

*Analytische Chemie*

**Entwicklung neuer Materialien zur chromatographischen Gruppentrennung  
aromatischer Stickstoffverbindungen in fossilen Brennstoffen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
ANDREAS GOLE  
aus Ankum  
2013

---

Dekan:	Prof. Dr. Bart Jan Ravoo
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Jan T. Andersson
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Uwe Karst
Tag der mündlichen Prüfung:	11.04.2013.....
Tag der Promotion:	11.04.2013.....

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Entstehung von Erdöl .....	2
1.2	Verarbeitung von Rohölen.....	6
1.3	Stickstoff im Erdöl.....	8
1.4	Die Hydrodenitrogenierung .....	14
2	Stand der Forschung .....	19
2.1	Entfernung und Analytik von Stickstoffverbindungen.....	19
3	Ziel der Arbeit.....	29
4	Analytische Methoden .....	30
4.1	Verwendete analytische Techniken .....	30
4.2	Ligandenaustauschchromatographie und Gruppentrennung .....	31
5	Theoretischer Hintergrund zu den stationären Phasen .....	34
5.1	Metallorganische Gerüstverbindungen .....	34
5.1.1	Grundlagen der metallorganischen Gerüstverbindungen.....	34
5.1.2	Aufbau und Struktur.....	35
5.1.3	Verwendung der MOFs als stationäre Phase.....	39
5.2	Imprägnierung mit Metallen aus der Titangruppe .....	42
6	Gruppentrennungen und deren Analyse .....	44
6.1	Aufkonzentrierung der Stickstoffverbindungen auf Aluminiumoxid.....	44
6.2	Trennungen von Standard-Verbindungen auf den metallorganischen..... Gerüstverbindungen.....	47
6.2.1	MOF-199 .....	48
6.2.2	MOF-74 .....	51
6.2.3	IRMOF-7 .....	53
6.2.4	CPO-27-Ni .....	55
6.2.5	Zr-MOF .....	59
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse unter Verwendung von metallorganischen..... Gerüstverbindungen als stationäre Phasen .....	63
6.4	Trennungen unter Verwendung von metallmodifizierten Silicagelen.....	65

6.4.1	Standardtrennungen unter Verwendung der Ti/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	66
6.4.2	Standardtrennungen unter Verwendung der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	68
6.4.3	Standardtrennungen auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	70
6.5	Studien zur Retention der neutralen PANHs auf den metallmodifizierten..... stationären Phasen .....	71
6.6	Grenzen der metallmodifizierten Silicaphasen.....	73
6.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Trennungen auf den metallmodifizierten... Silicaphasen .....	76
7	Messung von Realproben.....	78
7.1	Trennung eines spanischen Diesels auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	79
7.2	Trennung eines Steinkohlenteers auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	89
7.3	Trennung einer Kohlenflüssigkeit auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	98
7.4	Trennung der neutralen Stickstofffraktion auf CPO-27-Ni.....	108
7.5	Trennung eines ‚ <i>Light Gas Oils</i> ‘ auf dem Zr-MOF.....	114
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	119
9	Experimenteller Teil .....	123
9.1	Synthese der Ti/SiO <sub>2</sub> -Phase [29] .....	123
9.2	Synthese der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	123
9.3	Synthese der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase .....	123
9.4	Synthese der TiOMe/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	124
9.5	Synthese der Ti-Glykol/SiO <sub>2</sub> -Phase .....	124
9.6	Synthese von 3-Octylindol .....	124
9.7	Synthese von MOF-199 [59] .....	125
9.8	Synthese von MOF-74 [59] .....	125
9.9	Synthese von IRMOF-7.....	126
9.10	Synthese von CPO-27-Ni [80].....	126
9.11	Synthese von Zr-MOF [83].....	126
9.12	Deasphaltierung von Realproben.....	127
9.13	Aufkonzentrierung mit Aluminiumoxid .....	127
10	Massenspektrometrische Daten .....	128
10.1	Massenspektrometrische Daten des spanischen Diesels.....	128

10.2 Steinkohlenteer mit 1-Naphthylamin- <i>Spike</i> .....	131
11 Anhang.....	141
11.1 Geräteparameter.....	141
11.1.1 HPLC.....	141
11.1.2 GC-FID.....	141
11.1.3 GC-MS.....	142
11.1.4 GC-AED.....	142
11.1.5 Säulenpackautomat.....	143
11.2 Parameter der HPLC-Säulen.....	143
11.3 CHN-Analysen der verwendeten Realproben.....	144
11.4 Verwendete Chemikalien.....	145
12 Abbildungsverzeichnis.....	146
13 Tabellenverzeichnis.....	155
14 Abkürzungsverzeichnis.....	156
15 Curriculum Vitae.....	158
16 Literaturverzeichnis.....	159
17 Abschließende Erklärung.....	170

## 1 Einleitung

Fossile Energieträger wie Erdöl oder Kohle finden in der heutigen Gesellschaft vielfach Verwendung. Aufgearbeitete Produkte können zur Energiegewinnung, als Treibstoff im Verkehr oder als Ausgangsmaterial für verschiedene Güter wie Kunststoffe, Medikamente, Farbstoffe oder Kosmetikartikel genutzt werden.

Obwohl bereits intensiv an entsprechenden Alternativen, wie beispielsweise Solarkraft oder Windenergie für die Energieerzeugung sowie den biogenen Polyolen für die Polyurethanproduktion, geforscht wird, steigt die Nachfrage an fossilen Brennstoffen enorm an. Die Ursache dafür liegt vor allem in der wachsenden Weltbevölkerung, dem zunehmenden Wohlstand und der damit verbundenen Industrialisierung der Welt. Ferner steigern Katastrophen wie die in Fukushima, bei der 2011 in einem Kernkraftwerk vier von sechs Reaktorblöcken zerstört wurden [1], das Bestreben nach einer nuklearfreien Energieerzeugung.

Die Bedeutung der fossilen Brennstoffe wird daher vorerst kontinuierlich erhöht und die Erschließung und Anwendung neuer Techniken zur Rohstoffgewinnung wird rentabel. Eine Folge dieses Prozesses ist beispielsweise, dass der Zeitpunkt, an dem das globale Ölfördermaximum, das durch den sogenannten ‚*Peak Oil*‘ bezeichnet wird, um einige Jahre verzögert werden konnte. So wurde gegen Ende des letzten Jahrhunderts postuliert, dass der *Peak Oil* bereits im Jahre 2000 erreicht wird, allerdings konnte dieses Maximum durch die Anwendung neuer Technologien verzögert werden und wurde bis heute nicht beobachtet. Die neuen Verfahren zur Erdölgewinnung beinhalten neben dem hohen Energieaufwand und den steigenden Kosten zusätzlich den Aspekt, dass das geförderte Öl stärker durch Schwefel, Stickstoff und verschiedene Metalle belastet ist. Infolgedessen werden der Transport aufgrund möglicher Präzipitate und auch die anschließende Aufarbeitung erschwert.

Ein Rücklauf der Erdölgewinnung und -nutzung ist trotz vieler neuer Technologien nicht in Sicht. Daran können auch Katastrophen wie die Explosion der Bohrrinsel ‚*Deepwater Horizon*‘ im Golf von Mexiko (April 2010) [2] nichts ändern. Viele Länder versuchen heutzutage ihre eigenen Energieträger zu nutzen und auf diese Weise unabhängig zu werden. Die USA versuchen beispielsweise immer mehr Öl durch das *Fra-*

cking zu gewinnen, bei dem bestimmte Chemikalien mit hohem Druck in ein Gestein gepresst werden und das Öl letztendlich freigesetzt werden kann. Allerdings gilt auch hier, dass das Verfahren als äußerst bedenklich und umweltschädlich anzusehen ist.

## 1.1 Entstehung von Erdöl

Für die Entstehung des Erdöls gibt es mehrere verschiedenartige Theorien. Die heutzutage am weitesten verbreitete beschreibt die Entstehung im Ursprung aus tierischen und pflanzlichen Lebewesen vor Millionen von Jahren. Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Beginn der Entstehung des Erdöls im Meer erfolgt.

Das Meerwasser kann in zwei Zonen unterteilt werden. Die obere Zone ist sauerstoffreich und etwas salzärmer, die untere Zone des Meerwassers ist hingegen relativ arm an Sauerstoff und reich an durch Fäulnisprozesse entstandenem Schwefelwasserstoff. Als Resultat wird dieser Bereich im Meer giftig. Mikroorganismen wie Algen, Plankton oder Bakterien, aber auch Fische, sterben in diesen Zonen ab und sinken als Faulschlamm zu Boden, wo sie mit der Zeit durch weitere Schlämme überlagert werden.

Folglich tritt die Gesteinsbildung, die sogenannte Diagenese, ein. Makromoleküle, unter anderem Proteine, Kohlenhydrate, Lipide und Lignine, werden dabei äußerst schnell umgesetzt. Dabei können verschiedene Heteroatome während der Diagenese durch Verbindungen wie Aminosäuren eingebracht werden. Auch ist es möglich, dass Sulfationen des Wassers aufgrund der Mikroorganismen *Desulfovibrio* und *Desulfobacter* zu Schwefelwasserstoff und elementarem Schwefel reduziert werden. Als Folge ergibt sich eine starke Erhöhung des Schwefelgehaltes. Auf die Herkunft von Stickstoffverbindungen wird im Rahmen dieser Arbeit in Abschnitt 1.3 – ‚Stickstoff im Erdöl‘ eingegangen.

Aufgrund des in den Erdtiefen herrschenden Druckes und der erhöhten Temperaturen finden viele verschiedene geologische Prozesse statt. Mit der Zeit tritt eine Verdichtung durch Kondensationsreaktionen ein, wodurch aus den organischen Bestandteilen Kerosen, ein Geopolymer ohne definierte Zusammensetzung mit der allgemeinen Strukturformel  $C_{1000}H_{500-1800}O_{25-300}N_{10-35}S_{5-30}$  gebildet wird. Auch kann bereits hier ein kleiner Anteil an Bitumen, dem in organischen Lösemitteln löslichen Anteil dieser Masse, beobachtet werden.

Durch einen Anstieg der Temperatur wird das Kerogen später in kleinere Moleküle gespalten (*gecrackt*). Die Konsequenz ist, dass der Anteil an Bitumen deutlich erhöht wird. Dieser Prozess wird als Katagenese bezeichnet und wird als entscheidender Schritt für die Ölentstehung beschrieben, da Bitumen ebenfalls *gecrackt* wird und eine zunehmende Aromatisierung eintritt. Als Folge dessen bilden sich das Öl sowie beträchtliche Mengen an Erdgas. Der Temperaturbereich, in dem der größte Anteil an Öl gebildet wird, wird als ‚Ölfenster‘ bezeichnet und liegt im Bereich zwischen 60 - 160 °C und in einer Tiefe von 2000 - 5000 m. Sowohl Bitumen als auch dessen *gecrackte* Produkte können im Anschluss aufgrund ihrer geringen Dichte innerhalb der Gesteinsschichten aufsteigen, bis sie auf ein undurchlässiges Grenzgestein stoßen.

