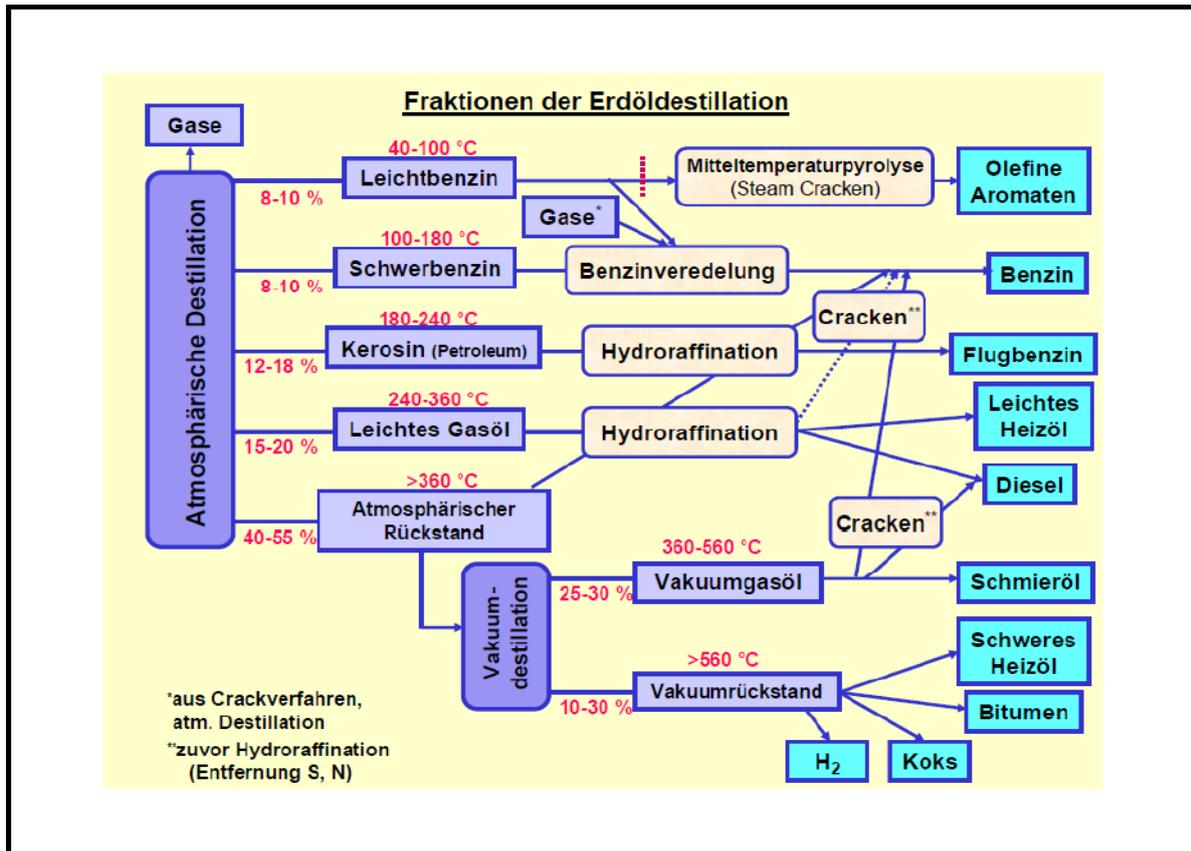


Abbildung 1: Übersicht über die Erdölraffination [3]

1.2 SDA-Anlage

Die Entasphaltierung (engl.: solvent desasphalting, SDA) ist ein Prozess zur Gewinnung der Wertstoffe, die noch im Vakuumrückstand enthalten sind. Der Vakuumrückstand wird in zwei Fraktionen aufgetrennt. Das entasphaltierte Öl (engl.: deasphalted oil, DAO) ist dabei die leichte und die Pitch-Fraktion die schwere Phase. Im SDA-Prozess sind verschiedene Alkane als Lösungsmittel einsetzbar. In diesem Fall wurde Propan als Lösungsmittel verwendet, da es im richtigen Verhältnis zur größten Reinheit der DAO-Phase führen soll. Verwendet man Heptan oder Hexan als Lösungsmittel, erhöhen sie zwar deutlich die Ausbeute der DAO-Phase, diese ist dann jedoch vermehrt mit Asphaltenen und damit häufig auch mit Schwermetallen verunreinigt. Wenn dem SDA-Prozess noch weitere Prozesse nachgeschaltet sind, wie zum Beispiel das Fluid Catalytic Cracking (engl., FCC) oder das Hydrocracken, können die Schwermetalle zur Vergiftung der verwendeten Katalysatoren führen. Deshalb ist eine hohe Reinheit der DAO-Phase von Vorteil. Der SDA-Prozess mit Propan als eingesetztem Lösungsmittel wird auch als Propan-Entasphaltierung (engl.: propane desasphalting, PDA) bezeichnet. Die verwendete kleintechnische PDA-Anlage am INC wurde in Kooperation mit der EDL Anlagenbau Gesellschaft mbH entwickelt und gebaut. Im Autoklav wird der Vakuumrückstand mit dem Extraktionsmittel Propan versetzt. Die propanunlösliche Pitch-Phase setzt

sich aufgrund ihrer höheren Dichte unten im Autoklaven ab und die propanlösliche DAO-Phase kann im oberen Bereich abgeführt werden. In der DAO-Phase sind vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe und teilweise alkylierte aromatische Systeme enthalten, während in der Pitch-Phase eher stärker alkylierte Aromaten und ein großer Anteil an Harzen und Asphaltenen vorhanden sind. Die DAO-Phase kann in den oben genannten Crack-Prozessen zu Komponenten für die Kraftstoff- oder Schmierölindustrie aufgearbeitet werden. Die Pitch-Phase hingegen wird meist weiter zu Bitumen verarbeitet und zum Beispiel für Asphalt im Straßenbau eingesetzt. [4, 5]

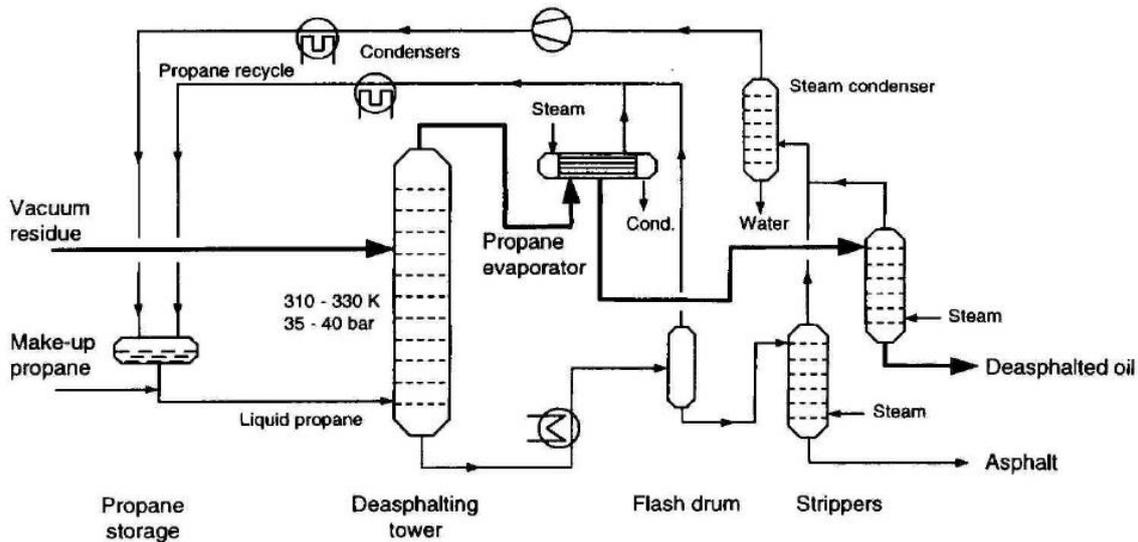


Abbildung 2: Schema einer SDA/PDA-Anlage [6]

1.3 SARA-Analyse

Die weitere Auftrennung und Analyse der SDA-Fractionen erfolgt in einer zweigeteilten Säulenchromatographie, der sogenannten SARA-Analyse. Dort wird in die Fractionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe (engl.: saturates), aromatischen Kohlenwasserstoffe (engl.: aromatics), Harze (engl.: resins) und Asphaltene (engl.: asphaltenes) aufgetrennt. Die einzelnen Fractionen ergeben dann den Name der Analyse, SARA. Die letzte Fraction, die Asphaltene, kann nicht im verwendeten Lösungsmittel n-Heptan gelöst werden. Daher filtert man sie im Vorfeld ab, weshalb sie nicht mit der eigentlichen Säulenchromatographie in Berührung kommt. Die entsprechende Durchführung der SARA-Analyse ist in der ASTM D2007 [7] festgehalten, jedoch lediglich als Anleitung für die Analyse von leichteren Kohlenwasserstoffen aus Rohölproben. Die Durchführung bzw. die verwendeten Lösungsmittel wurden deshalb teilweise abgeändert. Die genaue Anleitung der durchgeführten SARA-Analyse im Fall von Vakuumrückständen ist in der vorangegangenen Bachelorarbeit von Herrn Költzsch festgehalten, die sich unter anderem mit der Optimierung dieser Analyse beschäftigt. [8]

Theoretische Grundlagen

Als stationären Phasen wurden Fullers Erde (engl.: clay) in der oberen Säule und unmodifiziertes Kieselgel mit einer Porengröße von 0,2 bis 0,5 mm in der unteren Säule verwendet. Wie bei jeder Art der Chromatographie erfolgt die Trennung nach der Stärke der Wechselwirkungen der Substanzen in der Probe mit der stationären Phase. Die Wechselwirkungen sind dabei unter anderem vom verwendeten Eluenten abhängig. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe eluieren als erstes. Durch ihren unpolaren Charakter wechselwirken sie nicht mit dem Clay oder Kieselgel. Die Fraktion der Aromaten variiert in ihrer Polarität sehr. Der polare Teil wird bereits im Clay adsorbiert, der weniger polare Teil erst im Kieselgel. Die Wechselwirkungen sind dabei unter anderem von der Alkylierung abhängig. Die Harze werden als polare Fraktion gleich zu Beginn vom Clay adsorbiert. Ist die in n-Heptan gelöste Probe komplett auf die Säulen gebracht worden, wird noch eine Weile mit dem Lösungsmittel nachgespült. Dann werden die beiden Säulen voneinander getrennt. Die Fraktion, die komplett durch beide Säulen eluiert ist, enthält die gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Aromaten sind in der Clay- und Kieselgelsäule vorhanden, während die Harze im Clay adsorbiert sind. Die Clay-Säule wird nun noch einmal getrennt mit n-Heptan gespült, um die polarerer Aromaten zu eluieren. Nach einigem Spülen wird vom Lösungsmittel n-Heptan zu einem Lösungsmittelgemisch aus Cyclohexan : Aceton in einem Verhältnis 1 : 1 gewechselt. Nun können auch die Harze langsam aus dem Clay gelöst werden. Dabei wird solange gespült bis die Harze, die durch ihre starke Färbung gut erkennbar sind, sich im unteren Bereich der Clay-Säule angereichert haben. Dadurch kann die beste Trennung zwischen Aromaten und Harzen ermöglicht werden. Alles, was zuvor aus der Clay-Säule gespült wurde, vereinigt man mit der Aromatenfraktion aus dem Kieselgel. Zum Schluss kann das Lösungsmittel, welches in den Fraktionen noch enthalten ist, mittels Rotationsverdampfer abdestilliert werden. Die Probe ist nun in die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Harze und Asphaltene aufgetrennt, wobei Letztere bereits zu Beginn abfiltriert wurden.

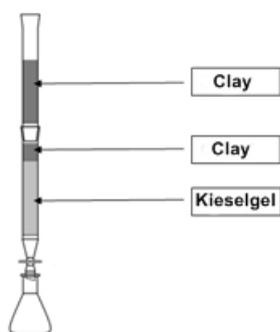


Abbildung 3: Schema zum Aufbau einer SARA-Säulenchromatographie [8]

1.4 NMR-Spektroskopie

Als Spektroskopie wird allgemein eine Analysenmethode bezeichnet, die auf der Absorption oder Emission von Strahlung der zu untersuchenden Moleküle beruht. Es werden dabei die Wechselwirkungen zwischen der elektromagnetischen Strahlung und den Molekülen oder den funktionellen Gruppen beobachtet und analysiert.

Die elektromagnetische Strahlung kann in Form von Partikeln oder Wellen beschrieben werden. Für die Spektroskopie wird jedoch die Beschreibung als Welle vorgezogen. Eine Welle kann durch ihre Wellenlänge λ oder ihre Frequenz f definiert werden.

$$f = \frac{c}{\lambda}$$

Gleichung 1: Formel der Frequenz [9]

In der Formel steht c dabei für die Lichtgeschwindigkeit bzw. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Strahlung. Das Licht lässt sich in verschiedene Bereiche aufteilen. Nach der Frequenz sind diese wie folgt geordnet:

Tabelle 1: Teilbereiche der elektromagnetischen Strahlung [10]

Teilbereich der elektromagnetischen Strahlung	Frequenzbereich
Radiofrequenzbereich	$3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$
Mikrowellenbereich	$3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$
Infrarotbereich	$3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$
Sichtbarer und UV-Bereich	$3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$
Röntgenbereich	$3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$
Bereich der γ -Strahlung	$3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20} \text{ Hz}$

Theoretische Grundlagen

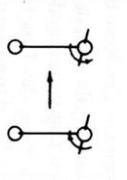
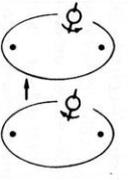
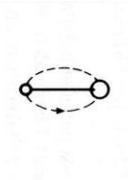
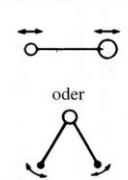
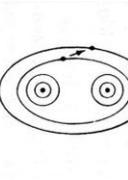
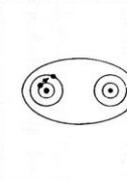
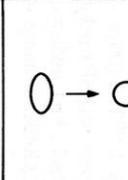
Änderung der Spinorientierung		Änderung der Orientierung		Änderung der Konfiguration		Änderung der Elektronenverteilung		Änderung der Kernkonfiguration					
NMR	ESR	Mikrowellen	Infrarot	Sichtbar und Ultraviolett	Röntgen	γ-Strahlen							
													
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	Wellenzahl		10^8					
10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1 μm	10 nm	Wellenlänge		100 pm					
3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	Hz	Frequenz		3×10^{18}					
10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	Joule/Mol	Energie		10^9					

Abbildung 4: Teilbereiche des elektromagnetischen Spektrums mit Spektroskopiemethoden [10]

Die drei gebräuchlichsten spektroskopischen Methoden sind die Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance, NMR), die Infrarot-Spektroskopie (engl.: infrared, IR) und die Ultraviolett-Spektroskopie (engl.: ultraviolet, UV). Der Radiofrequenzbereich ist dabei für die NMR-Spektroskopie der relevante Bereich des elektromagnetischen Spektrums. [10]

Ganz allgemein gesehen wird bei der Spektroskopie die Probe elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt, wodurch Moleküle oder Teile von Molekülen angeregt werden können. Diese Anregung führt dazu, dass sie von einem Energieniveau auf ein höheres Energieniveau wechseln können. Bei diesem Vorgang wird Strahlung absorbiert und die Abnahme der Intensität der Strahlung kann detektiert werden. So wird dann ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Misst man anstatt der Abnahme der Intensität der Strahlung die Zunahme der Intensität, wenn das angeregte Teilchen zurück in seinen Grundzustand wechselt, wird das als Emissionsspektrum bezeichnet. [9]

Wie Abbildung 4 zeigt, können Moleküle verschiedene Formen von Energie, zum Beispiel Schwingungs- oder Rotationsenergie besitzen. Dabei können sich die Moleküle für jede Energieform auf unterschiedlichen Energieniveaus aufhalten. Zur Veranschaulichung wird dazu die Energie in sogenannte Energiequanten unterteilt. Wechselt ein Molekül das Energieniveau, zum Beispiel von E_1 zu E_2 , ist dies mit einem bestimmten, endlichen Energiebetrag ΔE verbunden.

$$\Delta E = E_1 - E_2$$

Gleichung 2: Energiedifferenz I [10]

$$\Delta E = h \cdot f$$

Gleichung 3: Energiedifferenz II [10]

f steht für die Frequenz in Hz oder $\frac{1}{s}$, E bzw. ΔE für die Energie bzw. den absorbierten oder emittierten Energiebetrag in J und h für das Planck'sche Wirkungsquantum mit der Einheit Js . [10]

In der NMR-Spektroskopie ist die Energieform der Spinenergie der Moleküle von Bedeutung. Alle Teilchen, Elektronen, Protonen und Neutronen, besitzen grundsätzlich den Spin $\frac{1}{2}$. Der einfachste Atomkern 1H besitzt nur ein Proton und hat dadurch einen Spin von $\frac{1}{2}$. Jeder andere Kern besitzt Protonen und Neutronen, aus denen der Kernspin zusammensetzt wird. Die Regeln sind dabei wie folgt:

- Kerne die gerade Anzahl p und n (Protonen, Neutronen)
(\rightarrow Ladung und Masse gerade) haben Spin = 0 (4He , ^{12}C etc.)
- Kerne die ungerade Anzahl p und n (ungerade Ladungszahl, gerade Masse, $p+n$) haben ganzzahligen Spin (2H , $^{14}N \rightarrow$ Spin = 1)
- Kerne mit ungerader Massenzahl $\rightarrow \frac{1}{2}$ Spin (1H , $^{15}N \rightarrow$ Spin = $\frac{1}{2}$)

Kerne mit einer Spinquantenzahl = 0 können im NMR-Spektrum nicht erfasst werden. Alle anderen Kerne, also Kerne mit einer Spinquantenzahl $\neq 0$, bezeichnet man als NMR-aktive Kerne. Der Kernspin wird üblicherweise mit der Kernspinquantenzahl I bezeichnet. Besitzt ein Kern einen Spin $\neq 0$ rotiert er um sich selbst und erzeugt dabei ein Magnetfeld. Setzt man diesen Kern nun einem äußeren Magnetfeld aus, kann er sich parallel (energiearm) oder antiparallel (energiereich bzw. energetisch ungünstiger) zum äußeren Magnetfeld ausrichten. Diese beiden Ausrichtungen werden als Spin α (energiearm) und Spin β (energiereich) bezeichnet. Wechselt ein Kern von Spin α zu Spin β , also geht von einem energiearmen in einen energiereichen Zustand über, absorbiert er dabei einen Energiequanten der passenden Frequenz. Die Absorption oder Aufnahme der Energie wird in diesem Fall als Resonanz bezeichnet. Der Vorgang in die umgekehrte Richtung, also von Spin β zu Spin α , nennt man Relaxation. NMR-aktive Kerne mit unterschiedlichen Spinquantenzahlen absorbieren verschiedene Frequenzen, wenn sie einem Magnetfeld ausgesetzt sind. Dadurch ist eine Unterscheidung der verschiedenen Kerne möglich. [9, 10]

