

Diplomarbeit

Aufklärung der paraffinischen Seitenketten in Asphaltenen aus Visbreakerrückstand mittels RICO-Methode

ausgeführt am

Institut für Angewandte Synthesechemie

an der Fakultät für Technische Naturwissenschaften und Informatik
der TU Wien

unter der Anleitung von

Univ.-Doz. Dr. phil. Alfred Ecker

durch

Cand. phil. Cand. Ing. Robert Kopic

Sandwirtgasse 18/10

1060 Wien

Wien, 2003

Meiner Familie,

meiner lieben Freundin Andrea,

meinem Diplomarbeitsbetreuer Univ.-Doz. Dr. phil. Alfred Ecker,

meiner Diplomarbeitsbetreuerin ao. Univ.-Prof. Mag. phil. Dr. phil. Meta Niederkorn,

i svima koji nisu imali povjerenje u mene.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Zielsetzung.....	8
3. Stand der Wissenschaft.....	9
3.1. RICO.....	9
3.1.1. Überblick.....	9
3.1.2. Methodologie.....	9
3.1.2.1. Erste Schritte	9
3.1.2.2. Verbesserung der Reproduzierbarkeit	10
3.1.2.3. Erste Anwendung auf fossile Materialien.....	10
3.1.2.4. Erste Anwendung auf Asphaltene	11
3.1.2.5. Verbreitete Anwendung	12
3.1.3. Aktueller Stand.....	13
3.1.3.1. RICO.....	13
3.1.3.2. Herstellung von Octadecylestern.....	14
3.1.3.3. Herstellung von Octylestern.....	15
3.1.3.4. Herstellung von Methylestern	15
3.1.3.5. Reinigung durch Harnstoffadduktbildung	16
3.1.4. Formelschema.....	16
3.2. Paraffine in Bitumen.....	17
3.2.1. Begriffsbestimmungen.....	17
3.2.1.1. Bitumen.....	17
3.2.1.2. Asphaltene.....	21
3.2.2. Auswirkungen von Paraffinen auf Bitumeneigenschaften.....	22
3.2.3. Normierte Bestimmungsmethoden für Paraffine in Bitumen	23
3.2.3.1. Destillationsverfahren.....	23
3.2.3.2. Extraktionsverfahren.....	24
3.2.4. Vorgeschriebene Grenzwerte	24
3.3. Visbreaker	25
3.3.1. Anlagen	25
3.3.2. Spaltreaktionen	26
4. Versuchsdurchführung	28
4.1. Allgemeine Angaben	28

4.1.1.	Reagenzien und Lösemittel	28
4.1.2.	Geräte	28
4.1.3.	Berechnung der Gaschromatographieergebnisse	29
4.2.	Modellversuche	32
4.3.	Gasöle	33
4.3.1.	Charakterisierung.....	33
4.3.1.1.	Dichte.....	33
4.3.1.2.	Siedeanalyse	33
4.3.2.	Trennung der Aromaten	34
4.3.3.	RICO	34
4.3.4.	Herstellung von Octylestern.....	34
4.3.5.	Herstellung von Methylestern	35
4.4.	Rückstandsproben	35
4.4.1.	Charakterisierung.....	35
4.4.1.1.	Koksrückstand	35
4.4.1.2.	Gehalt an Asphaltene	36
4.4.2.	Abtrennung der Asphaltene.....	37
4.4.3.	RICO	37
4.4.4.	Herstellung von Octylestern.....	37
4.4.5.	Herstellung von Methylestern	38
5.	Ergebnisse.....	39
5.1.	Modellversuche	39
5.1.1.	Pentylbenzol	40
5.1.2.	Tridecylbenzol.....	40
5.1.3.	Tetralin	41
5.2.	Gasöle	42
5.2.1.	Brega-Gasöl.....	42
5.2.1.1.	Charakterisierung	43
5.2.1.2.	Trennung der Aromaten.....	43
5.2.1.3.	Herstellung von Octylestern.....	44
5.2.1.4.	Herstellung von Methylestern	44
5.2.2.	Visbreaker-Gasöl	45
5.2.2.1.	Charakterisierung	45
5.2.2.2.	Trennung der Aromaten.....	46

5.2.2.3.	Herstellung von Octylestern.....	46
5.2.2.4.	Herstellung von Methylestern	47
5.3.	Rückstandsproben	48
5.3.1.	Visbreaker-Einsatz.....	48
5.3.1.1.	Charakterisierung	48
5.3.1.2.	Abtrennung der Asphaltene	49
5.3.1.3.	Herstellung von Octylestern.....	49
5.3.1.4.	Herstellung von Methylestern	49
5.3.2.	Visbreaker-Rückstand.....	50
5.3.2.1.	Charakterisierung	50
5.3.2.2.	Abtrennung der Asphaltene	51
5.3.2.3.	Herstellung von Octylestern.....	51
5.3.2.4.	Herstellung von Methylestern	52
6.	Zusammenfassung.....	53
6.1.	Gasöle	53
6.1.1.	Brega-Gasöl.....	53
6.1.2.	Visbreaker-Gasöl.....	56
6.2.	Rückstandsproben	58
6.2.1.	Visbreaker-Einsatz.....	58
6.2.2.	Visbreaker-Rückstand.....	60
6.3.	Diskussion.....	61
7.	Literatur	64
7.1.	Allgemein.....	64
7.2.	RICO.....	64
7.3.	Paraffine in Bitumen.....	69
7.4.	Visbreaker	69
7.5.	Normen	70
8.	Anhang	71
8.1.	Carbonsäuren	71
8.1.1.	n-Monocarbonsäuren	71
8.1.2.	α,ω -Dicarbonsäuren.....	72
8.2.	Gaschromatogramme.....	73
8.2.1.	Modellversuche	73
8.2.1.1.	Pentylbenzol.....	73

8.2.1.2.	Tridecylbenzol.....	74
8.2.1.3.	Tetralin.....	75
8.2.2.	Gasöle	76
8.2.2.1.	Brega-Gasöl.....	76
8.2.2.2.	Visbreaker-Gasöl.....	79
8.2.3.	Rückstandsproben.....	82
8.2.3.1.	Visbreaker-Einsatz.....	82
8.2.3.2.	Visbreaker-Rückstand.....	85
8.3.	Siedeanalysen.....	88
8.3.1.	Visbreaker-Gasöl.....	88

1. Einleitung

In den letzten zwanzig Jahren wurden bei der Strukturaufklärung von Asphaltene und anderen hochmolekularen Erdölfraktionen durch die Verwendung der RICO-Methode (Ruthenium Ions Catalyzed Oxidation) große Fortschritte erzielt. Bei dieser Methode werden aromatische Kohlenstoffe in hoher Ausbeute zu Kohlendioxid (CO_2) oxidiert. Die aliphatischen Seitenketten bleiben dabei unzerstört und werden zu Carbonsäuren umgewandelt.

Die Methode ist dafür geeignet, die Länge der paraffinischen Seitenketten an den aromatischen Zentren und die Länge der Polymethylenbrücken zwischen zwei aromatischen Zentren zu bestimmen.

In Visbreakeranlagen werden die nicht-bitumenfähigen Vakuumrückstände thermisch angecrackt, um die Ausbeute an Destillaten zu erhöhen und die Wirtschaftlichkeit der „Heizöl schwer“-Produktion zu verbessern. Die Visbreakerrückstände, die etwa 80% des Visbreakereinsatzes ausmachen, werden zur „Heizöl schwer“-Erzeugung verwendet. Könnten diese Visbreakerrückstände für die Produktion von Bitumen eingesetzt werden, ließe sich die Wertschöpfung deutlich erhöhen, da Bitumen einen höheren Handelspreis als „Heizöl schwer“ erzielt.

Die Verwertung des Visbreakerrückstandes zu Bitumen ist problematisch, weil der Einfluß des Paraffinanteiles schwer abschätzbar ist. Einerseits geben die beiden aktuellen normierten Methoden zur Bestimmung des Paraffingehaltes nur ein äußerst grobes Bild der tatsächlichen strukturellen Eigenschaften der untersuchten Proben wieder, andererseits sind der Paraffinanteil und die Art der Paraffine maßgebliche Kriterien für die Qualität von Bitumen.

2. Zielsetzung

Die Anzahl der Alkylketten und ihre durchschnittliche Längenverteilung sind wichtige Einflußgrößen für die Bildung von Micellen, die Löslichkeit von Harzen und Asphaltenen und die Duktilität von Bitumen. Die RICO-Methode ist geeignet, das Ausmaß der Dealkylierung zu überwachen, das während der thermischen Verarbeitung von Bitumen und Rückständen auftritt. Als Routinemethode könnte sie dazu dienen, Vakuumrückstände und Visbreakerrückstände besser zu evaluieren, um so Bitumen von guter Qualität mit höherer Wertschöpfung zu erhalten.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie Gehalt und Längenverteilung der Paraffinketten in Asphaltenen gemessen werden können. Außerdem wird argumentiert, warum diese Messungen sinnvoll sind.

3. Stand der Wissenschaft

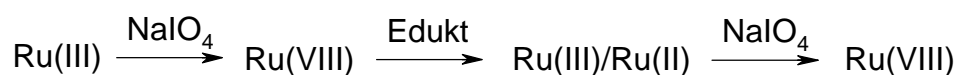
3.1. RICO

3.1.1. Überblick

RICO (Ruthenium Ions Catalyzed Oxidation) wurde das erste Mal im Jahr 1953 von Djerassi und Engle (Lit. 6) angewandt. Die Ergebnisse blieben aber schlecht reproduzierbar, bis Sharpless et al. (Lit. 7) im Jahr 1981 die Verwendung von Acetonitril als Kosolvens vorschlugen. Acetonitril sollte dabei das Ausfällen von niedervalenten Rutheniumcarboxylat-komplexen verhindern. Damit wurden die Selektivität und die Reproduzierbarkeit dieser Oxidation stark verbessert. Für seine Arbeiten über metallkatalysierte Oxidationen erhielt Barry K. Sharpless im Jahr 2001 von der schwedischen Akademie der Wissenschaften die Hälfte des Nobelpreises für Chemie zuerkannt.

Stock et al. (Lit. 8) wendeten im Jahr 1983 als erste RICO auf fossiles Material, auf Kohle, an. In der Erdölchemie wurde die Methode erstmals im Jahr 1985 von Strausz et al. (Lit. 11) für die Strukturaufklärung von natürlichen Asphaltenen verwendet.

Früher wurde die Methode „Ruthenium Tetroxid“ katalysierte oder „Ruthenium (VIII)“ katalysierte Reaktion genannt. Da aber Ruthenium (VIII) nur eine der vorkommenden oxidativen Stufen darstellt, wird nunmehr der Begriff RICO (Ruthenium Ions Catalyzed Oxidation) verwendet (Lit. 21).



3.1.2. Methodologie

3.1.2.1. Erste Schritte

Djerassi und Engle (Lit. 6) untersuchten im Jahr 1953 das erste Mal Rutheniumtetroxid (RuO_4) als Oxidationsmittel in der organischen Chemie. Da Ruthenium im

Periodensystem der Elemente direkt unter Osmium steht, hofften sie auf ähnliche Eigenschaften wie bei Osmiumtetroxid (OsO_4). Sie stellten zwar bei RuO_4 ein viel stärkeres oxidatives Verhalten als bei OsO_4 fest, dafür stießen sie aber auf seine schwierigere Handhabbarkeit, weil es mit einer Reihe von Lösemitteln zum Teil heftig reagierte (z.B. Diethylether, Benzol, Pyridin).

3.1.2.2. Verbesserung der Reproduzierbarkeit

Sharpless et al. (Lit. 7) schlugen im Jahr 1981 die Verwendung von Acetonitril (CH_3CN) als Kosolvens vor. Bis dahin war es üblich die Oxidationen so auszuführen, daß bezogen auf das Edukt 1-5% Rutheniumtrichloridtrihydrat ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) als Katalysator zu Periodat (NaIO_4^-) oder Hypochlorit (ClO^-) zugegeben wurden. Sie hatten beobachtet, daß immer wenn Carbonsäuren im Reaktionsgemisch waren, oder wenn Carbonsäuren erzeugt wurden, die Oxidation sehr langsam oder unvollständig ablief. Sie stellten fest, daß dabei niedervalente (Ru(II) , Ru(III)) Rutheniumcarboxylatkomplexe (z.B. $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3^+\text{OAc}^-]$) gebildet wurden, die den Katalysator vergifteten. Damit wurde als Kosolvens ein Ligand nötig, der gleichzeitig oxidationsresistent war, und sich gut an niedervalente Übergangsmetalle anband. Acetonitril erwies sich als am geeignetsten.

Als bestes Lösemittelgemisch für diese Oxidation wurden zwei Volumsanteile Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), zwei Volumsanteile Acetonitril und drei Volumsanteile Wasser erkannt. Damit wurden die Selektivität und die Reproduzierbarkeit der Oxidation stark verbessert, weil so der verwendete Katalysator wieder in den Katalysatorzyklus zurückgeführt wurde.

Die Gruppe um Sharpless beobachtete auch erstmals, daß aromatische Ringe durch RICO sanft zu Carbonsäuren abgebaut wurden.

3.1.2.3. Erste Anwendung auf fossile Materialien

Stock und Tse (Lit. 8) wandten im Jahr 1983 erstmals RICO auf fossiles Material, auf Kohle, an. Dabei wurde Kohle durch RICO umgesetzt, und die dabei entstandenen

Carbonsäuren wurden danach methyliert und mit Hilfe von Protonenkernresonanzspektrometrie ($^1\text{H-NMR}$) und Massenspektrometrie (MS) bestimmt.

Sie rührten die Kohlenprobe im Lösemittelgemisch (CCl_4 , CH_3CN und Wasser) mit Natriummetaperiodat (NaIO_4) und Rutheniumtrichloridtrihydrat ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 12-16 Stunden lang bei Raumtemperatur. Alkylaromaten wurden dabei zu Monocarbonsäuren oxidiert. Bei Aromaten mit Polymethylenbrücken wurden die Brücken zu den korrespondierenden Dicarbonsäuren umgewandelt.

Mallya und Zingaro (Lit. 9) belegten im Jahr 1984 auch durch Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FT-IR), daß durch RICO von Kohle die aromatischen Ringe in hoher Ausbeute abgebaut werden.

3.1.2.4. Erste Anwendung auf Asphaltene

Strausz et al. (Lit. 11) verwendeten im Jahr 1985 RICO erstmals für die Strukturaufklärung von natürlichen Asphaltene. Sie wiesen dabei als erste Arbeitsgruppe konsequent die nach der Oxidation der aromatischen Kerne entstandenen Monocarbonsäuren und α,ω -Dicarbonsäuren durch Gaschromatographie (GC) und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) nach. Die Monocarbonsäuren entstanden dabei aus dem Abbau von paraffinischen Seitenketten an aromatischen Zentren, die α,ω -Dicarbonsäuren entstanden aus dem Abbau von Polymethylenketten zwischen zwei aromatischen Zentren. Vor der Messung wurden die Säuren durch Behandlung mit Diazomethan (CH_2N_2) in ihre Methylester umgewandelt.

Unerwarteterweise beobachteten sie, daß alle durch RICO erzeugten Carbonsäuren und Disäuren normal (geradkettig) waren. Sie zogen die Schlußfolgerung, daß die völlige Abwesenheit von isomeren (verzweigten) Paraffinen ein wichtiges Strukturmerkmal von natürlichen Asphaltene ist. (Lit. 17)

Strausz erkannte auch, daß man so zwischen Alkylaromaten, naphthenischen Ringen und mechanisch okkludierten Alkanen unterscheiden kann, weil die naphthenischen Ringe zu Benzolpolycarbonsäuren oxidiert werden, und die Alkane nicht reagieren.

3.1.2.5. Verbreitete Anwendung

In den letzten 15 Jahren beschäftigten sich bis auf wenige Ausnahmen hauptsächlich drei Arbeitsgruppen mit dem Thema RICO. Das waren Otto P. Strausz et al. von der Universität von Alberta in Edmonton/Kanada (Lit. 11, 12, 13, 17, 20, 21, 22, 27, 32, 33, 34 und 35), Masakatsu Nomura et al. von der Osaka Universität in Suita/Japan (Lit. 23, 24, 28, 29, 30, 31, 36, 37, 40 und 42) und Wang Zijun et al. von der Erdöluniversität in Shandong/VR China (Lit. 25, 26, 38 und 39).

Üblicherweise wurde RICO ausgeführt, indem man die zu analysierende Probe im oben beschriebenen Lösemittelgemisch von CCl_4 , CH_3CN und Wasser bei Raumtemperatur oder 40°C einige Stunden lang reagieren ließ. Nomura et al. untersuchten, wie sich die Reaktionstemperatur und die Reaktionsdauer der Oxidation auf das Ergebnis auswirkten (Lit. 28). Währenddessen wurde mit Hilfe eines Stickstoffgasstromes (N_2) das entstehende Kohlendioxid abgeführt, und in Ascarit oder Barytwasser ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung) absorbiert. Durch die Menge des entstandenen Kohlendioxids ermittelte man eine Reaktionsbilanz.

Danach wurden sowohl die wäßrige als auch die organische Produktphase mit Diazomethan methyliert. Die Methylierung der organischen Phase verlief meist problemlos. In der sauren wäßrigen Phase wurde Diazomethan allerdings sofort zersetzt, womit die Reaktionsumsätze selbst bei oftmaliger Wiederholung schlecht blieben. Wang et al. (Lit. 25) schlugen vor, die wäßrige Phase zu entwässern und erst dann mit Diazomethan zu methylieren. Dieser Schritt verbesserte die Ergebnisse. Ein weiteres Problem blieb die hohe Flüchtigkeit der kurzkettigen Methylester. Dieser versuchte man zu begegnen, indem man einen neuen Reaktionsansatz mit Phenacylbromid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-Br}$) veresterte (Lit. 21, 25 und 26). Die weniger flüchtigen Phenacylester dienten zur Bestimmung der kurzkettigen Carbonsäuren. Weitere Ansätze zur Umgehung dieses Problems waren die Isotopenverdünnungsmethode von Stock und Wang (Lit. 10) und die Methode durch Ionenchromatographie von Nomura et al. (Lit. 23 und 28).

Ein Problem stellte die Oxidation von Acetonitril zu Ameisensäure und Essigsäure während der RICO-Reaktion dar. Strausz et al. (Lit. 21) schlugen die Verwendung von Propionitril als Kosolvens vor, aber Nomura et al. (Lit. 23) stellten fest, daß Propionitril während RICO zu Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure umgesetzt wird,

und deshalb noch schlechter geeignet ist. Durch die RICO-Reaktion entstehende Essigsäure, die von aromatischen Methylgruppen herrührt, kann also nur unzuverlässig bestimmt werden, weil Essigsäure auch durch den Abbau von Acetonitril erzeugt wird.