Steigen die Temperaturen und die Drücke weiter an, so reagieren die Verbindungen weiter, wodurch das Wasserstoff/Kohlenstoff (H/C)-Verhältnis des Feststoffes stark abfällt und das H/C-Verhältnis des Erdgas deutlich ansteigt. Dieser Schritt wird auch als Metagenese bezeichnet und liefert letztendlich Methan und Graphit. Der vollständige Prozess ist schematisch in Abbildung 1-1 dargestellt [3].



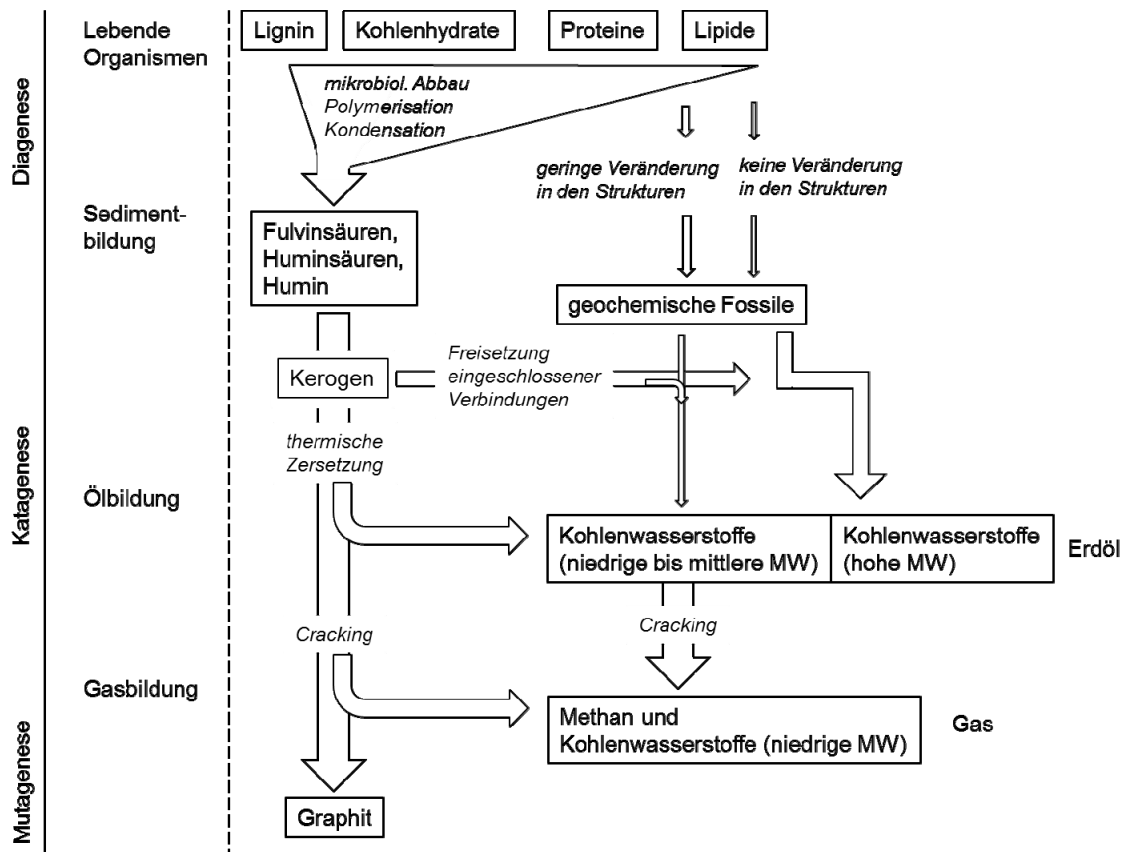


Abbildung 1-1 - Schematische Darstellung der Entstehung des Erdöles (modifiziert nach [3]).

Die weltweiten Reserven an Erdöl werden auf 1.4 bis 2.1 Milliarden m<sup>3</sup> geschätzt (Stand 2006) [4]. Diese können in konventionelle Öle, die leicht zu erschließen sind und eine geringe Dichte besitzen, und unkonventionelle Öle, die weitaus schwerer zu fördern sind, unterteilt werden. Der gesamte Anteil an konventionellem Öl auf der Erde wird auf lediglich 30% geschätzt, wohingegen der Anteil an unkonventionellen Ölen den Großteil von 70% darstellt. Zu den unkonventionellen Ölen zählen Schweröle, extraschwere Öle sowie Ölsände. Schweröle sind durch eine besonders hohe Dichte gekennzeichnet, extraschwere Öle sind sogar dichter als Wasser.

Während konventionelle Öle durch den im Bohrloch vorhandenen Druck oder durch das Einspeisen von Wasser relativ einfach gefördert werden können, müssen bei den Schwerölen hingegen heißes Wasser, heißer Dampf oder andere Gase eingespeist werden. Dadurch wird bereits bei der Förderung viel Energie benötigt und die Kosten des Prozesses erhöhen sich. Allgemein ergibt sich die Grundregel, dass die Kosten einer

Ölförderung stark mit der Dichte des Öls korrelieren. Die Erschließung von Ölsänden geht hingegen mit erheblichen Einschnitten in die Umwelt einher und steht vor allem durch die große Verschmutzung von Wasser in der öffentlichen Kritik.

Abbildung 1-2 gibt eine Übersicht über die Anteile der unterschiedlichen Ressourcen an Ölen wieder und verdeutlicht, dass der Anteil an konventionellem Öl mit lediglich 30% relativ gering ist.

Unkonventionelle Öle zeichnen sich insbesondere durch einen großen Anteil an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, aber auch durch hohe Anteile an Schwefel, Stickstoff und verschiedenen Metallen wie Nickel oder Vanadium aus, wodurch die Raffination deutlich erschwert und kostenintensiver wird. Der Grund dafür ist, dass größere Kohlenwasserstoffe *gecrackt* und Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie Metalle entfernt werden müssen.

Eine eindeutige Tendenz, dass schwere Öle besonders reich an Schwefel, Stickstoff und Metallen sind, ist in Tabelle 1-1 zu erkennen. Der dort angegebene API-Grad (*American Petroleum Institute-Grad*) bezeichnet, wie schwer oder leicht ein Öl im Vergleich zu Wasser ist und stellt ein Maß zur Charakterisierung des Öls dar.

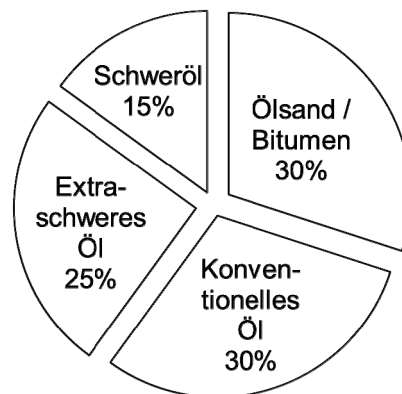


Abbildung 1-2 - Erdölreserven der Welt – Unkonventionelle Öle stellen einen Anteil von 70% dar (modifiziert nach [4]).

Tabelle 1-1 - Zusammensetzung verschiedener Öle [5].

	<i>Extraleichtes Öl</i>	<i>Leichtöl</i>	<i>Schweröl</i>	<i>Extraschweres Öl</i>
API-Grad	> 50	22 - 32	10 - 22	< 10
Gew% Asphaltene	0 - < 2	> 0.1 - 12	11 - 25	15 - 40
Gew% Resins	0.05 - 3	3 - 22	14 - 39	
Gew% Öl	-	67 - 97	24 - 64	
Gew% Schwefel	0.02 - 0.2	0.05 - 4.0	0.1 - 5.0	0.8 - 6.0
Gew% Stickstoff	0.0 - 0.01	0.02 - 0.5	0.2 - 0.8	0.1 - 1.3
ppm Ni & V	< 10	10 - 200	50 - 500	200 - 600

## 1.2 Verarbeitung von Rohölen

Die Verarbeitung eines Rohöls erfolgt technisch über den Raffinerieprozess. Das Rohöl wird zunächst in Kolonnen bei Atmosphärendruck nach verschiedenen Siedebereichen getrennt. Wichtige Destillationsfraktionen wie das Benzin, sowie leichte und schwere Gasöle werden bereits hier isoliert, während andere Bestandteile als Rückstand verweilen. Dieser Rückstand kann nun durch eine Vakuumdestillation in weitere Fraktionen separiert werden, welche später katalytisch und durch Zugabe von Wasserstoff *gecrackt* werden können. Die restlichen verbleibenden Rückstände bestehen vorwiegend aus Koks und können zur Wärmeerzeugung oder als Elektrodenmaterial genutzt oder zu niederkalorischem Gas vergast werden.

Tabelle 1-2 gibt einen Überblick über die aus Rohöl gewonnenen Produkte mit Zuordnung der Siedebereiche und Kohlenwasserstoffeinheiten. Die Fraktion des Benzins stellt dabei, je nach Herkunft des Rohöls, einen Anteil von ca. 15-20 Massenprozent dar. Dieser kann durch die *Crack*prozesse auf bis zu 40 Massenprozent erhöht werden.

Zudem wird durch den *Crack*prozess die Klopfestigkeit des Benzins erhöht, da der Anteil an verzweigten Alkanen steigt. So besitzt das sogenannte *Straight-Run*-Benzin, welches die Fraktion des Benzins ohne die *Crack*produkte bezeichnet, eine *Research*-Oktananzahl (ROZ) von 20-30. Die ROZ wird durch den Vergleich zwischen dem Benzin

und einem Bezugsstoffgemisch aus Isooktan (Oktananzahl = 100) und *n*-Oktan (Oktananzahl = 0) ermittelt. Das Bezugsstoffgemisch mit einer identischen Klopfestigkeit zum Prüfstoff beschreibt demnach auch die ROZ des Prüfstoffes. Durch eine Veredelung des Benzins über einen *Reforming*-Prozess kann die ROZ wesentlich erhöht werden. Als Resultat entstehen aus *n*-Alkanen Isoalkane, aber auch Cycloalkane sowie Aromaten und Wasserstoff. Die Erhöhung der Oktananzahl ist für Ottokraftstoffe besonders wichtig, da sich das Benzin sonst vorzeitig und unkontrolliert entzünden kann.

Tabelle 1-2 - Verschiedene Fraktionen des Erdöls [6].