Gleiche Arten von Kernen können allerdings auch unterschiedliche Resonanzfrequenzen im NMR-Spektrum aufweisen. Dieses Phänomen wird als chemische Verschiebung bezeichnet. Die chemische Verschiebung ist von der unterschiedlichen elektronischen Umgebung des Kerns abhängig. Sind die Kerne zum Beispiel durch Elektronen kovalent gebunden, beein-

flusst das ihre Resonanzfrequenz. Grundsätzlich sind alle Kerne von Elektronenwolken umgeben, die je nach Polarität der chemischen Bindung, sowie der Hybridisierung der Nachbaratome und An- bzw. Abwesenheit von elektronenziehenden oder -schiebenden Nachbargruppen variieren können. Wird nun der von einer Elektronenwolke umgebende Kern einem Magnetfeld B_0 ausgesetzt, induzieren die Elektronen ein dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtetes lokales Magnetfeld $B_{0,\text{lokal}}$. Das führt zu einer geringeren effektiven Feldstärke in Umgebung des Kern, da $B_{0,\text{lokal}}$ den Kern gegen B_0 abschirmt. Die Abschirmung ist stärker, je höher die Elektronendichte ist. Im NMR-Spektrum wird durch die Abschirmung das Signal auf der X-Achse nach rechts verschoben. Die chemische Verschiebung nimmt also mit steigender Elektronendichte ab. Aus diesem Grund wird für die ^1H -NMR-Spektroskopie Tetramethylsilan ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) als interner Standard verwendet. Tetramethylsilan besitzt 12 chemisch äquivalente Wasserstoffkerne (also Kerne mit der gleichen elektronischen Umgebung) und ist daher wesentlich stärker abgeschirmt als übliche organische Verbindungen. Die starke Abschirmung liefert ein sehr deutliches Resonanzsignal. Da, je nach Magnetfeldstärke, die chemische Verschiebung variiert, wurde eine Formel zur Vergleichbarkeit von verschiedenen Spektren aufgestellt.

$$\delta = \frac{\Delta f}{f_0}$$

Gleichung 4: Chemische Verschiebung [9]

Mit δ wird die chemische Verschiebung in *ppm* angegeben. Δf bezeichnet den Frequenzunterschied zum Signal des internen Standards Tetramethylsilan in *Hz* und f_0 die Spektrometerfrequenz in *MHz*. Der interne Standard wird mit $\delta = 0$ *ppm* versehen. Die Signale von anderen organischen Verbindungen sind im Bezug zum internen Standard im Spektrum auf der X-Achse nach links verschoben, haben also eine chemische Verschiebung von $\delta > 0$ *ppm*. Dadurch kann die chemische Verschiebung funktioneller Gruppen in Tabellenwerken zusammengefasst werden.

Bei der ^1H -NMR-Spektroskopie ist es durch die Häufigkeit des ^1H -Atoms außerdem möglich, die Signalintensitäten zu integrieren. Die Signalintensität ist proportional zur relativen Anzahl der Kerne, die zu der entsprechenden Absorption führen. Die relativen Häufigkeiten, die daraus ermittelt werden können, machen es außerdem möglich Verhältnisse zu bilden, die Rückschlüsse auf die Struktur des Moleküls oder der Moleküle geben können.

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist neben der ^1H -NMR-Spektroskopie ebenfalls von großer Bedeutung, da per Definition alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten. Das häufigste Kohlenstoff Isotop ^{12}C besitzt jedoch keinen Kernspin und ist somit in der NMR-Spektroskopie nicht nachweisbar. Daher wird das ^{13}C -Isotop mit einem Kernspin von $-\frac{1}{2}$, welches in der Natur mit einer Wahrscheinlichkeit von 1,11 % auftritt, genutzt. Hinsichtlich der Seltenheit und der geringen Empfindlichkeit vom ^{13}C -Isotop sind dessen Spektren allerdings deutlich schwieriger aufzunehmen, als die der entsprechenden ^1H -Spektren. Im ^1H -

Spektrum kommt es aufgrund der Häufigkeit des Isotops oft zur der sogenannten Spin-Spin-Kopplung zwischen den Wasserstoffkernen. Dadurch werden Signale nicht als einzelner Peak sondern in Form von Multipletts angezeigt. Beim ^{13}C -Spektrum kommt es dahingegen durch die Seltenheit des Isotops kaum zu ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen, da das NMR-aktive Isotop meist von NMR-inaktiven ^{12}C -Isotopen umgeben ist, sondern nur zur Kopplung mit den vorhandenen Wasserstoffkernen. Im ^1H -Spektrum sind aufgrund der Seltenheit wiederum kaum Kopplungen mit dem ^{13}C -Isotop zu sehen. Um das ^{13}C -Spektrum übersichtlicher zu machen und die Kopplung mit den Wasserstoffkernen zu verhindern, wird die sogenannte ^1H -Breitbandentkopplung angewendet. Während der Messung wird ein intensives, breites Radiofrequenzsignal eingestrahlt, das die Resonanzfrequenzen der Wasserstoffkerne überdeckt. Man erhält daraufhin einzelne, klare Linien für chemisch einzigartige Kohlenstoffatome im ^{13}C -Spektrum. Allerdings führt das auch zum Fehlen integrierbarer Peakflächen, die auf eine Anzahl der Kerne schließen lassen können. [9]

1.5 Solvent-Extraktion

Beim Trennverfahren der Flüssig-Flüssig-Extraktion, auch Lösungsmittlextraktion bzw. Solvent-Extraktion (engl.: solvent extraction) genannt, sind zwei Flüssigphasen beteiligt. Dabei wird der Wertstoff (auch Schadstoff möglich) mit dem Lösungsmittel aus der Trägerflüssigkeit herausgelöst. Das Lösungsmittel sollte gut mischbar mit dem Wertstoff, aber schlecht oder vorzugsweise nicht mischbar mit der Trägerflüssigkeit sein. Ist der Austausch beendet, werden die beiden Phasen mechanisch voneinander getrennt. Hier wird nun zwischen der wertstoffarmen Raffinatphase und der wertstoffreichen Extraktphase unterschieden. Im Gegensatz zu Trennverfahren wie der Rektifikation entstehen dabei nicht direkt einzelne, abgetrennte Gemischkomponenten. Es muss zusätzlich eine Aufreinigung erfolgen. In der Raffinatphase können sich noch Lösungsmittelreste befinden, während in der Extraktphase die Übergangskomponente, der Wertstoff, vom Lösungsmittel getrennt werden muss. Dies kann z. B. durch Destillation, Reextraktion oder Verbrennung der Extraktphase geschehen.

Der Vorteil der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist, dass sie, im Gegensatz zur Rektifikation und Destillation, oft unter Umgebungsbedingungen und mit sehr geringem Energieeinsatz durchgeführt werden kann. Daher wird sie oft als Vortrennverfahren eingesetzt.

Sie findet vor allem Verwendung bei:

- empfindlichen Komponenten des zu trennenden Gemischs oder einer möglichen Reaktion zu Nebenprodukten der Komponenten bei höheren Temperaturen (z.B. Antibiotika)
- sehr hoch oder tief siedenden Gemischkomponenten, weswegen die Rektifikation im aufwändigen Vakuum- oder Tieftemperaturbetrieb durchgeführt werden müsste

- sehr eng siedenden Gemischkomponenten oder wenn die Komponenten Azeotropengemische bilden
- mehreren, sehr weit auseinander siedenden Stoffen bestimmter Stoffklassen, die gleichzeitig aus einem Flüssigkeitsgemisch abgetrennt werden müssen (z.B. Aromatenextraktion)
- geringen Mengen an Wert- bzw. Schadstoff im Gemisch [11]

1.6 Chromatographieverfahren

1.6.1 HPLC

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high performance liquid chromatography, HPLC) zählt zu den chromatographischen Trennverfahren. Im Fall der Flüssigkeitschromatographie (engl.: liquid chromatography, LC) wird eine Flüssigkeit, ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, als bewegtes Medium zum Transport des zu trennenden Stoffes verwendet. Das Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch bezeichnet man als Eluent oder auch als mobile Phase. Die Flüssigkeitschromatographie lässt sich noch einmal in Dünnschicht- und Säulenchromatographie unterteilen.

Das Trennmittel, die sogenannte stationäre Phase, wird im Fall der Dünnschichtchromatographie als dünne Schicht auf einer Trägerplatte aufgetragen. Bei der Säulenchromatographie befindet sich die stationäre Phase als Packungsmaterial innerhalb einer Trennsäule. Die Trennsäule besteht aus einem Rohr mit kreisförmigem Querschnitt, welches an beiden Enden mit entsprechenden Fritten oder Sieben und Anschlüssen für Kapillaren oder Schläuche versehen ist. Das eigentliche Trennmittel ist dabei die Säulenpackung. Diese besteht aus einem porösen Material, um für die Trennung möglichst viel Oberfläche im Verhältnis zum Volumen zu schaffen. Die Trennsäule lässt sich durch ihre Länge L , den Innendurchmesser d_c und den Partikeldurchmesser d_p des Packungsmaterials definieren.

Die Trennleistung der Säule wird auch vom Porendurchmesser des Packungsmaterials beeinflusst, da die Trennoberfläche, sowie die Selektivität von ihm abhängig sind. Die chromatographische Trennung basiert auf der Adsorption der Probe an der stationären Phase, wobei die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Probe und der stationären Phase unterschiedlich stark sein können. Sie hängen vom Material der stationären Phase, verwendetem Eluenten bzw. Eluentengemisch und in der Probe vorhandenen Stoffen ab. Stoffe aus der zu trennenden Probe können entweder ohne wirkliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase durch die Trennsäule wandern oder an der Grenzschicht der stationären Phase adsorbiert werden. Die Trennung erfolgt dann durch die unterschiedlich starke Adsorption der verschiedenen Stoffe.

Neben weiteren Verfahren wird bei der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie zwischen Normalphasenchromatographie (engl.: normal phase, NP) und Umkehrphasenchromatogra-

phie (engl.: reversed phase, RP) unterschieden. Bei der NP-Chromatographie ist die stationäre Phase polar. Je unpolarer der Eluent ist, desto stärker können Substanzen adsorbiert werden und desto später eluieren sie von der Trennsäule. Die unpolaren Substanzen eluieren dabei vor den polaren Substanzen. Bei der RP-Chromatographie ist die stationäre Phase unpolar. Bei unpolaren Eluenten können die Stoffe also schneller eluieren als bei polaren Eluenten und polare eluieren vor unpolaren Stoffen. Zur Übersicht sind bei der Flüssigkeitschromatographie verwendete Eluenten in der elutropen Reihe entsprechend ihrer Polarität sortiert. Während bei der RP-Chromatographie meist Wasser oder eine Mischung aus Wasser mit Acetonitril und/oder Methanol verwendet wird, benutzt man bei der NP-Chromatographie größtenteils organische Lösungsmittel. Bei der NP-HPLC muss vor allem darauf geachtet werden, dass wasserfrei gearbeitet wird. Da polares Wasser sehr stark an die polare stationäre Phase der NP-Trennsäulen adsorbiert wird, müssen die verwendeten Eluenten vorher getrocknet werden, um eine Beeinträchtigung der Trennleistung zu vermeiden. Die verwendeten Eluenten bei der RP-Chromatographie benötigen deutlich weniger Aufwand, was unter anderem ein Grund für die häufige Verwendung dieser Art der Chromatographie ist.

Sind die Stoffe nun von der Säule eluiert, werden sie beim Austritt von einem oder mehreren Detektoren detektiert. Die verschiedenen Arten von Detektoren im Bereich der HPLC unterteilt man nach ihren Messgrößen bzw. der zur Messung verwendeten Stoffeigenschaft. Zu den häufig verwendeten Detektoren zählen Brechungsindex-, UV/VIS-, Fluoreszenz-, sowie elektrochemische Detektoren. Im Praktikum verwendete Detektoren werden im Folgenden näher erläutert.

Der Diodenarray-Detektor (engl.: diode array, DAD) wird zu den UV/VIS-Detektoren gezählt. Zur Detektion wird die spektrale Absorption von Substanzen im UV/VIS Bereich genutzt. Bei gegebener Wellenlänge liefert der DAD dem Lambert-Beer'schen Gesetz zufolge ein konzentrationsabhängiges Signal.

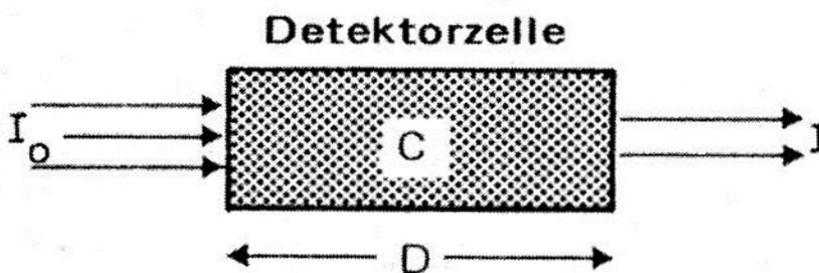


Abbildung 5: Schema eines UV-Detektors [12]

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

Gleichung 5: Lambert-Beer'sches Gesetz [12]

I_0 ist die Intensität des eingestrahlt und I die Intensität des ausgestrahlten Lichtes. A steht für die Absorption bzw. Absorbanz und ε_λ für den molaren Extinktions- bzw. Absorptions-

Koeffizient in $\frac{l}{\text{mol}\cdot\text{m}}$ bei einer Wellenlänge λ . c ist die Konzentration des gelösten Stoffes in $\frac{\text{mol}}{l}$ und d die Weglänge in der Messzelle bzw. die Schichtdicke in m . Das Diodenarray steht

für eine Anordnung mehrerer Photodioden nebeneinander. Die Anzahl dieser Dioden bestimmt, wie viele verschiedene Wellenlängen gleichzeitig erfasst werden können. [12]

Im DAD wird die Probe mit polychromatischem Licht, zum Beispiel einer Deuterium oder Wolfram Lampe, bestrahlt. Durch Bestandteile in der Probe findet eine wellenlängenselektive Absorption des Lichts statt. Nach dem Passieren der Probe wird der Lichtstrahl auf ein Gitter gelenkt. Dort wird er in Teilstrahlen zerlegt, wobei die Anzahl der Teilstrahlen der Anzahl der Photodioden entspricht. Als Ergebnis erhält man nun ein dreidimensionales Diagramm in Abhängigkeit von Zeit, Wellenlänge und Absorption. Der DAD eignet sich als Detektor für UV-aktive Substanzen, wie zum Beispiel aromatische und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, sowie Heteroatome.

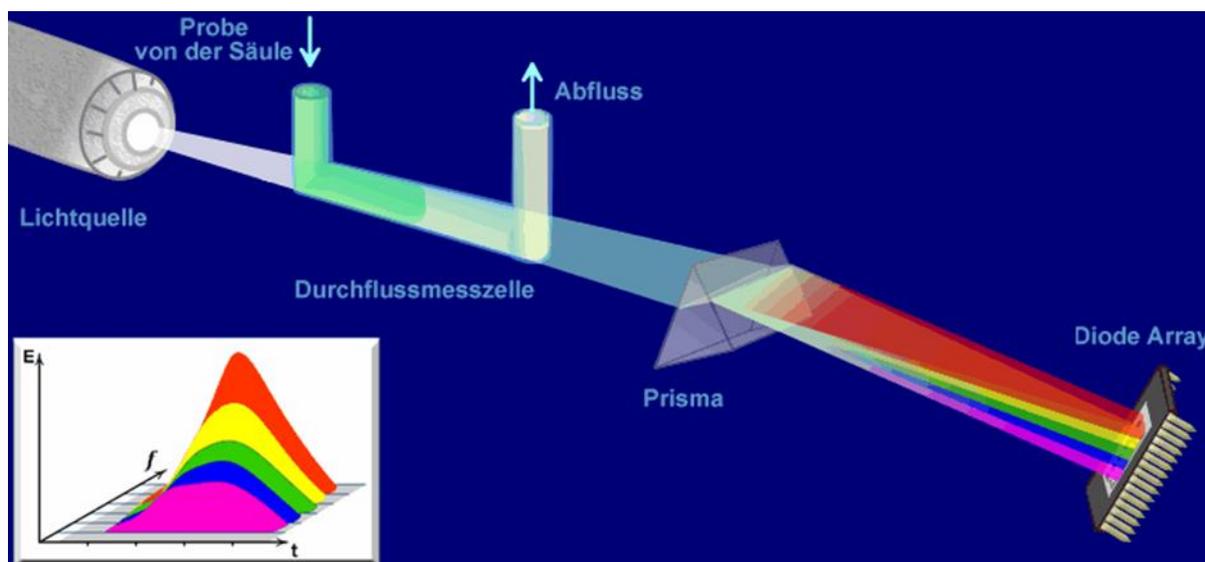


Abbildung 6: Aufbau eines Dioden-Array Detektors [13]

Im unten in der Abbildung dargestellten Beispieldiagramm eines DAD-Spektrums gibt f die Frequenz in Hz an, E die Energie in J und t die Zeit in s . [13]

Im Weiteren wurde als zweiter Detektor ein verdampfender Lichtstreuendetektor (engl.: evaporative light scattering detector, ELSD) verwendet. Dieser ist für nicht leichtflüchtige Stoffe geeignet. Er ermöglicht eine direkte Detektion von Analyten, die keine Chromophore besitzen, also kein UV/VIS absorbieren können. Der erste Schritt ist die Zerstäubung des Eluenten-Analyten-Gemischs im Nebulizer (engl., Zerstäuber). Verwendet wurde dabei Stickstoff als Zerstäubergas. Das zerstäubte Gemisch gelangt nun in die Verneblungskammer, in der eine Auswahl nach Größe der Tröpfchen getroffen wird. Zu große Tröpfchen werden an der Glaswand abgeschieden und im Siphon, einem U-Rohr unterhalb der Verneblungskammer aufgefangen. Die aufgefangene Flüssigkeit dient zur Erhaltung eines gleichbleibenden Druckes als Sperrflüssigkeit. Die kleinen Tröpfchen hingegen gelangen in die Detektorzelle. Dort kommt

es aufgrund der nun vorhandenen Tröpfchen zu einer Lichtstreuung, die mittels Photomultiplier detektiert wird. Es können so alle Stoffe, die weniger flüchtig als die mobile Phase sind, aufgefasst werden. Je nach Analyt und verwendeter mobiler Phase kann die Verdampfungstemperatur im ELSD variiert werden, um eine optimale Detektion des Analyten zu ermöglichen. [14]

1.6.2 GC/MS

Die Gaschromatographie gehört, wie die Flüssigkeitschromatographie, den chromatographischen Trennverfahren an. Während bei der Flüssigkeitschromatographie die mobile Phase eine Flüssigkeit oder ein Flüssigkeitsgemisch ist, handelt es sich bei der Gaschromatographie um ein gasförmiges Gemisch. Die Probe wird dabei zunächst verdampft und dann dem Trägergas, z.B. Helium oder Stickstoff, zugeführt. Daraufhin gelangt das Gemisch in ein langes, dünnes Rohr, welches die stationäre Phase enthält. Bei der stationären Phase kann es sich um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff handeln. Ist die stationäre Phase flüssig, liegt sie als dünner Flüssigkeitsfilm im Inneren des Rohres, der sogenannten Kapillarsäule, vor. [15]

Um für die Analyse mittels Gaschromatographie in Frage zu kommen, muss die Probe vollständig verdampfbar sein und darf sich innerhalb des gewählten Temperaturbereichs nicht zersetzen. [16]

In vielen Fällen wird die Analyse mittels Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie verbunden. Diese Analysenmethode dient zur Bestimmung von Molekülmassen und lässt sich aufgrund der Verwendung von gasförmigen Proben einfach mit der Gaschromatographie koppeln. Im Massenspektrometer werden dann die neutralen Moleküle durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl geleitet. Bei diesem Vorgang verlieren die Moleküle ein Elektron und ein Radikal-Kation, das Molekül-Ion (M^+) wird gebildet. Anschließend werden die Molekül-Ionen in einem Magnetfeld entsprechend ihrer Masse aufgetrennt.[9]

1.6.3 SimDist

Bei der simulierten Destillation, (engl.: simulated distillation, SimDist), handelt es sich um eine gaschromatographische Analysenmethode zur Bestimmung des Siedeverlaufs einer Kohlenwasserstofffraktion. Außerdem können Aussagen zur Anzahl der Kohlenstoffatome, sowie der n-iso-Verteilung getroffen werden. Die genaue Vorgehensweise dieser Analyse ist in der DIN EN 15199-2 [17] festgehalten. Die Trennung durch die stationäre Phase erfolgt aufgrund des unterschiedlichen Dampfdrucks der Komponenten, die in der Probe enthalten sind. Es wird bei niedriger Temperatur begonnen, die dann nach und nach erhöht wird. Zuerst verdampfen die niedrigeren Kohlenwasserstoffe, die dann mit dem Trägerstrom bzw. der mobilen Phase weiter in den Detektor geleitet werden. Die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe verdampfen dann entsprechend bei höheren Temperaturen und werden damit später detektiert.