Oxalsäure und Malonsäure, die durch RICO-Reaktion aus Biphenylen bzw. Monomethylenbrücken entstehen, sind leider nicht oxidationsstabil, und so können diese beiden Bindungstypen auch nicht untersucht werden (Lit. 25).

3.1.3. Aktueller Stand

Heute wird das RICO-Verfahren weiterhin zur Strukturaufklärung von Kohle und von hochsiedenden Erdölfraktionen verwendet. Es ist nach wie vor das einzige Verfahren, das es ermöglicht in hoher Ausbeute aliphatische Ketten aus einer aromatischen Verbindung herauszulösen, ohne degradativ auf die aliphatischen Ketten zu wirken, wie es zum Beispiel bei Pyrolysemethoden der Fall ist.

3.1.3.1. RICO

Die Oxidation selbst ist seit der Arbeit von Sharpless et al. (Lit. 7) im Jahr 1981 unverändert geblieben. Die zu analysierende Substanz wird mit Natriummetaperiodat als Oxidationsmittel und Rutheniumtrichloridtrihydrat als Oxidationskatalysator in einem Lösemittelgemisch von zwei Volumsanteilen CCl_4 oder CH_2Cl_2 , zwei Volumsanteilen CH_3CN und drei Volumsanteilen Wasser 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Asphaltenprobe allmählich von dunkelbraun zu gelb. Die Reaktionslösung wird durch Zutropfen von 0,1 molarer Natronlauge (NaOH) in Methanol (CH_3OH) gequenchet und auf pH 8-9 gebracht, weil die Natriumsalze der kurzkettigen Carbonsäuren weit weniger flüchtig sind als die Carbonsäuren selbst.

Das Reaktionsgemisch wird dann filtriert, und das Filtrat wird zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und in drei Portionen aufgeteilt. Die erste Portion (1/6 Volumenanteil) wird zur Octadecylierung verwendet. Die zweite Portion (1/6 Volumenanteil) wird zur Octylierung verwendet. Die dritte Portion (2/3 Volumenanteil) wird zur Methylierung verwendet. Die Veresterung wird mit drei verschiedenen Estern

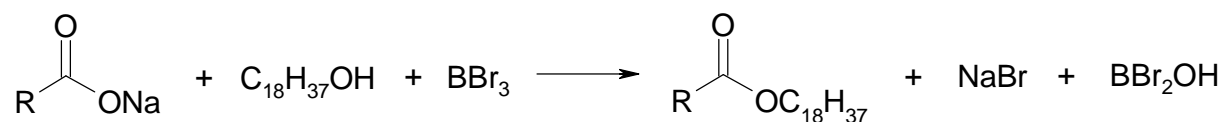
durchgeführt um die Detektierbarkeit zu verbessern. Kurzkettige Ester von kurzkettigen Carbonsäuren sind so flüchtig, daß die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung stark leidet. Langkettige Ester von langkettigen Carbonsäuren haben eine lange Verweilzeit in der GC, was die Analysenzeit unnötig verlängert. (Lit. 35)

3.1.3.2. Herstellung von Octadecylestern

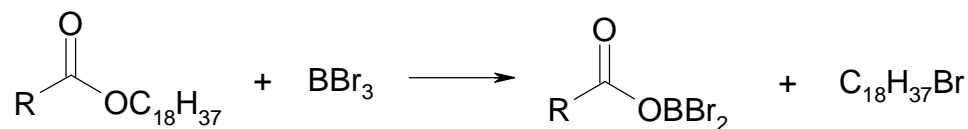
Die erste Portion wird im Rotavapor bei 35°C und 20 Torr eingedampft. Danach wird sie noch 15 Minuten länger am Vakuum gelassen. Der Rückstand wird in destilliertem Methylenchlorid (CH₂Cl₂) und Octadecanol (C₁₈H₃₇OH) aufgenommen und mit Bortribromid (BBr₃) versetzt. Dann wird das Gemisch 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Während der Reaktion wird die orangefarbene Lösung rot, weil elementares Iod (I₂) freigesetzt wird. Die Reaktion wird durch Zugabe einiger Tropfen Wasser gequenchet. Das elementare Iod wird durch Zugabe von Zinkpulver (Zn) zu Iodid (I⁻) reduziert. Die Lösung wird durch Zugabe von Natriumsulfat (Na₂SO₄) getrocknet und dann filtriert. Überschüssiges Lösemittel im Filtrat wird am Rotavapor entfernt.

Durch Säulenchromatographie über Kieselgel werden die Octadecylester der Monocarbonsäuren von den Estern der Dicarbonsäuren und den Nebenprodukten getrennt. Bei einem Reinigungsschritt durch Harnstoffadduktbildung werden die unerwünschten verzweigten von den gesuchten geradkettigen Estern getrennt, indem die geraden C-Ketten in der Kälte mit Harnstoff ein Addukt bilden, das in der Wärme wieder zerfällt. Dann werden die Monocarbonsäuren bis C₁₂ mit GC bestimmt.

Der Mechanismus der Veresterung mit BBr₃ kann folgendermaßen dargestellt werden.



Der Anteil von BBr₃ muß hoch genug sein, damit die Veresterung vollständig ist, er darf aber nicht zu hoch sein, weil BBr₃ sonst die Ester wieder zersetzt. Der Mechanismus der Zersetzung läßt sich folgendermaßen beschreiben.



Die ideale Bandbreite der BBr_3 -Konzentration ist sehr schmal. Bei äquimolarer BBr_3 -Konzentration erhält man die Ester mit 90-100% Ausbeute. Bei halber äquimolarer Konzentration erhält man nur 10% Ausbeute, bei doppelter äquimolarer Konzentration erhält man nur 20% Ausbeute. (Lit. 35)

3.1.3.3. Herstellung von Octylestern

Die zweite Portion wird ebenso wie die erste behandelt, aber anstatt mit Octadecanol wird nun mit Octanol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) verestert. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel werden die Octyldiester der Dicarbonsäuren von den Estern der Monocarbonsäuren und anderen Produkten, wie z.B. Benzolpolycarbonsäuren, getrennt und mit GC werden die Dicarbonsäuren bis C_{12} bestimmt. (Lit. 35)

3.1.3.4. Herstellung von Methylestern

Die dritte Portion wird im Rotavapor eingedampft. Danach wird noch 15 Minuten länger am Vakuum gelassen. Der Rückstand wird in einem Überschuß von 12%-igem Bortrifluorid (BF_3) in Methanol aufgenommen. Dann wird das Gemisch 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von wenig Wasser gequenchet. Das elementare Iod wird durch Zugabe von Zinkpulver zu Iodid reduziert. Nach Filtrieren wird die organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung (NaCl) und Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und mit dem Rotavapor eingengt.

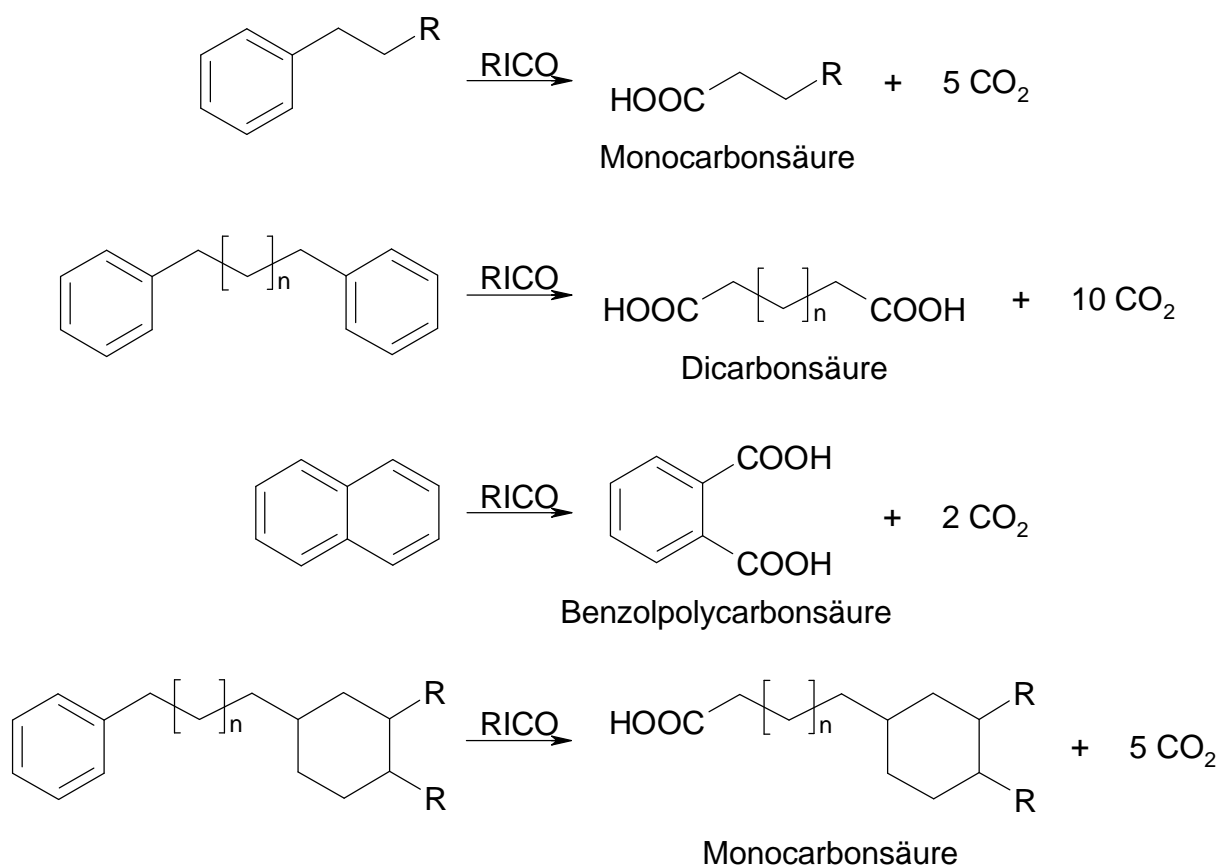
Durch Säulenchromatographie über Kieselgel werden die Methylester der Monocarbonsäuren von den Methyldiestern der Dicarbonsäuren getrennt und mit GC bestimmt. Die Monocarbonsäuren werden vorher noch einem Reinigungsschritt durch Harnstoffadduktbildung unterworfen. (Lit. 35)

3.1.3.5. Reinigung durch Harnstoffadduktbildung

Durch die Harnstoffadduktbildung werden die Ester der Monocarbonsäuren von den Estern der Benzolcarbonsäuren getrennt. Dazu wird die in Chloroform (CHCl_3) gelöste zu reinigende Substanz zu mit Harnstoff gesättigtem Methanol gegeben. Das Gemisch wird 24 Stunden lang im Kühlschrank bei -10°C stehen gelassen. Dann werden die Harnstoffaddukt-kristalle abfiltriert und in heißem Wasser gelöst, wobei die Monocarbonsäureesterfraktion freigesetzt wird.

Das Filtrat wird mit n-Pentan extrahiert, mit destilliertem Wasser gewaschen, und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotavapor erhält man die Benzolcarbonsäureesterfraktion. (Lit. 35)

3.1.4. Formelschema



3.2. Paraffine in Bitumen

3.2.1. Begriffsbestimmungen

3.2.1.1. Bitumen

3.2.1.1.1. Allgemein

Bitumen ist ein Gemisch aus höchst- und nicht siedenden Rohölkomponenten. Es wird durch Destillation aus Rohöl gewonnen und dabei chemisch nicht verändert. Bitumen ist also ein Naturprodukt. Es enthält Kohlenwasserstoffe, aber auch Heteroatome und polare Gruppen. Seine durchschnittliche Molmasse beträgt 500-5000g/mol. (Lit. 49)

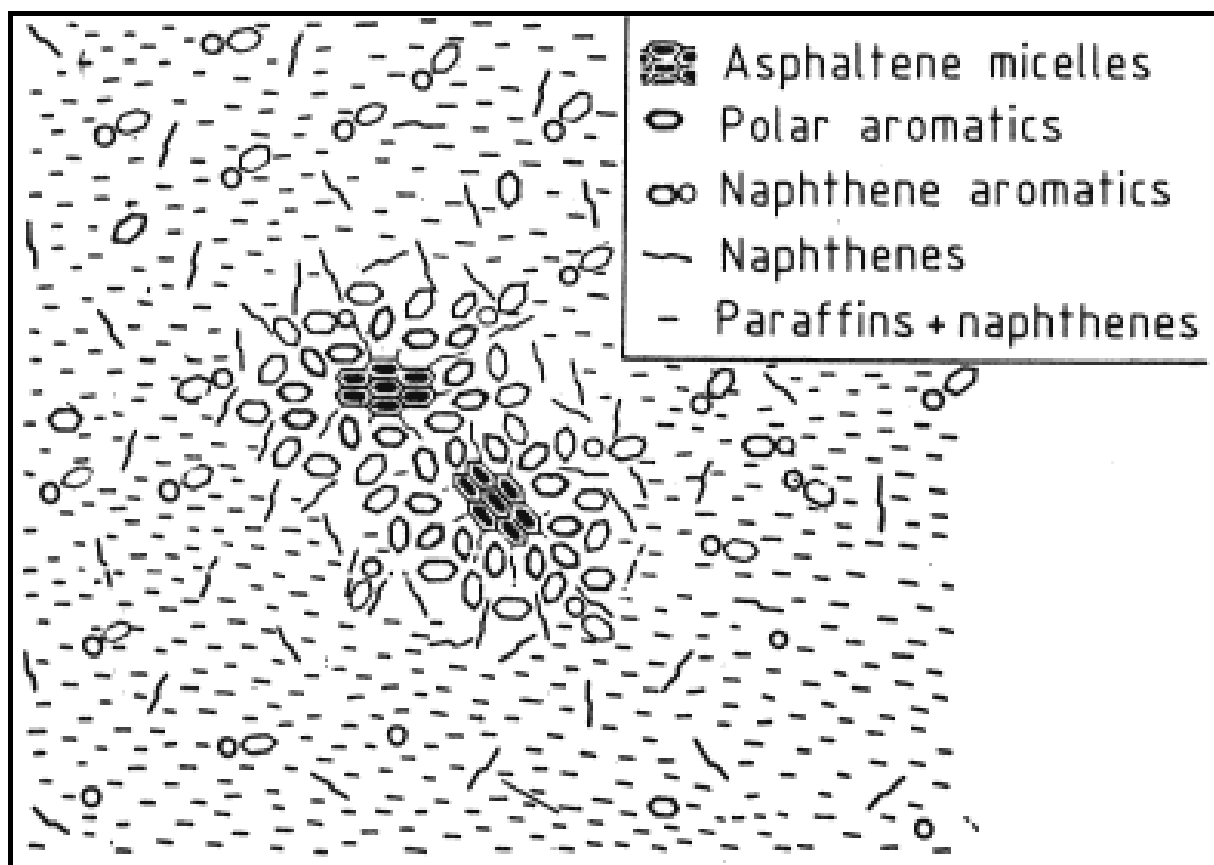


Abbildung 1: Dispergierte Asphaltmicellen

Bitumen stellt ein Kolloidsystem dar, in dem eine disperse Phase in einer kontinuierlichen Phase in stabiler Verteilung vorliegt. Die höhermolekularen Stoffe lagern sich durch Dipolkräfte und Wasserstoffbrücken zu Micellen zusammen (disperse Phase: Asphaltene), die in der weniger polaren öligen Phase (kontinuierliche Phase: Maltene)

kolloidal dispergiert sind. Die polaren Asphaltene sind für die Adhäsion des Bitumens an mineralische Oberflächen sowie für seine Kohäsion verantwortlich. (Lit. 46)

In der internationalen Literatur muß beachtet werden, daß Bitumen (nach europäischer Sprechweise) in den USA synonym als „bitumen“ oder „asphalt“ bezeichnet wird, während in Europa das Gemisch von Bitumen und Gestein Asphalt genannt wird, wie es etwa im Straßenbau verwendet wird. Dieses Gemisch heißt in den USA „asphalt concrete“.

Bitumen wurde bereits im Altertum im Nahen Osten und in China zum Abdichten von Bauwerken und Schiffen verwendet. Im Babylonischen Reich und bei den Inkas verwendete man es zum Straßenbau. In europäischen Großstädten fand Asphalt erst im 19. Jahrhundert Verwendung im Straßenbau. Hippokrates empfahl die äußere Anwendung von Asphalt als Medizin gegen Aussatz, Flechten und Juckreiz. Dioskurides wendete Asphalt auch innerlich an. Schließlich verwendete man im Mittelalter Pechnasen als defensive Waffen bei Belagerungen, und mit Pech getränkte Brandpfeile.

3.2.1.1.2. *Herstellung*

Bitumen wird natürlich gewonnen oder im Raffinerieprozess aus Rohöl hergestellt. Das verwendete Rohöl muß einen ausreichenden Anteil an hochsiedenden Komponenten über 500°C haben. Bitumenrohöle sind schwere, naphthenbasierte bis gemischtbasierte Rohöle, deren Destillationsrückstand möglichst wenige makrokristalline Paraffine und möglichst viele hochmolekulare Asphaltene enthalten soll (Lit. 49). Wenige Rohöle sind bitumenfähig, wie die folgende Graphik veranschaulicht (Lit. 43).

Zur Bitumenproduktion wird bitumenfähiges Rohöl bei 360-400°C und Normaldruck destilliert, wobei die leichterflüchtigen Fraktionen entfernt werden. Dann folgt die Vakuumdestillation des atmosphärischen Rückstandes bei 20-30mbar und gleicher Temperatur, deren Rückstand als „destilliertes Bitumen“ oder „straight run Bitumen“ („SR-Bitumen“) bezeichnet wird.