<i>Produkt</i>	<i>Siedebereich</i>	<i>Alkane</i>
Gas und Flüssiggas	bis 25 °C	C1 - C4
Benzin (Naphtha)	ca. 20 - 200 °C	C4 - C12
Petrol	ca. 175 - 275 °C	C9 - C16
Gasöl, Dieseltreibstoff	ca. 200 - 400 °C	C15 - C25
Schmieröl		C20 - C70
Heizöle		≥ C10
Bitumen, Koks		große Moleküle

Bei Dieselmotoren, die aus Mitteldestillaten (*Straight-Run-Diesel*) sowie *Crack*produkten höhersiedender Fraktionen gewonnen werden, ist die entscheidende Größe die Cetanzahl. Diese wird identisch zur ROZ ermittelt, allerdings dient als Bezugsstoff kein Gemisch aus Isooktan und *n*-Oktan, sondern aus *n*-Hexadecan (Cetan) und 1-Methylnaphthalin. Die Cetanzahl ist eine wichtige Angabe der Dieselmotoren, welche die Zündwilligkeit des Diesels repräsentiert. Ein Gemisch mit 30% Cetan und 70% 1-Methylnaphthalin besitzt beispielsweise eine Cetanzahl von 30. Bei einer zu niedrigen Cetanzahl beschleunigt sich der Zündvorgang drastisch. Infolgedessen kann es zu einer schlagartigen Verbrennung des Kraftstoffes kommen und zu lauten Verbrennungsgeräuschen führen, welche auch als ‚*Nageln*‘ bezeichnet werden. Im Allgemeinen besitzt *Straight-Run-Diesel* eine hohe Cetanzahl, während der durch das *Cracken* gewonnene

Diesel eher eine niedrige Cetanzahl aufweist, da der Aromatenanteil generell höher ist. Handelsübliche Dieselmotorkraftstoffe besitzen normalerweise eine Cetanzahl im Bereich zwischen 50-55.

Beim *Crack*prozess können verschiedene Varianten angewendet werden. Eine Methode stellt das thermische *Cracken* dar, welches im Bereich zwischen 450-800 °C und erhöhtem Druck stattfindet. Dabei kommt es zu starken Molekülschwingungen, wodurch Kohlenstoffketten brechen und Radikalkettenreaktionen eintreten, die letztendlich zu den niedrigsiedenden Verbindungen führen.

Eine weitere Möglichkeit ist das katalytische *Cracken* im Fließbett (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*). Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in den geringen Temperaturen und Drücken sowie den hohen Geschwindigkeiten des Prozesses. Dabei werden bevorzugt aluminium-, magnesium- sowie molybdänhaltige Silicate oder Zeolithe als Katalysatoren bei einer Cracktemperatur von 700 °C eingesetzt. Die Katalysatoren werden nach längerer Nutzung deaktiviert, können aber nach einem Abbrennen wieder regeneriert werden. Ein Nachteil der FCC ist, dass es häufig zur Koksbildung kommt. Dieser negative Effekt kann durch die Zugabe von Wasserstoff vermieden werden, wodurch allerdings die Kosten des Crackprozesses durch den Wasserstoffverbrauch und die benötigten Drücke (70 - 200 bar) enorm steigen. Diese letzte Variante wird als Hydrocracking bezeichnet und findet am häufigsten Anwendung. Beim Hydrocracking kommen zumeist Nickel-Molybdän-Kontaktkatalysatoren bei einer Temperatur zwischen 270 und 450 °C zum Einsatz.

### 1.3 Stickstoff im Erdöl

Eine These zum biologischen Ursprung der Stickstoffverbindungen legt nahe, dass die PANHs aus der Aminosäure Tryptophan, aber vor allem aus unzähligen Alkaloiden, wie beispielsweise Strychnin oder Aspidospermin, die in terrestrischen Pflanzen, Grün- und Blaualgen vorkommen und einen Indolnucleus besitzen, resultieren [7]. Abbildung 1-3 zeigt mögliche Reaktionen einiger Alkaloide auf, die zu Benzo[*a*]carbazol- sowie Benzo[*c*]carbazol-Derivaten führen würden.

Auch wenn die Umsetzung der Alkaloide plausibel ist, kann diese nicht die alleinige Stickstoffquelle sein, da beispielsweise Benzo[*b*]carbazol-Derivate nicht durch Reaktionen aus Alkaloiden erklärt werden können. In Erdölen können diese Verbindungen jedoch gefunden werden, obwohl die Konzentrationen kleiner sind als die von Benzo[*a*]carbazol- oder Benzo[*c*]carbazol-Derivaten.

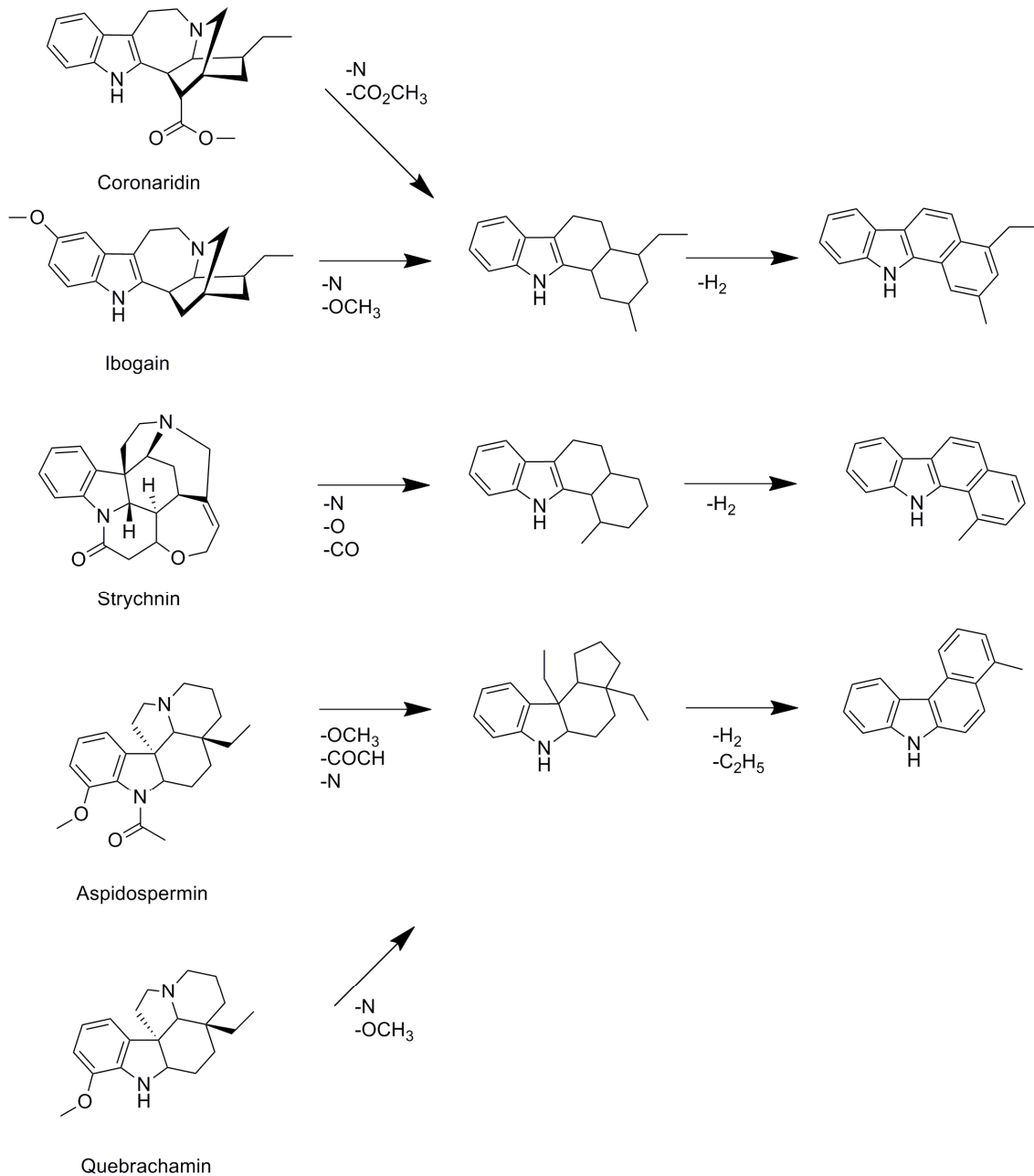


Abbildung 1-3 - Entstehung von Stickstoffverbindungen über Alkaloide (modifiziert nach [7]).

Aus diesem Grund wird angenommen, dass weitere Stickstoffverbindungen aus anderen Quellen resultieren. Eine mögliche Theorie legt nahe, dass Proteine oder Pflanzenpigmente dabei als Vorstufen dienen [8].

Die heutzutage am weitesten verbreitete Theorie zur Entstehung des Großteils der Stickstoffverbindungen beschreibt allerdings die Kondensationsreaktion zwischen Ammoniumionen oder Aminen mit Verbindungen wie 1,4-Diketonen [9], wodurch sich eine Reaktion ergibt, die der PAAL-KNORR-Synthese ähnlich ist (siehe Abbildung 1-4). Durch diese Theorie können alle im Erdöl identifizierten Stickstoffverbindungen gedeutet werden.

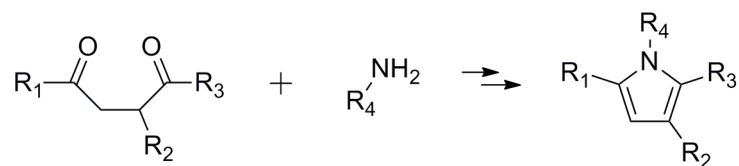


Abbildung 1-4 - PAAL-KNORR-Synthese eines Indolderivates.

Der Anteil an organischen Stickstoffverbindungen liegt in den meisten Erdölen zwischen 0.1 und 2%, wobei der größte Teil als aromatische Heterocyclen vorliegt [10].

Die ‚Polycyclischen Aromatischen Stickstoff Heterocyclen‘ (PANH) können dabei in zwei Klassen unterteilt werden.

Die erste Möglichkeit ist, dass der Stickstoff in einem Fünfring-Aromaten vorliegt (Abbildung 1-5), wobei das freie Elektronenpaar des Stickstoffs im aromatischen Ring delokalisiert ist und die Verbindung so einen neutralen bis leicht sauren pH-Wert aufweist. Diese pyrrolartigen PANHs werden aus diesem Grund auch als neutrale PANHs bezeichnet. Im Durchschnitt liegen ca. 66 - 75% der im Erdöl vorhandenen PANHs als neutrale Verbindungen vor, von denen hauptsächlich Carbazol und dessen alkylierte Derivate vertreten sind [11]. Indole sind aufgrund ihrer erhöhten Reaktivität generell in geringeren Konzentrationen zu finden als Carbazole.

In der zweiten Variante der PANHs liegt der Stickstoff in einem Sechsring-Aromaten vor (Abbildung 1-6). Das freie Elektronenpaar ist nicht im aromatischen System delokalisiert und kann daher als Elektronenpaardonor agieren. Aufgrund dieser Basizität werden diese Verbindungen auch als basische PANHs bezeichnet.