Theoretische Grundlagen

Verschiedene Siedepunkte ergeben somit verschiedene Retentionszeiten. Eine Probe aus bekannten Alkanen wird unter gleichen Bedingungen analysiert und als Kalibrierkurve zum Erstellen der Siedekurve des unbekanntes Gemisches verwendet. Da die untersuchten Proben oftmals nicht vollständig verdampfbar sind, wurden die Ergebnisse um einen dem Rückstand entsprechenden Endwert korrigiert bzw. normiert. Dies erfolgt mittels Mikroverfahren zur Bestimmung des Koksrückstands nach der DIN EN ISO 10370 [18].

2. Experimentelle Arbeiten

2.1 NMR-Spektroskopie

Insgesamt neun Proben aus der SDA-Anlage bzw. aus der SARA-Säulenchromatographie wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde für jede Probe jeweils ein ^1H - und ein ^{13}C -Spektrum aufgenommen und eine zweidimensionale Übersicht durch das Zusammenfügen der zwei Spektren erstellt. Bei den Proben handelte es sich jeweils um die mittels SARA aufgetrennten Fraktionen der gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Harze aus einem Vakuumrückstand und der dazugehörigen DAO- und Pitch-Phase aus der SDA-Anlage.

Tabelle 2: Übersicht über verwendete VR-Proben für die NMR-Spektroskopie

NMR Proben		
Probennummer	Fraktion	Menge in <i>mg/ml</i>
1	Saturates VR	7
2	Aromatics VR	7,6
3	Resins VR	7,4
4	Saturates DAO-009	10,2
5	Aromatics DAO-009	8,8
6	Resins DAO-009	7,4
7	Saturates Pitch-009	6,8
8	Aromatics Pitch-009	5,8
9	Resins Pitch-009	8,4

Die Spektren wurden extern von Dr. M. Findeisen aus dem Arbeitskreis von Prof. J. Matysik an der Universität Leipzig aufgenommen. Als Lösungsmittel der Proben dient deuteriertes Chloroform (CDCl_3), bei dem das ^1H -Atom durch das ^2H -Isotop Deuterium ersetzt wurde. Da aber nicht jedes ^1H -Atom ersetzt werden kann und das Chloroform somit nicht vollständig deuterierbar ist, ist im Spektrum ein Lösungsmittelsignal zu erwarten. Bei der Integration der umliegenden Peaks ist das allerdings nicht weiter hinderlich, da es sich um ein sehr scharfes, eindeutiges Signal handelt. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan eingesetzt, dem als Referenzsubstanz eine chemische Verschiebung von 0,00 ppm zugeordnet ist. Die Proben für die Aufnahme der ^{13}C -Spektren waren größtenteils nicht konzentriert bzw. die entsprechenden Messzeiten nicht lang genug, weshalb die Ergebnisse nicht eindeutig und womöglich fehlerbehaftet sind. Die ^{13}C -Spektren dienen daher nur als grobe Zuordnung in den daraufhin erstellten zweidimensionalen Spektren.

2.2 Solvent-Extraktion

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion der Schmieröldestillate (engl.: lube cuts) erfolgt mit dem Lösungsmittel Furfural in einem doppelwandigen Glas-Reaktor. Eine Aufnahme des verwendeten Reaktors ist in Anhang 1 zu finden. Im Folgenden ist die Vorgangsweise schematisch aufgezeichnet.

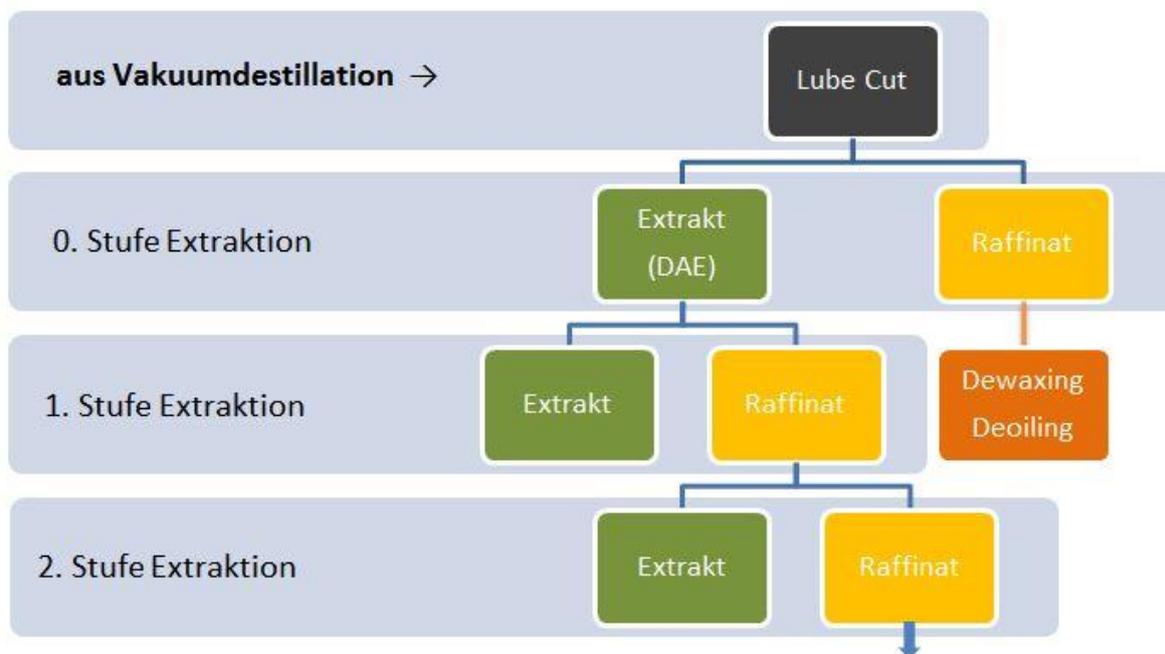


Abbildung 7: Schema der Aufarbeitung von Lube Cuts mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion

In der ersten Extraktion, hier die 0. Stufe, wird die Probe 1 : 1 mit dem Lösungsmittel versetzt. Der Glas-Reaktor besitzt eine Doppelwand, in der ein Wasserstrom fließt. Mit dessen Hilfe kann über ein Thermostat nun die gewünschte Temperatur von 45 °C eingestellt werden. Ist die Temperatur erreicht, wird die Probe inklusive Lösungsmittel für eine Stunde gerührt. Dann wird der Rührer entfernt und man lässt das Gemisch 1-2 Stunden stehen, bis sich eine deutliche Phasengrenze ausgebildet hat. Da der Reaktor aus Glas besteht, ist es möglich die Phasengrenze zu erkennen. Das Extrakt befindet sich im unteren Teil des Reaktors und kann nun mittels Ventil am Boden des Behälters entnommen werden. Ist die Extraktphase abgezogen, kann die leichtere Raffinatphase ebenfalls entnommen werden. Anschließend kann im Rotationsverdampfer bei 150°C und einem Druck < 1 mbar das Lösungsmittel aus beiden Phasen entfernt werden. Das Raffinat wird dem Prozess des Entwachsens (engl. dewaxing) und Entölen (engl. deoiling) unterzogen, während das Extrakt, das sogenannte DAE (engl.: distilled aromatic extract), einer weiteren Extraktion unterzogen wird. In der ersten und allen weiteren drei Extraktionsstufen wird jedoch ein Verhältnis 1 : 2 von zu extrahierender Probe und Lösungsmittel verwendet. Der restliche Extraktionsvorgang verläuft wie zuvor beschrieben. Nach der 1. Extraktionsstufe wird das Extrakt jedoch jedes Mal verworfen und nur das

Raffinat weiter in einer zweiten, dritten und vierten Stufe extrahiert. Der Gehalt an polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen wird dann durch ein Verfahren nach der IP 346/92 [19] bestimmt. Der genaue Ablauf ist in der Praktikumsarbeit von Herrn Winkler beschrieben. [20]

2.3 SimDist

Für die SimDist Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten SimDist Komponenten

Komponente	Name	Hersteller
Gaschromatograph	HP 5890 Series II	Hewlett-Packard
Autosampler	HP 7473	Hewlett-Packard
Trennsäule	CP SIMDIST High Temps L = 10 m, d = 0,53 mm	Agilent
Injektor	Injektionsspritze	Agilent
Detektor	Flammenionisationsdetektor	Hewlett-Packard

Bei der Analyse der SDA- bzw. SARA Fraktionen wurden jeweils ca. 300 mg, für die Lube Cut Analyse ca. 500 mg Probe verwendet und je in einem 10 ml Kolben in Schwefelkohlenstoff gelöst. Zu Beginn wird eine Basislinienkorrektur mit dem Lösungsmittel ohne Probe vorgenommen.

Es wurde bei jeder Probe eine Menge von 2 µl in den Gaschromatographen eingespritzt. Das eingestellte Temperaturprogramm startete bei einer Temperatur von 80 °C, welche für eine Minute gehalten wurden. Dann wurde mit $12 \frac{K}{min}$ auf 430 °C hochgeheizt und die Temperatur für 30 Sekunden gehalten. Die SimDist wird dabei nach DIN EN 15199-2 durchgeführt. Da diese Norm allerdings nicht zur Analyse von bitumösen Stoffen geeignet ist, muss für die vergleichbare Analyse hier der nicht verdampfbare Rückstand miteinbezogen werden. Dieser bleibt in der eigentlichen SimDist Analyse zurück und ist daher noch nicht im Ergebnis vorhanden. Der nicht verdampfbare Rückstand wurde unter Verwendung des Mikroverfahrens zur Bestimmung des Koksrückstands ermittelt. Die Durchführung kann allgemein in der DIN EN ISO 10370 [18], beziehungsweise genauer für die SDA- und SARA-Fraktionen in der Bachelorarbeit von Herrn Költzsch [8] und für die Lube Cuts in der Praktikumsarbeit von Herrn Winkler [20] nachgelesen werden.

Der Koksrückstand wird daraufhin mit folgender Gleichung berechnet.

$$\text{Masseanteil Koksrückstand in \%} = \frac{m_3 \cdot m_1}{m_2 \cdot m_1} \cdot 100 \%$$

Gleichung 6: Berechnung des Koksrückstands

Experimentelle Arbeiten

m_1 ist die Masse des leeren Probengefäßes, m_2 die Gesamtmasse des Probengefäßes samt Probe und m_3 die Gesamtmasse des Probengefäßes samt Rückstand. Alle Massen sind dabei in g angegeben. Die mittels SimDist erstellten Siedekurven können nun unter Einbeziehung des nicht verdampfenden Rückstands normiert werden. Dadurch ist es möglich die Siedekurven verschiedener hochsiedender Erdölfraktionen miteinander zu vergleichen.

2.4 HPLC

Für die Messungen mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie wurde ein HPLC-System von der Firma VWR Hitachi verwendet. Es setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten HPLC-Komponenten

Komponente	Name	Hersteller
Pumpe	5160 Pump – Chromaster	VWR - Hitachi
Autosampler	5260 Autosampler – Chromaster	VWR - Hitachi
Säulenofen	5310 Column Oven – Chromaster (zweimal)	VWR - Hitachi
DAD	5430 Diode Array Detector – Chromaster	VWR - Hitachi
ELSD	ELSD 90	VWR

Bereits im Vorfeld wurden verschiedene Säulen mit unterschiedlichen Vakuumrückstand-Proben aus SDA-Anlage und SARA-Analyse analysiert. Die Trennung gestaltete sich jedoch schwierig, da es sich bei den Proben um teilweise stark alkylierte und vernetzte Systeme handelt. Vor allem im Handel erhältliche Säulen führten zu keiner zufriedenstellenden Trennung der Proben. Es wurden verschiedene polycyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe (kurz: PAK, engl.: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) in Lösung gebracht und als Standard zum Ermitteln der Trennleistung der Säulen eingesetzt, um eventuell in den Proben vorhandene Strukturen zu vergleichen zu können. Dafür wurde eine im Institut mit Silber modifizierte Silica-Säule mit einer kommerziell erhältlichen Silica-Säule (ReproSil 100 Si, Dr. Maisch) und einer Amino-Säule (Reprospher 100 NH₂, Techlab) als Referenz verglichen. Die Silbermodifizierung erfolgte mit einer unmodifizierten, fertig gepackten Silica-Säule (Reprospher 100 Si, Techlab).

Zur Modifizierung wird zuerst das unmodifizierte Kieselgel der Säule durch die wasserfreie Reaktion mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan mit Mercaptopropylgruppen versehen. Dann wird die Säule über einen längeren Zeitpunkt mit einer silbernitrat-haltigen Ethanol-Lösung gespült. Das Silber bindet sich an die Schwefelgruppe und die Silbermodifikation wird erreicht. Anschließend wird die Säule mehrmals gespült, bis die Waschlösung silberfrei ist. Durch die Mercaptopropylgruppen erreicht man eine größtenteils homogene Verteilung der

Experimentelle Arbeiten

Silberpartikel auf dem gesamten Kieselgel der Säule. Dadurch kann später das Ausbluten des Silbers aus der Säule verhindert werden. [21]

Um die Trennleistung der modifizierten Säule zu testen und zu erkennen, ob die Modifizierung erfolgreich war, wurden die hergestellten Standardlösungen zuerst einzeln als Referenz und anschließend als Gemisch über die reine Silica-Säule, sowie über die NH₂- und Ag-modifizierte Silica-Säule gegeben und das Trennergebnis verglichen. Als Eluent wurde ein Gemisch aus n-Hexan : Cyclohexan : Isopropanol im Verhältnis 80 : 10 : 10 verwendet. Später wurde noch eine zweite Silica-Säule (ReproSil 100 Si, Dr. Maisch) auf die gleiche Weise mit Silber modifiziert und zusätzlich zur ersten modifizierten Säule zur Trennung der Proben eingesetzt. Außerdem wurde zum Vergleich auch eine NO₂-modifizierte Säule (Nucleosil 100-5 NO₂, Machery-Nagel) zur Trennung der Proben untersucht.

Anschließend wurden verschiedene Fraktionen der Flüssig-Flüssig Extraktion eines Lube Cuts untersucht. Um die nach der IP 346/92 bestimmten PAK-Gehalte der Fraktionen zu überprüfen, sollten die Proben unter gleichen Bedingungen eingespritzt und die jeweiligen Signalpeaks von ELSD und DAD integriert und verglichen werden. Die Proben wurden dazu zuerst in entsprechenden Maßkolben eingewogen und in n-Hexan gelöst. Im Anschluss wurden alle Proben auf den gleichen Massenanteil verdünnt. Um das Verdampfen des Lösungsmittels so gering wie möglich zu halten und die Ergebnisse nicht zu verfälschen wurden die Probenlösungen jeweils erst unmittelbar vor dem Einspritzen hergestellt. Außerdem wurde ein weiteres Vial zur Zweitbestimmung mit der Lösung gefüllt, um den Lösungsmittelaustritt durch das nach der Probenentnahme zerstochene Septum zu vermeiden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 NMR-Spektroskopie

Die aufgenommenen NMR-Spektren sind alle Bestandteile der gleichen Vakuumrückstand-Probe, wobei diese in der SDA-Anlage noch einmal in DAO- und Pitch-Phase aufgetrennt wurde, um diese zusätzlich separat analysieren zu können. Die Auswertung der Spektren soll Aufschluss über mögliche Unterschiede in der Struktur der einzelnen Fraktionen der SARA-Analyse, aber auch über Unterschiede zwischen DAO- und Pitch-Phase geben. Da es sich bei den Proben jedoch um sehr komplizierte Stoffgemische handelt, erfolgt die Auswertung der Spektren zuerst nur sehr grob.

Wie zuvor erwähnt wird das Signal des internen Standards Tetramethylsilan auf eine chemische Verschiebung von 0,00 ppm gesetzt. Teilweise ist in den aufgenommenen Spektren ein kleiner Peak links von 0,00 ppm zu erkennen. Dieser kann jedoch als Ungenauigkeit des Messgerätes vernachlässigt werden. Der Peak bei 7,24 ppm im ^1H -Spektrum ist dem Lösungsmittel Deuteriochloroform zuzuordnen. Bei der Integration der Signalpeaks wird er herausgerechnet. Da Erdöl und somit auch die SDA-Fractionen ein Gemisch aus vielen verschiedenen Stoffen und Strukturen sind, sind auch die Signalpeaks nicht immer eindeutig. Es handelt sich dabei meist um viele übereinander und nebeneinander liegende Peaks, die zur ersten Analyse einfach zusammengefasst werden können. Anhand diverser Tabellenwerke konnte so die Zuordnung der Peaks zu den entsprechenden Strukturelementen stattfinden.