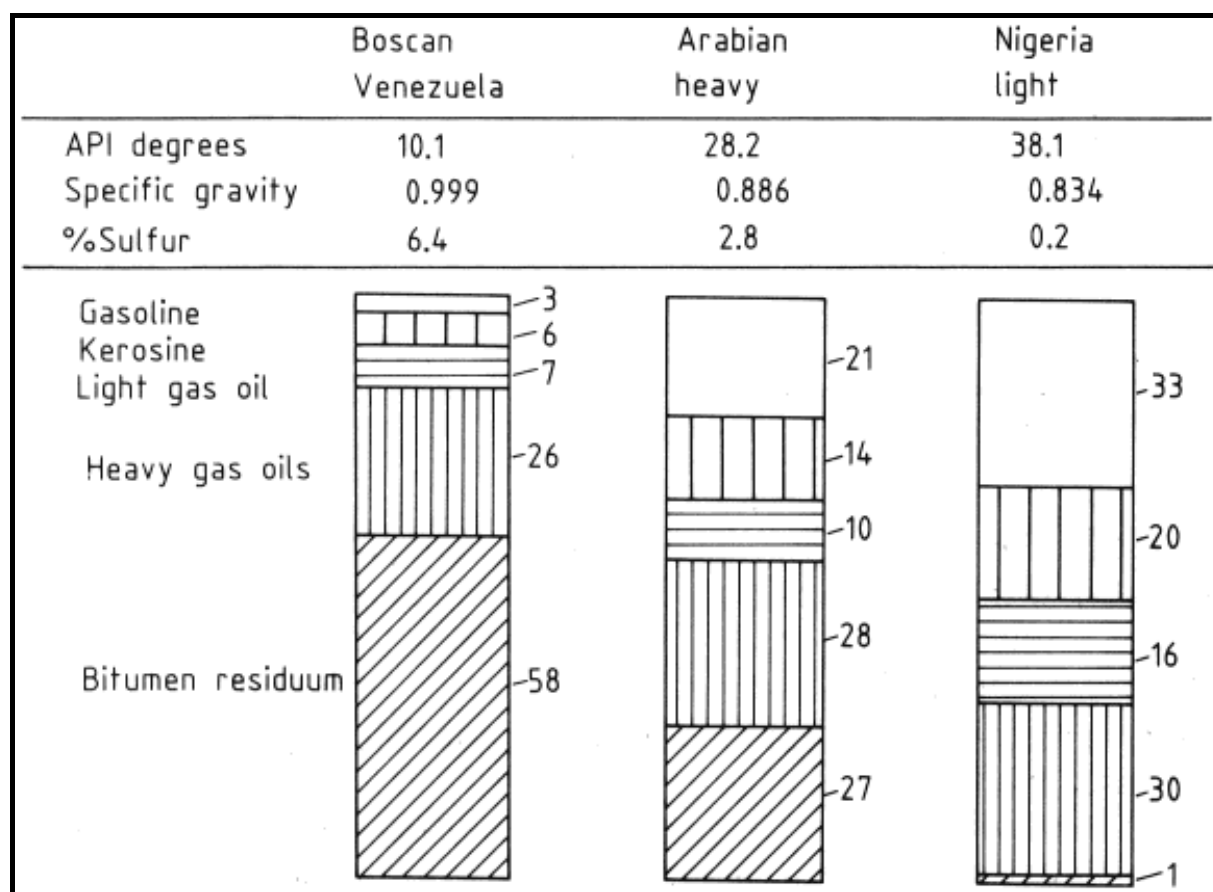


Abbildung 2: Zusammensetzung verschiedener Rohöle (Konzentrationen in Vol.-%)

Der Großteil dieses destillierten Bitumens kommt ohne weitere Verarbeitung zur Verwendung. Es bestehen aber vier Möglichkeiten das so erhaltene Bitumen für spezielle Zwecke zu modifizieren.

- Hochvakuumbitumen:
Um härteres Bitumen herzustellen wird bei der Vakuumdestillation ein höheres Vakuum angelegt.
- Oxidationsbitumen:
Um den Anteil der Asphaltene zu erhöhen läßt man bei 230-270°C Luft auf das Bitumen einwirken, das dadurch verhärtet.
- Fällungsbitumen:
Mit Hilfe von Propan oder Propan-Butan-Gemischen werden Harze und Asphaltene aus Vakuumrückständen ausgefällt, und der Bitumenproduktion zugeführt.
- Polymermodifiziertes Bitumen:
Durch Beimischung eines oder mehrerer organischer Polymere werden die rheologischen Eigenschaften von Bitumen verbessert.

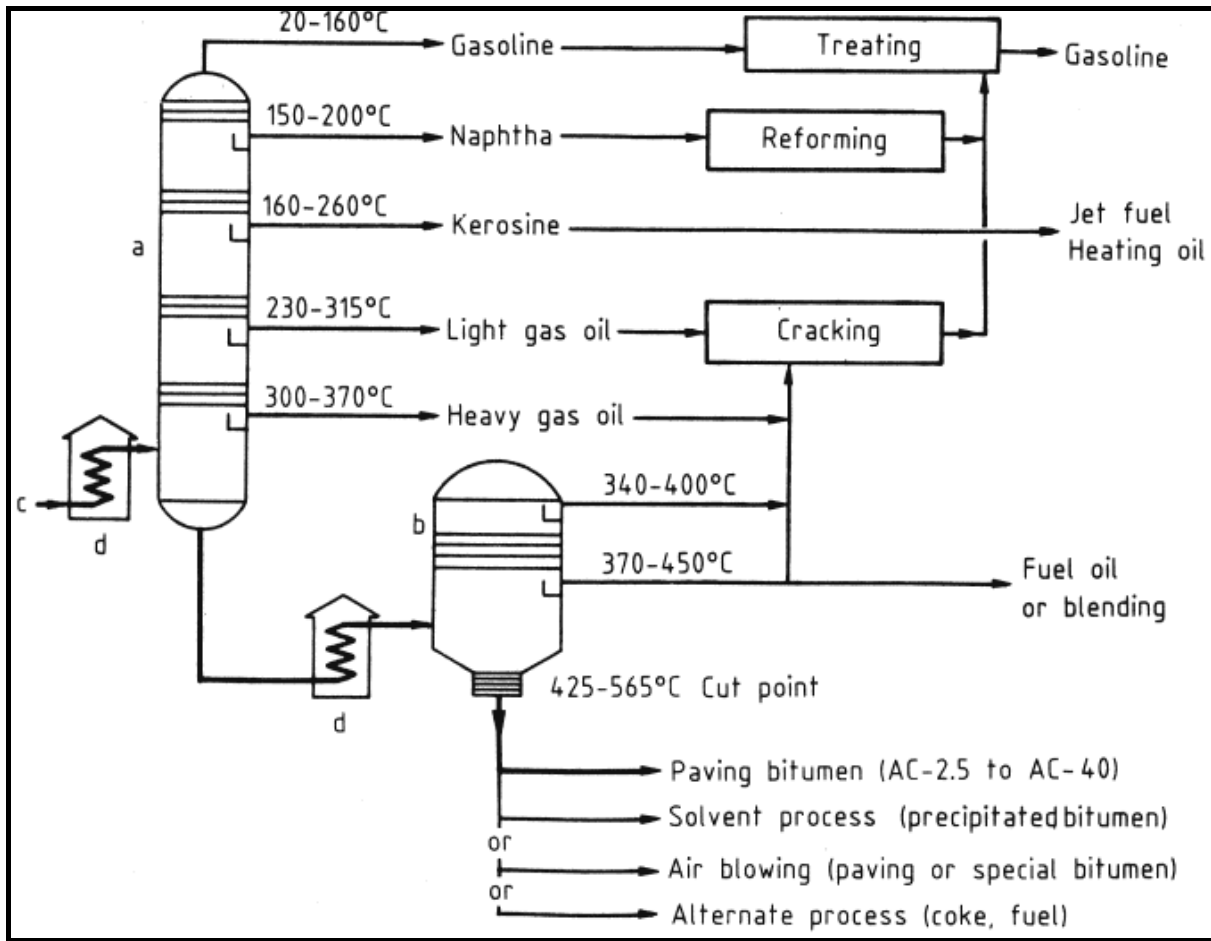


Abbildung 3: Rohöldestillation zur Bitumenherstellung

a) Atmosphärische Destillation; b) Vakuumdestillation; c) Rohöl; d) Ofen

3.2.1.1.3. Verwendung

Die wichtigste Anwendung von Bitumen liegt im Straßenbau, wo es zur Herstellung von Asphaltdecken und von Bitumenemulsionen verwendet wird. In der Österreichischen Norm ÖNORM EN 12591 sind die Anforderungen an Straßenbaubitumen festgeschrieben (Lit. 57). Durch Polymermodifikation kann Straßenbaubitumen resistenter gegen Verformungen gemacht werden. In der Österreichischen Norm ÖNORM B 3613 sind die Anforderungen an polymermodifiziertes Straßenbaubitumen festgeschrieben (Lit. 56).

Das zweite große Anwendungsfeld ist das des Industriebitumens, wo Dachbahnen, Abdichtungen, Fugenmassen und Anstriche erzeugt werden. In der Österreichischen Norm ÖNORM B 3611 sind die Anforderungen an Industriebitumen festgeschrieben (Lit. 55).

3.2.1.2. Asphaltene

3.2.1.2.1. *Geschichte der Strukturaufklärung*

Zusammensetzung, Molekülstruktur und kolloider Zustand der Asphaltene in Rohölen und Bitumen sind seit bereits sechzig Jahren ein zentrales Thema der Erdölchemie.

Nellensteyn schlug im Jahr 1933 vor, daß die Kerne der Asphaltmicellen aus mikrokristallinen Graphitpartikeln bestehen. Im Jahr 1940 veröffentlichten Pfeiffer und Saal, daß „...Asphaltene höchstwahrscheinlich aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen von vorwiegend aromatischem Charakter bestehen.“

In den späten Fünfzigerjahren wurden durch die neuen Methoden der Infrarot- (IR), Kernmagnetresonanz- (NMR) und Röntgenbeugungsmessungen aromatische und aliphatische Strukturen in Asphaltene gefunden, es gab aber keine Anzeichen für naphthenische Gruppen. Im Jahr 1967 schrieben Dickie und Yen, daß Asphaltene aus Inseln von kondensierten aromatischen Ringen bestehen, an die n-Alkylketten kovalent gebunden sind.

In den späten Siebzigerjahren zeigten Strausz et al. und Roche et al. durch milde Thermolyse und Messung mit Feldionisationsmassenspektrometrie (FIMS), daß das Ausmaß der Aromatenkondensation weit geringer als angenommen ist. El-Mohamed et al. bestätigten dieses Ergebnis im Jahr 1986 durch Messung der magnetischen Suszeptibilität von Asphaltene.

Strausz et al. führten im Jahr 1985 die RICO-Methode in die Erdölchemie ein. Mit ihrer Hilfe ist es nun möglich auf chemischem Weg Strukturinformation aus Asphaltene zu erhalten. (Lit. 22)

3.2.1.2.2. *Struktur*

Im folgenden ist ein hypothetisches Modell für Strukturelemente in Asphaltene angegeben, wie es im Jahr 1989 von Otto P. Strausz beim Symposium des American Institute of Chemical Engineers vorgestellt wurde (Lit. 17).

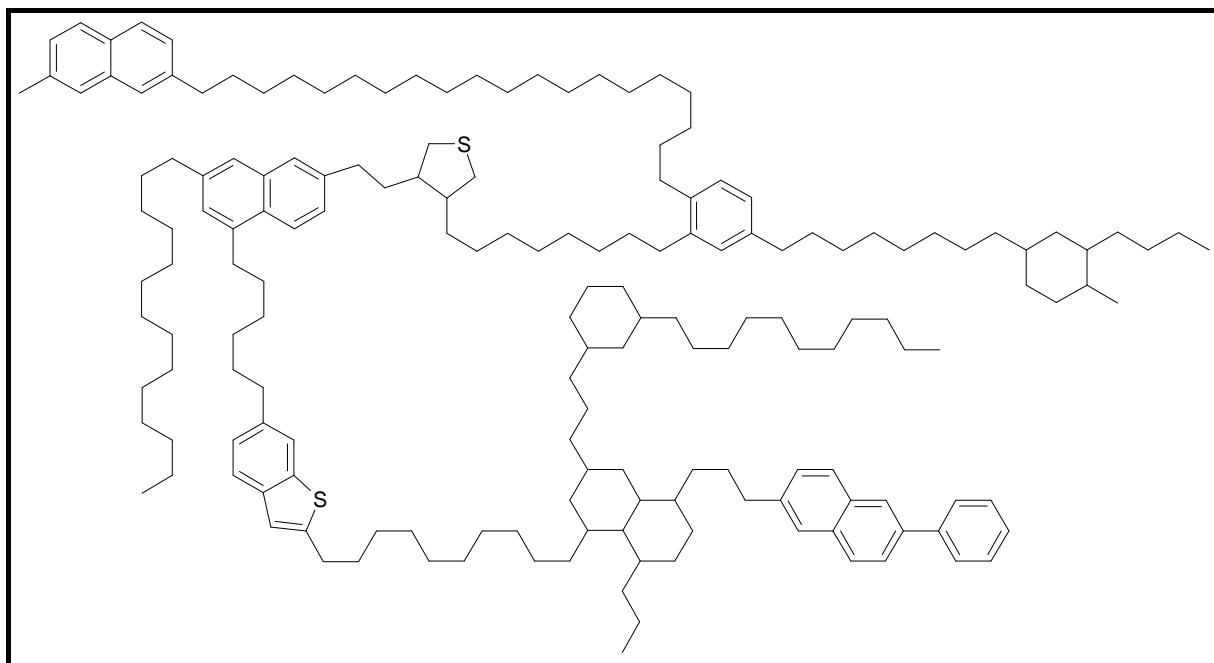


Abbildung 4: hypothetisches Modell von Strukturelementen in Asphaltene

Die Strukturelemente sind im Allgemeinen durch höchstens zwei Einfachbindungen aneinander gebunden. n-Alkylketten sind an einem oder an beiden Enden gebunden. Da übliche Biomarker terpenoider Struktur (Tricyclen, Sterane, Hopane) nicht im Pyrolyseprodukt von Asphaltene vorkommen, die mit Diethylether extrahierbar sind, können diese auch nicht kovalent an Asphaltene gebunden sein.

Die kondensierten Aromaten werden von Strukturen dominiert, bei denen höchstens vier Kohlenstoffe eines aromatischen Ringes an andere Aromaten gebunden sind. Die polykondensierten Asphaltenecluster stammen möglicherweise aus kleineren Aromaten und Heteroaromaten, die mit chemisch veränderten Porphyrinsystemen kondensiert sind. (Lit. 22)

3.2.2. Auswirkungen von Paraffinen auf Bitumeneigenschaften

Kristallisierbare Paraffine können im Bitumen eine dritte feste Phase neben den kolloidalen Asphaltene und den öligen Maltenen darstellen. Die Paraffinkristalle verursachen Inhomogenitäten, die der Kohäsion abträglich sind. An Grenzflächen zu Gestein können sie die Adhäsion mindern, was die Eigenschaften des Asphalt verschlechtert.

Makrokristalline Paraffine (überwiegend n-Alkane) können ein dreidimensionales Netz aufbauen und weiche Bitumen versteifen. Derartige Bitumen verlieren vergleichsweise stark an Steifigkeit, wenn durch temperaturbedingtes Schmelzen der Paraffine in der Maltenphase das Netz plötzlich abgebaut wird (Viskositätsanomalie).

Mikrokristalline Paraffine (überwiegend Iso- und Cycloalkane) bauen kein Netz auf und verursachen keine Viskositätsanomalie. Ihre vergleichsweise weichen Kristalle wirken im Sprödtemperaturbereich unter Umständen sogar plastifizierend und senken die Glasübergangstemperatur. Dies begünstigt die Fließ- und Relaxationsfähigkeit des Bitumens und beeinflusst die Zugfestigkeit positiv. (Lit. 46)

3.2.3. Normierte Bestimmungsmethoden für Paraffine in Bitumen

3.2.3.1. Destillationsverfahren

Das Verfahren wird in der Österreichischen Norm ÖNORM EN 12606-1 beschrieben (Lit. 59). Es beruht auf der Deutschen Norm DIN 52015 aus dem Jahr 1980, und wird deshalb als DIN-Verfahren bezeichnet.

Eine Bitumenprobe wird hierbei mit Hilfe eines Laborbrenners destilliert, wobei der Destillierkolben bis zur Rotglut zu erhitzen ist. Das Destillat wird dann in Diethylether gelöst und bei -20°C mit Ethanol ausgefällt. Die Auswaage des Rückstandes wird in Prozent als Massenanteil der Bitumeneinwaage angegeben, und stellt den Paraffinwert dar.

Das beschriebene Verfahren liefert Ergebnisse von zweifelhaftem Wert, weil es degradativ auf die Probe wirkt. Die vorgeschriebene Rotglut des Sumpfkolbens ergibt Temperaturen weit über der Cracktemperatur von C-C-Bindungen, die bei etwa 400°C liegt. Die erfolgte Zersetzung der Probe kann als unkontrollierte Pyrolyse betrachtet werden, da die erzeugten Crackprodukte stark von der vorherigen Probenzusammensetzung abhängen, und die variable Probenzusammensetzung im Verfahren keine Berücksichtigung findet.

3.2.3.2. Extraktionsverfahren

Das Verfahren wird in der Österreichischen Norm ÖNORM EN 12606-2 beschrieben (Lit. 60). Es beruht auf der Französischen Norm AFNOR NF T66-015 aus dem Jahr 1984, und wird deshalb als AFNOR-Verfahren bezeichnet.

Aus einer Bitumenprobe werden die Asphaltene mit Petrolether ausgefällt, und die meisten restlichen aromatischen Bestandteile werden mit Oleum extrahiert. Die asphaltenfreie Probe wird dann in Ethanol und Diethylether gelöst und auf -20°C gekühlt. Die Auswaage des ausgefallenen Rückstandes wird in Prozent als Massenanteil der Bitumeneinwaage angegeben, und stellt den Paraffinwert dar.

3.2.4. Vorgeschriebene Grenzwerte

In der Österreichischen Norm ÖNORM EN 12591 sind die Grenzwerte für Straßenbaubitumen beschrieben (Lit. 57).

Bitumensorte	35/50	50/70	70/100	160/220
ÖNORM EN 12606-1	2,2	2,2	2,2	2,2
ÖNORM EN 12606-2	4,5	4,5	4,5	4,5

Tabelle 1: Gehalt an Paraffinen in Straßenbaubitumen, höchstens (%)

Die Werte sind für das DIN-Verfahren geringer, da die Methode degradativ auf die Probe wirkt. Das bedeutet, daß die Probe teilweise unkontrolliert zersetzt wird, weil man bei Rotglut weit über der Temperatur liegt, die zur Spaltung von C-C-Atombindungen nötig ist.

Für Elastomermodifiziertes Bitumen (Lit. 56) und Industriebitumen (Lit. 55) sind keine Grenzwerte für den Paraffinwert angegeben.

3.3. Visbreaker

3.3.1. Anlagen

Visbreakeranlagen dienen in Erdölraffinerien dazu, den Rückstand der Vakuumdestillation geringfügig thermisch zu cracken, und so deren Viskosität zu verringern. Daher leitet sich auch der Name des Verfahrens ab. Dabei werden üblicherweise 10-20% des Einsatzes zu Visbreakerbenzin und Visbreakergasöl konvertiert, was die Gesamtausbeute an Destillaten erhöht.

Das Visbreaken ist eine Technik, die in der Rohölverarbeitung schon seit Jahrzehnten angewendet wird. Wegen der relativ geringen Investitions- und Betriebskosten dieser Anlagen arbeitet die Erdölindustrie an ihrer weiteren Entwicklung.

Kommerzielle Anbieter von Visbreakern sind hauptsächlich Foster Wheeler, IFP, Kellogg und Lummus Crest.

Nachfolgend ist ein Visbreakerverfahren schematisch dargestellt (Lit. 50).