Des Weiteren lassen sich oftmals Aromaten mit Amingruppen (Amino-PAHs), welche ebenfalls basisch sind (Abbildung 1-7), finden. Weitere Vertreter sind Aromaten mit neutralen Nitrilgruppen (Abbildung 1-8), Amiden oder Diazaverbindungen.

Die Nitrile entstehen vor allem während des thermischen *Crack*prozesses von Kohlen- und Schieferölen über die Reaktion von Carboxylsäuren und Ammonium-Verbindungen, sodass sie in solchen Proben in hohen Konzentrationen vorkommen [12, 13].

Alle Stickstoffverbindungen der fossilen Brennstoffe werden prinzipiell mit dem Überbegriff NCAC, den ‚*Nitrogen Containing Aromatic Compounds*‘, beschrieben.

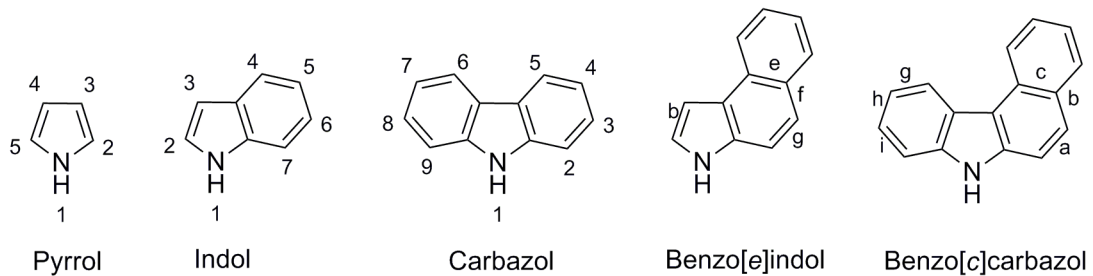


Abbildung 1-5 - Vertreter der neutralen PANHs mit zugehöriger Nomenklatur.

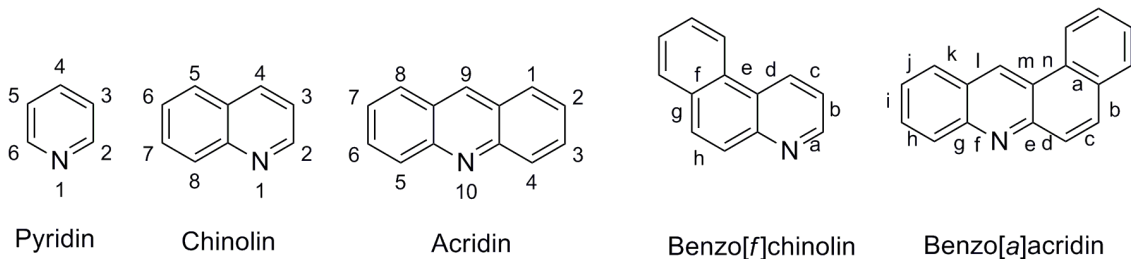


Abbildung 1-6 - Vertreter der basischen PANHs mit zugehöriger Nomenklatur.

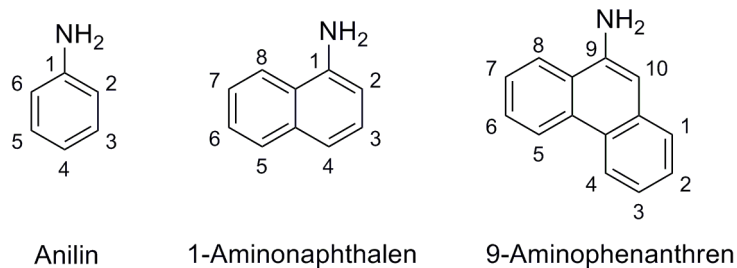


Abbildung 1-7 - Vertreter der Amino-PAHs mit zugehöriger Nomenklatur.



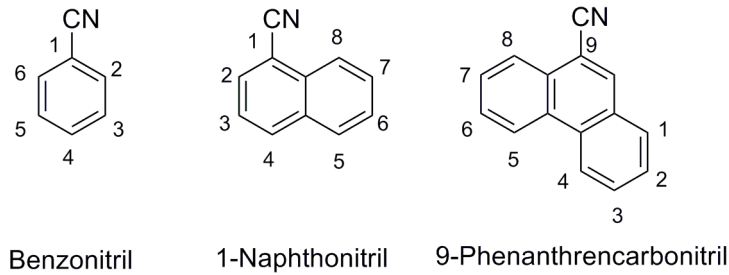


Abbildung 1-8 - Vertreter der aromatischen Nitrile mit zugehöriger Nomenklatur.

Bei der Diskussion über die NCACs ist zu beachten, dass jede Gruppe dieser Verbindungen eine enorme Komplexität aufweist. So sind nicht nur die wenigen vorgestellten Verbindungen zu erwarten, sondern vielmehr eine äußerst hohe Anzahl an anellierten und alkylierten Derivaten. Daraus resultiert, dass petrochemische Gemische mehrere hunderttausende Verbindungen aufweisen und in ihrer Komplexität kaum übertroffen werden können. Abbildung 1-9 zeigt drei Beispiele über komplexe NCACs, die theoretisch im Erdöl enthalten sein könnten. Dabei würden das neutrale PANH in der Mitte und das basische PANH rechts in der Abbildung wahrscheinlich - wenn überhaupt - nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen. Das 5,7-Dimethylchinolin (links) würde hingegen, da es ein *Crack*-Produkt des Kerogens darstellt, in sehr hohen Konzentrationen präsent sein. Auch ist es möglich, dass eine Verbindung mehrere Heteroatome (z. B. Stickstoff, Schwefel und/oder Sauerstoff) beinhaltet, sodass die Komplexität nochmals erhöht wird.

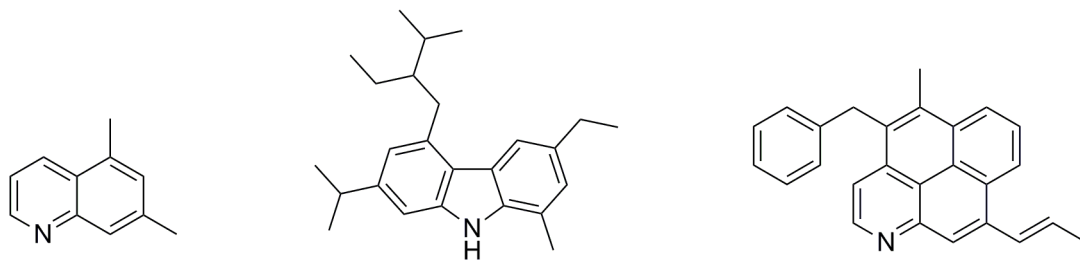


Abbildung 1-9 - Mögliche NCACs eines fossilen Brennstoffes: 5,7-Dimethylchinolin (links), ein neutrales PANH (Mitte) und ein basisches PANH (rechts).

Die organischen Stickstoffverbindungen sind unter anderem in Dieseln und Rohölen für Farbe und Geruch verantwortlich. Insbesondere in Dieseln sind diese Verbindungen unerwünscht, da sie zu einer enormen Senkung der Qualität führen.

So werden Diesel und Heizöle beispielsweise schnell instabil, falls Biokomponenten zugemischt werden. Besonders die Indol-Derivate reagieren schnell mit diesen und bilden Präzipitate, wodurch die Lagerung, der Transport und die folgende Anwendung erschwert oder gar unmöglich gemacht wird [14].

Ein weiteres Problem ergibt sich durch die Entstehung von  $\text{NO}_x$ -Verbindungen an Katalysatoren oder bei einer Verbrennung der petrochemischen Stoffe. Die  $\text{NO}_x$ -Radikale führen dazu, dass sich mit der Luftfeuchtigkeit umweltschädlicher saurer Regen formt [15]. Zudem können diese Radikale erheblich zur Bildung von Ozonlöchern in der Stratosphäre oder zur Ozonbildung in der Troposphäre beitragen [16]. Werden die  $\text{NO}_x$ -Verbindungen alkyliert, können sich ferner äußerst stabile Verbindungen bilden, die über weite Strecken transportiert werden können. Bei einer Rückbildung der  $\text{NO}_x$ -Verbindungen wird dadurch in vollkommen unbelasteten Gebieten der Troposphäre Ozon gebildet [17]. Auch sind viele der NCACs sehr kanzerogen und/oder mutagen und sollten daher ebenfalls nicht unnötig freigesetzt werden [18].

Für die Raffinerien ist es hingegen besonders bedeutend zu wissen, welche und wie viele Stickstoffverbindungen in den Erdölen vorhanden sind, da diese Verbindungen die katalytische Entschwefelung verlangsamen und in der Lage sind, die Katalysatoren dieses Prozesses zu deaktivieren. Hierauf soll in Kapitel 1.4 - ‚Die Hydrodenitrogenierung‘ näher eingegangen werden.

Die hohe Reaktivität der basischen Stickstoffverbindungen resultiert überwiegend aus den Eigenschaften des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom. Ein Vergleich der basischen PANHs und der Amino-PAHs, welche ebenfalls über ein freies Elektronenpaar verfügen, lässt erkennen, dass die Amino-PAHs eine etwas erhöhte Reaktivität aufweisen. Die Ursache dafür liegt einerseits in dem positiven Mesomerie-Effekt und andererseits in dem negativen induktiven Effekt der Amino-PAHs. Abbildung 1-10 zeigt die Mesomerieformen des Anilins.

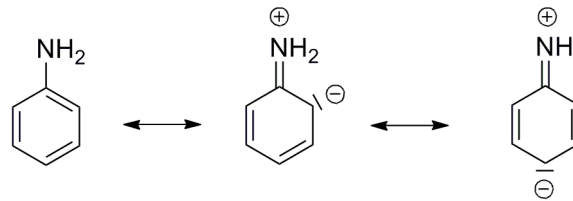


Abbildung 1-10 - Mesomerieformen von Anilin.

Die neutralen PANHs weisen hingegen ein anderes Verhalten auf. Hier lässt sich die erhöhte Reaktivität ebenfalls über die mesomeren Grenzformeln beschreiben (Abbildung 1-11). Es ist erkennbar, dass das Stickstoffatom elektronenarm und das aromatische System elektronenreich ist, wodurch sich das Reaktionsverhalten leicht ableiten lässt. Daraus folgt auch, dass beispielsweise Indol reaktiver ist als Carbazol, da die Ladung über einen kleineren Bereich verteilt ist und sich die Wahrscheinlichkeit der Reaktion erhöht.