Ergebnisse und Diskussion

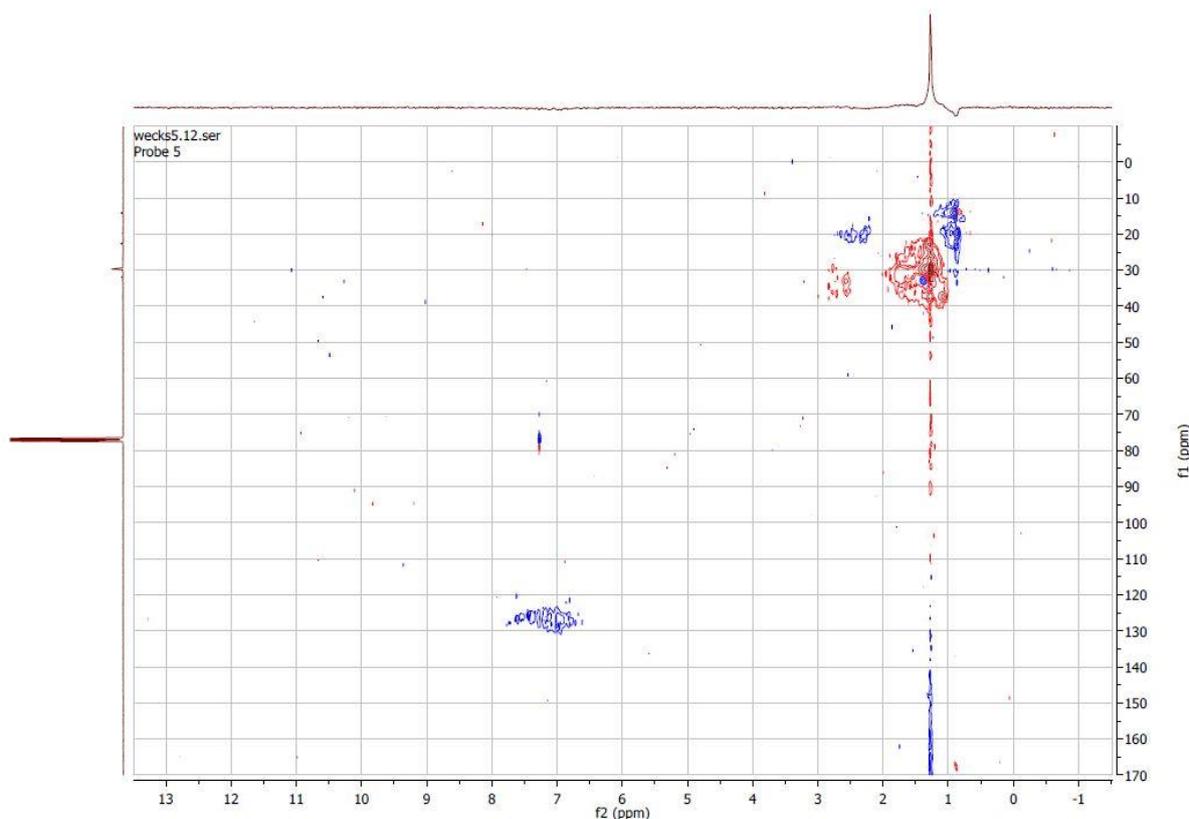


Abbildung 8: 2D-Spektrum der Aromatenfraktion der DAO-Phase

Zum ersten Ansatz der Spektren-Analyse diente vor allem das zweidimensionale NMR-Spektrum. Dort werden das ^1H -Spektrum auf die x-Achse und das ^{13}C -Spektrum auf die y-Achse gesetzt und die Signale in einem Gitter übereinander gelegt. Die Anzahl der H-Atome am untersuchten C-Atom kann nun durch die unterschiedliche Färbung der Signale bestimmt werden. Ein rot gefärbtes Signal steht für ein C-Atom mit zwei H-Atomen. Ein blaues Signal weist entweder auf ein C-Atom mit einem oder drei H-Atomen hin. Für die Entscheidung wird die Lage des Signals in Bezug auf die x-Achse in Betracht gezogen. Das ^1H -Spektrum ist daher ausschlaggebend für die Zuordnung der Strukturelemente zu den Werten der chemischen Verschiebung. Das ^{13}C -Spektrum stellt nur eine zusätzliche Hilfestellung dar.

Tabelle 3: Zuordnung der Strukturelemente in den aufgenommenen NMR-Spektren

Chemische Verschiebung in ppm	0,60 - 1,00	1,00 - 2,02	6,10 - 10,00	7,24
Zugeordnete Strukturelemente	CH_3	CH_2	aromatische CH	Lösungsmittel

Da CH-Verbindungen keine so geringe chemische Verschiebung erreichen können, werden Signale < 1 ppm C-Atomen mit drei H-Atomen zugeordnet. Bei etwa 7 ppm handelt es sich höchstwahrscheinlich um CH-Verbindungen, da CH_3 -Verbindungen keine so großen chemischen Verschiebungen erreichen. Zusätzlich sind Werte um 7 ppm für aromatische Verbindungen

Ergebnisse und Diskussion

dungen äußerst charakteristisch. Die Signale entsprechen also H-Atomen, die direkt an einem aromatisch gebundenen C-Atom sitzen. Mit Ausnahme des Lösungsmittelsignals bei 7,24 wurden alle Signale zwischen 6,10 ppm und 10,00 ppm gemeinsam als aromatische CH-Gruppen festgelegt und integriert. Sollten Signale von CH₂-Gruppen bei einer Verschiebung von kleiner als 1,00 ppm vorhanden sein werden diese vernachlässigt und Signale zwischen 0,60 ppm und 1,00 ppm den CH₃-Gruppen zugeordnet. Auch einzelne Signale zu CH- bzw. CH₃-Gruppen zwischen 1,00 ppm und 2,02 ppm werden vernachlässigt und der Bereich für CH₂-Gruppen integriert. Eine höhere Genauigkeit beim Setzen der Integralgrenzen ist nicht notwendig. Da die Signale im ¹H-Spektrum für einzelne H-Atome stehen, aber die Strukturelemente untersucht werden sollen, müssen die Signale für die Strukturanalyse noch auf das entsprechende Strukturelement heruntergerechnet werden. So werden im Fall von CH₃-Signalen die Werte aus der Integration der Peaks gedrittelt und bei CH₂-Signalen halbiert. An CH-Gruppen befindet sich nur ein Wasserstoffatom, weshalb die Werte entsprechend der Integration der Peaks verwendet werden können. Verglichen werden nun die Verhältnisse von aromatischen CH-Gruppen, CH₂- und CH₃-Gruppen und die Veränderung der Verhältnisse zwischen den Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Aromaten und der Harze. Diese Verhältnisse werden jeweils für den Vakuumrückstand sowie für die aufgetrennte DAO- und Pitch-Phase aufgestellt. Zur Vergleichbarkeit der Diagramme wurde jeweils der kleinste Wert des CH₃-Strukturelements für jede SARA-Fraktion auf 1 gesetzt. Im Folgenden ist das ¹H-Spektrum der Aromatenfraktion der DAO-Phase dargestellt. Die restlichen aufgenommenen ¹H-Spektren sind im Anhang der vorangegangenen Praktikumsarbeit zu finden. Das ¹³C-Spektrum sowie das zweidimensionale Spektrum finden sich in Anhang 2.

Ergebnisse und Diskussion

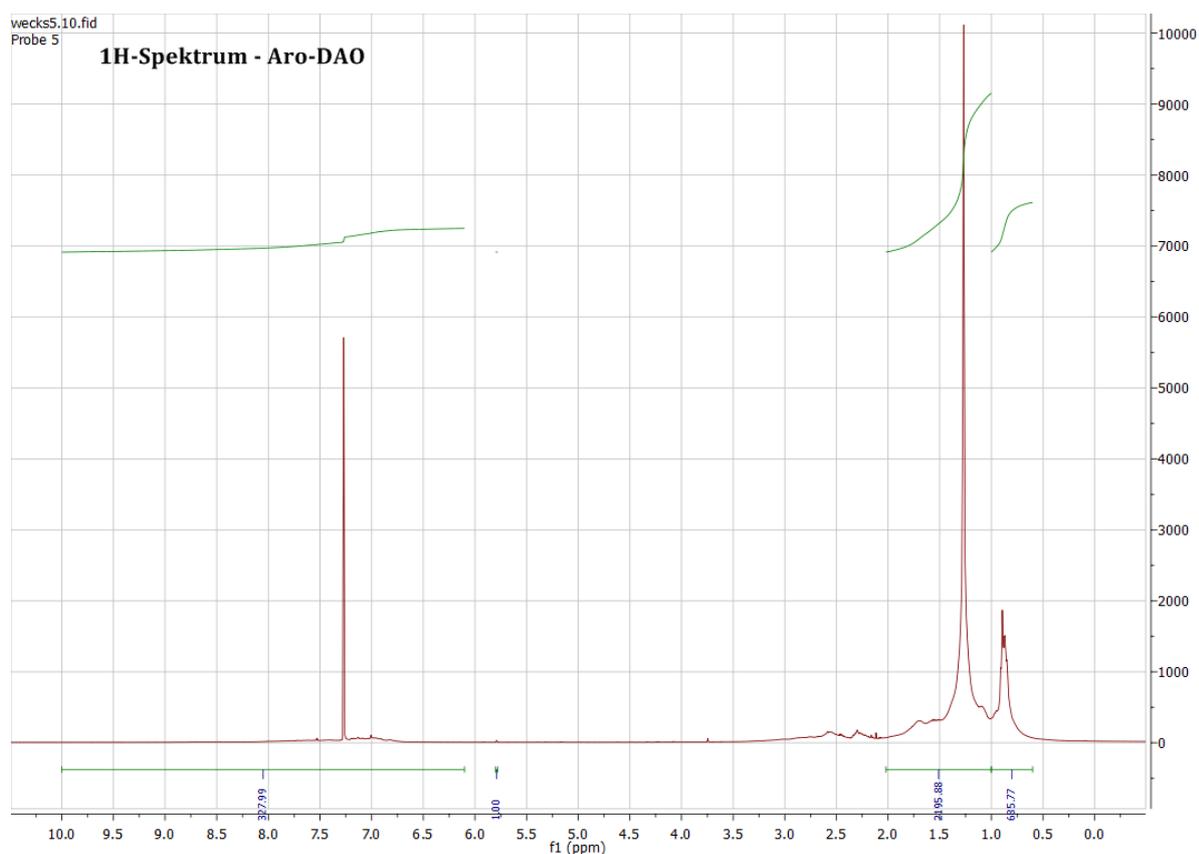


Abbildung 9: ^1H -Spektrum der Aromatenfraktion der DAO-Phase

Die aufgenommenen Spektren der gesättigten Fraktionen zeigen erwartungsgemäß kaum Signale von aromatischen CH-Verbindungen. Während die Pitch-Phase und natürlich der noch nicht in der SDA-Anlage aufgetrennte Vakuumrückstand geringe Mengen aromatischen Strukturen aufwies, war in der DAO-Phase praktisch kein Signal erkennbar. Da die Pitch-Phase komplexere Stoffe und vor allem deutlich größere Mengen an Aromaten aufweist, können diese teilweise beim Auftrennen durch die SARA-Analyse zusammen mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen eluieren. Hier spielt vor allem deren Alkylierungsgrad der entsprechenden Verbindungen eine Rolle, auf den später noch genauer eingegangen wird. Das zeigt sich auch in der leichten Verfärbung dieser Fraktion. Bei vollständiger Abwesenheit aromatischer Verbindungen müsste die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe farblos sein.

Ergebnisse und Diskussion

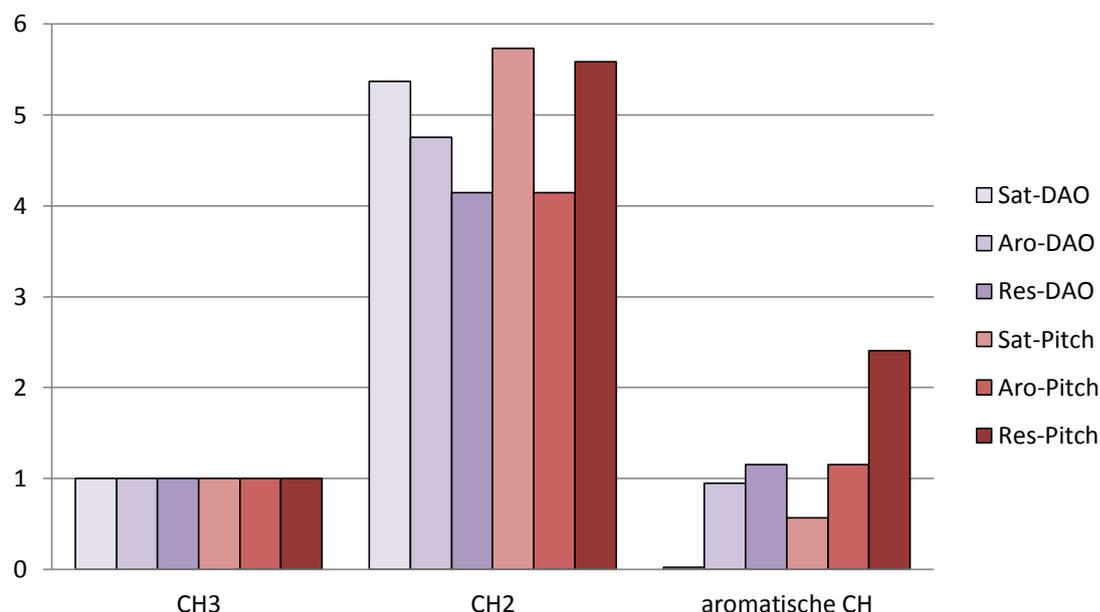


Abbildung 10: Vergleich der Verhältnisse der SARA-Fractionen in DAO und Pitch

Die Menge der aromatischen CH-Strukturen nimmt im Vergleich zur Fraktion der Aromaten bei den Harzen zu und verdoppelt sich nahezu von DAO- zu Pitch-Phase. In der Harzfraktion steigt außerdem der Anteil an CH₂-Gruppen, sowie an aromatischen CH-Strukturen, deutlich an. Die aromatischen CH-Gruppen werden in der Aromatenfraktion von DAO- zu Pitch-Phase verdoppelt, in der Harzfraktion sogar mehr als verdoppelt. Die nicht-aromatischen CH-Gruppen werden in dieser Strukturanalyse vorläufig nicht berücksichtigt. Quartäre C-Atome, also C-Atome mit jeweils vier chemisch gebundenen C-Atomen, können in der NMR-Spektroskopie im ¹H-Spektrum nicht dargestellt werden, da keine chemisch gebundenen ¹H-Atome zur Detektion vorhanden sind. Im ¹³C-Spektrum können sie jedoch üblicherweise detektiert werden. Da es sich allerdings um zu stark verdünnte Proben handelte, können die quartären C-Atome im aufgenommenen ¹³C-Spektrum nicht bestimmt werden. Daher müssten noch weitere NMR-Spektren der Proben aufgenommen werden, um genauere Aufschlüsse über die eventuell vorhandenen Strukturen zu erhalten. Die folgenden Strukturmodelle sind nur als erste Vorschläge zu sehen, die die unterschiedlichen Verhältnisse der CH₃-, CH₂- und CH-Gruppen vereinfacht zueinander darstellen sollen. Hier am Beispiel der Aromatenfraktion der DAO-Phase:

Ergebnisse und Diskussion

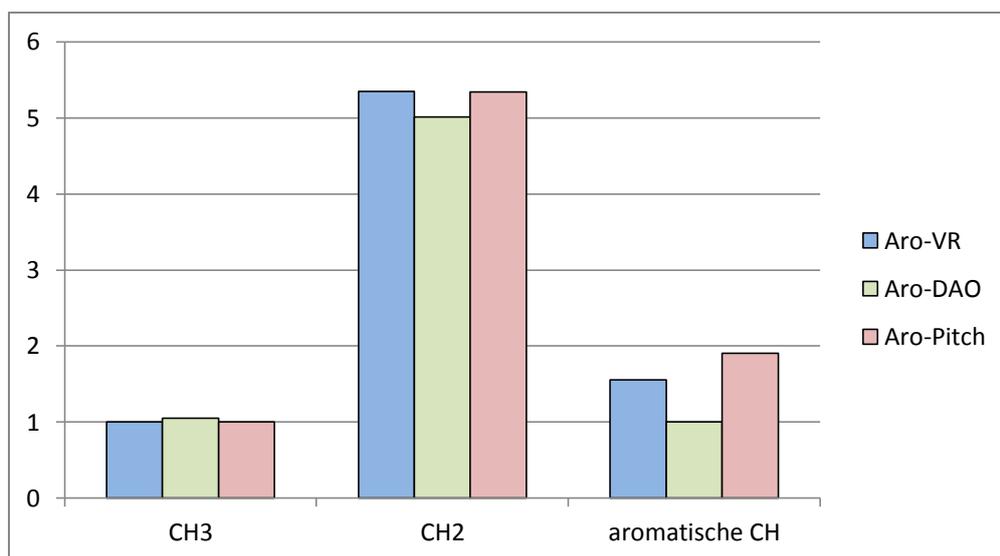


Abbildung 11: Vergleich der Verhältnisse der Aromatenfraktionen in VR, DAO und Pitch

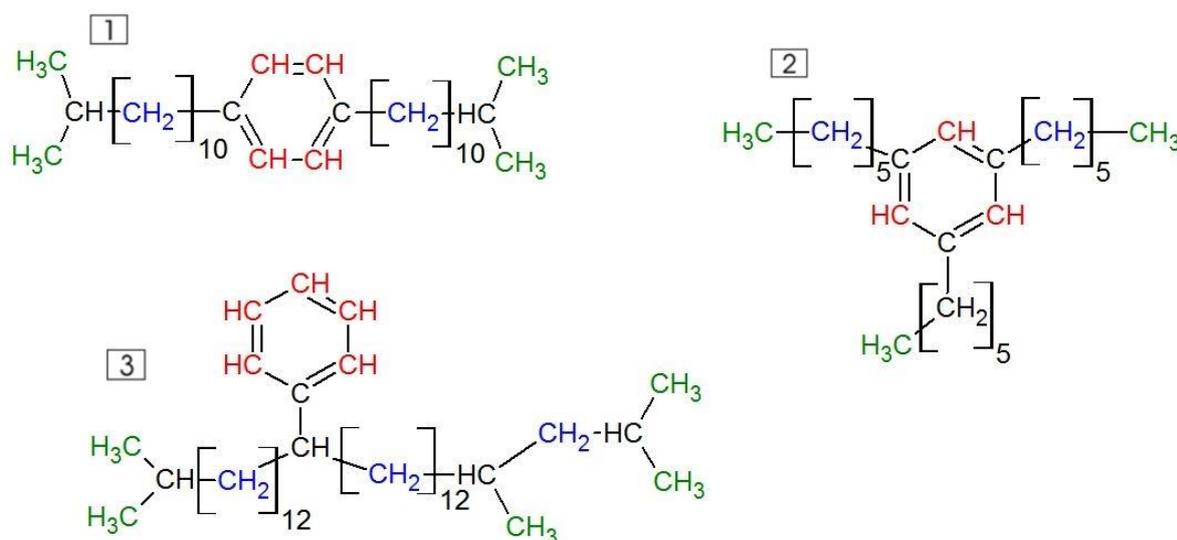


Abbildung 12: Strukturmodelle der Aromatenfraktion der DAO-Phase mit einfachen aromatischen Ringen

Das errechnete Verhältnis der aromatischen CH zu CH₃ und CH₂-Gruppen aus dem NMR-Spektrum der Aromatenfraktion der DAO-Phase ist 1 : 1 : 5. Dieses Verhältnis ist in drei möglichen Beispielstrukturen dargestellt. In Abbildung 12 sind die aromatischen CH-Gruppen in rot, die CH₃-Gruppen in grün und die CH₂-Gruppen in blau dargestellt. Wie zuvor erwähnt wurden die quartären C-Atome bei der Auswertung und Ausarbeitung der Strukturvorschläge vernachlässigt. Die nicht eingefärbten CH-Gruppen besitzen keinen aromatischen Charakter und werden ebenfalls vernachlässigt. Je nach Anzahl der im aromatischen Ring enthaltenen C-Atome, variieren die Kettenlänge bzw. der Verzweigungsgrad. Bei Modell 1 sind vier aromatische CH-Gruppen vorhanden. Um auf das Verhältnis 1 : 1 : 5 zu kommen müssen also vier CH₃-Gruppen und 20 CH₂-Gruppen im Molekül vorhanden sein. Modell 3 hingegen besteht aus fünf aromatischen CH-Gruppen, was zu fünf CH₃-Gruppen und 25 CH₂-Gruppen

Ergebnisse und Diskussion

führt. Zur Vereinfachung sind die Verzweigungen größtenteils endständig dargestellt, obwohl sie natürlich auch innerhalb der Kette vorliegen können. Auch die Kettenlängen sind variabel. Ist beim Strukturmodell 1 auf der linken Seite zum Beispiel nur eine CH_2 -Gruppe, sind auf der rechten Seite 19 CH_2 -Gruppen vorhanden und man erhält ein anderes Molekül. Zu erkennen ist, dass selbst bei diesen sehr stark vereinfachten Modellen mit jeweils nur einem aromatischen Ring viele weitere Strukturformeln möglich wären. Abbildung 13 zeigt noch einmal drei Strukturmodelle mit drei aromatischen Ringen statt nur einem.