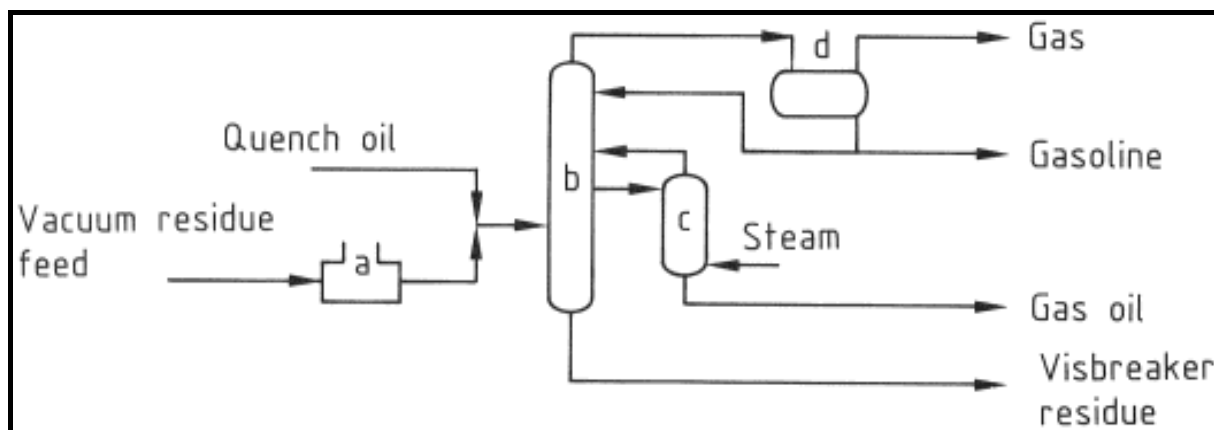


Abbildung 5: Visbreaker

a) Spaltofen; b) Trennkolonne; c) Gasölstripper; d) Überkopfsammler

Visbreakeranlagen werden mit und ohne Crack-Kammer (Soaker) betrieben. Bei Verfahren ohne Soaker wird der Einsatz in einem Röhrenofen bei 480-490°C und 8-50bar Druck gespalten. Nach dem Crackofen werden die Reaktionsprodukte abgeschreckt und in

einer Trennkolonne aufgetrennt. Als Produkte fallen Spaltgase, Visbreakerbenzin, Visbreakergasöl und Visbreakerrückstand an.

Bei Verfahren mit einem Soaker gelangen die Reaktionsprodukte aus dem Röhrenofen in den Soaker, wo die Crackreaktionen bei niedrigerer Temperatur von 430-450°C aber längerer Verweilzeit stattfinden. Der Vorteil des Soakers liegt darin, daß infolge der milderen Crackbedingungen weniger Koks gebildet wird.

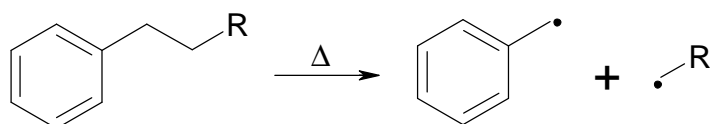
Die Eigenschaften der Visbreakerprodukte hängen von der Fahrweise des Visbreakers, in geringerem Ausmaß von der Art des Einsatzes, ab. Da sich beim Cracken die Strukturgruppenverteilung (Gesättigte, Aromaten, Harze, Asphaltene) ändert, muß der Visbreaker so betrieben werden, daß die Anforderungen hinsichtlich der Stabilität des Visbreakerrückstandes und daraus hergestellter Heizöle erfüllt werden. (Lit. 45)

3.3.2. Spaltreaktionen

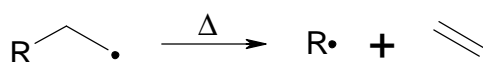
Allgemein gesprochen werden Paraffine bevorzugt gespalten. Naphthene cracken bereits etwa zwanzigmal langsamer und Aromaten gehen eher Kondensationsreaktionen unter Koksbildung ein. (Lit. 45)

Strausz et al. geben die grundlegenden Spaltreaktionen während des Visbreakens wie folgt an: (Lit. 20)

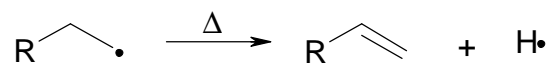
- Startreaktion, Dealkylierung



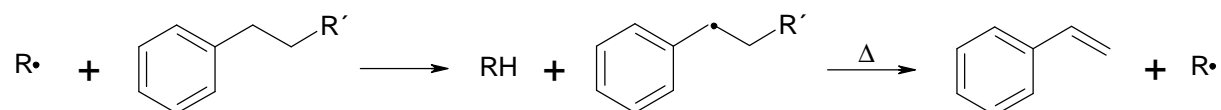
- Spaltung



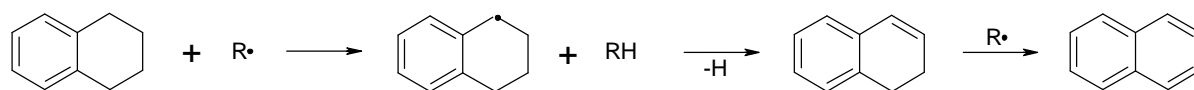
- Dehydrierung



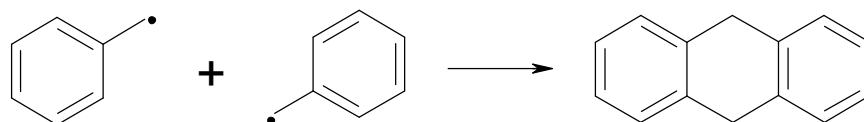
- Kettenfortpflanzung, Dealkylierung



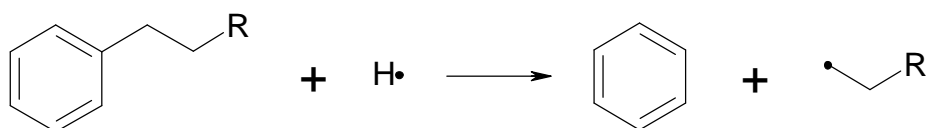
- Aromatisierung



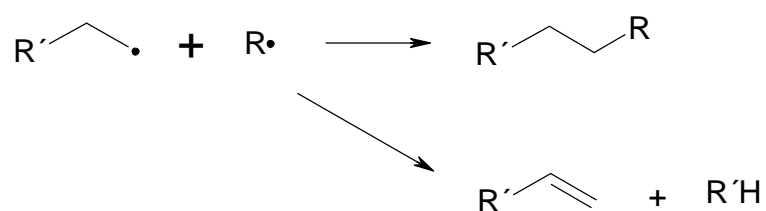
- Kondensation



- Dealkylierung



- Kettenabbruch



4. Versuchsdurchführung

4.1. Allgemeine Angaben

4.1.1. Reagenzien und Lösemittel

Die meisten Reagenzien und Lösemittel wurden in der für organische Synthesen handelsüblichen Qualität eingesetzt. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist stark hygroskopisch, weshalb es in einem Exsiccator aufbewahrt wurde. Weiters wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 der Korngröße 0,063-0,022mm durchgeführt.

Die Dünnschichtchromatogramme (DC) wurden auf DC-Alufolien mit einer 0,2mm dicken Schicht von Kieselgel 60 F₂₅₄ erstellt.

4.1.2. Geräte

Die Gaschromatogramme (GC) der Modellversuche wurden an einem HP 5890A Gaschromatograph mit einem Automatischen Probengeber HP 7673A der Hewlett-Packard, Inc. durchgeführt. Als Säule wurde eine HP-INNOWax mit 30m * 0,32mm der Hewlett-Packard, Inc. mit einer 0,5 μm starken Schicht von vernetztem Polyethylenglykol verwendet. Das verwendete Trägergas war Wasserstoff (H_2). Das Temperaturprogramm blieb 5min lang bei 50°C, ging dann von 50°C mit 5°C/min bis 260°C und blieb dann 5min lang bei 260°C.

Die Gaschromatogramme (GC) der Proben wurden an einem CP 9003 Gaschromatograph mit einem Liquid Sampler CP 9050 der Chrompack GmbH durchgeführt. Als Säule wurde eine HP-1 mit 50m * 0,2mm der Hewlett-Packard, Inc. mit einer 0,5 μm starken Schicht von vernetztem Methylsiloxan verwendet. Als Flammenionisationsdetektor diente ein Modell 901A der Hewlett-Packard, Inc.. Das verwendete Trägergas war Wasserstoff (H_2). Das Temperaturprogramm blieb 5min lang bei 50°C, ging dann von 50°C mit 5°C/min bis 300°C und blieb dann 15min lang bei 300°C.

Die Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) wurde an einem Gaschromatograph Serie Agilent 6890 und einem Agilent 5973 Network Mass Selective Detector der Agilent Technologies, Inc. durchgeführt.

Der Koksrückstand wurde mit einem Micro Carbon Residue Tester Modell MCRT-140 von Alcor Petroleum Instruments gemessen.

Die Dichte der Gasöle wurde mit einem DMA 4500 Density Meter der Anton Paar GmbH bestimmt.

Die Siedeanalyse wurde an einem MP 627 Destillationsautomaten der Walter Herzog GmbH ausgeführt.

4.1.3. Berechnung der Gaschromatographieergebnisse

Mit Hilfe von Chemikalienstandards wurden Kalibriergeraden für folgende Systeme erstellt:

- Monocarbonsäuremethylester (MAME) im Bereich zwischen Laurinsäuremethylester und Lignocerinsäuremethylester (C_{12} - C_{24} Kettenlänge der Carbonsäure)
- Monocarbonsäureoctylester (MAOE) im Bereich zwischen Ameisensäureoctylester und Laurinsäureoctylester (C_1 - C_{12} Kettenlänge der Carbonsäure)
- Dicarbonsäuredimethylester (DAME) im Bereich zwischen Bernsteinsäuredimethylester und Thapsiasäuredimethylester (C_4 - C_{16} Kettenlänge der Carbonsäure)

Die Veresterung der freigesetzten Carbonsäuren wurde mit zwei verschiedenen Alkoholen durchgeführt um die Detektierbarkeit auch bei flüchtigen Estern zu überprüfen. Kurzkettige Ester von kurzkettigen Carbonsäuren sind so flüchtig, daß die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung stark leidet. Langkettige Ester von langkettigen Carbonsäuren haben eine lange Verweilzeit in der GC, was die Analysenzeit unnötig verlängert.

Monocarbonsäuren wurden bei einer Kettenlänge zwischen C_1 und C_{12} als Octylester und bei einer Kettenlänge zwischen C_{12} und C_{24} als Methylester bestimmt. Laurinsäure (C_{12})

wurde also durch beide Methoden bestimmt, und stellt so eine Kontrollmöglichkeit dar. Kettenlängen größer als C₂₄ wurden nicht bestimmt, weil diese sowohl in der Literatur, als auch in der vorliegenden Arbeit in so geringer Konzentration vorliegen, daß sie das Gesamtergebnis nicht relevant beeinflussen.

Dicarbonsäuren wurden bei einer Kettenlänge zwischen C₄ und C₁₆ als Methylester bestimmt. Oxalsäure (C₂) und Malonsäure (C₃) wurden in dieser Auflistung nicht berücksichtigt, weil beide während der RICO-Reaktion vollständig zu CO₂ oxidiert werden, und somit nicht in der nachfolgenden Analyse gefunden werden können.

In den Ergebnistabellen wurden die höheren Säuren nicht aufgezählt, wenn sie unterhalb des Meßbereiches lagen.

Für jeden Punkt der Kalibriergeraden, der mit Hilfe von Standards bestimmt werden konnte, wurde der *spezifische Response pro C-Zahl gesamt* (r) ermittelt.

$$r = \frac{Re}{S \cdot C_{ges}}$$

r spezifischer Response pro C-Zahl gesamt

Re Response (= Peakfläche des Chemikalienstandards)

S Einwaage des Chemikalienstandards pro 10ml Diethylether (mg)

C_{ges} Gesamtzahl der C-Atome des Carbonsäureesters

Da dieser *spezifische Response pro C-Zahl gesamt* für alle Kettenlängen annähernd konstant war, wurde für jede der Kalibriergeraden der Mittelwert der ermittelten r -Werte gebildet.

$$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2 + \dots + r_n}{n}$$

\bar{r} durchschnittlicher spezifischer Response pro C-Zahl gesamt

r spezifischer Response pro C-Zahl gesamt

n Anzahl der gemessenen Standards für eine Kalibriergerade

Auf Grundlage dieses angenommenen durchschnittlichen \bar{r} -Werte konnte nun für die zu analysierenden Gaschromatogramme auf die enthaltene Menge des jeweiligen Carbonsäureesters zurückgerechnet werden.

$$c = \frac{Re}{\bar{r} \cdot C_{ges}}$$

c Konzentration des Carbonsäureesters pro 10ml Lösemittel (mg/10ml)

Re..... Response (= Peakfläche des Carbonsäureesters)

\bar{r} durchschnittlicher spezifischer Response pro C-Zahl gesamt

C_{ges} Gesamtzahl der C-Atome des Carbonsäureesters

Nun wurde von der Konzentration c ausgehend der Gehalt des Carbonsäureesters in der Gesamtprobe berechnet.

$$G = c \cdot \frac{V}{10}$$

G Gehalt des Carbonsäureesters in der Gesamtprobe (mg)

c Konzentration des Carbonsäureesters pro 10ml Lösemittel (mg/10ml)

V Lösemittelvolumen der Gesamtprobe vor der GC-Messung (ml)

Durch Einbringung eines stöchiometrischen Faktors wurde aus dem *Gehalt des Carbonsäureesters in der Gesamtprobe* der zu bestimmenden Alkylrest (R) berechnet. Bei der Ermittlung des stöchiometrischen Faktors ist darauf zu achten, daß wegen des Mechanismus der RICO-Reaktion die Carbonsäurekette immer um ein C-Atom länger ist, als die Alkylkette, aus der sie entstanden ist.

$$R = G \cdot f$$

R Gehalt des gesuchten Alkylrests in der Gesamtprobe (mg)

G Gehalt des Carbonsäureesters in der Gesamtprobe (mg)

f stöchiometrischer Faktor

Der gefundene *Gehalt des gesuchten Alkylrests in der Gesamtprobe* wurde nun mit der Probeneinwaage in Beziehung gesetzt um den Gewichtsanteil des gesuchten Alkylrests in der Gesamtprobe zu finden.

$$\%R = \frac{R}{EW} \cdot 100$$

%R..... Gewichtsanteil des gesuchten Alkylrests in der Gesamtprobe (%)

R..... Gehalt des gesuchten Alkylrests in der Gesamtprobe (mg)

EW..... Probeneinwaage (mg)

4.2. Modellversuche

100mg Modellsubstanz, 40mg Caprylsäure (als Tracer), 10ml Wasser, 6ml Methylenchlorid, 6ml Acetonitril und 2,0g NaIO₄ wurden in einem 50ml-Rundkolben mit leerem Trockenrohr bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurden etwa 10mg RuCl₃·3H₂O zugegeben und 24h lang weitergerührt. Die Reaktionslösung war bald nach Beginn weißgelb. Nach 24h erhielt man eine gelbe Lösung mit weißem Niederschlag. Der weiße Niederschlag wurde durch ein Papierfilter abfiltriert. Der Papierfilter verfärbte sich währenddessen schwarz, und Iodgeruch war wahrzunehmen. Das Filtrat bestand aus einer gelben organischen (schwereren) Phase und einer hellgelben wäßrigen (leichteren) Phase, und es hatte einen pH-Wert von 2-3.

Dann wurde mit 10ml CH₂Cl₂ gewaschen und mit zweimal je 10ml CH₂Cl₂ im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Während der Abtrennung der wäßrigen Phase verfärbte sich die organische Phase schwarz. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde durch ein Papierfilter filtriert, wobei ein schwarzer Rückstand anfiel. Die Lösung blieb grünlich schwarz.

Mit diesem schwarzen Rückstand gelang kein Iod-Stärke-Nachweis, was darauf hinweist, daß es sich dabei um Rutheniumoxid oder Rutheniumcarboxylate handelte, die sich ohne die Anwesenheit von koordinierendem Acetonitril bildeten. Die Lösung wurde mit

Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Abrotieren des Lösemittels blieb schwarzes flüssiges Produkt zurück.

Die Derivatisierung des Produktes erfolgte durch Methylierung. Dazu wurde es mit 10ml Methanol und zwei Tropfen BF_3 -Etherat 30min lang am Rückfluß gekocht. Die erhaltene Lösung wurde direkt in den Gaschromatographen (GC) eingespritzt.

4.3. Gasöle

4.3.1. Charakterisierung

4.3.1.1. Dichte

Die Dichtebestimmung wurde, wie folgend beschrieben, nach der Österreichischen Norm ÖNORM EN ISO 12185 durchgeführt (Lit. 53).

1ml der Probe wurde bei 15°C in die Probenzelle des Apparates eingeführt. Der Apparat mißt die Schwingungsfrequenz der Probe und vergleicht sie automatisch mit der Schwingungsfrequenz einer bekannten Kalibrierflüssigkeit.

Der ausgegebene Wert stellte die Dichte in kg/m^3 bei 15°C dar.

4.3.1.2. Siedeanalyse

Die Siedeanalyse wurde, wie folgend beschrieben, nach der Österreichischen Norm ÖNORM EN ISO 3405 durchgeführt (Lit. 54).

100ml der Probe wurden im Apparat automatisch destilliert. Der Destillationsverlauf wurde durch die Temperaturen, die Volumina und den Destillationsverlust automatisch festgehalten. Die Temperaturen wurden dabei gegen den zusätzlich gemessenen barometrischen Druck korrigiert.

Die gemessene Temperaturkurve wurde ausgedruckt.

4.3.2. Trennung der Aromaten

15g Kieselgel wurden in n-Hexan suspendiert, und die Suspension wurde von Luftbläschen befreit. Nachdem die Suspension homogen war wurde sie in eine Chromatographiesäule überführt, und durch leichtes Klopfen an der Säule wurde das Kieselgel verdichtet. Auf die Säule wurde nun 1g Gasöl aufgebracht. Nun wurde so lange mit n-Hexan eluiert, bis mittels Dünnschichtchromatographie (DC) in den Fraktionen Aromaten nachzuweisen waren. Die Aromaten sind in der DC unter der UV-Lampe zu erkennen. Die Paraffine sind durch Anfärben mit Iod detektierbar. Die Säule wurde zuletzt mit Aceton gespült, wobei darauf zu achten war, daß Aceton und Kieselgel exotherm reagieren.

Die Fraktionen mit den Paraffinen und Aromaten wurden getrennt gesammelt und am Rotavapor wegen der leicht flüchtigen Anteile nur mild abrotiert. (Lit. 4)

4.3.3. RICO

100mg Gasöl, 10ml Wasser, 6ml Methylenchlorid, 6ml Acetonitril und 1,2g NaIO_4 wurden in einem 50ml-Rundkolben mit leerem Trockenrohr bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurden etwa 10mg $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und 24h lang weitergerührt. Die anfänglich dunkelbraune Farbe änderte sich auf gelb. Das Gemisch wurde filtriert, mit wenig Diethylether gewaschen und mit zweimal je 10ml Diethylether im Scheidetrichter ausgeschüttelt.