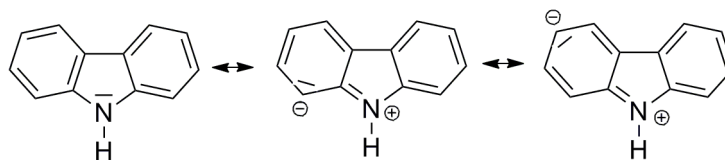


Abbildung 1-11 - Mesomere Grenzstrukturen von Carbazol.

#### 1.4 Die Hydrodenitrogenierung

Technisch erfolgt die Entfernung der PANHs in Rohölen durch die Hydrodenitrogenierung (HDN), bei der die Verbindungen mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen katalytisch umgesetzt werden. Als Katalysatoren dienen hauptsächlich Gemische aus zwei Metallen der VI. und VIII. Gruppe des Periodensystems, welche auf Aluminiumoxid aufgetragen werden. Die gängigsten Katalysatoren sind der Co/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und der Ni/Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Bei der HDN selber werden die PANHs zu Ammoniak und Kohlenwasserstoff-Verbindungen umgesetzt, wobei das Ammoniak auf einfache Weise entfernt werden kann und zu einer Reduktion der Matrix führt.

Wie bereits angedeutet ist eine Entfernung der Stickstoffverbindungen für die Nutzung der Erdölprodukte notwendig, da die Verbindungen Präzipitate bilden können, zu starken Umweltbelastungen beitragen und teilweise kanzerogen oder mutagen sind. In der

Raffinerie ist die Entfernung vor allem deswegen von Bedeutung, da die verschiedenen Stickstoffverbindungen bei der Weiterverarbeitung des Erdöls mehrere Katalysatoren, insbesondere Katalysatoren für den *Crack*prozess oder die katalytische Hydrierung, deaktivieren können [19]. Für den Gehalt an Stickstoff gibt es zwar keine gesetzlichen Grenzwerte wie für Schwefel, allerdings werden für die Hydroentschwefelung (HDS) identische Katalysatoren wie bei der HDN eingesetzt, wodurch Schwefel- und Stickstoffverbindungen zumeist in einem Schritt entfernt werden.

Für den Schwefelgehalt im Kraftfahrzeug-Diesel gibt es in den USA und in der EU hingegen vorgeschriebene Maximalkonzentrationen von 15 [20] bzw. 10 ppm [21]. In Deutschland wurde zudem seit dem 1. Januar 2011 eine Maximalkonzentration für Heizöle sowie für Landmaschinen- und Binnenschiffskraftstoffe von 10 ppm Schwefel verabschiedet [22].

Ein Problem bei der HDS ist, dass sie durch das Vorhandensein von Stickstoffverbindungen deutlich ineffizienter wird. MURTI *et al.* [23] analysierten beispielsweise den Einfluss von Carbazolen auf die Entschwefelung anhand eines stickstofffreien sowie eines 300 ppm Stickstoff enthaltenden Gasöls mit dem Resultat, dass die Entschwefelung, je nach eingesetztem Katalysator, bis zu dreimal schneller stattfindet, wenn keine neutralen Stickstoffverbindungen vorhanden sind. Die Reaktivitäten der Carbazole (Cz) nahmen dabei für den NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- sowie dem CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, je nach Anzahl und Position der Alkylketten, wie in Tabelle 1-3 angegeben, ab.

Tabelle 1-3 - Trend der Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Carbazolderivate an den HDN-Katalysatoren [23].

Anzahl an Methylgruppen:	Cz > C1-Cz > C2-Cz > C3-Cz > C4-Cz
Position der Monomethylgruppe:	3-Cz > 4-Cz > 2-Cz > 1-Cz
Position der Dimethylgruppen:	2,3-Cz > 1,4-Cz; 1,5-Cz > 1,8-Cz
Position der Trimethylgruppen:	1,4,5-; 2,3,5-; 2,3,6-Cz > 3,4,6-Cz > 1,5,7-Cz > 1,5,8-Cz

Nicht methyliertes Carbazol reagiert folglich prinzipiell am schnellsten und kann leicht reduziert werden.

Auch die basischen PANHs reagieren mit dem Katalysator und beeinträchtigen die Hydroentschwefelung. KIM *et al.* [24] zeigten mit Chinolin-Standardverbindungen, dass Chinolin und Tetrahydrochinolin sehr gut mit dem Katalysator reagieren. Methylcholine, an denen sich die Methylgruppe in der 3-, 5-, 6-, 7- oder 8-Position befindet, reagieren ähnlich wie nicht-methylierte Chinoline. Befindet sich die Methylgruppe hingegen in der 2- oder 4-Position des Chinolins, so sind die Ausbeuten der HDN signifikant geringer. Für beide Katalysatoren, dem NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- sowie dem CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator, lässt sich dabei der in Tabelle 1-4 angegebene Trend erhalten.

Tabelle 1-4 - Trend der Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Chinolinderivate an den HDN-Katalysatoren [24].

NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8-Methylchinolin; 6-Methylchinolin; Chinolin > 3-Methylchinolin > 4-Methylchinolin > 2-Methylchinolin
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	3-Methylchinolin; Chinolin > 8-Methylchinolin; 6-Methylchinolin; 4-Methylchinolin > 2-Methylchinolin

Eine Erklärung dafür, dass 4- und 2-Methylchinolin weniger reaktiv sind, kann durch den negativen Induktiven Effekt des Stickstoffs im Pyridin gegeben werden. Wie aus den Mesomerieformeln des Pyridins in Abbildung 1-12 zu erkennen ist, würde das Molekül durch elektronenschiebende Substituenten wie eine Methylgruppe in der *ortho*- oder *para*-Position stabilisiert werden.

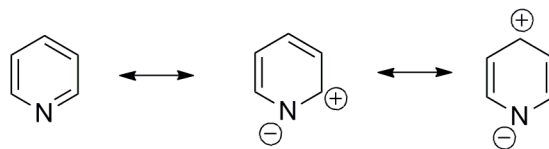


Abbildung 1-12 - Mesomerie des Pyridins.

Die Hydrodenitrogenierung von Chinolin verläuft dabei vereinfacht nach dem in Abbildung 1-13 dargestellten Mechanismus ab.

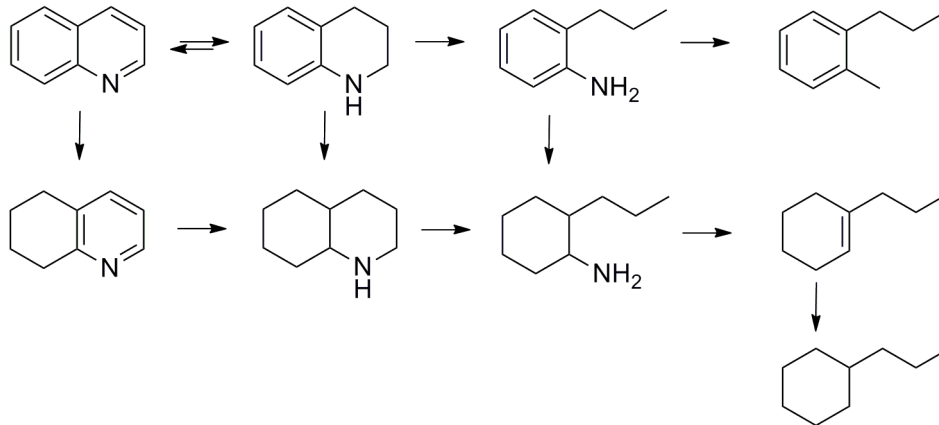


Abbildung 1-13 - Vereinfachte Darstellung der HDN von Chinolin (modifiziert nach [22]).

Im Ganzen ist zu beachten, dass die Hydrodenitrogenierung von sterisch gehinderten Stickstoffverbindungen zumeist nur ungenügend oder teilweise gar nicht eintritt. Als Beispiel sollen an dieser Stelle lediglich das 1,8-Dipropylcarbazol und das 4,5-Diethylacridin (Abbildung 1-14) aufgeführt werden.

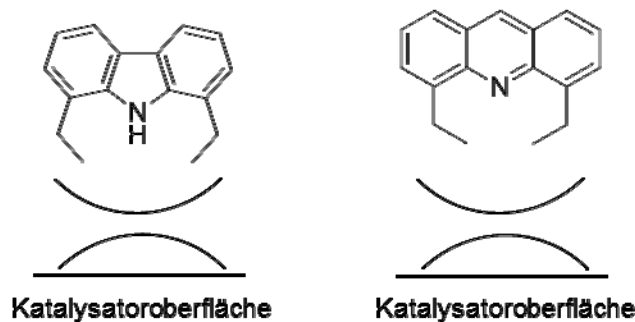


Abbildung 1-14 - 1,8-Dipropylcarbazol und 4,5-Diethylacridin sind sterisch gehindert. Dieser Effekt erschwert die HDN erheblich.

Dieses Verhalten ist ebenfalls in den oben gegebenen Trends (Tabelle 1-3 und Tabelle 1-4) zu erkennen, da bereits die 1,8-methylierten Carbazole sowie das 2-Methylchinolin zu relativ niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten führen.

Auch nach einer Hydrodenitrogenierung ist daher zu erwarten, dass einige PANHs in dem Diesel verweilen und bei späterer Anwendung zu Problemen führen. Eine Analyse

dieser Verbindungen ist somit auch in Bezug auf die denitrogierten Diesel von Bedeutung.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Entfernung und Analytik von Stickstoffverbindungen

Aufgrund der hohen Komplexität der Erdöle ist die Analytik der PANHs bei weitem nicht so trivial wie in anderen Matrices. Der erste Schritt ist daher zumeist eine Reduktion der Komplexität, indem die PANHs chromatographisch von den stickstofffreien Verbindungen abgetrennt werden. Dieser Schritt alleine ist aufgrund der möglichen Koelution von Stickstoffverbindungen mit anderen Klassen der Stickstoffverbindungen oder auch mit den stickstofffreien Verbindungen bereits eine enorme Herausforderung. So werden beispielsweise neutrale PANHs auf einigen stationären Phasen in der Normalphasenchromatographie weniger retardiert, wenn die Alkylketten größer oder die Anzahl an kondensierten aromatischen Ringen höher wird, wodurch sie mit einem weniger polaren Laufmittel eluieren als kurzkettige Stickstoffheterocyclen. Die Folge kann eine Koelution mit Schwefelheterocyclen sein. Dies resultiert bei massenspektrometrischen Analysen schnell in fehlerhaften Ergebnissen, da einige Fragmente von alkylierten Thiophenen ähnliche Massen besitzen wie alkylierte Carbazole und folglich eine eindeutige Identifizierung nur mit Hilfe von hochauflösenden massenspektrometrischen Verfahren erhalten werden kann. Ebenso liegt dieser Fall bei alkylierten Chinolinen und Fragmenten von alkylierten Tetrahydrothiophenen vor, obwohl hier eine chromatographische Trennung relativ einfach ist.