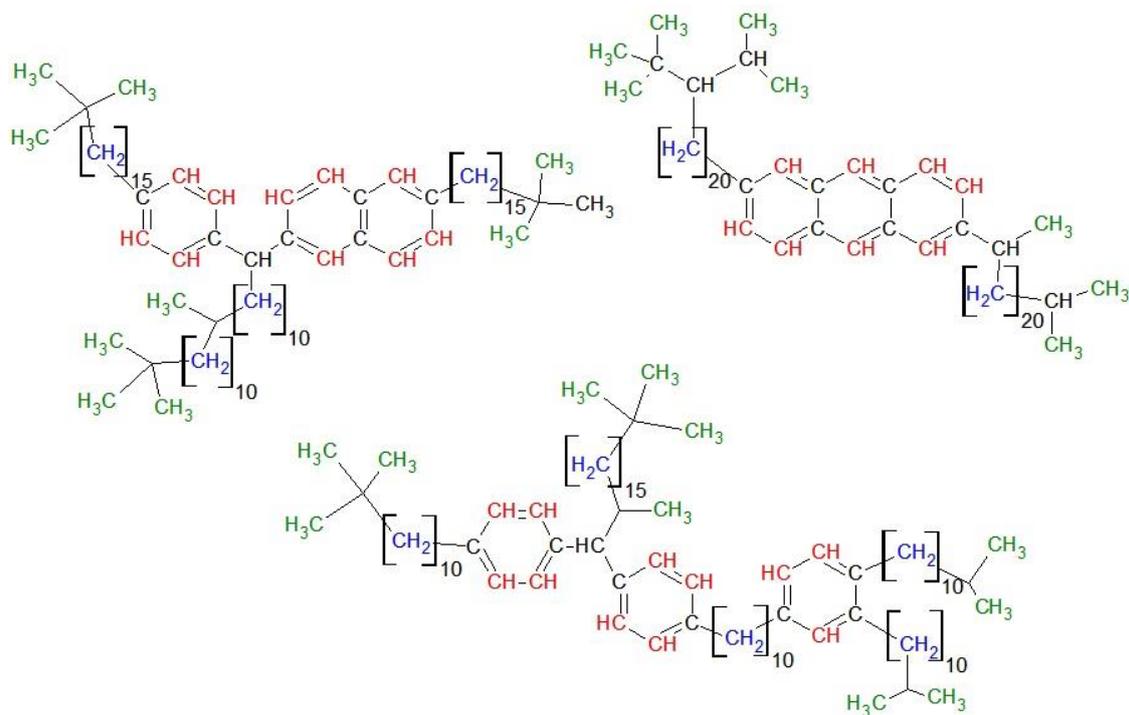


Abbildung 13: Strukturmodelle der Aromatenfraktion der DAO-Phase mit drei aromatischen Ringen

Sind nun statt einem aromatischen Ring mehrere Ringe vorhanden, entstehen dadurch noch eine größere Vielzahl an möglichen Strukturen. Die Ringe können dabei zum Beispiel direkt miteinander verbunden oder durch einzelne $\text{C}/\text{CH}/\text{CH}_2$ -Elemente oder Ketten verknüpft sein. Zum Eingrenzen der Strukturmöglichkeiten müssen somit weitere Analysen durchgeführt werden. Die Diagramme zu den Strukturverhältnissen in der gesättigten Kohlenstofffraktion sowie der Harzfraktion finden sich in Anhang 3. Strukturvorschläge für die DAO-Phase der beiden Fraktionen befinden sich in Anhang 4.

3.2 Solvent-Extraktion

Das eigentliche Ziel der angewendeten Flüssig-Flüssig-Extraktion ist es einen Gehalt an polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen unter 3 % zu erreichen, um das Raffinat zum Beispiel für die Reifenindustrie weiter verwenden zu können. Das Raffinat wird dann als TDAE (engl.: treated distilled aromatic extract) bezeichnet. Mit dem eingesetzten Lösungsmittel Furfural benötigt es dafür meist mehr als eine Extraktionsstufe. Verwendet man zum Beispiel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel, kann oft schon mit einer Stufe der gewünschte PAK-Gehalt erreicht werden. Im Gegensatz zu Furfural ist NMP allerdings deutlich weniger selektiv, sodass insgesamt mehr Stoffanteil in die Extraktphase übergeht. Beide Lösungsmittel werden in der Industrie verwendet. Bei der Verwendung von NMP als Lösungsmittel ist also eine einstufige Extraktion meist ausreichend, allerdings mit entsprechend vielen Begleitstoffen in der Extraktphase und einer geringeren Ausbeute an Raffinat. Die Ausbeute wird ebenfalls von Temperatur sowie dem Lösungsmittelverhältnis beeinflusst. Die Beschreibung dieser Zusammenhänge findet sich in der Praktikumsarbeit von Herrn Winkler [20], sodass die Untersuchung des hier verwendeten Lube Cuts in bereits festgesetzten Parameter stattfinden konnte und auch die Bestimmung des PAK-Gehalts nach der genauesten Methode mittels IP 346/92 [19] erfolgt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt:

Tabelle 4: Übersicht der bestimmten PAK-Gehalte der verschiedenen Extraktionsstufen

Extraktionsstufe	Phase	PAK-Gehalt in %
0	Extrakt	15,51
1	Raffinat	10,75
	Extrakt	22,10
2	Raffinat	5,79
	Extrakt	25,33
3	Raffinat	2,42
	Extrakt	26,06
4	Raffinat	1,65
	Extrakt	8,81

3.3 SimDist

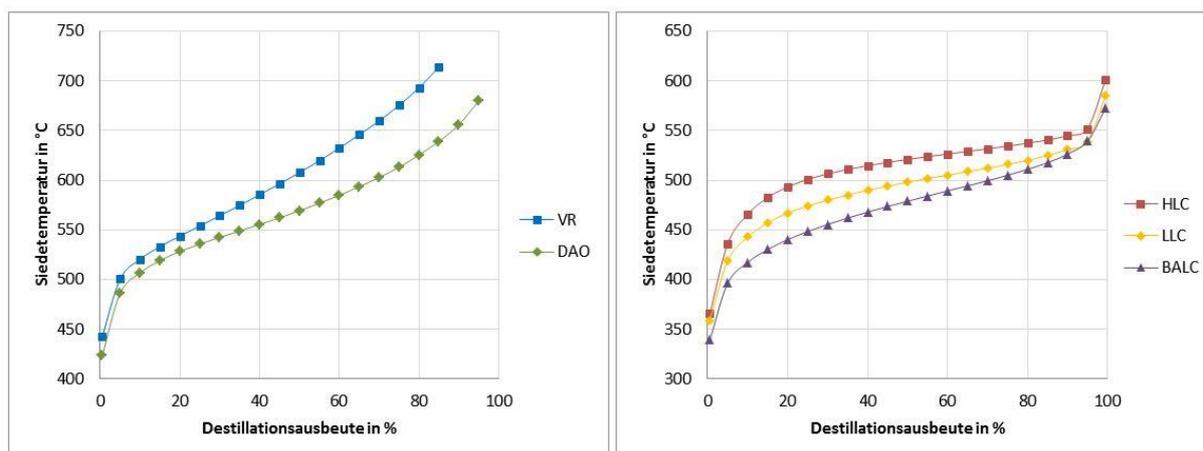


Abbildung 14: Vergleich der Siedeverläufe von Vakuumrückstands- und Vakuumgasölfractionen

Oben dargestellt sind die Siedekurvenverläufe der SDA-Fractionen sowie der Lube Cuts. Die verwendeten Proben stammten alle aus einer iranischen Anlage zur Erdölraffination. Wie zu vermuten liegen die Siedekurven der Lube Cuts insgesamt unterhalb der der SDA-Fractionen, da sie im Vorgang der Vakuumdestillation verdampfen, während der Vakuumrückstand nicht verdampft und zurückbleibt. LLC bezeichnet den Light-Lube Cut, HLC den Heavy-Lube Cut und BALC den Bandar Abbas-Lube Cut. Der Heavy Lube Cut besitzt die größte, der Light-Lube Cut die kleinste Dichte. Die Dichte des Bandar Abbas Lube Cuts liegt zwischen den beiden.

Die Stoffe in den Lube Cuts enthalten allgemein eine geringere Anzahl von Kohlenstoffatomen die, im Gegensatz zu den SDA-Fractionen, in einem kleineren Bereich liegt. Das führt dazu, dass man sie mittels HPLC-Analyse einfacher auftrennen und untersuchen kann. Es sind außerdem einzelne Peaks erkennbar, die im UV/VIS-Spektrum Rückschlüsse auf vorhandene Strukturen geben können. Da sich die Trennung der SDA-Fractionen mittels HPLC als äußerst schwierig herausstellt und die Säulen oft sehr lange brauchen, um sich nach einer Probeinjektion zu equilibrieren, können die Lube Cuts sozusagen als Vorstufe betrachtet werden.

3.4 HPLC

3.4.1 Untersuchungen zum Säulenmaterial

Die Trennung der hergestellten PAK-Mischung mittels drei verschiedener Säulen bei gleichem Eluenten mit n-Hexan : Cyclohexan : Isopropanol im Verhältnis 80 : 10 : 10 ist im Folgenden dargestellt:

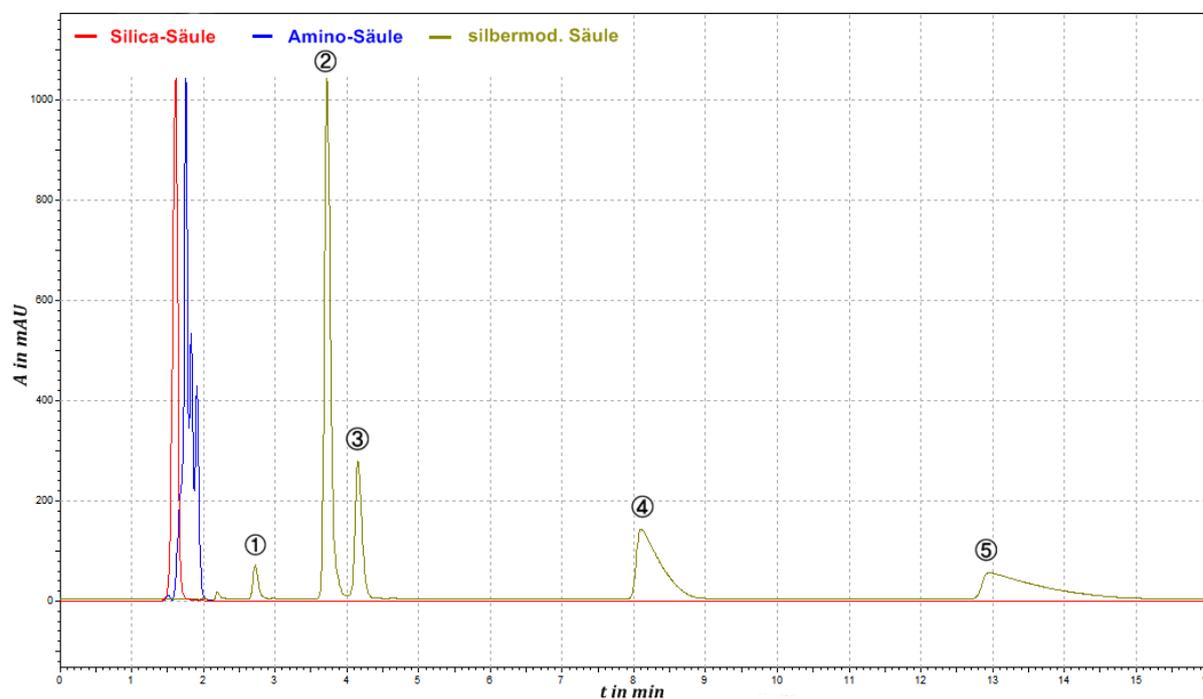


Abbildung 15: Vergleich der Trennleistung drei verschiedener Säulen bei gleichem Eluenten

Tabelle 5: Retentionszeiten der verschiedenen Bestandteile der Mischung

Nummer	Komponente	Retentionszeit in min
1	1,8-Dimethylnaphthalin	2,75
2	Phenanthren	3,75
3	3,6-Dimethylbenzothiophen	4,15
4	Benzo[a]anthracen	8,10
5	Benzo[a]pyren	12,90

Beim verwendeten Eluenten erfolgt nur bei der Ag-modifizierten Säule eine zufriedenstellende Trennung der fünf in der Mischung enthaltenen Komponenten. Während die unmodifizierte Silica-Säule lediglich einen einzigen Komponentenpeak liefert, ist der Peak bei der NH₂-Säule in einzelne, ineinanderlaufende Peaks unterteilt. Die Wechselwirkung zwischen der Probe und der NH₂-Säule sind somit stärker als bei der unmodifizierten Säule, aber noch nicht ausreichend für eine vollständige Trennung der Bestandteile. Für die Trennung der PAK-Mischung mittels dieser beiden Säulen wäre ein unpolarerer Eluent, wie zum Beispiel n-Hexan, nötig. Die Silica- sowie die NH₂-Säule stellten sich jedoch bereits als ungeeignet zur

Ergebnisse und Diskussion

Trennung der SDA-Fractionen und Lube Cuts heraus. Da die Elutionskraft von n-Hexan für die SDA-Fractionen und Lube Cuts bei der Ag-modifizierten Säule nicht ausreicht, wurde diese polarere Mischung als Eluent für den Vergleich der Retentionsstärke der Säulen verwendet. Die Wechselwirkungen der Komponenten mit den Säulen und ihre darauf resultierende Retentionszeitverschiebung wurden dazu bereits in der vorangegangenen Praktikumsarbeit [22] genauer beschrieben. Allgemein lassen sich die verschiedenen Retentionszeiten auf die unterschiedlich große Aromatizität der Aromaten, also die Delokalisierung ihrer π -Elektronen, zurückführen.

3.4.2 Untersuchungen zum Temperatureinfluss

Die Wechselwirkungen zwischen Analyten und stationärer Phase sind unter anderem von der Temperatur der Säule abhängig. Daher wurde die gleiche Probe bei drei unterschiedlichen Temperaturen eingespritzt, um die Trennleistung in Abhängigkeit der Temperatur zu beobachten.

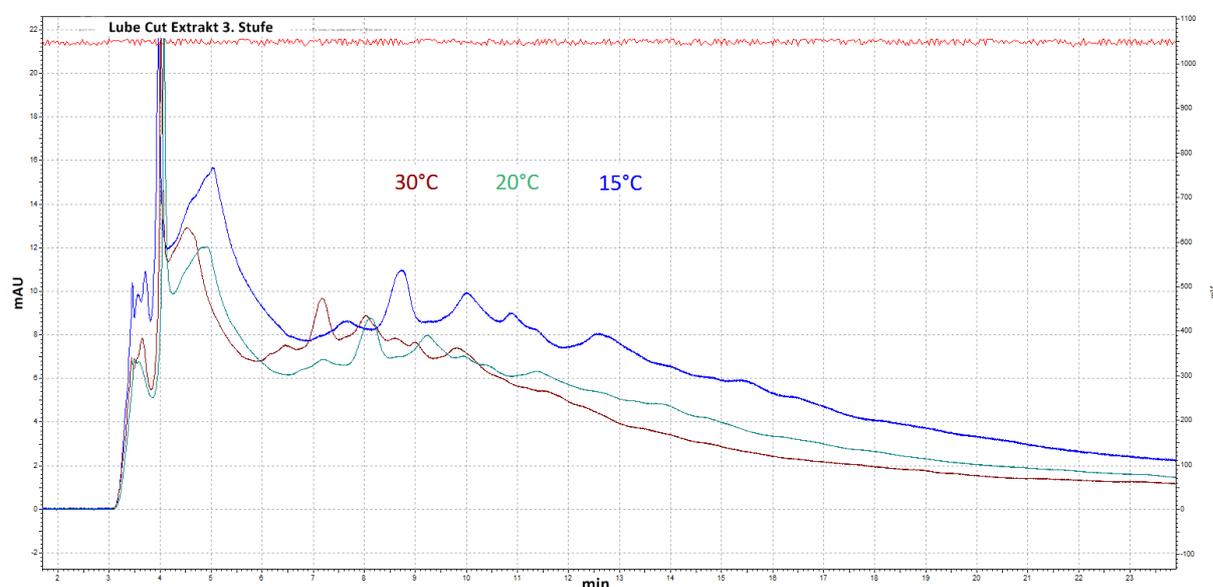


Abbildung 16: Chromatogramm in Abhängigkeit der Temperatur

Bei der Probe handelt es sich um ein Extrakt aus der dritten Extraktionsstufe eines Lube Cuts. Verglichen werden hier drei verschiedene Betriebstemperaturen der HPLC. Da für die gewünschte Trennung größtenteils nur die ungesättigten bzw. aromatischen Verbindungen von Bedeutung sind, ist hier lediglich das DAD-Signal angegeben. Obwohl die Peaks ineinander verlaufen ist anhand der größeren Peaks zu erkennen, dass sich die Trennleistung bei niedrigerer Temperatur verbessert. Zur Verdeutlichung wurde ein gut erkennbarer Peak herausgesucht und dessen Retentionszeiten für die drei Temperaturen verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: Retentionszeit in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur in °C	30	20	15
Retentionszeit in min	7,20	8,15	8,75

Bei der niedrigsten Temperatur ergibt sich so die höchste Retentionszeit. Theoretisch wäre es möglich, die Temperatur noch weiter herunterzusetzen, indem die Trennsäulen z.B. zusätzlich gekühlt werden. Für die weiteren Trennversuche die wurde Temperatur der HPLC jedoch bei 15 °C belassen. Mittels Klimaanlage wurde zusätzlich die Außentemperatur bei konstanten 20 °C gehalten, um den Temperaturunterschied zwischen Eluenten und HPLC so gering wie möglich zu halten.