Die gesammelten organischen Phasen wurden durch Zugabe von Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wurde in zwei Portionen geteilt (Volumsanteile 1:2). Der kleinere Anteil diente zur Octylierung, der größere Anteil zur Methylierung.

4.3.4. Herstellung von Octylestern

Die kleinere Portion wurde im Rotavapor vorsichtig einrotiert (Raumtemperatur, 20 Torr). 30ml Methylenchlorid, 600mg 1-Octanol und 0,1ml BBr_3 wurden zugesetzt, und bei Raumtemperatur wurde 12h lang gerührt. Während der Reaktion wurde die orangefarbene

Lösung rot, weil elementares Iod freigesetzt wurde. Durch Zugabe von wenigen Tropfen Wasser wurde die Reaktion abgebrochen. Das Iod wurde mit Zinkpulver zu Iodid reduziert. Die geringe Wassermenge in der Lösung wurde mit Na_2SO_4 entfernt. Nach Filtrieren wurde überschüssiges Octanol aus dem Filtrat mit dem Rotavapor (90°C , 15-20 Torr) entfernt.

Durch Gaschromatographie (GC) wurden die Octylester der Monocarbonsäuren bis zur Kettenlänge C_{12} bestimmt.

4.3.5. Herstellung von Methylestern

Die größere Portion wurde im Rotavapor vorsichtig einrotiert (Raumtemperatur, 20 Torr). Dann wurde mit 10ml Methanol und zwei Tropfen BF_3 -Etherat 30min lang am Rückfluß gekocht. Das Iod wurde mit Zinkpulver zu Iodid reduziert. Die Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Mittels Gaschromatographie (GC) wurden die Methylester der Monocarbonsäuren ab der Kettenlänge C_{12} und die Dicarbonsäuren bestimmt.

4.4. Rückstandsproben

4.4.1. Charakterisierung

In der Österreichischen Norm ÖNORM EN 12594 ist die Vorbereitung der Untersuchungsproben beschrieben (Lit. 58). Da die Visbreakerproben fest waren, wurden sie zuerst im Heizschrank auf 150°C erwärmt, um sie einzuwiegen zu können.

4.4.1.1. Koksrückstand

Der Koksrückstand wurde nach der Deutschen Norm DIN EN ISO 10370 (Mikroverfahren) bestimmt (Lit. 52).

Etwa 0,1g der Probe waren auf 0,001g genau einzuwiegen. Diese Probe wurde dann in einem Apparat unter einem Inertgasstrom (Stickstoff) bei festgelegten Aufheizbedingungen eine bestimmte Zeit auf 500°C erhitzt. Flüchtige Bestandteile, die sich bei den

Verschmelungsreaktionen bildeten, wurden durch den Stickstoffstrom entfernt. Der koksartige Rückstand, der übrigblieb, wurde gewogen.

Der Koksrückstand wurde nun in Massenprozent bezogen auf die Einwaage angegeben.

4.4.1.2. Gehalt an Asphaltenen

Der Gehalt an Asphaltenen wurde nach der Deutschen Norm DIN 51595 bestimmt (Lit. 61).

In einem Rundkolben war eine ausreichende Probemenge, nicht aber mehr als 10g, auf 0,001g genau einzuwägen. Die Probemenge mußte so bemessen sein, daß nach Durchführung der Bestimmung die Auswaage an Asphaltenen 0,25g nicht überstieg.

Für je 1g der Probe wurden 30ml n-Heptan zugegeben, und mit einem Rückflußkühler wurde eine Stunde lang gekocht. Danach wurde die Probe zwei Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen. Die Probe wurde dann ohne vorher zu schütteln durch ein besonders gefaltetes Papierfilter filtriert. Der Kolben wurde mit kleinen Mengen heißen n-Heptans gewaschen. Das Filtrat wurde verworfen.

Das Rundfilter mit dem Rückstand wurde in den Extraktor eingebracht. Das Extraktionsgerät wurde dann mit einem neuen Rundkolben, gefüllt mit 50ml n-Heptan, zusammengesetzt, und eine Stunde lang wurde am Rückfluß extrahiert. Dabei wurde sichergestellt, daß das Filter allseitig benetzt wurde. Der Rückfluß war auf zwei bis vier Tropfen je Sekunde einzustellen. Die Extraktion war beendet, wenn von einem Tropfen am Extraktorabfluß auf einem Uhrglas kein sichtbarer Rückstand verblieb. Das Extrakt wurde verworfen.

Nach der Extraktion wurde der Rundkolben durch den ersten Kolben, den Fällungskolben, nun gefüllt mit 30ml bis 60ml Toluol, ersetzt. Dann wurde wie oben extrahiert, bis sich die Asphaltene vollständig aus dem Filter herausgelöst hatten.

Die Lösungen wurden in genau tarierte Abdampfschalen geleert, wobei mit höchstens 30ml warmem Toluol nachgewaschen wurde. Nach dem Abdampfen des Toluols im Abzug wurden die Abdampfschalen 45 Minuten lang im Heizschrank bei 115°C getrocknet und danach im Exsiccator eine Stunde lang getrocknet und ausgewogen.

Der Asphaltengehalt wurde nun in Massenprozent bezogen auf die Einwaage angegeben.

4.4.2. Abtrennung der Asphaltene

Für die RICO-Bestimmung wurde ein Ansatz von jeweils etwa 1g Visbreakerprobe genau wie bei der Bestimmung des Gehaltes an Asphaltinen behandelt. Die am Schluß der Bestimmung erhaltene Auswaage wurde direkt in die RICO-Bestimmung eingesetzt.

4.4.3. RICO

100mg Asphaltin, 10ml Wasser, 6ml Methylenchlorid, 6ml Acetonitril und 1,2g NaIO_4 wurden in einem 50ml-Rundkolben mit leerem Trockenrohr bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurden etwa 10mg $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und 24h lang weitergerührt. Die anfänglich dunkelbraune Farbe änderte sich auf gelb. Das Gemisch wurde filtriert, mit wenig Diethylether gewaschen und mit zweimal je 10ml Diethylether im Scheidetrichter ausgeschüttelt.

Die gesammelten organischen Phasen wurden durch Zugabe von Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wurde in zwei Portionen geteilt (Volumsanteile 1:2). Der kleinere Anteil diente zur Octylierung, der größere Anteil zur Methylierung.

4.4.4. Herstellung von Octylestern

Die kleinere Portion wurde im Rotavapor vorsichtig einrotiert (Raumtemperatur, 20 Torr). 30ml Methylenchlorid, 600mg 1-Octanol und 0,1ml BBr_3 wurden zugesetzt, und bei Raumtemperatur wurde 12h lang gerührt. Während der Reaktion wurde die orangefarbene Lösung rot, weil elementares Iod freigesetzt wurde. Durch Zugabe von wenigen Tropfen

Wasser wurde die Reaktion abgebrochen. Das Iod wurde mit Zinkpulver zu Iodid reduziert. Die geringe Wassermenge in der Lösung wurde mit Na_2SO_4 entfernt. Nach Filtrieren wurde überschüssiges Octanol aus dem Filtrat mit dem Rotavapor (90°C , 15-20 Torr) entfernt.

Durch Gaschromatographie (GC) wurden die Octylester der Monocarbonsäuren bis zur Kettenlänge C_{12} bestimmt.

4.4.5. Herstellung von Methylestern

Die größere Portion wurde im Rotavapor vorsichtig einrotiert (Raumtemperatur, 20 Torr). Dann wurde mit 10ml Methanol und zwei Tropfen BF_3 -Etherat 30min lang am Rückfluß gekocht. Das Iod wurde mit Zinkpulver zu Iodid reduziert. Die Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Mittels Gaschromatographie (GC) wurden die Methylester der Monocarbonsäuren ab der Kettenlänge C_{12} und die Dicarbonsäuren bestimmt.

5. Ergebnisse

5.1. Modellversuche

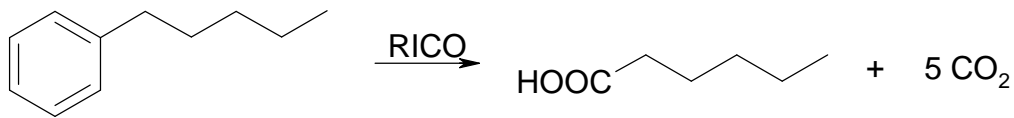
Die Oxidierung der Modellsubstanzen hat gezeigt, daß außer dem Hauptprodukt noch die um eine Methylengruppe verkürzten Carbonsäuren entstehen. Laut Literatur wird geschätzt, daß sich die zusätzlich entstandenen niederen Säuren und die unvollständigen Umsätze teilweise kompensieren, und daß der Fehler $\pm 10\%$ nicht übersteigt. (Lit. 21)

Um die der RICO-Reaktion folgende Aufarbeitung samt Derivatisierung überprüfen zu können, wurde bei allen drei Modellversuchen Caprylsäure zu der Oxidationsmischung hinzugefügt. Das bedeutet, daß die GC-Peaks von Methylcaprylat und Caprylsäure aus der zugegebenen Caprylsäure stammen. Dabei wurde beobachtet, daß durch die Aufarbeitung des Oxidationsgemisches etwa 10-20% der Caprylsäure auch zum entsprechenden Methylcaprylat derivatisiert wurden. Der Rest lag nach der Aufarbeitung noch immer als Caprylsäure vor.

Während der Durchführung der Modellversuche lagen keine geeigneten GC-Vergleichssubstanzen vor, um die entstandenen Gaschromatogramme quantitativ auswerten zu können. Deswegen wurde die in den Tabellen 2-4 gezeigte quantitative Auswertung nur über Vergleich der Peakflächen der bekannten Einzelpeaks mit der gesamten Peakfläche des Gaschromatogrammes ohne die Lösemittelpeaks ermittelt. Da die spezifischen Peakflächen von verschiedenen Substanzen nicht gleich sind, wurde durch die gewählte Vorgehensweise bewußt ein quantitativer Fehler in Kauf genommen. Dadurch stellen die in den Modellversuchen angegebenen Werte für die Ausbeuten nur semiquantitative Abschätzungen dar.

Die qualitative Richtigkeit der Peakzuordnungen wird durch die oben getroffene Maßnahme nicht berührt, da die Identität der Peaks auch durch GC-MS überprüft wurde.

5.1.1. *Pentylbenzol*



Ansatz: 108,2mg..... Pentylbenzol

42,4mg Caprylsäure

Identität	Peakfläche (%)	Retentionszeit (min)	Herkunft des Peaks
Methylvalerat	1,3	8,216	Pentylbenzol
Methylcapronat	44,9	11,575	Pentylbenzol
Methylcaprylat	35,3	18,005	Caprylsäure
1-Phenyl-1-Pentanon	7,9	29,797	Pentylbenzol
Capronsäure	4,0	31,654	Pentylbenzol
Caprylsäure	4,3	34,511	Caprylsäure
Rest	2,3		
Gesamt	100,0		

Tabelle 2: Modellversuch Pentylbenzol, Gaschromatogramm ohne Lösemittel

Aus 108,2mg Pentylbenzol (148,25g/mol) wurde eine semiquantitativ geschätzte Ausbeute von 35,9% des gewünschten RICO-Produktes erhalten. Das entspricht 34,1mg Methylcapronat (130,19g/mol).

5.1.2. *Tridecylbenzol*



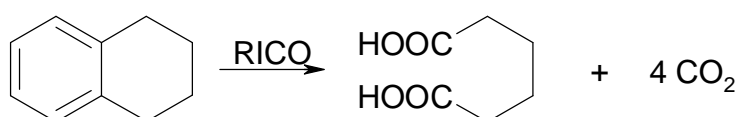
Ansatz: 101,6mg..... Tridecylbenzol
 47,9mg Caprylsäure

Identität	Peakfläche (%)	Retentionszeit (min)	Herkunft des Peaks
Methylcaprylat	31,7	17,995	Caprylsäure
Methyltridecylat	2,0	31,208	Tridecylbenzol
Methylmyristat	46,7	33,591	Tridecylbenzol
Caprylsäure	7,6	34,436	Caprylsäure
1-Phenyl-1-Dodecanon	2,8	46,306	Tridecylbenzol
Myristinsäure	2,5	48,495	Tridecylbenzol
Rest	6,7		
Gesamt	100,0		

Tabelle 3: Modellversuch Tridecylbenzol, Gaschromatogramm ohne Lösemittel

Aus 101,6mg Tridecylbenzol (260,46g/mol) wurde eine semiquantitativ geschätzte Ausbeute von 45,5% des gewünschten RICO-Produktes erhalten. Das entspricht 43,0mg Methylmyristat (242,40g/mol).

5.1.3. Tetralin



Ansatz: 104,5mg..... Tetralin
 40,9mg Caprylsäure

Identität	Peakfläche (%)	Retentionszeit (min)	Herkunft des Peaks
Methylcaprylat	64,5	18,003	Caprylsäure
Dimethylglutarat	2,4	26,601	Tetralin
Dimethyladipat	18,0	29,445	Tetralin
Caprylsäure	5,6	34,485	Caprylsäure
Adipinsäure	2,9	46,326	Tetralin
Rest	5,5		
Gesamt	100		

Tabelle 4: Modellversuch Tetralin, Gaschromatogramm ohne Lösemittel

Aus 104,5mg Tetralin (132,21g/mol) wurde eine semiquantitativ geschätzte Ausbeute von 7,0% des gewünschten RICO-Produktes erhalten. Das entspricht 7,0mg Dimethyladipat (174,20g/mol).

5.2. Gasöle

5.2.1. Brega-Gasöl

Als komplexer Modellversuch wurde das RICO-Verfahren auf Brega-Gasöl, ein gut untersuchtes Gasöl, angewandt, um die Ergebnisse anhand früherer Untersuchungen (Lit. 5) verifizieren zu können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Brega-Gasöl direkt mit dem RICO-Verfahren zu untersuchen. Durch den recht geringen Anteil der Aromaten (10-20%) ergaben sich aber große analytische Schwierigkeiten, weil die nötigen Derivatisierungen durch Bortribromid sehr stark konzentrationsabhängig sind, und in der Literatur nur die Bedingungen für Asphaltene optimiert sind. Weiters war der Gehalt an Paraffinen so hoch, daß die gaschromatographische Trennung der in dieser Analyse gewünschten homologen Reihen der n-Monocarbonsäuremethylester und der α,ω -Dicarbonsäuredimethylester von den in dieser Analyse unerwünschten Paraffinen nicht gelang.

Deshalb wurde auf eine Trennung der Aromaten von den Paraffinen durch präparative Säulenchromatographie zurückgegriffen.

5.2.1.1. Charakterisierung

5.2.1.1.1. Dichte

Die Dichte des Brega-Gasöles betrug bei 15°C, nach dem U-Rohr-Oszillationsverfahren gemessen, 830,61kg/m³.

5.2.1.1.2. Siedeanalyse

Das Ergebnis der Siedeanalyse wurde der Literatur (Lit. 5) entnommen, da nicht genügend Probenmenge für eine Messung vorhanden war.

Ausbeuten (vol%)												
DB	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	DE
223,8	238,5	244,5	253,0	260,7	268,9	277,8	287,4	298,8	311,9	328,8	340,5	351,7

Tabelle 5: Brega-Gasöl, Literaturdaten der Siedeanalyse (°C)

Der Destillationsbeginn (DB) war bei 223,8°C, das Destillationsende (DE) bei 351,7°C. Die Temperaturen sind luftdruck- und verlustkorrigiert.

5.2.1.2. Trennung der Aromaten

Bei der präparativen Säulenchromatographie von 1,0070g Brega-Gasöl wurden 0,0374g Verlust (3,7%) verzeichnet. Die Dünnschichtchromatogramme wurden mit n-Hexan als Laufmittel durchgeführt.

	Rf-Wert	Masse	Massenprozent
Paraffine	0,84	0,8183g	85%
Aromaten	0,43	0,1450g	15%

Tabelle 6: Brega-Gasöl, Meßdaten der Aromatentrennung

Die Aromatenfraktion betrug 15% des eingesetzten Brega-Gasöles.

5.2.1.3. Herstellung von Octylestern

Octylester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R ¹ in Probe
Ameisensäure	24,743	15374	0,0040 ²
Essigsäure	27,419	154890	0,4934 ³
Propionsäure	30,323	43400	0,2248 ⁴
n-Buttersäure	32,912	33486	0,2194
n-Valeriansäure	35,612	27164	0,2037
Capronsäure	38,177	15064	0,1227
Önanthsäure	40,622	17289	0,1483
Caprylsäure	42,954	14710	0,1303
Pelargonsäure	45,179	9354	0,0844
Caprinsäure	47,312	6339	0,0578
Undecylsäure	49,348	2177	0,0199
Laurinsäure	51,306	2733	0,0249

Tabelle 7: Brega-Gasöl, Daten des Gaschromatogrammes der Octylester

5.2.1.4. Herstellung von Methylestern

- Ester der Monocarbonsäuren

Methylester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Laurinsäure	36,643	1912	0,0223
Tridecylsäure	39,229	2303	0,0256
Myristinsäure	41,678	1691	0,0179
Pentadecylsäure	43,998	1072	0,0108

¹ %R entspricht den Massenprozent an Alkylrest (siehe 4.1.3.).

² Die entstandene Ameisensäure entstammt ausschließlich dem Acetonitril im Reaktionsgemisch, und wurde hier nur der Vollständigkeit wegen angeführt (siehe 3.1.2.5.).

³ Die entstandene Essigsäure entstammt teilweise dem Acetonitril im Reaktionsgemisch (siehe 3.1.2.5. und 6.1.1.).

⁴ 0,22% Propionsäure entspricht 0,22% Ethylgruppen im Brega-Gasöl (siehe 3.1.4.).

Palmitinsäure	46,205	1311	0,0127
Margarinsäure	48,311	412	0,0038
Stearinsäure	50,338	437	0,0039
Nonadecylsäure	52,067	355	0,0030

Tabelle 8: Brega-Gasöl, Daten des Gaschromatogrammes der Methylester

- **Diester der Dicarbonsäuren⁵**

Dimethyldiester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Bernsteinsäure	20,632	680	0,0041
Glutarsäure	24,371	4361	0,0309
Adipinsäure	27,872	5121	0,0390
Pimelinsäure	31,030	928	0,0073

Tabelle 9: Brega-Gasöl, Daten des Gaschromatogrammes der Dimethyldiester

5.2.2. *Visbreaker-Gasöl*

Das untersuchte Visbreaker-Gasöl stammt aus der Visbreakeranlage der Raffinerie Schwechat der OMV AG. Die Probe war am 1. März 2002 um 9:30 Uhr an der Probenentnahmestelle PE5705 entnommen worden.

5.2.2.1. **Charakterisierung**

5.2.2.1.1. *Dichte*

Die Dichte des Visbreaker-Gasöles betrug bei 15°C, nach dem U-Rohr-Oszillationsverfahren gemessen, 855,57kg/m³.