Ein weiteres Problem ergibt sich dadurch, dass bei aromatischen Nitrilen, welche nahezu neutrale Verbindungen sind, die  $m/z$ -Verhältnisse exakt mit einigen neutralen PANHs übereinstimmen können. Als Beispiel sei hier lediglich Carbazol und C1-Naphthonitril genannt, welche beide ein  $m/z$  von 167,0735 aufweisen (Abbildung 2-1), allerdings gilt dieses auch für anellierte oder alkylierte Derivate.

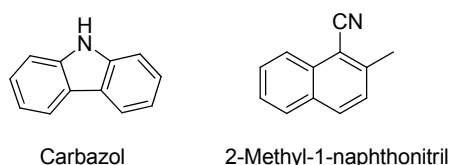


Abbildung 2-1 - Zwei funktionsisomere Stickstoffverbindungen.



Aufgrund der exakt gleichen  $m/z$ -Verhältnisse können die Verbindungen hier nur noch identifiziert werden, wenn eine chromatographische Technik genutzt wird. In der GC-MS (Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung) können die Verbindungen beispielsweise über Retentionszeiten oder Fragmentierungsmuster erkannt werden, allerdings nur, wenn die Signale nicht von anderen Verbindungen überlagert werden. Dieses ist bei Erdölproben jedoch fast immer der Fall.

Das beschriebene Verhalten liegt nicht nur bei den neutralen PANHs und den aromatischen Nitrilen vor, sondern ebenfalls bei den basischen PANHs und den aromatischen Aminen. In einem Vergleich zwischen einem C1-Acridin und Aminoanthracen ist beispielsweise jeweils ein  $m/z$  von 193 zu erkennen (Abbildung 2-2). Auch eine Massenspektrometrie mit hoher Auflösung würde hier keine Identifizierung ermöglichen. Eine chromatographische Trennung der verschiedenen Stickstoffklassen ist daher für eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung notwendig.

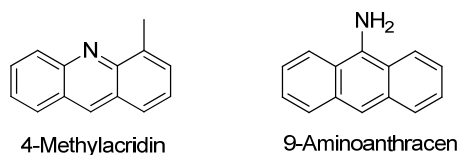


Abbildung 2-2 - Zwei basische Isomere mit unterschiedlichen Funktionalitäten.

Viele vorherige Arbeiten befassen sich damit, die Stickstoffverbindungen von den restlichen Bestandteilen abzutrennen und direkt mit der Massenspektrometrie zu analysieren. Problematisch dabei sind nicht nur die angesprochenen identischen  $m/z$ -Verhältnisse, sondern ebenfalls, dass eine genaue Quantifizierung generell nur möglich ist, wenn für die zu quantifizierende Substanz Parameter über die Ionisationswahrscheinlichkeit und den Fragmentbildungen vorliegen. Die angesprochene Komplexität der hier verwendeten Proben macht es jedoch nahezu unmöglich, für alle Analyten die Ionisationswahrscheinlichkeit zu bestimmen oder die Fragmentbildung in den komplexen Spektren zu erkennen.

Eine weitere Herausforderung stellen die geringen Konzentrationen der Stickstoffverbindungen im Rohöl dar, die eine Aufkonzentrierung nahezu unumgänglich werden lassen. Typischerweise liegen die Anteile an organischen Stickstoffverbindungen zwi-

schen 0.1 und 2%, jedoch variieren die Gehalte stark, besonders wenn verschiedene Fraktionen mit unterschiedlichen Siedepunkten verglichen werden, wie bereits aus Tabelle 1-1 abzuleiten war. Für Dieselkraftstoffe ist dieses ebenfalls wichtig, da nicht nur die in diesem Destillationsbereich (170 - 390 °C) vorhandene Anteile eines Erdöls genutzt werden, sondern auch die *Crack*-Produkte von höher siedenden Fraktionen. Der gesamte Stickstoffanteil im Diesel bildet dabei einen Anteil von ca. 20 bis 1000 µg N/mL [25], ist allerdings auf eine Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungen verteilt, sodass die Konzentration jeder einzelnen Stickstoffverbindung sehr gering ist.

Technisch erfolgt die Abtrennung der PANHs in Rohölen wie in Kapitel 1.4 beschrieben durch die Hydrodenitrogenierung. Neben den hohen Kosten für Wasserstoff und Energie ist ein großer Nachteil dieser Variante, dass die Umsetzung der Verbindungen nicht quantitativ erfolgt, wodurch immer ein signifikanter Restgehalt an Stickstoff im Rohöl verbleibt.

Eine weitere Methode zur Entfernung der Stickstoffverbindungen stellt die oxidative Denitrogenierung (ODN) dar, bei der die PANHs mit Wasserstoffperoxid und Essigsäure unter milden Bedingungen (30-100 °C bei Atmosphärendruck) umgesetzt und oxidiert werden [26]. Schwefel- sowie Stickstoffverbindungen werden dadurch stark polar und können durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit geeigneten Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid extrahiert, oder auch chromatographisch über Aluminiumoxid bzw. Silicagel entfernt werden. Die Nachteile dieser Methode liegen ebenfalls in der schlechten Ausbeute, da nur ca. 78% der Stickstoffverbindungen umgesetzt werden und vor allem alkylierte Carbazole, bei denen der Stickstoff sterisch abgeschirmt ist, nur in geringen Mengen oxidiert werden. Des Weiteren sind lange Reaktionszeiten und ein großer Gehalt an Wasserstoffperoxid sowie Essigsäure notwendig, wodurch die ODN vor allem für technische Anwendungen nicht geeignet ist.

Zur Trennung von Nicht-PANHs, neutralen PANHs und basischen PANHs werden häufig Flüssig-Flüssig-Extraktionen angewendet. MERDRIGNAC *et al.* [27] nutzten beispielsweise eine zweistufige Extraktion, in der die basischen PANHs unter Inertgas mit Salzsäure in einer Soxhlet-Apparatur mehrere Tage bis Wochen von den restlichen Bestandteilen getrennt wurden. Bei dieser Methode können jedoch basische Verbindungen mit mehr als fünf anellierten Ringen oder mit einer Alkylkettenlänge von mehr als acht

Kohlenstoffeinheiten nicht abgetrennt werden, da diese nicht ausreichend hydrophil sind und somit in der unpolaren Phase verweilen. Neutrale PANHs können mit einem Zweiphasengemisch aus Natriummethanolat (in Methanol) und Hexan extrahiert werden. Aus den in der Methanol-Phase enthaltenen Verbindungen können im Anschluss die neutralen PANHs mit Dichlormethan extrahiert werden, allerdings wurden bei dem Vergleich der GC-PND- und GC-FID-Chromatogramme zusätzlich stickstofffreie Verbindungen identifiziert [27].

Untersucht wurde auch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion, bei der gelöste Metallionen in einem Ethanol-Wasser-Gemisch die Extraktion ermöglichen sollten. Qi *et al.* nutzten dabei Al(III)-, Fe(III)- sowie Zn(II)-Ionen [28]. Die Metallionen wurden dabei in einem Ethanol-Wasser-Gemisch gelöst und direkt zu einem Diesel gegeben. Über eine Komplexierung mit den Metallionen sollten die Stickstoffverbindungen in die Ethanol-Wasser-Phase übergehen und folglich von den restlichen Bestandteilen abgetrennt werden (Abbildung 2-3). Hier ist anzumerken, dass die Trennung nicht - wie von Qi *et al.* [28] beschrieben - über eine Komplexbildung stattfindet, sondern über die Protonierung der basischen Stickstoffverbindungen erfolgt. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode liegt in der schlechten Wiederfindungsrate der Stickstoffverbindungen. So konnten mit der Variante mit den Aluminiumionen, welche die höchste Wiederfindungsrate von den eingesetzten Metallionen aufwies, gerade einmal 41,5% der Stickstoffverbindungen extrahiert werden. Im Diesel bleiben dabei vor allem viele neutrale PANHs zurück.

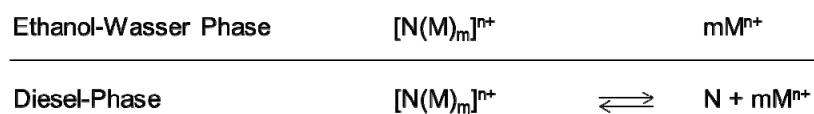


Abbildung 2-3 - Schema der Flüssig-Flüssig Extraktion mit Hilfe von Metallionen (modifiziert nach [26]).

LANÇAS und BARBIRATO entwickelten ein Verfahren zur Trennung von neutralen und basischen PANHs, indem mehrere modifizierte stationäre Phasen genutzt wurden [29]. Zunächst erfolgte eine Abtrennung von sauren Verbindungen auf einem basisch modifizierten Kieselgel. Die Fraktion mit den basischen und neutralen Verbindungen wurde anschließend auf einem sauer modifizierten Kieselgel getrennt. Als Resultat ergeben

sich zwei Fraktionen: eine mit basischen und eine mit neutralen Verbindungen. Die Fraktion mit den neutralen Verbindungen wurde in einem letzten Schritt auf einem mit Titanionen belegten Silicagel in neutrale PANHs und stickstofffreie Verbindungen aufgetrennt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2-4 wiedergegeben.

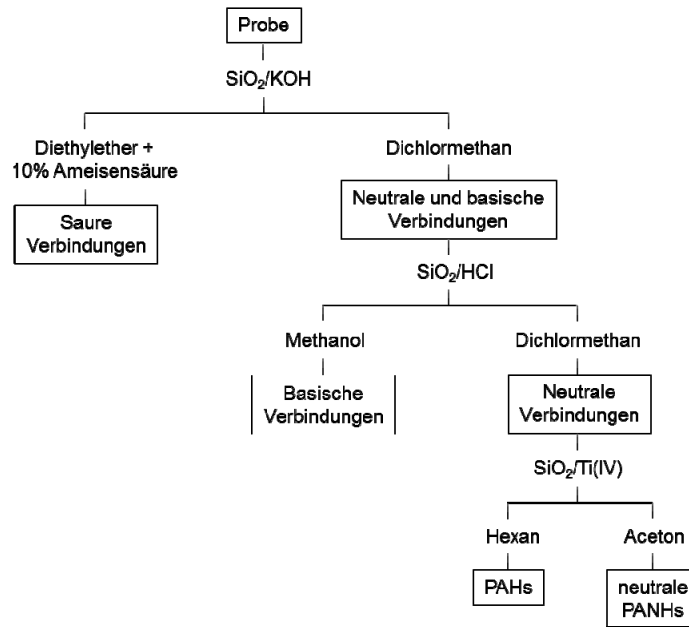


Abbildung 2-4 - Schema der Trennung von stickstofffreien Aromaten und neutralen PANHs nach LANÇAS und BARBIRATO (modifiziert nach [29]).