3.4.3 Untersuchungen zum Alkylierungsgrad

Im Folgenden wurde getestet, ob der Alkylierungsgrad der aromatischen Ringe einen Einfluss auf die Retentionszeit nimmt und falls ja, wie groß dieser Einfluss wäre. Dazu wurden Einzellösungen von Naphthalin, 1,8-Dimethylnaphthalin und 2,3,6-Trimethylnaphthalin sowie eine Mischung der Verbindungen hergestellt. Als Referenz wurden die Proben erst einzeln und anschließend als Gemisch in die HPLC eingespritzt und die Chromatogramme verglichen. Bei den eingesetzten Trennsäulen handelte es sich um die beiden direkt hintereinander geschalteten Ag-modifizierten Silica-Säulen. Der Eluent setzte sich aus Hexan : Cyclohexan : Isopropanol in einem Verhältnis von 91 : 5 : 4 zusammen und die HPLC -Temperatur betrug 15 °C.

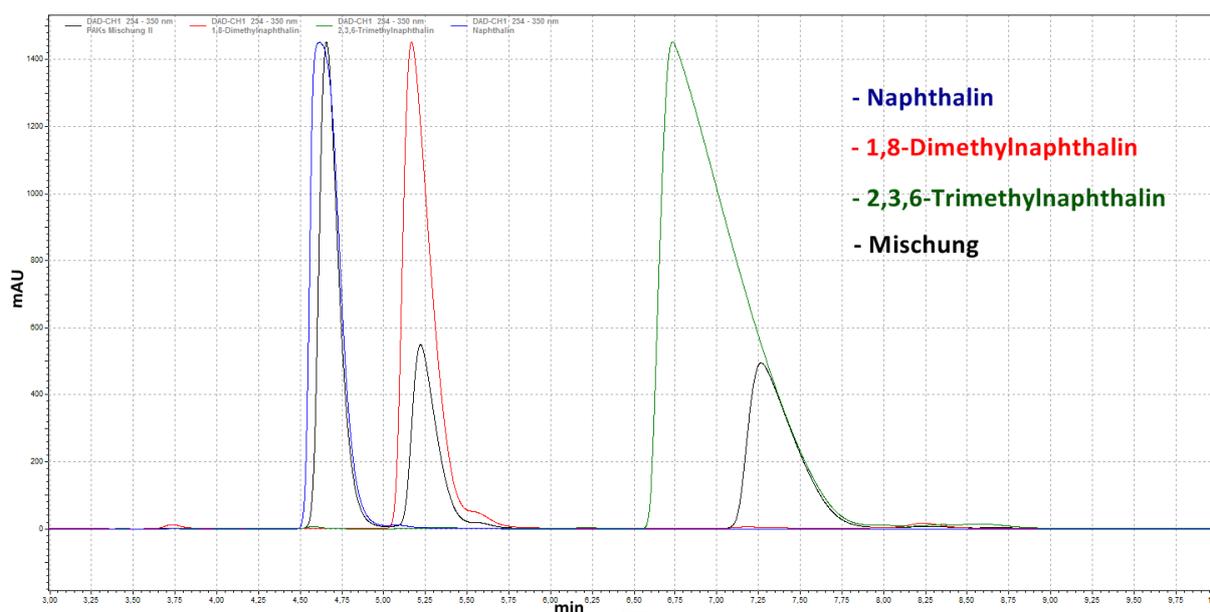


Abbildung 17: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, Ag-mod. Säule

Die farbigen Signale im Chromatogramm entsprechen den DAD-Signalen der Einzelkomponenten, das schwarze Signal der Mischung bei einer Wellenlänge von 254 nm.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, Ag-mod. Säule

Komponente	Naphthalin	1,8-Dimethylnaphthalin	2,3,6-Trimethylnaphthalin
Retentionszeit in min	4,60	5,20	6,75

In der Mischung eluieren die einzelnen Komponenten etwas später als bei ihren entsprechenden Einzelproben. Es ist möglich, dass die Säule vor dem Einspritzen der Mischung nicht lange genug equilibriert wurde und sich die Retentionszeiten der Peaks aus diesem Grund etwas verringern. Auch eine Interaktion der Komponenten im Gemisch ist vorstellbar. Erkennbar ist jedoch, dass mit den eingesetzten Säulen eine Basislinientrennung der drei Stoffe möglich ist. Der Alkylierungsgrad der aromatischen Ringe nimmt somit eindeutig Einfluss auf die Retentionszeit der Verbindungen. Hier sind jeweils nur Methylgruppen als Substituent vorhanden und es wurde lediglich die Abhängigkeit der Retentionszeit von der Anzahl der Substituenten bestimmt. Inwiefern jedoch die Kettenlänge der Substituenten Einfluss auf die Retentionszeit der Stoffe nimmt konnte nicht geprüft werden, da entsprechende Probenstandards nicht vorhanden waren. Auch die verschiedenen Positionen der Substituenten könnten Einfluss auf die Retentionszeit nehmen.

Die mit Silber modifizierten Silica-Säulen zeigten von den bisher getesteten Trennsäulen die größten Trennerfolge der Proben aus der SDA-Anlage, sowie den Lube Cuts. In verschiedenen Quellen [23, 24] wurden außerdem NO₂-modifizierte Silica-Säulen als geeignet zur Trennung von polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Um die Trennleistung der NO₂-Säule zu bestimmen und einzuschätzen, ob die Säule zusätzlich zu den beiden Ag-modifizierten Säulen eingesetzt werden könnte, wurden die Naphthalin-Standards sowie die Mischung unter gleichen Bedingungen getestet. Mit dem verwendeten Eluentengemisch aus Hexan, Cyclohexan und Isopropanol konnte keine Trennung der drei Stoffe erreicht werden. Die Polarität des Eluenten war bereits zu groß, weshalb daraufhin auf reines n-Hexan für die Trennung zurückgegriffen wurde.

Ergebnisse und Diskussion

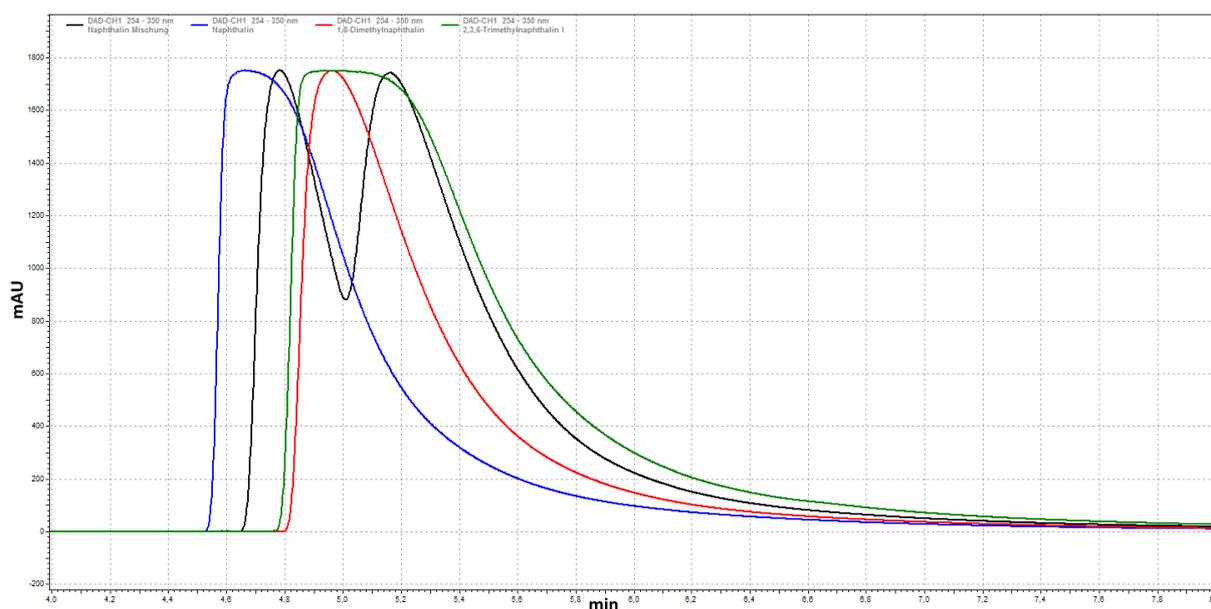


Abbildung 18: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, NO₂-mod. Säule

Obwohl eine gewisse Trennung der Komponenten möglich ist, ist diese im Vergleich zu der Trennung mittels der Ag-modifizierten Säulen deutlich weniger ausgeprägt. Allerdings wurden im ersten Fall auch zwei hintereinandergeschaltete Säulen verwendet. Für diese Trennung stand nur eine einzelne, dafür jedoch deutlich längere NO₂-modifizierte Säule zur Verfügung.

Tabelle 8: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, NO₂-mod. Säule

Komponente	Naphthalin	1,8-Dimethylnaphthalin	2,3,6-Trimethylnaphthalin
Retentionszeit in min	4,60	4,50	4,85

Naphthalin eluiert ähnlich wie bei der Ag-modifizierten Säule, das 2,3,6-Trimethylnaphthalin allerdings gleichzeitig bzw. sogar schon etwas vor dem 1,8-Dimethylnaphthalin. Das Signal der Mischung zeigt außerdem nur zwei, statt vorher drei Peaks, die nicht einmal eine Basislinientrennung besitzen. Der erste Peak des Doppelpicks entspricht also dem Naphthalin, während der zweite Peak sich aus der Überlagerung der beiden alkylierten Naphthalin-Standards zusammensetzt. Zusätzlich wurden die Säulen noch mit verschiedenen Benzolderivaten, wie Toluol, Ethylbenzol, Trimethylbenzol und Xylol, getestet. Da sich die Retentionszeiten aufgrund des einfachen, aromatischen Ringsystems jedoch kaum unterscheiden, konnten keine zuverlässigen Schlussfolgerungen auf die Art der Trennung gezogen werden. Die Trennleistung der NO₂-Säule ist größtenteils auf die Polarität der zu trennenden Stoffe zurückzuführen. Da bei der Ag-modifizierten Säule ein Metall die funktionelle Gruppe ausmacht, kann dort zusätzlich eine Trennung durch die Bildung von sogenannten Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen (engl.: charge-transfer, CT-Komplexe) erfolgen. Die funktionelle Gruppe, in diesem Fall Silber, fungiert als Elektronen-Akzeptor, die aromatischen Verbindungen als Elektronen-Donatoren, und trennt die Verbindungen je nach Stabilität ihrer sich bildenden CT-

Ergebnisse und Diskussion

Komplexe. Wie sich beim Vergleich der Trennung der Naphthalin-Proben zeigt, unterscheidet sich die Art der Trennung bei den verschiedenen Säulen. Daher wurde sich gegen den Einsatz der NO₂-Säule zusätzlich zu den Ag-modifizierten Säulen bei der Trennung der SDA- und Lube Cut-Proben entschieden.

Die Abhängigkeit der Retentionszeiten bzw. der Trennung von den Alkylierungsgraden der Verbindungen konnte außerdem in mehreren Publikationen wiedergefunden werden. Schon 1982 untersuchten Grizzle und Thomson [25] die Trennmöglichkeiten polycyclischer, aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels verschiedener Säulenmaterialien. Dabei gingen sie unter anderem auch auf den Alkylierungsgrad der Verbindungen und seine Auswirkungen ein. Es wurden 86 Modellverbindungen getestet, von denen man das Vorkommen in Erdöl und Schieferöl annahm. Dabei wurden die Ergebnisse der Trennungen mittels einer Aluminium-Säule, einer Diamino-Silicasäule sowie einer 2,4-Dinitroanilinpropyl-Silicasäule (DNAP-Säule) miteinander verglichen. Die DNAP-Säule bildet wie auch die Ag-modifizierte Säule CT-Komplexe, falls es sich bei den zu trennenden Stoffen, um Elektronen-Donatoren handelt. Wie oben erwähnt ist das bei aromatischen Kohlenwasserstoffen der Fall. Bei den verwendeten Modellverbindungen handelte es sich um Ein- bis Sechsring-Systeme mit verschiedenen Alkylierungsgraden. Die Untersuchungen ergaben, dass sich die Säulen in der Trennleistung bei einer verschiedenen Anzahl von aromatischen Ringen unterschieden.

Tabelle 9: Geeignete Trennsäulen für jeweilige Anzahl der aromatischen Ringe [25]

Säule	Aluminium	(NH ₂) ₂	DNAP	
Anzahl der Ringe	1-2	2-4	2-3	3-4

Die DNAP-Säule eignete sich scheinbar auch für die Trennung von Fünf- und Sechsringen, was aufgrund fehlender Messergebnisse jedoch nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Die relativen Retentionsstärken der DNAP- und Aluminiumsäule waren zwar deutlich größer, als die der Diamino-Säule, jedoch zeigte sich, dass bei der Diamino-, wie auch bei der DNAP-Säule, die Trennung nicht nur nach Anzahl der aromatischen Ringe, sondern auch nach der Anzahl der π -Elektronen erfolgte. Diese Art der Trennung ist für Erdöl und dessen Fraktionen zwar von Nutzen, aber aufgrund der vielen verschiedenen und sehr komplexen Strukturen kann sie ebenfalls zu starken Überlappungen der Retentionszeiten führen.

Der Einfluss der Substituenten setzt sich aus einer Kombination induktiver und sterischer Effekte zusammen. Allgemein hat dabei die Anzahl und Position der Alkylsubstituenten einen größeren Effekt auf die Retentionszeit, als die Länge der entsprechenden Alkylgruppen. Dabei erhöht sich bei kurzen Alkylgruppen (< 10 C-Atome) die Retentionszeit und verringert sich bei längeren Alkylgruppen (> 10 C-Atome). Bei der Substitution von aromatischen H-Atomen mit Methylgruppen vergrößert sich die Retentionszeit meist. Dieser Effekt wird allerdings auch von deren Position beeinflusst. Die Verzweigung der Alkylgruppen hat bei kleineren Ringsystemen kaum Auswirkungen auf die Retentionszeit, dafür aber bei größeren Ringsys-

temen. Auch hier sind die Auswirkungen je nach Position der verzweigten Alkylgruppen unterschiedlich.

Allgemein konnte bei allen Säulen eine deutliche Verkürzung der Retentionszeit bei Alkylgruppen an der 2-Position der Ringe beobachtet werden, genau wie die oben beschriebenen Einflüsse von Menge und Größe der Substituenten. Insgesamt zeigte außerdem die DNAP-Säule die besten Ergebnisse für größere Ringsysteme, unterliegt allerdings neben der Aluminium-Säule dem größten Einfluss von nicht-planaren Systemen auf die Retentionszeit. Gerade in Erdöl sind diese nicht-planaren Systeme sehr häufig zu finden. Natürlich nehmen auch Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel Einfluss auf die sterischen bzw. Substitutionseffekte und damit auf die Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial. [25]

Obwohl das Vorkommen von Schwefel in den untersuchten Proben aufgrund der angewendeten Raffinationsschritte in diesem Fall auszuschließen ist, gibt es noch genug Effekte, die Einfluss auf die Retentionszeiten der Verbindungen nehmen und die Trennung der hochsiedenden Erdölfraktionen erschweren.

3.4.4 Vergleich mit IP 346/92

Um die Schritte der vorangegangenen Lube Cut Extraktion nachzuvollziehen und ermittelten PAK-Gehalte der einzelnen Fraktionen zu überprüfen, wurden die Proben ebenfalls mit Hilfe der HPLC untersucht. Dafür wurden die beiden direkt hintereinandergeschalteten Ag-modifizierten Säulen genutzt. Die Temperatur der HPLC betrug 15 °C und als Eluent wurde n-Hexan : Cyclohexan : Isopropanol im Verhältnis 91 : 5 : 4 verwendet. Die erhaltenen Chromatogramme wurden daraufhin jeweils für das ELSD- und das DAD-Signal integriert. Die Peakflächen des DAD werden als in der Probe enthaltene PAKs deklariert und können somit mit den durch die IP 346/92 bestimmten PAK-Gehalten verglichen werden. Da die Proben alle auf den gleichen Massenanteil verdünnt worden waren, muss die Summe von PAKs und nicht-PAKs in allen Lösungen gleich sein. Sinkt also der PAK-Gehalt, wird das Signal des ELSD im Verhältnis zum DAD-Signal intensiver und die Peakfläche größer.