⁵ Bei allen Methylierungen von Dicarbonsäuren wurden keine Monoester gefunden, sondern nur vollständige Dimethylester.

5.2.2.1.2. *Siedeanalyse*

Ausbeuten (vol%)													
DB	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	85	90	DE
175,0	199,1	210,8	219,8	228,7	246,7	265,1	285,5	307,0	330,5	357,3	372,5	389,7	395,7

Tabelle 10: Visbreaker-Gasöl, Meßdaten der Siedeanalyse (°C)

Der Destillationsbeginn (DB) war bei 175,0°C, das Destillationsende (DE) bei 395,7°C. Die Temperaturen sind luftdruck- und verlustkorrigiert.

5.2.2.2. **Trennung der Aromaten**

Bei der präparativen Säulenchromatographie von 1,1542g Visbreaker-Gasöl wurden 0,0011g Verlust (0,1%) verzeichnet. Die Dünnschichtchromatogramme wurden mit n-Hexan als Laufmittel durchgeführt.

	Rf-Wert	Masse	Massenprozent
Paraffine	0,85	0,8681g	75%
Aromaten	0,38	0,2850g	25%

Tabelle 11: Visbreaker-Gasöl, Meßdaten der Aromatentrennung

Die Aromatenfraktion betrug 25% des eingesetzten Visbreaker-Gasöles.

5.2.2.3. **Herstellung von Octylestern**

Octylester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Ameisensäure	24,748	47367	0,0120
Essigsäure	27,515	4842987	15,2040
Propionsäure	30,324	179554	0,9167
n-Buttersäure	32,897	69063	0,4460
n-Valeriansäure	35,599	37160	0,2746

Capronsäure	38,159	27337	0,2194
Önanthsäure	40,606	19729	0,1668
Caprylsäure	42,936	14950	0,1305
Pelargonsäure	45,165	12367	0,1100
Caprinsäure	47,286	10340	0,0929
Undecylsäure	49,33	8945	0,0805
Laurinsäure	51,278	5874	0,0528

Tabelle 12: Visbreaker-Gasöl, Daten des Gaschromatogrammes der Octylester

5.2.2.4. Herstellung von Methylestern

- Ester der Monocarbonsäuren

Methylester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Laurinsäure	36,592	21484	0,1823
Tridecylsäure	39,181	10667	0,0861
Myristinsäure	41,629	9074	0,0698
Pentadecylsäure	43,959	8339	0,0612
Palmitinsäure	46,169	9313	0,0653
Margarinsäure	48,281	4948	0,0332
Stearinsäure	50,299	5497	0,0354
Nonadecylsäure	52,231	2919	0,0181
Arachidinsäure	54,09	2545	0,0152

Tabelle 13: Visbreaker-Gasöl, Daten des Gaschromatogrammes der Methylester

- Diester der Dicarbonsäuren

Dimethyldiester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Bernsteinsäure	20,593	3997	0,0175
Glutarsäure	24,335	32294	0,1661
Adipinsäure	27,841	8068	0,0446
Pimelinsäure	30,999	5131	0,0292

Korksäure	33,959	1685	0,0097
Azelainsäure	36,719	2307	0,0131
Sebacinsäure	39,330	2109	0,0118

Tabelle 14: Visbreaker-Gasöl, Daten des Gaschromatogrammes der Dimethyldiester

5.3. Rückstandsproben

5.3.1. Visbreaker-Einsatz

Der untersuchte Visbreaker-Einsatz (Vakuumrückstand) stammt aus der Visbreakeranlage der Raffinerie Schwechat der OMV AG. Die Probe war am 1. März 2002 um 9:30 Uhr an der Probenentnahmestelle PE5701 entnommen worden.

5.3.1.1. Charakterisierung

5.3.1.1.1. Koksrückstand

	Einwaage	Auswaage	Massenprozent
1. Probe	0,0763g	0,0116g	15,2%
2. Probe	0,1021g	0,0156g	15,3%
Mittelwert			15,3%

Tabelle 15: Visbreaker-Einsatz, Meßdaten des Koksrückstandes

Der Koksrückstand des Visbreaker-Einsatzes betrug, nach der Mikromethode gemessen, 15,3%.

5.3.1.1.2. Gehalt an Asphaltenen

	Einwaage	Auswaage	Massenprozent
Probe	1,0945g	0,0390g	3,56%

Tabelle 16: Visbreaker-Einsatz, Meßdaten des Asphaltengehaltes

Der Gehalt an Asphaltenen des Visbreaker-Einsatzes betrug 3,56%.

5.3.1.2. Abtrennung der Asphaltene

Bei der Asphaltextraktion wurden 0,2643g erhalten, die in die RICO-Reaktion eingesetzt wurden.

5.3.1.3. Herstellung von Octylestern

Octylester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Ameisensäure	24,749	8708	0,0033
Essigsäure	27,397	77345	0,3631
Propionsäure	30,303	14805	0,1130
n-Buttersäure	32,88	11955	0,1155
n-Valeriansäure	35,582	9361	0,1035
Capronsäure	38,149	7527	0,0904
Önansäure	40,585	6057	0,0766
Caprylsäure	42,921	4620	0,0603
Pelargonsäure	45,191	19257	0,2562
Caprinsäure	47,282	2689	0,0361
Undecylsäure	49,316	1950	0,0263
Laurinsäure	51,273	1682	0,0226

Tabelle 17: Visbreaker-Einsatz, Daten des Gaschromatogrammes der Octylester

5.3.1.4. Herstellung von Methylestern

- Ester der Monocarbonsäuren

Methylester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Laurinsäure	36,592	2501	0,0380
Tridecylsäure	39,177	1674	0,0242
Myristinsäure	41,632	1482	0,0204
Pentadecylsäure	43,954	1265	0,0166
Palmitinsäure	46,168	2114	0,0265

Margarinsäure	48,276	645	0,0078
Stearinsäure	50,288	911	0,0105

Tabelle 18: Visbreaker-Einsatz, Daten des Gaschromatogrammes der Methylester

- **Diester der Dicarbonsäuren**

Dimethyldiester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Bernsteinsäure	20,586	1589	0,0124
Glutarsäure	24,332	3850	0,0354
Adipinsäure	27,839	2982	0,0295
Pimelinsäure	30,997	2647	0,0270
Korksäure	33,963	1892	0,0194
Azelainsäure	36,717	1740	0,0177
Sebacinsäure	39,337	1230	0,0123
Undecandisäure	41,794	810	0,0080
Dodecandisäure	44,125	602	0,0058
Brassylsäure	46,341	305	0,0029

Tabelle 19: Visbreaker-Einsatz, Daten des Gaschromatogrammes der Dimethyldiester

5.3.2. *Visbreaker-Rückstand*

Der untersuchte Visbreaker-Rückstand stammt aus der Visbreakieranlage der Raffinerie Schwechat der OMV AG. Die Probe war am 1. März 2002 um 9:30 Uhr an der Probenentnahmestelle PE5703 entnommen worden.

5.3.2.1. **Charakterisierung**

5.3.2.1.1. *Koksrückstand*

	Einwaage	Auswaage	Massenprozent
1. Probe	0,1102g	0,0217g	19,7%
2. Probe	0,1455g	0,0289g	19,9%

Mittelwert			19,8%
------------	--	--	-------

Tabelle 20: Visbreaker-Rückstand, Meßdaten des Koksrückstandes

Der Koksrückstand des Visbreaker-Rückstandes betrug, nach der Mikromethode gemessen, 19,8%.

5.3.2.1.2. *Gehalt an Asphaltene*

	Einwaage	Auswaage	Massenprozent
Probe	1,3344g	0,1173g	8,79%

Tabelle 21: Visbreaker-Rückstand, Meßdaten des Asphaltengehaltes

Der Gehalt an Asphaltene des Visbreaker-Rückstandes betrug 8,79%.

5.3.2.2. **Abtrennung der Asphaltene**

Bei der Asphalteneextraktion wurden 0,5075g erhalten, die in die RICO-Reaktion eingesetzt wurden.

5.3.2.3. **Herstellung von Octylestern**

Octylester der	Zeit (min)	Peakfläche	%R in Probe
Ameisensäure	24,757	3829	0,0017
Essigsäure	27,416	80111	0,4308
Propionsäure	30,32	12432	0,1087
n-Buttersäure	32,9	5636	0,0624
n-Valeriansäure	35,595	2953	0,0374
Capronsäure	38,163	2330	0,0320
Önanthsäure	40,6	1640	0,0238
Caprylsäure	42,929	1336	0,0200
Pelargonsäure	45,161	663	0,0101

Tabelle 22: Visbreaker-Rückstand, Daten des Gaschromatogrammes der Octylester

5.3.2.4. Herstellung von Methylestern

- **Ester der Monocarbonsäuren**

Methylester der	Zeit (min)	Peakfläche	% R in Probe
Laurinsäure	36,715	1342	0,0164
Tridecylsäure	39,321	806	0,0094
Myristinsäure	41,781	1064	0,0118

Tabelle 23: Visbreaker-Rückstand, Daten des Gaschromatogrammes der Methylester

- **Diester der Dicarbonsäuren**

Dimethyldiester der	Zeit (min)	Peakfläche	% R in Probe
Bernsteinsäure	20,604	254	0,0016
Glutarsäure	24,339	2561	0,0190
Adipinsäure	27,847	1943	0,0155
Pimelinsäure	31,005	2677	0,0220
Korksäure	33,971	1472	0,0122
Azelainsäure	36,729	1840	0,0151
Sebacinsäure	39,338	1266	0,0102
Undecandisäure	41,792	498	0,0039
Dodecandisäure	44,136	934	0,0072

Tabelle 24: Visbreaker-Rückstand, Daten des Gaschromatogrammes der Dimethyldiester

6. Zusammenfassung

6.1. Gasöle

6.1.1. Brega-Gasöl

In der folgenden Abbildung sind die endständigen n-Alkylgruppen und Polymethylenketten im Brega-Gasöl ihrer C-Kettenlänge nach gegen ihren Gewichtsanteil im Brega-Gasöl aufgetragen.

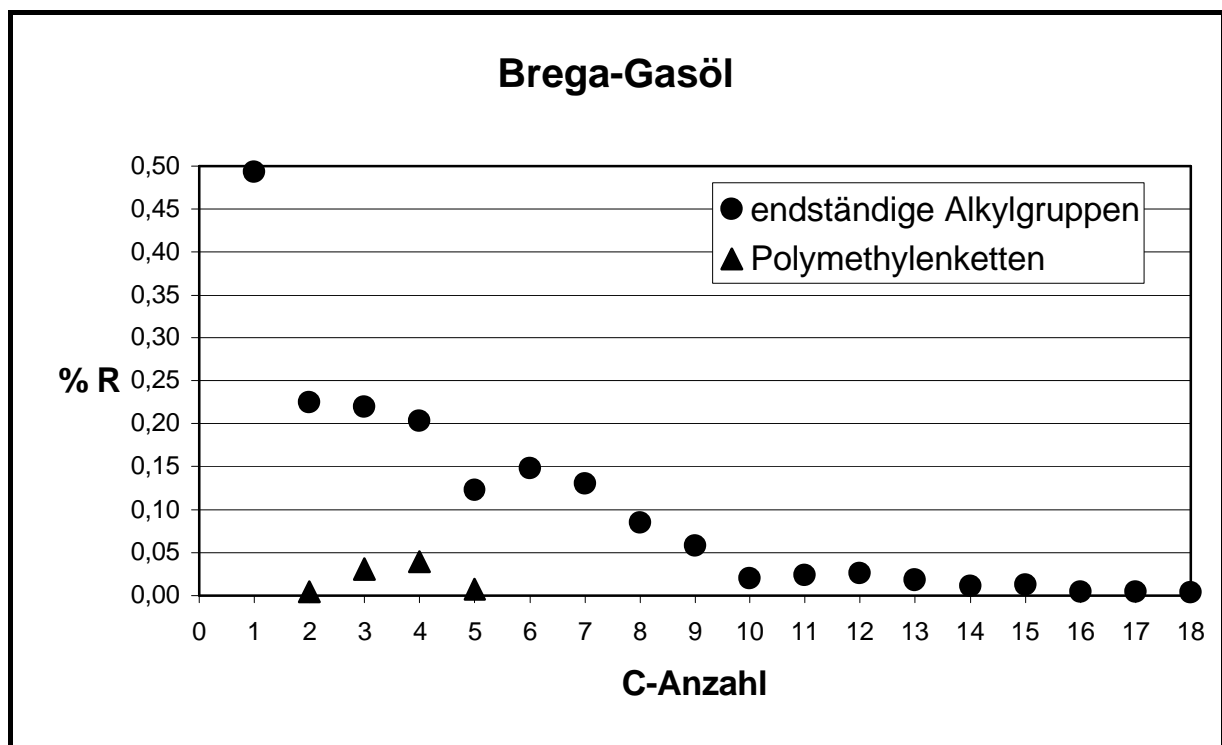


Abbildung 6: Verteilung der Alkylgruppen im Brega-Gasöl

Die Darstellung endet bei der Kettenlänge C_{18} , weil im entsprechenden Gaschromatogramm der längste gefundene Ester ein Nonadecylsäureester war.

Es fällt auf, daß der Wert für C_1 in der Reihe nach oben und der Wert für C_5 nach unten ausreißt. Dabei ist grundsätzlich zu sagen, daß in der RICO-Reaktion das Kosolvens Acetonitril zu Ameisensäure und Essigsäure oxidiert wird. Die so entstandene Essigsäure verfälscht den Analysenwert für C_1 nach oben (Kapitel *Methodologie* zu RICO).

Grob geschätzt bedeutet das, daß bei einem gemessenen Wert von etwa 0,5% endständiger Methylgruppen und bei einem extrapolierten Wert von etwa 0,25%, aus einer durch die Ergebnisse zwischen C_2 und C_{10} bestimmten Korrelationskurve, der Anteil des durch die Oxidation des Acetonitrils erzeugten C_1 bei der Differenz von etwa 0,25% beträgt. Dieses Ergebnis ist zwar mit einem relativ hohen Fehler belastet. Es ist aber größenordnungsmäßig richtig, wird durch die Messungen des Visbreaker-Einsatzes und des Visbreaker-Rückstandes bestätigt und ist bei der Auswertung des Visbreaker-Gasöls von Hilfe.

Der nach unten ausreißende Wert für C_5 ist entweder in der Probe selbst (z.B. Entstehung) oder durch einen Fehler der RICO-Methode begründet. Dabei muß jedoch einerseits eingeschränkt werden, daß ein systematischer Fehler der RICO-Methode dadurch ausgeschlossen werden kann, daß in keiner in dieser Arbeit sonst durchgeführten RICO-Analyse der Wert für C_5 ausreißt. Andererseits konnten zwar nicht genügend Analysen für eine fundierte statistische Auswertung der Ergebnisse durchgeführt werden, doch kann man mit freiem Auge erkennen, daß ein statistisches Ausreißen eines Wertes in dieser Größenordnung angesichts der starken Korrelation der anderen Werte zueinander nicht wahrscheinlich ist.

Wie oben im Text erwähnt diente die Messung des Brega-Gasöls als komplexer Modellversuch. Die obige Abbildung zeigt eine Verteilung der endständigen n-Alkylgruppen und Polymethylenketten, die mit der in der RICO-Literatur beschriebenen Messergebnissen vergleichbar ist.

Aus früheren Studien des verwendeten Brega-Gasöls derselben Charge (Lit. 5) ging entgegen den hier gemessenen 15% ein Aromatenanteil von 20,1% hervor. Davon waren 9,7% Monoaromaten, 9,2% Diaromaten und 1,2% Triaromaten.

Damit müßte etwa die Hälfte des eingesetzten Aromatenanteiles des Brega-Gasöles aus den Monoaromaten mit Seitenketten zwischen C_7 und C_{13} liegen, entsprechend dem Bereich zwischen Heptylbenzol und Tridecylbenzol. Deren Siedebereiche entsprechen nämlich dem Siedebereich des Gasöles. Aus der RICO-Messung geht aber nur ein Anteil von 1,3% Monoaromaten im Brega-Gasöl hervor.

Die kürzeren Ketten müssen dann aus den mehrkernigen Aromaten der Brega-Gasöl-Aromaten stammen. Wenn man vereinfachend annimmt, daß die in der RICO-Methode gemessenen Seitenketten zwischen C₁ und C₆ nur aus Naphthalinderivaten stammen, wobei diese einen zum Gasöl passenden Siedebereich haben, kann man den Anteil der Mehrkernaromaten ermitteln. Aus der RICO-Messung ergeben sich 12,3% Mehrkernaromaten im Brega-Gasöl.

Der wahre Wert für den Gehalt an einkernigen Aromaten im Brega-Gasöl liegt wahrscheinlich weit höher als bei den errechneten 1,3%, da bei der oben getroffenen Vereinfachung nicht die Möglichkeit in Rechnung gestellt wurde, daß Benzolkerne mehrfach mit kürzeren Ketten substituiert sind, und so in den Siedebereich des Gasöles fallen (z.B. Penta- und Hexamethylbenzol, Tetra- bis Hexaethylbenzol, usw.). Wegen fehlender Strukturinformation zur Probe kann die Berechnung der Ein- und Mehrkernaromaten aber nicht genauer erfolgen.

Mit dieser Erhöhung des Anteiles an Monoaromaten würde sich der Anteil der Mehrkernaromaten deutlich verringern, da zu deren Konstruktion weniger kurze Ketten zur Verfügung stünden.

Abschließend kann man die Plausibilitätsprüfung der RICO-Methode durch Messung von Brega-Gasöl als erfolgreich bezeichnen, da die durch die Literatur (Lit. 5) vorgegebenen Werte größenordnungsmäßig erreicht werden.

6.1.2. Visbreaker-Gasöl

In der folgenden Abbildung sind die endständigen n-Alkylgruppen und Polymethylenketten im Visbreaker-Gasöl ihrer C-Kettenlänge nach gegen ihren Gewichtsanteil im Visbreaker-Gasöl aufgetragen.