Die Trennung nach LANÇAS und BARBIRATO stellt eine einfache Möglichkeit zur Trennung der PANHs dar [29]. Nachteilig ist hier, dass bei einem chromatographischen Verfahren mit drei Schwerkraftsäulen hohe Verluste der Analyten zu erwarten sind. Zudem geht aus der Arbeit von LANÇAS und BARBIRATO nicht hervor, ob die Fraktion der neutralen PANHs weiterhin andere Heterocyclen, wie Schwefel- oder Sauerstoffverbindungen, beinhaltet, da mit einem stickstoffselektiven Detektor (PND) gearbeitet wurde.

Eines der am weitesten untersuchten analytischen Verfahren zur Charakterisierung der PANHs ist die chromatographische Abtrennung der Verbindungsklassen nach LATER [30]. Hierbei wird zunächst eine Vortrennung der Probe auf Aluminiumoxid durchgeführt, wodurch vier Fraktionen, mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der ersten; PAHs, PAOHs und PASHs in der zweiten; den Stickstoffverbindungen in der dritten und HydroxyPAHs in der letzten Fraktion, erhalten werden. Die Stickstoff-Fraktion

kann im Anschluss auf Kieselsäure weiter aufgetrennt werden, sodass jeweils eine Fraktion für die neutralen PANHs, den AminoPAHs sowie den basischen PANHs resultiert. Der schematische Ablauf der Trennung ist in Abbildung 2-5 gegeben.

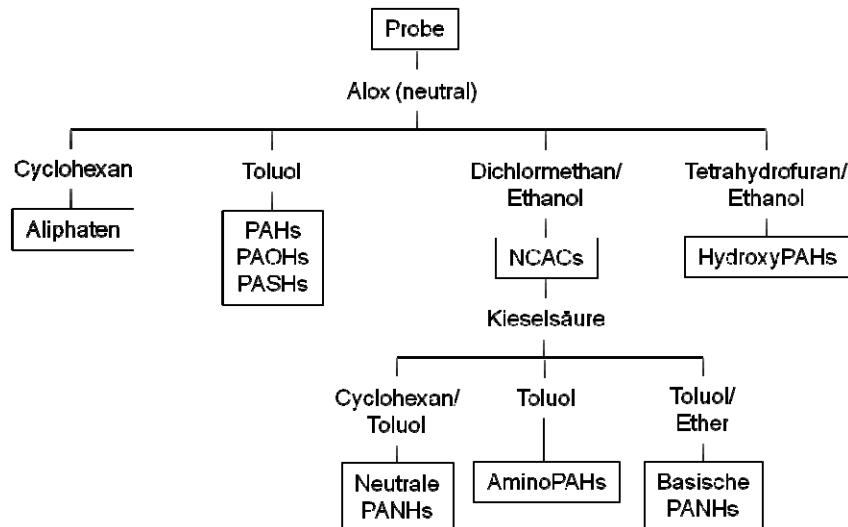


Abbildung 2-5 - Schema der Auftrennung von Stickstoffverbindungen (modifiziert nach [28]).

Die Trennung nach diesem Verfahren ist, besonders in Anbetracht der Trennung der Amino-PAHs, zufriedenstellend. LATER *et al.* beschreiben allerdings, dass einige Benzochinoline bzw. Acridine bereits in der AminoPAH-Fraktion eluieren [30], obwohl sie in der Fraktion der basischen PANHs eluieren sollten. Weiterhin analysierten ZHANG *et al.* [31] die einzelnen Fraktionen der Trennung mittels Elektronenspray-Ionisation Fourier transform-Ionenzyklotronresonanz Massenspektrometrie (ESI FT-ICR MS) im negativen Modus und stellten dabei fest, dass neutrale Stickstoffverbindungen mit einer Alkylkettenlänge von zwölf bis 65 Kohlenstoffatome oder Doppelbindungsäquivalenten von neun bis 16 bereits in der Toluol-Fraktion der Aluminiumoxid-Trennung eluieren. Ein Versuch, die Amino-PAHs zu isolieren und anschließend zu derivatisieren, damit die Detektion erleichtert wird, wurde ebenfalls von LATER *et al.* durchgeführt [32]. Dabei wurde die Fraktion der Amino-PAHs mit Trifluoressigsäureanhydrid oder Pentafluorpropionsäureanhydrid versetzt, damit die entsprechenden Amide gebildet werden. Durch die resultierenden Fluorsubstituenten ist die Probe für einen Elektroneneinfangdetektor (ECD) zugänglich, wodurch die Analyse stark vereinfacht

wird und die vollständige Abtrennung der basischen PANHs nicht zwangsläufig notwendig ist, sofern die Reaktion quantitativ verläuft. Mit dieser Methode konnten in einer Kohlenflüssigkeit verschiedene Amino-PAHs von zwei bis fünf anellierten Aromaten sowie einige PANHs mit zusätzlicher Aminfunktion identifiziert werden. Auch besonders kanzerogene und mutagene Verbindungen wie Aminodibenzothiophene konnten in einer Kohleflüssigkeit nach dieser Methode identifiziert werden [33].

Eine weitere, häufig genutzte Methode zur Trennung von nicht-PANHs, neutralen PANHs und basischen PANHs wurde von LI und LARTER entworfen [10]. Dabei wurde ein mit Amino- und Cyanogruppen modifiziertes Silicagel als stationäre Phase in der HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) eingesetzt. Das freie Elektronenpaar der Amino- oder Cyano-Substituenten kann dabei mit dem am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom der neutralen PANHs in Wechselwirkung treten und auf diese Weise die Substanzgruppe retardieren. Die Wechselwirkungen zwischen den Aminosilanol-Gruppen und den neutralen PANHs sind dabei stärker als diejenigen zwischen den Cyanosilanol-Gruppen und den neutralen PANHs, wodurch die Trennung mit einem hohen Anteil an Aminosilanol besser gelingt. Andererseits ist es möglich, dass die Aminogruppen mit Aziden oder Carbonylgruppen reagieren. Die Phase wird dabei folglich deaktiviert und die Trennung verschlechtert sich. Bei der Verwendung einer reinen Cyanosilanol-Phase ist hingegen festzustellen, dass sich die Retentionszeiten der neutralen und der basischen PANHs stark überlappen und keine vollständige Trennung erhalten werden kann. LI und LARTER [10] zeigten in ihrer Arbeit, dass die Trennung auf einer Aminocyanosilanol-Phase, einer Anionenaustauscher-Säule mit sekundären Aminen (kommerziell ‚Partisil<sup>®</sup> PAC‘), am besten gelingt, da hier eine gute Trennung der neutralen und der basischen PANHs bei kürzeren Retentionszeiten der anderen polaren Verbindungen erfolgt.

Nach Rücksprache mit dem Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mühlheim konnte allerdings in Erfahrung gebracht werden, dass die Methode dort nicht reproduziert werden konnte. Die neutralen und basischen PANHs coeluierten demnach in einer Fraktion. Dieses Verhalten ist auf den geringen Laufmittelunterschied, der zur Elution der neutralen sowie der basischen PANH-Fraktion verwendet wurde, zurückzuführen. Nach LI und LARTER wurde hier zur Elution der stickstofffreien PAHs ein Gemisch aus Hexan und 1-2% Isopropanol, für die basischen PANHs Hexan mit 2-5% Isopropanol und

für die neutralen PANHs Hexan mit 5% Isopropanol verwendet. Diese geringen Unterschiede im Laufmittel zeigen wie niedrig die Retentionsunterschiede sind, wodurch es nicht möglich ist, ein Gemisch mit einer Komplexität des Erdöles zu trennen.

Eine Arbeit zur Nutzung einer Dimethylaminopropylsilica-Phase zur Trennung von neutralen und basischen PANHs bestätigt diese Ergebnisse [34].

Die Trennung von stickstofffreien Verbindungen, neutralen PANHs und basischen PANHs wurde vor kurzem auch auf kommerziellen Dinitrophenyl-Phasen (DNAP) [35] oder *Hypercrosslinked*-Phasen (HC-Phasen) [36] durchgeführt, allerdings konnten FT-ICR MS-Messungen beweisen, dass die Trennungen in die verschiedenen Gruppen nicht vollständig war [37], wodurch die Methode eher als Aufkonzentrierung der Stickstoffverbindungen betrachtet werden sollte. Auf die Isolierung von Nitrilen oder Amino-PAHs wurde dabei nicht eingegangen.

Insgesamt ist zu erkennen, dass viele Arbeiten zur Trennung von neutralen sowie basischen PANHs veröffentlicht wurden. Hier muss allerdings immer beachtet werden, dass eine Trennung von PAHs sowie neutralen und basischen PANHs ebenfalls eintritt, wenn eine normale Silicaphase verwendet wird. Eine kurze, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Studie über das Verhalten von Standardverbindungen auf einer Silicaphase, die fünf Stunden bei 160 °C aktiviert und im Anschluss in eine HPLC-Säule (250 mm x 4,6 mm) gepackt wurde, liefert bereits eine äußerst gute Trennung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2-6 zu finden. Dabei eluieren die Verbindungen in drei Fraktionen: den stickstofffreien Verbindungen, den neutralen PANHs und den basischen PANHs. Ein Nachteil der Silicaphase ist, dass die Fraktion der neutralen PANHs durch die Koelution von Phenol-Verbindungen etwas komplexer bleibt. Für eine spätere Identifikation der Verbindungen wäre dieser Effekt jedoch selbst mit nicht-hochauflösenden massenspektrometrischen Verfahren kein Nachteil, da Phenole im Gegensatz zu Monostickstoffverbindungen eine gerade Masse besitzen. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass hoch anellierte oder alkylierte Verbindungen früher eluieren, sodass einige neutrale PANHs bereits in der Fraktion der stickstofffreien Verbindungen enthalten wären und somit Fehler entstehen würden.

Auch wird hier das bereits oben besprochene Problem erhalten, dass die aromatischen Amine mit den basischen PANHs koeluieren. Eine optimierte Trennung von POLO *et al.*

belegt allerdings, dass die Trennung von Anilinen und basischen PANHs auf SiO<sub>2</sub>-Kartuschen prinzipiell gelingen kann [38], wobei hier vermutlich der Desaktivierungsgrad der Silicapartikel eine wichtige Rolle spielt.