Ergebnisse und Diskussion

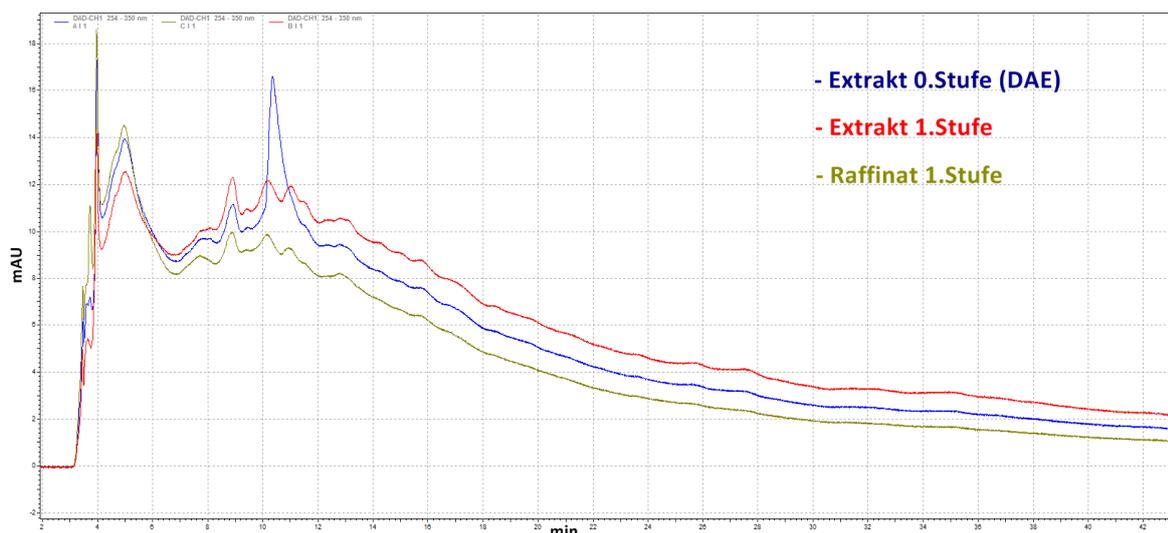


Abbildung 19: Vergleich der DAD-Signale der 0. und 1. Extraktionsstufe

Im Chromatogramm ist dieser Zusammenhang deutlich erkennbar. Das Raffinat der 1. Stufe gibt im Vergleich zum Extrakt der 0. Stufe ein kleineres DAD-Signal, das Extrakt der 1. Stufe ein größeres Signal. Im dazugehörigen ELSD-Chromatogramm sinkt das Signal von Raffinat, über Extrakt 0. Stufe zu Extrakt 1. Stufe ab. Die Peakfläche des ELSD-Signals wird also kleiner und der Gehalt von nicht-PAKs geringer.

Um die erstellten Diagramme übersichtlicher zu gestalten wurden die Peakflächen jeweils auf den größten Wert normiert.

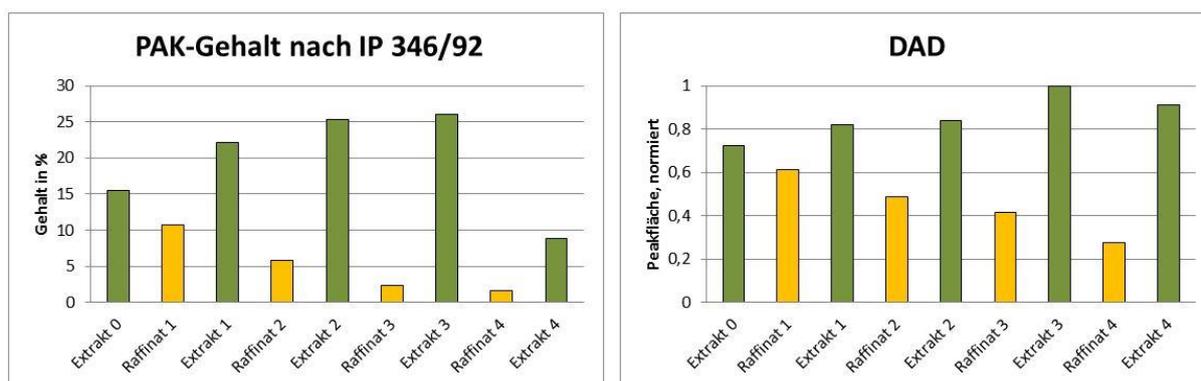


Abbildung 20: Vergleich der Ergebnisse von IP 346/92 und HPLC, PAK-Gehalte

Das Hauptziel der Extraktion war den PAK-Gehalt in der Raffinatphase zu senken. Vergleicht man also die Raffinatphasen in den beiden Diagrammen, ist dieser Trend bei beiden deutlich erkennbar. Im Extrakt steigt er Gehalt bis zur dritten Extraktionsstufe an und sinkt dann ab. Der PAK-Gehalt des Raffinats lag nach der dritten Stufe bereits unter 3 %, weshalb kaum noch PAKs in die Extraktphase überführt werden können.

Ergebnisse und Diskussion

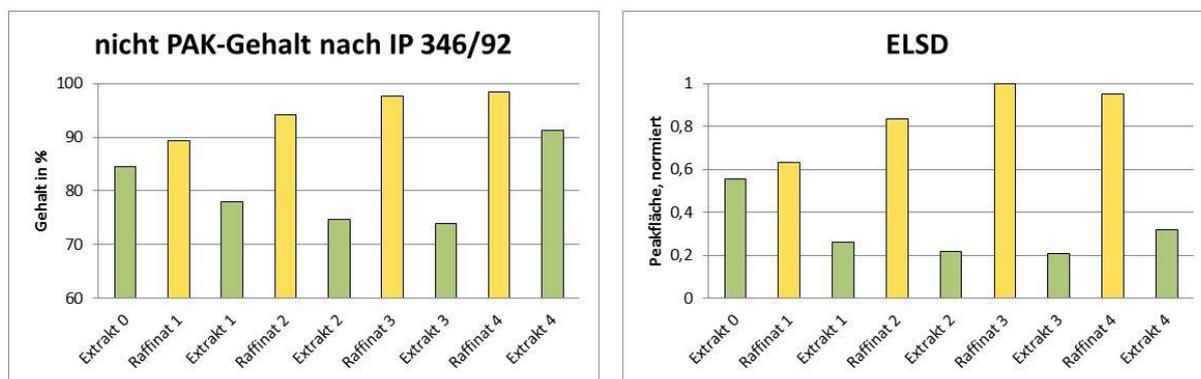


Abbildung 21: Vergleich der Ergebnisse von IP 346/92 und HPLC, nicht PAK-Gehalte

Der Gehalt an nicht PAK-Verbindungen nimmt in der Extraktphase bis zur dritten Extraktionsstufe ab und steigt dann wieder an. Im ELSD-Detektor ist der Anstieg bei der vierten Extraktstufe zwar auch erkennbar, allerdings nicht so deutlich wie bei der Analyse nach IP 346/92. Im Raffinat steigt der nicht PAK-Gehalt wie gewünscht an, obwohl er beim bei der vierten Extraktionsstufe noch einmal leicht sinkt. Diese Beobachtung, ebenso wie der nicht so starke Anstieg im Extrakt der 4. Stufe ist höchstwahrscheinlich auf die Inhomogenität der Probe zurückzuführen. Da allerdings die gewünschte Abnahme des PAK-Gehalts oben bereits nachgewiesen wurde, konnte auf eine weitere Analyse mittels HPLC verzichtet werden. Die Ergebnisse aus der Analyse nach IP 346/92 konnten also größtenteils mit der Analyse mittels HPLC reproduziert und bestätigt werden.

3.4.5 Methoden und Probleme

Tabelle 10: Übersicht der getesteten HPLC-Methoden

HPLC-Fahrweisen	Lösungsmittel	Trennsäulen	Temperaturen	
isokratisch	n-Hexan	Silica	DAD	ELSD
linearer Gradient	Cyclohexan	NH ₂	30°C	30°C
Stufengradient	Isopropanol	CN	20°C	40°C
	Dichlormethan	NO ₂	15°C	
		Ag		

Im Laufe des Praktikums wurden versucht, die Trennung der Proben mit unterschiedlichsten Mitteln zu erreichen. Die isokratische Fahrweise, also mit gleichbleibendem Verhältnis des Eluentengemisches, stellte sich als die optimalste Fahrweise heraus. Verwendet man zum Beispiel eine Gradientenfahrweise, also wechselnde Verhältnisse im Eluenten, ergeben sich mehrere Probleme. Linearer Gradient bedeutet in dem Fall, dass das Verhältnis über einen gewissen Zeitraum verändert wird, während beim Stufengradient das Verhältnis schlagartig, also in einer Stufe geändert wird. So können zum Beispiel bei einem unpolaren Eluenten wie n-Hexan zu Beginn unpolare Komponenten langsam von der Säule eluieren und dabei aufgetrennt werden. Später gibt man zum Beispiel Isopropanol als Gradienten hinzu, um die polare-

Ergebnisse und Diskussion

ren Komponenten von der Säule zu spülen. Beim Ändern des Lösungsmittelverhältnisses entstehen jedoch sogenannte Geisterpeaks. Geisterpeaks sind Signale, die vom Lösungsmittel bzw. der Änderung dessen hervorgerufen werden. Üblicherweise wird der Gradient als erstes ohne Probe und anschließend mit Probe gefahren, um die Lösungsmittelpeaks vom eigentlichen Probensignal abziehen zu können. In den getesteten Fällen waren die entstandenen Geisterpeaks jedoch so groß, dass sie das Probensignal komplett überdeckten. Zusätzlich tritt bei Gradientenfahrweisen in der NP-HPLC noch das Problem des Lösungsmittel Cut-Offs auf. Organische Lösungsmittel absorbieren, wie die UV/Vis-aktiven Komponenten aus den Proben, Licht bestimmter Wellenlängen. Bei isokratischer Fahrweise können diese Wellenlängen trotzdem detektiert werden, da sich die Grundlinie des Detektors anpassen kann. Verändert man jedoch das verwendete Lösungsmittel, wird dieses nun ebenfalls detektiert und überdeckt damit eventuelle Komponentensignale. Als Cut-Off wird dabei der Bereich der Wellenlängen, die absorbiert werden, bezeichnet. Bei Cyclohexan liegt der Cut-Off Bereich zum Beispiel zwischen 200 und 235 nm [26]. Alle Komponenten, die ebenfalls diesen Bereich absorbieren können somit vom Detektor nicht mehr aufgezeichnet werden. Gibt man das Cyclohexan bereits zu Anfang als geringen Anteil hinzu, lässt sich die Stärke des Signal Cut-Offs zwar verringern, jedoch nicht komplett verhindern. Daher wurde aus den genannten Gründen die isokratische Fahrweise der HPLC verwendet.

Dichlormethan wurde in mehreren Quellen als geeigneter Eluent zur Trennung von Erdölfraktionen genannt. [27, 28] Da die Elutionskraft des Dichlormethans allerdings wesentlich geringer als die des Isopropanols ist, konnte es in Verbindung mit den Ag-mod. Säulen nicht sinnvoll eingesetzt werden. Da die Silber-Modifizierung sich jedoch bereits von den bisher getesteten Säulen-Modifikationen am effektivsten zeigte, wurde Dichlormethan nur kurzzeitig als Eluent getestet. Daher wurden größtenteils nur die Verhältnisse des ternären Eluenten aus n-Hexan, Cyclohexan und Isopropanol für die Trennversuche verändert. Bei unpolarem Eluentengemisch, also mit großem n-Hexan Anteil, konnten zwar die Trennung der einzelnen Peaks verbessert werden, jedoch mussten die Säulen dann teilweise zwei Stunden oder länger für die nächste Probe equilibriert werden. Erhöhte man den polaren Anteil verringerte sich die benötigte Equilibrationszeit, die Trennung verschlechterte sich jedoch.

Auch das Ausgasen der Lösungsmittel innerhalb der Gerätkomponenten bereitete Problem. Der niedrige Siedepunkt von Dichlormethan, aber auch von n-Hexan, führte dazu, dass sich über Nacht oder bei längeren Standzeiten Gasblasen bildeten. Das Gerät musste so vor der Inbetriebnahme mehrere Male gespült werden. Vor allem im Autosampler war das Ausgasen der Lösungsmittel in der Spritze sowie der Probenschlaufe problematisch, da das Spülen der Spritze viel Zeit kostete und die Entgasung der Probenschlaufe nicht vollständig möglich war. So gelangten die Gasblasen bei der Probenentnahme in die Trennsäulen und damit später in die Detektoren. Da die Einspritzung einheitlicher Probenmengen sowie der benötigte stabile Druck im DAD so teilweise nicht gewährleistet werden konnten, mussten einige Analysen

Zusammenfassung

häufig wiederholt werden. Bei den meist notwendigen langen Equilibrationszeiten führte das zu einem hohen zeitlichen Aufwand.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurden aufgenommene NMR-Spektren eines Vakuumrückstands, sowie dessen mittels SDA-Anlage und SARA-Analyse aufgetrennten Fraktionen, untersucht und ausgewertet. Durch das Zusammenfassen und Zuordnen der Signalpeaks zu den aromatischen CH-, CH₂ und CH₃-Strukturelementen konnten Verhältnisse aufgestellt werden. Diese Verhältnisse wurden für die einzelnen Fraktionen verglichen und daraufhin einige allgemeine Strukturvorschläge erstellt.

Berits in der vorangegangenen Praktikumsarbeit stellte sich die Trennung der Vakuumrückstände und ihrer Fraktionen als äußerst schwierig heraus. Gerade in den hochsiedenden Erdölfraktionen ist eine große Vielfalt komplexer Verbindungen vorhanden. Die Anzahl der aromatische Ringe, deren Verknüpfung, vorhandene Heteroatome, Alkylierungsgrad und Kettenlänge der Alkylketten sowie deren Verzweigungsgrad nehmen dabei Einfluss auf die Retentionszeit der Verbindungen. Durch diese Einflüsse besitzen sie oft eine sehr hohe chemische Ähnlichkeit zueinander und lassen sich daher nur schwer trennen. Daher sollten Lube Cuts aus dem Vakuumgasöl als Vorstufe zur Trennung der SDA-Fraktionen verwendet werden. Für die Weiterverarbeitung der Lube Cuts ist ein PAK-Gehalt von < 3% nötig. Der Extrakt eines Lube Cuts wurde dazu insgesamt vier Extraktionsstufen mit Furfural als Lösungsmittel unterzogen und die Fraktionen getrennt untersucht. Unter Verwendung einer SimDist-Analyse konnten außerdem Vergleiche in Bezug auf die Siedetemperaturen zwischen den aus dem Vakuumgasöl stammenden Lube Cuts und dem Vakuumrückstand hergestellt werden.

Mittels HPLC wurden die Retentionsstärken von zwei handelsüblichen Säulen, eine reine Silica-Säule und eine NH₂-modifizierte Säule, und einer am INC mit Silber modifizierten Silica-Säule verglichen, um geeignete Trennsäulen für die Trennung hochsiedender Kohlenwasserstoffe zu identifizieren. Außerdem wurde der Einfluss der Temperatur auf die Trennung untersucht und daraufhin eine Temperatur von 15 °C für die weiteren Analysen mittels HPLC festgelegt. Auch die Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades wurden geprüft und dabei die Trennung von zwei hintereinandergeschalteten Ag-modifizierten Silica-Säulen mit einer NO₂-modifizierten Silica-Säule verglichen. Anschließend wurde diese Abhängigkeit anhand der Versuche von Grizzle und Thomson [25] bestätigt und mit in die Überlegungen zur Trennung der hochsiedenden Erdölfraktionen einbezogen. Außerdem wurden die über die IP 346/92 ermittelten PAK-Gehalte der untersuchten Lube Cut Fraktionen mit Hilfe der HPLC überprüft und verglichen. Dabei konnte das Hauptziel der Flüssig-Flüssig-Extraktion, einen PAK-Gehalt der Raffinatphase < 3 % zu erreichen, bzw. den PAK-Gehalt der Raffinatphase durch die Extraktion zu verringern, bestätigt werden. Schlussendlich wurde ein Überblick über getesteten Fahrweisen, Methoden, Säulen und Eluenten gegeben und die auftretenden Probleme der NP-HPLC erläutert.

5. Ausblick

Da die aufgenommenen NMR-Spektren erste Aufschlüsse über möglich vorliegende Strukturen und die Verhältnisse der entsprechenden Strukturelemente geben konnten, können diese Strukturvorschläge durch genauere Integrationsgrenzen möglicherweise noch verbessert werden. Die Peaks und deren chemische Verschiebung können dazu mit Tabellenwerken verglichen werden, um eventuell vorkommende Strukturelemente herauszufiltern. Auch eine erneute Aufnahme der ^{13}C -Spektren mit weniger verdünnten Probenlösungen ist vorstellbar.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde bereits bei verschiedenen Parametern, wie Temperatur, Art des Lösungsmittels, Lösungsmittelverhältnis, Mischzeit etc., untersucht, kann jedoch noch weiter optimiert werden, um eine möglichst geringe Anzahl von Extraktionsstufen zum Erreichen des PAK-Gehalts $< 3\%$ in der Raffinatphase zu realisieren.