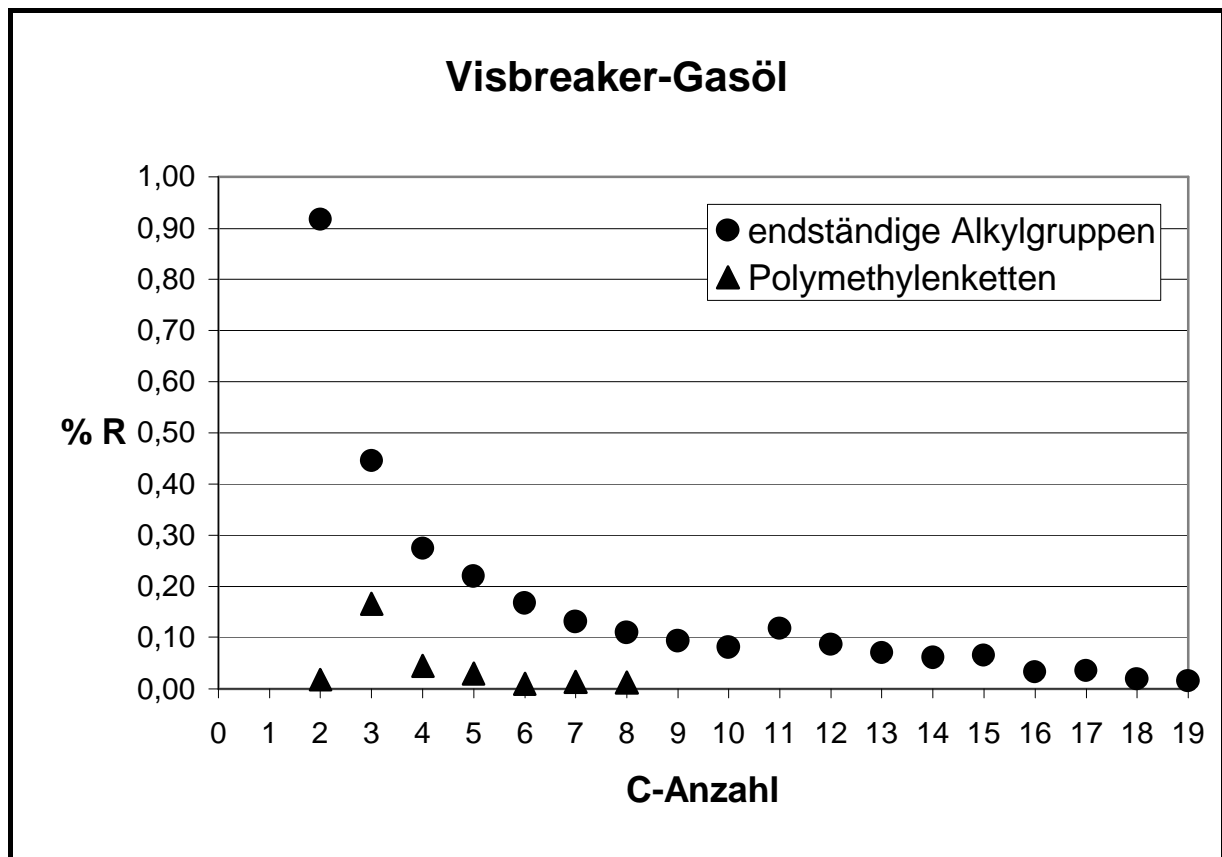


Abbildung 7: Verteilung der Alkylgruppen im Visbreaker-Gasöl

Die Darstellung endet bei der Kettenlänge C₂₀, weil im entsprechenden Gaschromatogramm der längste gefundene Ester ein Arachidinsäureester war, außerdem gibt sie den Wert für C₁ von 15,2% nicht wieder, um durch die Skalierung bis lediglich 1% die anderen Werte anschaulicher darzustellen.

Der Wert für C₁ reißt in der Reihe stark nach oben aus. Er beträgt 15,2% (!) und wurde wegen des starken Ausreißen nach oben in der obigen Abbildung nicht dargestellt.

In der RICO-Reaktion liegt aber ein hoher Überschuss des Acetonitrils gegenüber der zu oxidierenden Probe vor. Dadurch ist es offensichtlich, daß der Chemismus der Probe die

Menge des durch die Oxidation des Kosolvens erzeugten C_1 -Anteils nicht wesentlich mitbestimmen kann. Das bedeutet, daß der für das Brega-Gasöl gefundene Wert von etwa 0,25% C_1 aus der Oxidation des Acetonitrils auch für die Messung des Visbreaker-Gasöls gelten muß, woraus sich für den wahren Wert für C_1 des Visbreaker-Gasöls etwa 14,9% ergibt.

6.2. Rückstandsproben

6.2.1. Visbreaker-Einsatz

In der folgenden Abbildung sind die endständigen n-Alkylgruppen und Polymethylenketten im Visbreaker-Einsatz ihrer C-Kettenlänge nach gegen ihren Gewichtsanteil im Visbreaker-Einsatz aufgetragen.

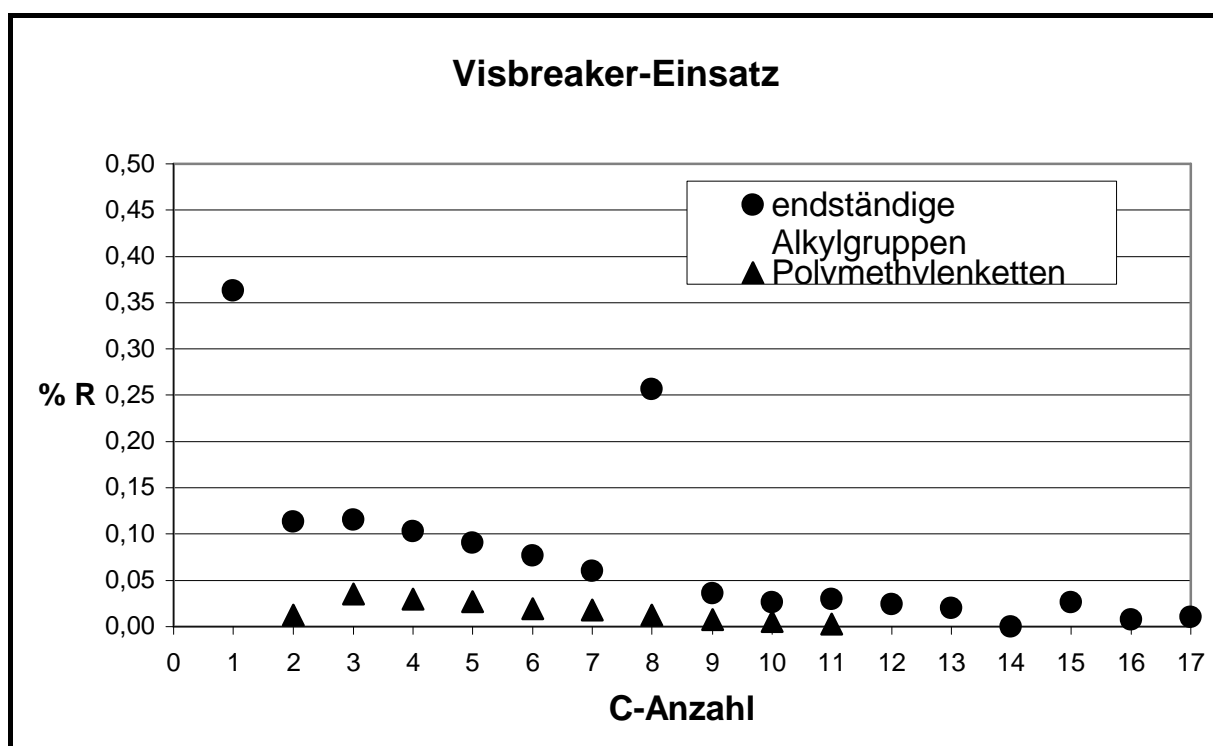


Abbildung 8: Verteilung der Alkylgruppen im Visbreaker-Einsatz

Die Darstellung endet bei der Kettenlänge C₁₇, weil im entsprechenden Gaschromatogramm der längste gefundene Ester ein Stearinsäureester war.

Es fällt auf, daß der Wert für C₁ in der Reihe nach oben und der Wert für C₈ nach unten ausreißt.

In der RICO-Reaktion liegt ein hoher Überschuß des Acetonitrils gegenüber der zu oxidierenden Probe vor. Dadurch ist es offensichtlich, daß der Chemismus der Probe die Menge des durch die Oxidation des Kosolvens erzeugten C₁-Anteils nicht wesentlich mitbestimmen kann. Das bedeutet, daß der für das Brega-Gasöl gefundene Wert von etwa

0,25% C_1 aus der Oxidation des Acetonitrils auch für die Messung des Visbreaker-Einsatzes gelten muß, woraus sich für den wahren Wert für C_1 des Visbreaker-Einsatzes etwa 0,1% ergibt.

Der nach unten ausreißende Wert für C_8 wird wie der Ausreißer für C_5 beim Brega-Gasöl entweder durch die Probengeschichte (z.B. Entstehung) des Visbreaker-Einsatzes oder durch einen Fehler der RICO-Methode begründet. Dabei muß jedoch einerseits eingeschränkt werden, daß ein systematischer Fehler der RICO-Methode dadurch ausgeschlossen ist, daß in keiner in dieser Arbeit sonst durchgeführten RICO-Analyse der Wert für C_8 ausreißt. Andererseits konnten zwar nicht genügend Analysen für eine fundierte statistische Auswertung der Ergebnisse durchgeführt werden, doch kann man mit freiem Auge erkennen, daß ein statistisches Ausreißen eines Wertes in dieser Größenordnung angesichts der starken Korrelation der anderen Werte zueinander nicht wahrscheinlich ist.

6.2.2. Visbreaker-Rückstand

In der folgenden Abbildung sind die endständigen n-Alkylgruppen und Polymethylenketten im Visbreaker-Rückstand ihrer C-Kettenlänge nach gegen ihren Gewichtsanteil im Visbreaker-Rückstand aufgetragen.

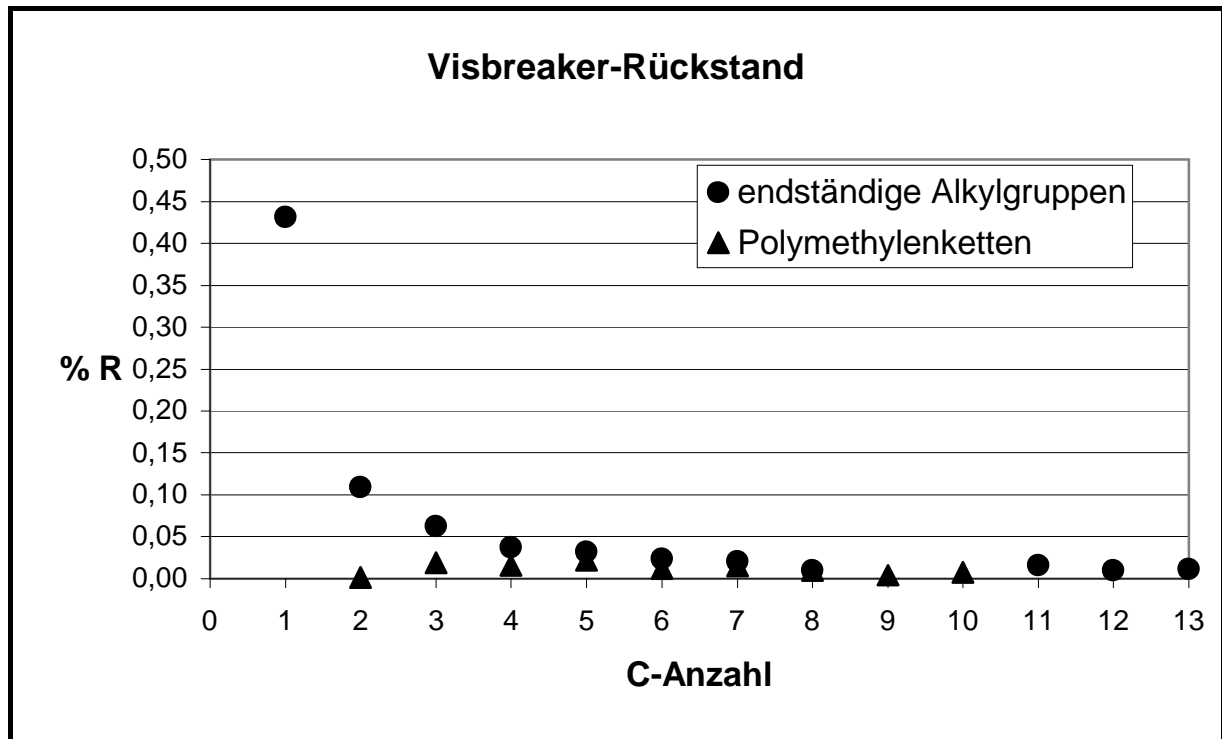


Abbildung 9: Verteilung der Alkylgruppen im Visbreaker-Rückstand

Die Darstellung endet bei der Kettenlänge C_{13} , weil im entsprechenden Gaschromatogramm der längste gefundene Ester ein Myristinsäureester war.

Es fällt auf, daß der Wert für C_1 in der Reihe nach oben ausreißt.

6.3. Diskussion

In dieser Arbeit sollte gezeigt werden, wie Gehalt und Längenverteilung der Paraffinketten in Asphaltenen gemessen werden können. Außerdem sollte argumentiert werden, warum diese Messungen im Raffinerieprozeß sinnvoll sind.

Nach umfangreicher Literatursuche konnte im Kapitel 3 (Stand der Wissenschaft) gezeigt werden, warum die Anwendung der RICO-Methode im Raffinerieprozeß sinnvoll ist. Sie stellt nämlich eine neue Methode zur Abschätzung der paraffinischen Seitenketten in Asphaltenen dar. Die beiden bisher in der Europäischen Union (EU) für Straßenbaubitumen vorgeschriebenen Analysenverfahren EN 12606-1 und EN 12606-2 sind dazu schlechter geeignet, als die RICO-Methode, weil das erste Verfahren durch Pyrolyse degradativ auf die Probe wirkt, und so dem Ergebnis ein hohes Maß an Ungenauigkeit anhaftet, und das zweite Verfahren die Paraffine nur durch deren Löslichkeit definiert. Im Gegensatz dazu werden durch die RICO-Methode die Alkylketten eindeutig chemisch bestimmt, wodurch der hier gewonnene Informationsgewinn viel höher als bei den vorgenannten Verfahren ist.

Außerdem wurde durch das gewählte Beispiel der Visbreakerproben gezeigt, daß mit Hilfe der RICO-Methode auch in einer sensiblen Frage der Verwendung der Vakuumrückstände aus der Rohöldestillation die Möglichkeit besteht, ein bislang unbekannt hohes Maß an struktureller Information zu erhalten. Dabei ist die Frage gemeint, ob es möglich ist Visbreakerrückstände für die Bitumenproduktion zu verwenden. Wie in den Kapiteln *Bitumen* und *Visbreaker* gezeigt, zeigen die in der Literatur vorgeschlagenen Spaltreaktionen im Visbreaking verschiedenste Formen von Dealkylierungen. Dieser Umstand ist auch daraus zu erwarten, daß die aliphatische C-C-Bindung weniger Energiezufuhr zur Spaltung benötigt, als die aromatische C-C-Bindung.

Im Bitumen verursachen vor allem makrokristalline Paraffine dadurch Probleme, daß sie zu Viskositätsanomalien führen. Das bedeutet, daß sie im Bitumen Netze aufbauen und es dadurch versteifen. Wenn die Temperatur aber bis zur Schmelztemperatur der Paraffine steigt, lösen sich diese Netze schnell auf und verursachen so ein starkes Absinken der Viskosität des Bitumens. Im Fall von Straßenbaubitumen bedeutet das, daß die in den Sommermonaten verlegte Asphaltdecke im Winter zu spröde wird und Risse bekommt.

Die angewandte Methode durch RICO-Reaktion erwies sich als grundsätzlich geeignet, sie wurde aber während der Abfassung der vorliegenden Arbeit modifiziert: Als Derivatisierungsreagenzien wurden nur Methanol und 1-Octanol, nicht aber 1-Octadecanol verwendet, weil erstens die dabei erzeugten Octadecylester zu lange Retentionszeiten für die vorliegende Gaschromatographenkonfiguration ergeben hätten und zweitens die Veresterung der kurzkettigen Monocarbonsäuren mit 1-Octanol zufriedenstellende Ergebnisse brachte. Auf die Trennung durch Harnstoffadduktbildung wurde ebenso, wie auf die säulenchromatographische Reinigung der Ester verzichtet, weil die Gaschromatogramme auch ohne diese zusätzlichen Reinigungsschritte gut lesbar waren und kaum Nebenprodukte enthielten.

In der aktuellsten Literatur wurde vorgeschlagen die RICO-Reaktion basisch aufzuarbeiten (siehe *Aktueller Stand bei Stand der Wissenschaft*). Dabei sollte das Reaktionsgemisch nach dem Quenchen mit Wasser mit NaOH auf einen pH-Wert von 8-9 gebracht werden, weil die Natriumsalze der kurzkettigen Carbonsäuren weit weniger flüchtig sind als die Carbonsäuren selbst. So sollte die Analysengenauigkeit für die Messung der kurzkettigen Ester erhöht werden, weil ansonsten bei der Aufarbeitung immer Verdampfungsverluste zu erwarten sind.

Dieser Ansatz hat sich nicht als zielführend erwiesen, weil es während dieser Arbeit nicht gelungen ist danach erfolgreich zu verestern. Als Grund dafür scheint die Anwesenheit von nicht abgetrenntem Metaperiodat und Rutheniumsalzen aus der RICO-Reaktion plausibel. Diese haben während der Veresterung stark oxidative Wirkung und behindern so den Reaktionsablauf.

Die genannten Literaturangaben scheinen in der Darstellung der Aufarbeitung der RICO-Reaktion nicht vollständig zu sein, denn dort wird das zweiphasige Reaktionsgemisch, das zuvor auf pH 8-9 gebracht wurde, filtriert und danach zur Trockene eingedampft. Dann folgt der Veresterungsschritt. Metaperiodat und manche der Rutheniumsalze des Reaktionsgemisches sind jedoch in Wasser gut löslich, was bedeutet, daß sie ungehindert das Filter passieren, und so die Veresterung stören.

Deshalb wurde letztlich der konventionelle Weg über eine saure Aufarbeitung gewählt, der zu den erfolgreichen RICO-Analysen führte. Dabei wurde das Reaktionsgemisch

unbehandelt, also sauer, filtriert, und das Filtrat wurde mit einem großen Überschuß von Diethylether ausgeschüttelt. Nun war die Veresterung erfolgreich, weil die gesuchten Paraffine durch organisches Ausschütteln von den störenden wasserlöslichen Salzen entfernt wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Modellsubstanzen (Pentylbenzol, Tridecylbenzol und Tetralin), Aromaten aus Gasölen (Brega-Gasöl und Visbreaker-Gasöl) und Asphaltene aus Rückstandsproben (Visbreaker-Einsatz und Visbreaker-Rückstand) bestimmt.

Die ermittelten Ergebnisse für Visbreaker-Komponenten reichen nicht für eine Bilanzierung dieser Anlage, bezogen auf Paraffine, aus. Der gemessene Aromatenanteil des Visbreaker-Gasöls beträgt lediglich 25%. Die gemessene Asphaltfraktion von Visbreaker-Einsatz bzw. Visbreaker-Rückstand beträgt gar nur 3,6% bzw. 8,8%. Mit der nun optimierten RICO-Methode besteht ein Werkzeug, um die Anzahl und Längen paraffinischer Seitenketten an Aromaten messen zu können.

7. Literatur

7.1. Allgemein

1. Beyer, Hans und Walter, Wolfgang; Lehrbuch der Organischen Chemie; 21. Auflage (Stuttgart 1988).
2. Lide, David R. (Hrsg.); CRC Handbook of Chemistry and Physics; 76. Auflage (Boca Raton 1995).
3. Christen, Hans Rudolf und Vögtle, Fritz; Grundlagen der Organischen Chemie; 2. Auflage (Frankfurt 1998).
4. Mijatovi•, Ivan I.; Versuche zur Trennung von Strukturgruppen im Mitteldestillat; unveröffentlichte Diplomarbeit, TU Wien 1998.
5. Huber, Markus; New Approaches in Structure Analysis of Middle Distillates; unveröffentlichte Dissertation, TU Wien 2000.

7.2. RICO

6. Djerassi, Carl und Engle, Robert R.; Oxidations with Ruthenium Tetroxide; Journal of the American Chemical Society, 1953, 75, 3838-3840.
7. Carlsen, Per H. J.; Katsuki, Tsutomu; Martin, Victor S. und Sharpless, K. Barry; A Greatly Improved Procedure for Ruthenium Tetraoxide Catalyzed Oxidations of Organic Compounds; Journal of Organic Chemistry, 1981, 46, 3936-3938.
8. Stock, Leon M. und Tse, Kwok-tuen; Ruthenium Tetroxide Catalysed Oxidation of Illinois No. 6 Coal and some Representative Hydrocarbons; Fuel, 1983, 62, 974-976.

9. Mallya, Narayani und Zingaro, Ralph A.; Ruthenium Tetroxide – A Reagent with the Potential for the Study of Oxygen Functionalities in Coal; *Fuel*, 1984, 63, 423-425.
10. Stock, Leon M. und Wang, Shih-Hsien; Ruthenium Tetroxide Catalysed Oxidation of Illinois No. 6 Coal. The Formation of Volatile Monocarboxylic Acids; *Fuel*, 1985, 64, 1713-1717.
11. Mojelsky, Thomas W.; Montgomery, D. S. und Strausz, Otto P.; Ruthenium (VIII) Catalyzed Oxidation of High Molecular Weight Components of Athabasca Oil Sand Bitumen; *AOSTRA Journal of Research*, 1985, 2, 131-137.
12. Mojelsky, Thomas W.; Montgomery, D. S. und Strausz, Otto P.; The Side Chains Associated with the Undistillable Aromatic and Resin Components of Athabasca Bitumen; *AOSTRA Journal of Research*, 1986, 2, 177-184.
13. Mojelsky, Thomas W.; Montgomery, D. S. und Strausz, Otto P.; Pyrolytic Probes into the Aliphatic Core of Oxidized Athabasca Asphaltene Non-distillable Ester Residue; *AOSTRA Journal of Research*, 1986, 3, 43-51.
14. Ilsley, William H.; Zingaro, Ralph A. und Zoeller, Jerome H. Jr.; The Reactivity of Ruthenium Tetroxide towards Aromatic and Etheric Functionalities in Simple Organic Compounds; *Fuel*, 1986, 65, 1216-1220.
15. Stock, Leon M. und Wang, Shih-Hsien; Ruthenium Tetroxide Catalysed Oxidation of Coals. The Formation of Aliphatic and Benzene Carboxylic Acids; *Fuel*, 1986, 65, 1552-1562.
16. Olson, Edwin S.; Diehl, John W.; Froehlich, Michael L. und Miller, David J.; Elucidation of Aliphatic Structures in Low-Rank coals with Ruthenium Tetroxide Oxidations; *Fuel*, 1987, 66, 968-972.
17. Strausz, Otto P.; Structural Studies on Resids: Correlation Between Structure and Reactivity; In: *Fundamentals of Resid Upgrading*; Heck, R. H. und Degnan, T. F. (Hrsg.);

- AIChE Symposium Series 1989; American Institute of Chemical Engineers: New York, 1989, 85, 1-6.
18. Boucher, Raymond J.; Standen, Guy und Eglinton, Geoffrey; Molecular Characterisation of Kerogen from the Kimmeridge Clay Formation by Mild Selective Chemical Degradation and Solid State ^{13}C -NMR; *Organic Geochemistry*, 1990, 16, 951-958.
 19. Boucher, Raymond J.; Standen, Guy und Eglinton, Geoffrey; Molecular Characterization of Kerogens by Mild Selective Chemical Degradation. Ruthenium Tetroxide Oxidation; *Fuel*, 1991, 70, 695-702.
 20. Strausz, Otto P. und Lown, Elisabeth M.; Structural Features of Athabasca Bitumen Related to Upgrading Performance; *Fuel Science and Technology International*; 1991, 9, 269-281.
 21. Mojelsky, Thomas W.; Ignasiak, T. M.; Frakman, Z.; McIntyre, D. D.; Lown, Elisabeth M.; Montgomery, D. S. und Strausz, Otto P.; Structural Features of Alberta Oil Sand Bitumen and Heavy Oil Asphaltenes; *Energy & Fuels*, 1992, 6, 83-96.
 22. Strausz, Otto P., Mojelsky, Thomas W. und Lown, Elisabeth M.; The Molecular Structure of Asphaltene: An Unfolding Story; *Fuel*, 1992, 71, 1355-1363.
 23. Murata, Satoru; Uesaka, Ken-ichi; Inoue, Hirohiko und Nomura, Masakatsu; Studies on Aliphatic Portion of Coal Organic Materials Based on Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation; *Energy & Fuels*, 1994, 8, 1379-1383.
 24. Nomura, Masakatsu; Artok, Levent; Murata, Satoru und Su, Yan; The Importance of Bridge Structure in Coal. Reexamination of RICO Reaction; Ziegler, A. et al. (Hrsg); *DGMK Tagungsberichte 9702*; Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle: Hamburg, 1997, 2, 171-174.
 25. Wang, Zijun; Liang, Wenjie; Que, Guohe und Qian, Jialin; Structural Characterization of Gudao Asphaltene by Ruthenium Catalyzed Oxidation; *Petroleum Science and Technology*, 1997, 15, 559-577.

26. Wang, Zijun; Liang, Wenjie; Que, Guohe und Qian, Jialin; Study on Molecular Structure of Fractions in Shengli Vacuum Residue by Ruthenium Ions Catalyzed Oxidation; *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1997, 13, 1-9.
27. Peng, Ping'an; Morales-Izquierdo, Angelina; Hogg, Alan und Strausz, Otto P.; Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages; *Energy & Fuels*, 1997, 11, 1171-1187.
28. Artok, Levent; Murata, Satoru; Nomura, Masakatsu und Satoh, Tetsuya; Reexamination of the RICO Method; *Energy & Fuels*, 1998, 12, 391-398.
29. Nomura, Masakatsu; Artok, Levent; Murata, Satoru; Yamamoto, Akira; Hama, Hiroshi und Kidena, Koh; Structural Evaluation of Zao Zhuang Coal; *Energy & Fuels*, 1998, 12, 512-523.
30. Su, Yan; Artok, Levent; Murata, Satoru und Nomura, Masakatsu; Structural Analysis of the Asphaltene Fraction of an Arabian Mixture by a Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation Reaction; *Energy & Fuels*, 1998, 12, 1265-1271.
31. Nomura, Masakatsu; How Far Does Chemical Structure of Coals Become Aparent?; *Kagaku to Kogyo*, 1998, 51,1579-1582.
32. Strausz, Otto P.; Mojelsky, Thomas W.; Faraji, Farhad und Lown, Elisabeth M.; Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications; *Energy & Fuels*, 1999, 13, 207-227.
33. Strausz, Otto P.; Mojelsky, Thomas W.; Lown, Elisabeth M.; Kowalewski, Isabelle und Behar, Françoise; Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes; *Energy & Fuels*, 1999, 13, 228-247.
34. Peng, Ping'an; Morales-Izquierdo, Angelina; Lown, Elisabeth M. und Strausz, Otto P.; Chemical Structure and Biomarker Content of Jinghan Asphaltenes and Kerogens; *Energy & Fuels*, 1999, 13, 248-265.

35. Peng, Ping'an; Fu, Jiamo; Sheng, Guoying; Morales-Izquierdo, Angelina; Lown, Elisabeth M. und Strausz, Otto P.; Ruthenium-Ions-Catalyzed Oxidation of an Immature Asphaltene: Structural Features and Biomarker Distribution; *Energy & Fuels*, 1999, 13, 266-277.
36. Artok, Levent; Su, Yan; Hirose, Yoshihisa; Hosokawa, Masahiro; Murata, Satoru und Nomura, Masakatsu; Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene; *Energy & Fuels*, 1999, 13, 287-296.
37. Nomura, Masakatsu; Kidena, Koh; Murata, Satoru; Su, Yan; Artok, Levent und Miyatani, Yasuhiro; Structure and Reactivity of the Asphaltene Fraction of an Arabian Light/Medium Crude Mixture; American Chemical Society, Division Fuel Chemistry, 1999, 44, 755-758.
38. Wang, Zijun; Liang, Wenjie; Que, Guohe und Qian, Jialin; Investigation on Chemical Structure of Fractions in Daqing Vacuum Residue by Ruthenium Ions Catalyzed Oxidation; *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1999, 27, 102-109.
39. Wang, Zijun; Que, Guohe; Liang, Wenjie; und Qian, Jialin; Investigation on Chemical Structure of Resins and Pentane Asphaltenes in Vacuum Residua; *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1999, 15, 39-46.
40. Nomura, Masakatsu; Kidena, Koh; Masataka, Hiro und Murata, Satoru; Mechanistic Study on the Plastic Phenomena of Coal; *Energy & Fuels*, 2000, 14, 904-909.
41. Shaohui, Guo; Shuyuan, Li und Kuangzong, Qin; Structural Characterization of Chinese Coal Macerals by ^{13}C NMR and Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation; *Energy Sources*, 2001, 23, 27-35.
42. Murata, Satoru; Tani, Yasufumi; Hiro, Masataka; Kidena, Koh; Artok, Levent; Nomura, Masakatsu und Miyake, Mikio; Structural Analysis of Coal through RICO Reaction: Detailed Analysis of Heavy Fractions; *Fuel*, 2001, 80, 2099-2109.

7.3. Paraffine in Bitumen

43. Corbett, Luke W. und Urban, Rolf; Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th Edition, Volume A3, (Weinheim 1985) 169-188.
44. Speight, James; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; 4th Edition, Volume 3, (New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapur 1992) 689-724.
45. Ecker, Alfred; Chemie und Analytik des Erdöls; (Wien 1996).
46. Rahimian, Iradj; Sachs, Joachim und Butz, Thorsten; Untersuchungen zum Ersatz des Paraffingehaltes als Anforderungskriterium an Bitumen; Bitumen, 1998, 4, 128-133.
47. Gawel, I. und Czechowski, F.; Wax Content of Bitumens and its Composition; Erdöl Erdgas Kohle, 1998, 114, 507-509.
48. Richter, F. und Gregori, H.; Synthetic Paraffins Enhance Bitumen Stability; Erdöl Erdgas Kohle, 2000, 116, 509-512.
49. OMV Aktiengesellschaft; Das Basiswissen der Bitumenprüfung (CD-ROM); (Schwechat 2001).

7.4. Visbreaker

50. Irion, Walther W. und Neuwirth, Otto S.; Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th Edition, Volume A18, (Weinheim 1991) 77.
51. Speight, James; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; 4th Edition, Volume 18, (New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapur 1996) 439-440.

7.5. Normen

52. DIN EN ISO 10370; Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Koksrückstandes – Mikroverfahren; November 1995.
53. ÖNORM EN ISO 12185; Rohöl und Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Dichte – U-Rohr-Oszillationsverfahren; Dezember 1997.
54. ÖNORM EN ISO 3405; Erdölprodukte - Bestimmung der Destillationseigenschaften bei Atmosphärendruck; Juli 1998.
55. ÖNORM B 3611; Erdölbitumen für industrielle Verwendung – Anforderungen; Juni 1999.
56. ÖNORM B 3613; Elastomermodifizierte Bitumen für den Straßenbau – Anforderungen; Juni 1999.
57. ÖNORM EN 12591; Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Anforderungen an Straßenbaubitumen; April 2000.
58. ÖNORM EN 12594; Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Vorbereitung von Untersuchungsproben; April 2000.
59. ÖNORM EN 12606-1; Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Paraffingehaltes – Teil 1: Destillationsverfahren; April 2000.
60. ÖNORM EN 12606-2; Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Paraffingehaltes – Teil 2: Extraktionsverfahren; April 2000.
61. DIN 51595; Prüfung von Mineralölerzeugnissen - Bestimmung des Gehalts an Asphaltenen – Fällung mit Heptan; November 2000.

8. Anhang

8.1. Carbonsäuren

8.1.1. n-Monocarbonsäuren

Summenformel	Name	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
CH ₂ O ₂	Ameisensäure	8,3	101
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure	16,6	117,9
C ₃ H ₆ O ₂	Propionsäure	-20,7	141,1
C ₄ H ₈ O ₂	n-Buttersäure	-5,7	163,7
C ₅ H ₁₀ O ₂	n-Valeriansäure	-34	186,1
C ₆ H ₁₂ O ₂	Capronsäure	-3	205,2
C ₇ H ₁₄ O ₂	Önanthsäure	-7,5	222,2
C ₈ H ₁₆ O ₂	Caprylsäure	16,3	239
C ₉ H ₁₈ O ₂	Pelargonsäure	12,3	254,5
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Caprinsäure	31,9	268,7
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Undecylsäure	28,6	280
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Laurinsäure	43,2	291,4
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Tridecylsäure	44,5	236 (100 Torr)
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Myristinsäure	53,9	250 (100 Torr)
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Pentadecylsäure	52,3	257 (100 Torr)
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Palmitinsäure	61,8	351,5
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Margarinsäure	61,3	227 (100 Torr)
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Stearinsäure	68,8	232 (15 Torr)
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Nonadecylsäure	69,4	297 (100 Torr)
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Arachidinsäure	75,4	204 (1 Torr)
C ₂₁ H ₄₂ O ₂	Heneicosansäure	75	
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Behensäure	81	306 (60 Torr)
C ₂₃ H ₄₆ O ₂	Tricosansäure	80	
C ₂₄ H ₄₈ O ₂	Lignocerinsäure	84,2	272 (10 Torr)
C ₂₆ H ₅₂ O ₂	Cerotinsäure	88,5	

$C_{27}H_{54}O_2$	Heptacosansäure	89	
$C_{28}H_{56}O_2$	Montansäure	90,9	

8.1.2. α,ω -Dicarbonsäuren

Summenformel	Name	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
$C_2H_2O_4$	Oxalsäure	189,5	
$C_3H_4O_4$	Malonsäure	135,6	
$C_4H_6O_4$	Bernsteinsäure	188	
$C_5H_8O_4$	Glutarsäure	97,8	
$C_6H_{10}O_4$	Adipinsäure	153,2	337,5
$C_7H_{12}O_4$	Pimelinsäure	106	272 (100 Torr)
$C_8H_{14}O_4$	Korksäure	144	219 (20 Torr)
$C_9H_{16}O_4$	Azelainsäure	106,5	287 (100 Torr)
$C_{10}H_{18}O_4$	Sebacinsäure	130,8	295 (100 Torr)
$C_{11}H_{20}O_4$	Undecandisäure	109	
$C_{12}H_{22}O_4$	Dodecandisäure	128	222 (25 Torr)
$C_{13}H_{24}O_4$	Brassylsäure	113	
$C_{14}H_{26}O_4$	Tetradecandisäure	127	222 (25 Torr)
$C_{16}H_{30}O_4$	Thapsiasäure	125	
$C_{20}H_{38}O_4$	Eicosandisäure	125,5	233,5 (2 Torr)
$C_{22}H_{42}O_4$	Docosandisäure	122	
$C_{24}H_{46}O_4$	Tetracosandisäure	124	

8.2. Gaschromatogramme

8.2.1. *Modellversuche*

8.2.1.1. Pentylbenzol

8.2.1.2. Tridecylbenzol

8.2.1.3. Tetralin

8.2.2. Gasöle

8.2.2.1. Brega-Gasöl

8.2.2.1.1. *Octylester der Monocarbonsäuren*

8.2.2.1.2. *Methylester der Monocarbonsäuren*

8.2.2.1.3. *Dimethylester der Dicarbonsäuren*

8.2.2.2. Visbreaker-Gasöl

8.2.2.2.1. *Octylester der Monocarbonsäuren*

8.2.2.2.2. *Methylester der Monocarbonsäuren*

8.2.2.2.3. *Dimethylester der Dicarbonsäuren*

8.2.3. Rückstandsproben

8.2.3.1. Visbreaker-Einsatz

8.2.3.1.1. Octylester der Monocarbonsäuren

8.2.3.1.2. *Methylester der Monocarbonsäuren*

8.2.3.1.3. *Dimethylester der Dicarbonsäuren*

8.2.3.2. Visbreaker-Rückstand

8.2.3.2.1. Octylester der Monocarbonsäuren

8.2.3.2.2. *Methylester der Monocarbonsäuren*

8.2.3.2.3. *Dimethylester der Dicarbonsäuren*

8.3. Siedeanalysen

8.3.1. Visbreaker-Gasöl

Lebenslauf

Persönliche Daten

Robert Kopi•

geboren am 25. April 1973 in Wien

österreichischer Staatsbürger

Universitäre Ausbildung

Diplomstudium **Technische Chemie, TU Wien** (seit 1994)

Diplomstudium **Geschichte, Universität Wien** (seit 2000)

Schulbildung

HBLVA für chemische Industrie, Wien 17 (1989 – 1994)

Berufsschule für Bürokaufleute, Wien 15 (1988 – 1989)

Bundesgymnasium, Wien 20 (1983 – 1988)

Volksschule, Wien 20 (1979-1983)

Berufliches

Nalco/Exxon Energy Chemicals (April 1999 – Dezember 2000)

Technischer Verkaufsrepräsentant im Verkauf von Prozeßchemikalien für Petrochemische Anlagen und Raffinerien in Österreich und Ungarn

Österreichisches Bundesheer (Juni 1998 – März 1999)

Einsatz im Rahmen des österreichischen Kontingentes in Bosnien

(AUSLOG/SFOR) als Verbindungsoffizier und Dolmetsch (Hauptmann),

Selbständige Tätigkeit in der Datenverarbeitung (Mai – Juni 1998)

Umstellungen in Computersystem und Netzwerk im Bundeskanzleramt und im Sozialministerium

BP Austria (Mai – Juni 1998)

Erstellen eines Handbuches über „Sicherstellung der umfassenden Qualitätssicherung von Bulkprodukten“ und Korrektur von fachlicher Software

Sonstiges

Leistungssport Turniertanz in den Lateinamerikanischen und den

Standard-Tänzen national und international beim UnionTanzSportclub Forum Wien (seit 1994)

Ausbildung zum **Snowboardlehrer** beim Universitätssportinstitut Wien (April 1995)

Kampfrichter Triathlon und Duathlon beim Wiener Triathlonverband (1992-1994)