Die Trennung der Lube Cuts kann weiter als Vorstufe zur Trennung der VR-Fractionen genutzt werden um die benötigte Equilibrationszeit der Säulen zu reduzieren. Können PAK-Standards mit größeren Alkylsubstituenten beschafft werden, kann der beschriebene Effekt der Alkylkettenlänge auf die Retentionszeit womöglich bestätigt und ebenfalls in die Untersuchungen zur Trennung der hochsiedenden Kohlenwasserstoffe mit einbezogen werden. In dem oben zusammengefassten Artikel wurden außerdem Silica-Säulen mit einer DNAP-Modifizierung und deren Möglichkeiten zur Trennung von entsprechend großen Ringsystemen beschrieben. Die Modifizierung des Silica-Gels wurde am INC bereits erfolgreich durchgeführt. Mehrere Säulen wurden daraufhin extern mit dem Material gepackt und konnten nun bereits zum Einsatz kommen. Für die vorab untersuchten Säulen konnten die optimalen Verhältnisse für die eingesetzten Lösungsmittel zur Trennung der Proben bereits ermittelt werden, während diese Untersuchungen für die DNAP-Säule jetzt noch anstehen. Zusätzlich sind noch weitere Säulenmaterialien in Planung. So sollen zum Beispiel noch mit Platin, Kupfer und Eisen modifizierte Silica-Säulen getestet werden. Inwiefern der Fluss der mobilen Phase Einfluss auf die Trennleistung der Säulen nimmt wird ebenfalls überprüft, da dieser zur Analyse von Proben für die Praktikumsdauer konstant bei $1 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ gehalten wurde. Sind zufriedenstellende Analysen der zu untersuchenden Proben möglich, sollen so Rückschlüsse von den HPLC-Ergebnissen auf die Herkunft des Erdöls, sowie die dazugehörige Fahrweise der SDA-Anlage gezogen werden können. Anschließend soll eine Datenbank erstellt werden, die die optimale Fahrweise der SDA-Anlage für den entsprechenden Vakuumrückstand, zum Erhalt der gewünschten Stoffe in DAO- und/oder Pitch-Phase, zeigt. Außerdem soll damit die bisher noch benötigte SARA-Analyse aufgrund ihres hohen Aufwands und Lösungsmittelbedarfs umgangen werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Erdöl und Erdgas - organische Stoffgemische.
<http://www.che-bio.de/themen/erdoel3.html>, abgerufen am: 15.06.2016
- [2] Seilnacht, T.: Erdölverarbeitung.
<http://www.seilnacht.com/Lexikon/erdoel.html>, abgerufen am: 15.06.2016
- [3] Seitz, M.: Vorlesungsskript: Prozesstechnik. Merseburg 2014
- [4] When Solvent Deasphalting is the Most Appropriate Technology for Upgrading Residue, Houde, E. J. u. McGrath, M. J., London 2006
- [5] SDA, EDL-Anlagenbau
- [6] Oil Refinery Processes, Manglani, G.
- [7] 2011. *Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*
- [8] Költzsch, B.: Untersuchungen zur chromatographischen Trennung und Charakterisierung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen aus der Erdölaufbereitung, Hochschule Merseburg Bachelorarbeit. Merseburg 2015
- [9] Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E. u. Butenschön, H.: Organische Chemie. Wiley-VCH-Lehrbuchkollektion 1. Weinheim: Wiley-VCH 2011
- [10] Banwell, C. N., McCash, E. M. u. Kreiner, W. A.: Molekülspektroskopie. Ein Grundkurs. München: Oldenbourg 1999
- [11] Sattler, K.: Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate. Weinheim: Wiley-VCH 2001
- [12] Unger, K. K. u. Weber, E. (Hrsg.): Leitfaden für Anfänger und Praktiker. Handbuch der HPLC, ; 1. Darmstadt: GIT-Verl. 1995
- [13] DAD-Chemgapedia.
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/hplc_detail1.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/hplc/detektoren/diodenarray/dad1m75ht0201.vscml.html, abgerufen am: 12.06.2016
- [14] ELSD - GIT Labor. <http://www.git-labor.de/forschung/chemie-physik/verdampfenderlichtstredetektor-im-gmp-umfeld>, abgerufen am: 12.06.2016
- [15] Das Prinzip der Gaschromatographie (GC), 2010.
<http://www.chemieunterricht.de/dc2/chromato/gcprinzh.htm>, abgerufen am: 02.10.2016
- [16] Gaschromatographie im Detail.
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/gc_detail1.vlu.html, abgerufen am: 02.10.2016
- [17] 2006. *DIN EN 15199-2 Mineralölerzeugnisse - Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufs*

Verzeichnisse

- [18] 1995. *DIN EN ISO 10370 Bestimmung des Koksrückstandes*
- [19] BSI-Standard; 2004. *IP 346/92 Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions*
- [20] Winkler, T.: Aufbau und Evaluierung eines Versuchsstandes zur Solvent-Extraktion im Labormaßstab, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig Praktikumsbericht. Leipzig 2016
- [21] Zhu, Y., Morisato, K., Hasegawa, G., Moitra, N., Kiyomura, T., Kurata, H., Kanamori, K. u. Nakanishi, K.: High-performance liquid chromatography separation of unsaturated organic compounds by a monolithic silica column embedded with silver nanoparticles, S. 2841–2847
- [22] Stekly, A.: Untersuchungen zur simulierten Extraktion von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen mittels Normalphasen-HPLC, Hochschule Merseburg Praktikumsbericht. Merseburg 2016
- [23] Comparative study of HPLC column packings for the separation of aromatic and polar compounds in fossil fuel liquids, Matsunaga, A. u. Kusayanagi, S., Vereinigte Staaten von Amerika 1991
- [24] Lankmayr, E. P. u. Müller, K.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. High-performance liquid chromatography using chemically modified columns. *Journal of Chromatography A* 170 (1979) 1, S. 139–146
- [25] Grizzle, P. L. u. Thomson, J. S.: Liquid chromatographic separation of aromatic hydrocarbons with chemically bonded (2,4-dinitroanilinopropyl)silica. *Analytical Chemistry* 54 (1982) 7, S. 1071–1078
- [26] Solvent Cut-off wavelengths. <http://www.chem.fsu.edu/~shatruk/docs/Solvent-UV-cutoffs.pdf>, abgerufen am: 02.11.2016
- [27] Gilgenast, E., Boczkaj, G., Przyjazny, A. u. Kaminski, M.: Sample preparation procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum vacuum residue and bitumen. *Analytical and bioanalytical chemistry* 401 (2011) 3, S. 1059–1069
- [28] Barman, B. N., Cebolla, V. L. u. Membrado, L.: Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 30 (2000) 2-3, S. 75–120

7. Glossar

Fremdwort	Bedeutung
aromatics	Aromaten
asphaltenes	Asphaltene
carbon nuclear magnetic resonance	Kohlenstoff-Kernspinnresonanz
charge-transfer	Elektronen-Donator-Akzeptor
clay	Fullers Erde
deasphalted oil	entasphaltiertes Öl
deoiling	Entölen
dewaxing	Entwachsen
diode array	Diodenarray, Diodenanordnung
distilled aromatic extract	Aromatenextrakt
evaporative light scattering detector	verdampfender Lichtstredetektor
gas chromatography	Gaschromatographie
heavy lube cut	schweres Schmieröldestillat
high performance liquid chromatography	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
hydrogen nuclear magnetic resonance	Wasserstoff-Kernspinnresonanz
infrared	infrarot
lube cut	Schmieröldestillate
liquid chromatography	Flüssigkeitschromatographie
light lube cut	leichtes Schmieröldestillat
nebulizer	Zerstäuber
nuclear magnatic resonance	Kernspinnresonanz
Pitch	hocharomatisches, unlösliches Extrakt
normal phase	Normalphase
polycyclic aromatic hydrocarbons	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
propane deasphalting	Propan-Entasphaltierung
resins	Harze
reversed phase	Umkehrphase
saturates	gesättigte Kohlenwasserstoffe
simulated distillation	simulierte Destillation
solvent deasphalting	Entasphaltierung
solvent extraction	Solvent-Extraktion/Lösungsmittelextraktion
treated distilled aromatic extract	behandelter Aromatenextrakt
spektroscopy	Spektroskopie
ultraviolet	ultraviolett
vacuum residue	Vakuumrückstand
visible	sichtbar

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht über die Erdölraffination [3].....	8
Abbildung 2: Schema einer SDA/PDA-Anlage [6]	9
Abbildung 3: Schema zum Aufbau einer SARA-Säulenchromatographie [8]	10
Abbildung 4: Teilbereiche des elektromagnetischen Spektrums mit Spektroskopiemethoden [10].....	12
Abbildung 5: Schema eines UV-Detektors [12]	17
Abbildung 6: Aufbau eines Dioden-Array Detektors [13].....	18
Abbildung 7: Schema der Aufarbeitung von Lube Cuts mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion	22
Abbildung 8: 2D-Spektrum der Aromatenfraktion der DAO-Phase	27
Abbildung 9: ¹ H-Spektrum der Aromatenfraktion der DAO-Phase.....	29
Abbildung 10: Vergleich der Verhältnisse der SARA-Fractionen in DAO und Pitch	30
Abbildung 11: Vergleich der Verhältnisse der Aromatenfraktionen in VR, DAO und Pitch.....	31
Abbildung 12: Strukturmodelle der Aromatenfraktion der DAO-Phase mit einfachen aromatischen Ringen	31
Abbildung 13: Strukturmodelle der Aromatenfraktion der DAO-Phase mit drei aromatischen Ringen.....	32
Abbildung 14: Vergleich der Siedeverläufe von Vakuumrückstands- und Vakuumgasölfractionen	34
Abbildung 15: Vergleich der Trennleistung drei verschiedener Säulen bei gleichem Eluenten	35
Abbildung 16: Chromatogramm in Abhängigkeit der Temperatur	36
Abbildung 17: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, Ag-mod. Säule	37
Abbildung 18: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, NO ₂ -mod. Säule	39
Abbildung 19: Vergleich der DAD-Signale der 0. und 1. Extraktionsstufe	42
Abbildung 20: Vergleich der Ergebnisse von IP 346/92 und HPLC, PAK-Gehalte	42
Abbildung 21: Vergleich der Ergebnisse von IP 346/92 und HPLC, nicht PAK-Gehalte	43

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Teilbereiche der elektromagnetischen Strahlung [10].....	11
Tabelle 2: Übersicht über verwendete VR-Proben für die NMR-Spektroskopie	21
Tabelle 3: Zuordnung der Strukturelemente in den aufgenommenen NMR-Spektren	27
Tabelle 4: Übersicht der bestimmten PAK-Gehalte der verschiedenen Extraktionsstufen	33
Tabelle 5: Retentionszeiten der verschiedenen Bestandteile der Mischung	35
Tabelle 6: Retentionszeit in Abhängigkeit der Temperatur	37
Tabelle 7: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, Ag-mod. Säule	38
Tabelle 8: Retentionszeiten in Abhängigkeit des Alkylierungsgrades, NO ₂ -mod. Säule	39
Tabelle 9: Geeignete Trennsäulen für jeweilige Anzahl der aromatischen Ringe [25]	40
Tabelle 10: Übersicht der getesteten HPLC-Methoden	43

10. Formelverzeichnis

Gleichung 1: Formel der Frequenz [9]	11
Gleichung 2: Energiedifferenz I [10].....	13
Gleichung 3: Energiedifferenz II [10]	13
Gleichung 4: Chemische Verschiebung [9]	14
Gleichung 5: Lambert-Beer'sches Gesetz [12]	17
Gleichung 6: Berechnung des Koksrückstands.....	23

11. Anhangsverzeichnis

Anhang 1: Glasreaktor für Solvent-Extraktion

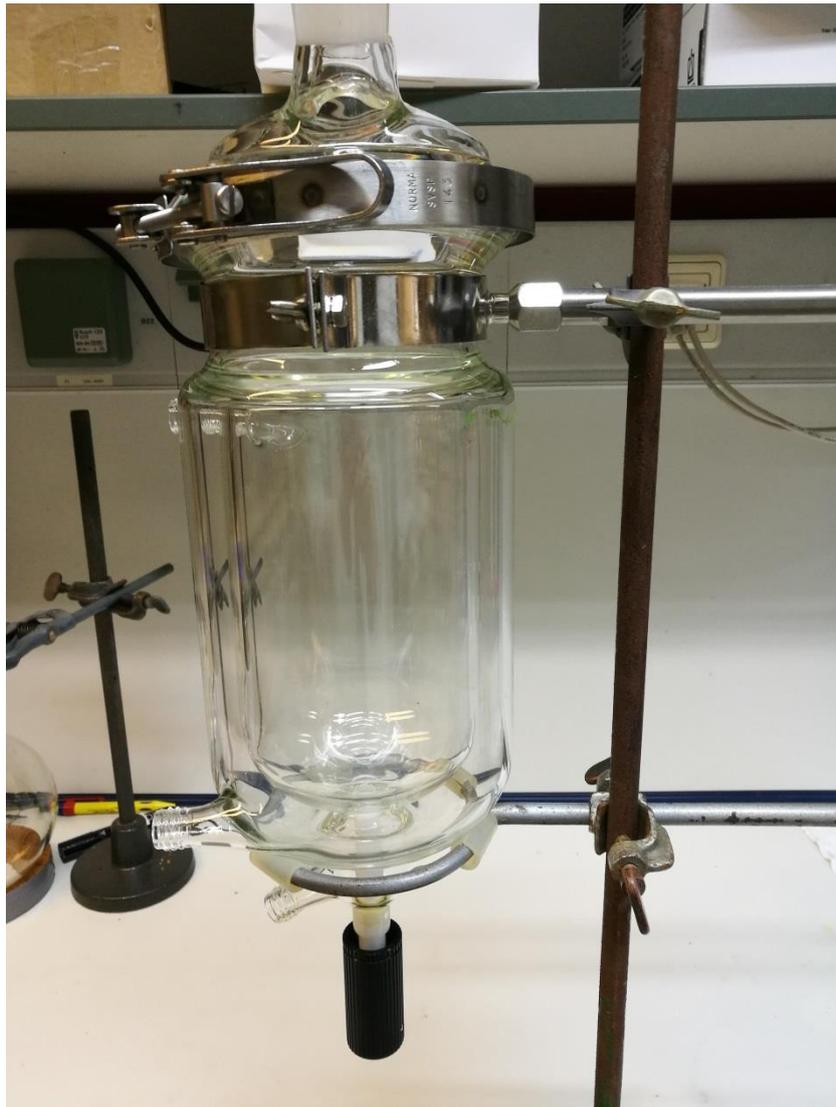
Anhang 2: weitere NMR-Spektren

Anhang 3: Verhältnisse der Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Harze

Anhang 4: weitere Strukturvorschläge

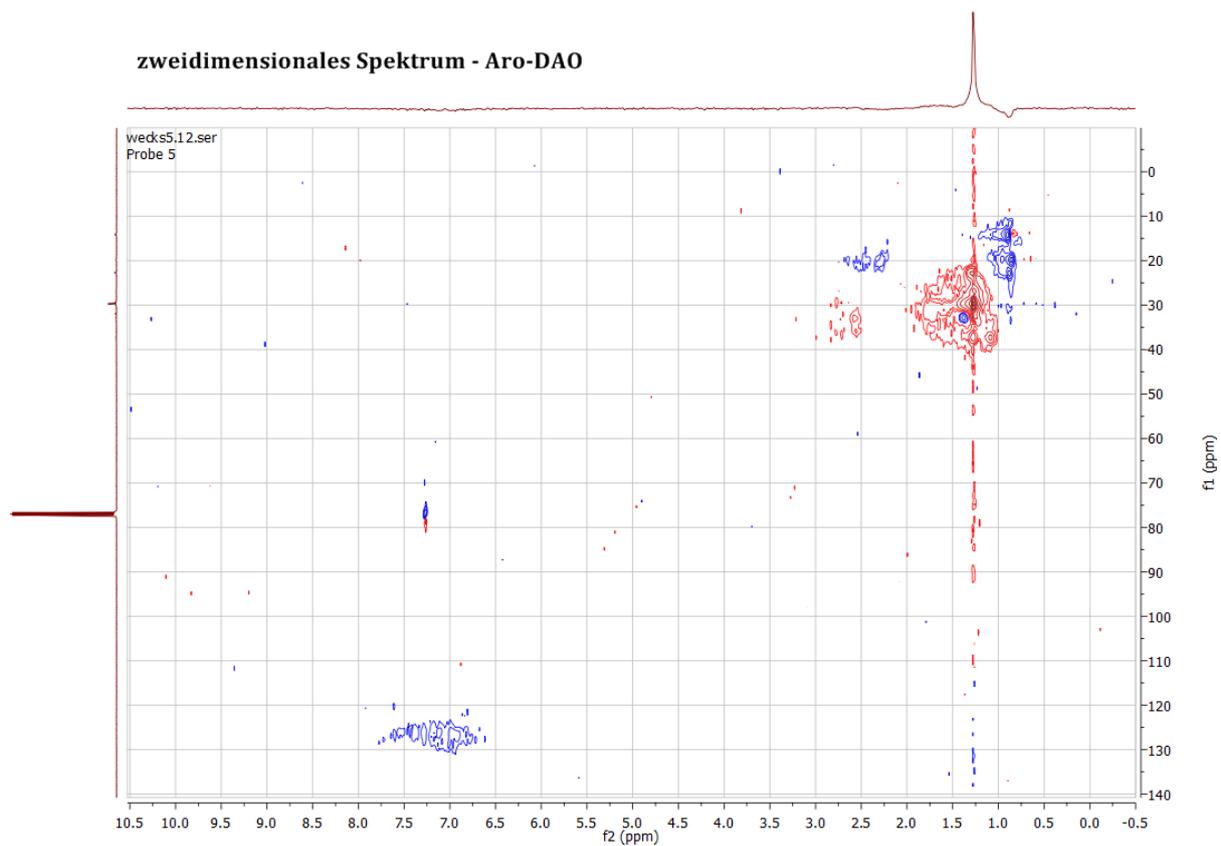
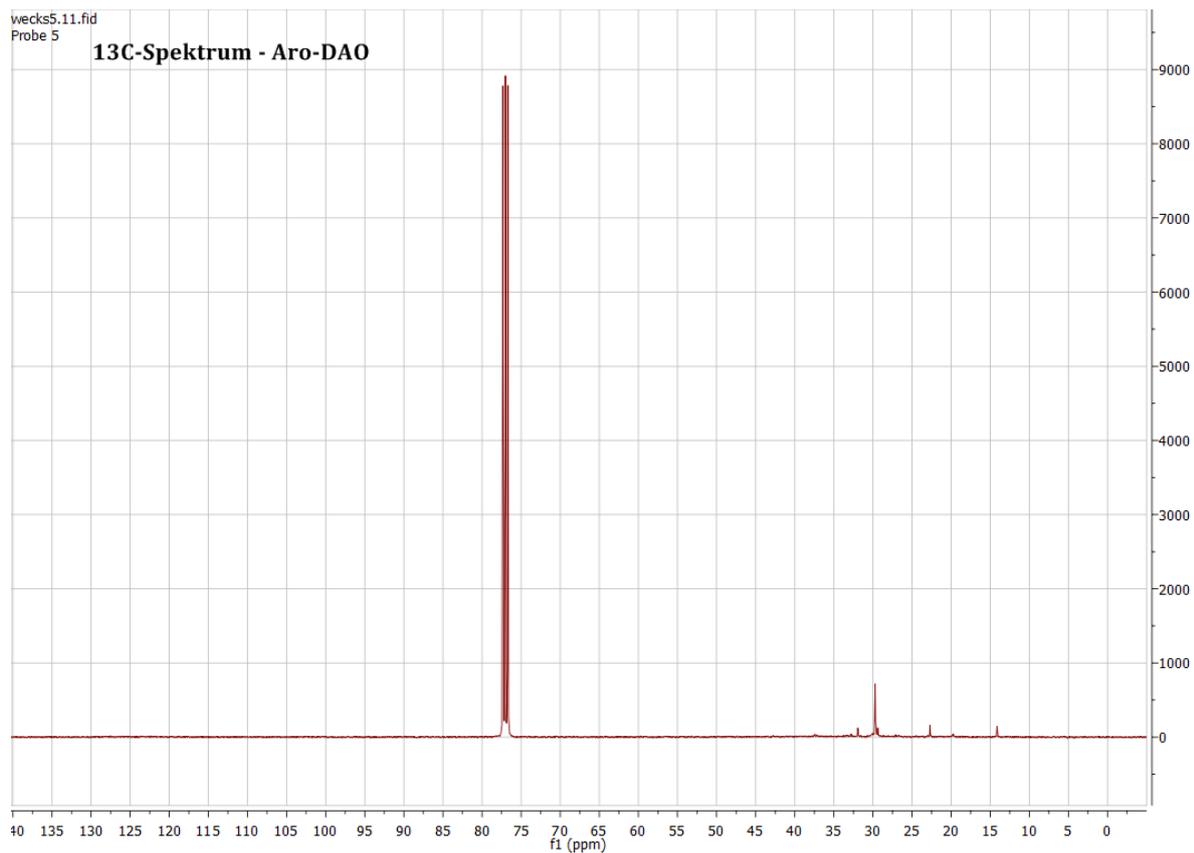
Anhang

Anhang 1: Glasreaktor für Solvent-Extraktion



Anhang

Anhang 2: weitere NMR-Spektren



Anhang

Anhang 3: Verhältnisse der Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Harze