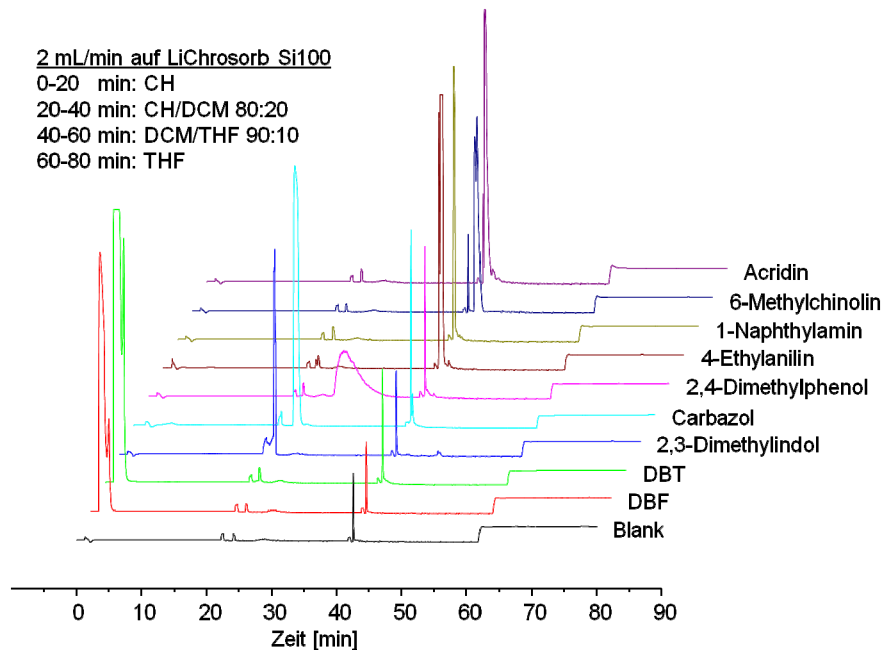


Abbildung 2-6 - Messung verschiedener Standardverbindungen auf einer SiO<sub>2</sub>-Phase.

Für die Identifizierung von Stickstoffverbindungen wird seit neuestem immer häufiger eine direkte Analyse mittels hochauflösender Massenspektrometrie angewendet. 2001 wurde beispielsweise eine ESI FT-ICR MS-Methode im positiven Modus zur Identifizierung von basischen PANHs verwendet [39]. Die basischen PANHs sind äußerst gut protonierbar und daher leicht zu detektieren. Durch das Auslassen der chromatographischen Methoden wird eine zeitsparende Variante zur Charakterisierung der Proben erstellt. Ein wesentlicher Nachteil dieser Identifizierung ist jedoch, wie bereits oben beschrieben, dass keine eindeutige Aussage über isomere Verbindungen erhalten werden kann.

Neutrale PANHs können aufgrund ihrer geringen Azidität mit der ESI FT-ICR MS analysiert werden, wenn im negativen Modus gemessen wird. Ziel einer solchen Messung kann die Bestimmung der Säurezahl (*total acid number*, TAN) sein, welche diejenige Menge an Kaliumhydroxid angibt, die zur Neutralisation von 1 g Erdöl notwendig ist. Die TAN ist besonders wichtig, da sie direkt mit der Qualität des Erdöls korreliert. Sau-



re Verbindungen führen vor allem bei dem Transport und der Verarbeitung der Öle zu Problemen, da sie Korrosion hervorrufen können. Wie auch LI und MAO feststellen mussten [40], ist die Quantifizierung mit der ESI FT-ICR MS bei einer solchen komplexen Probe jedoch nicht möglich, da theoretisch für jede Verbindung ein *Response-Faktor* ermittelt werden müsste. Zusätzlich ergibt sich hier das Problem, dass der Gehalt an Naphthensäuren um ein Vielfaches höher ist als der von anderen sauren Verbindungen. Dies hat zur Folge, dass die Kapazität der FT-ICR MS schnell überschritten und die Identifizierung der neutralen PANHs somit erschwert wird.

Im Gegensatz zu den drei anderen besprochenen Stickstoffgruppen wurden die Nitrile bei weitem nicht so tiefgründig studiert. Die Ursache dafür liegt vermutlich darin, dass sie als neutrale Verbindungen schlechte Ionisierungsraten in der ESI-Quelle aufweisen und daher mit dieser Ionisierungsmethode einer massenspektrometrischen Untersuchung nicht zugänglich gemacht werden können.

Ältere Methoden schlagen mehrstufige Extraktionen, kombiniert mit Silicasäulen und einer Reduktion der Nitrile mit Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) vor, woraufhin die entstandenen Amine isoliert werden können und Rückschlüsse auf die Nitrile liefern [41]. Das Verfahren ist allerdings relativ zeitintensiv und beinhaltet äußerst viele Schritte zur Isolierung der Verbindungen, wodurch Verluste der Analyten eintreten können. Auch ist es wahrscheinlich, dass die Extraktion bei höher anellierten und alkylierten Nitrilen keine quantitativen Ausbeuten liefern oder der Umsatz bei der Reduktion nicht vollständig ist.

In einer anderen Methode zur Analyse von Alkylnitrilen wird zunächst eine Säure-Base-Extraktion der Probe vollzogen [42]. Die neutrale Fraktion wird auf einer Silicaphase getrennt und anschließend mittels GC-MS analysiert. Daraufhin werden aus dem TIC (*total ion current*) die typischen Fragmentmassen der Alkylnitrile  $m/z$  110 extrahiert. Die Nachteile dieser Methode sind, dass viele andere Verbindungen koeluiieren und dass zwar die Alkylnitrile, aber nicht die aromatischen Nitrile die gleichen charakteristischen Fragmente aufweisen und folglich nur anhand ihrer GC-Retentionszeiten erkannt werden können. Hierdurch werden bei komplexen Proben schnell Probleme entstehen.

### 3 Ziel der Arbeit

Aufgrund der beschriebenen Probleme sollen im Rahmen dieser Arbeit neue stationäre Phasen für die HPLC entwickelt werden, die es ermöglichen, die verschiedenen Stickstoffgruppen zu trennen und zu isolieren. Dabei soll der Schwerpunkt besonders auf die Trennung von Nitrilen und neutralen PANHs sowie von Amino-PAHs und basischen PANHs gelegt werden.

Für die beschriebenen Trennprobleme wurden zwei verschiedene Arten als stationäre Phasen verwendet. Die erste Art stellen metallmodifizierte Silicaphasen dar, die zweite Art metallorganische Gerüstverbindungen.

Durch das PEARSON-Konzept ergibt sich eine gute Komplexbildung zwischen harten Metallen und den Stickstoffverbindungen. Die titanmodifizierte Silicaphase zeigte dabei bereits erste Ergebnisse [29]. Basierend auf diesen Beobachtungen sollen die harten Metalle der Titangruppe zur Imprägnierung der Silicaphasen genutzt und eine Trennung der Stickstoffgruppen studiert werden.

Weiterhin soll mit den metallorganischen Gerüstverbindungen (MOF) eine neue Art stationäre Phase etabliert werden. Die metallorganischen Gerüstverbindungen stellen ein Gebiet der aktuellen Forschung dar und besitzen vermutlich viel Potenzial als Basis für Trennungen in der HPLC. Durch unterschiedliche komplexbildende Eigenschaften der porösen Systeme könnten diese Verbindungen für die Trennung der Stickstoffgruppen gut geeignet sein.

Für die Trennung soll ein einfacher Stufengradient angewendet werden, der es ermöglicht, die Gruppen jeweils durch den Einsatz von unterschiedlichen Laufmitteln aufzufangen, sodass eine *offline*-Analyse mittels anderen analytischen Techniken, wie z. B. der massenspektrometrischen Analyse, durchgeführt werden kann.

Die entwickelten Methoden sollen dabei zunächst an Standardverbindungen optimiert und anschließend an Realproben validiert werden.

## 4 Analytische Methoden

### 4.1 Verwendete analytische Techniken

In dieser Arbeit kamen verschiedene analytische Methoden zum Einsatz. Für die Analyse komplexer Gemische wie dem Erdöl müssen leistungsstarke chromatographische Techniken genutzt werden, um eine Gruppentrennung zu erzielen.

Für die Trennungen werden dabei verschiedene stationäre Phasen für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie auf ihre Eignung überprüft. Eine Identifizierung der resultierenden Fraktionen erfolgt im Anschluss zumeist über die Gaschromatographie mit geeigneten Detektoren. Dabei kommen insbesondere der Flammenionisationsdetektor (FID) sowie der massenselektive Detektor (MSD) zum Einsatz.

Im FID werden organische Verbindungen ionisiert, indem sie in einer Wasserstoff/Luft-Flamme kontrolliert verbrannt werden. Durch die Ionisierung bzw. durch die dabei freigesetzten Elektronen kann ein Strom zwischen zwei Elektroden gemessen werden, der zu einem Signal umgewandelt wird.

In der GC-MS wird zur Erzeugung der Molekülionen die Elektronenstoß-Ionisierung (*electron impact*, EI) verwendet. Als Massenanalysator dient eine Ionenfalle (*ion trap*). Hierbei werden die Analytionen in der Ionenfalle gespeichert, bis sie durch eine bestimmte Spannung je nach *m/z*-Wert die Ionenfalle in Richtung Detektor verlassen können. Dadurch wird eine Detektion über einen weiten Massenbereich (*Full scan*) sowie eine Detektion nach einzelnen Nominalmassen (*single ion monitoring*, SIM) ermöglicht. Da die EI eine ‚harte‘ Ionisationstechnik ist, entstehen viele Fragmente der Analyten. Über diese Fragmente ist es möglich, Rückschlüsse auf die Strukturen der Verbindungen zu schließen.

Als stationäre Phase kam dabei neben der DB5-Phase (5% Diphenyl / 95% Dimethylpolysiloxan) auch eine Phase zum Einsatz, die aus *Ion Liquids* (IL, ionische Flüssigkeiten) bestand. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete SLB-IL59-Phase besteht aus 1,12-Di(tripropylphosphonium)dodecan bis(trifluoromethylsulfonyl)imiden und weist eine ähnliche Polarität wie eine Polyethylenglykol-Phase auf, allerdings mit einer höheren Temperaturstabilität (300 °C im Vergleich zu 270 - 280 °C). Eine wichtige Eigen-

schaft dieser Phase ist, dass vor allem die neutralen Stickstoffverbindungen besonders lange retardiert werden können, während hingegen stickstofffreie Verbindungen ähnlich retardiert werden wie auf der DB5-Phase. Über einen Vergleich der Chromatogramme von Messungen auf beiden vorgestellten GC-Phasen können die Stickstoffverbindungen aufgrund ihrer Verschiebung zu den erhöhten Retentionszeiten leicht erkannt werden.

Die HPLC wird mit einem UV/vis-Detektor verwendet, der es ermöglicht, die aromatischen Verbindungen bei 235 bzw. 254 nm zu detektieren. Als mobile Phasen werden hauptsächlich Cyclohexan, Dichlormethan, Methanol und Tetrahydrofuran sowie Mischungen dieser Laufmittel genutzt. Die in dieser Arbeit verwendeten stationären Phasen werden in Kapitel 5 - ‚Theoretische Grundlagen zu den stationären Phasen‘ diskutiert.

#### **4.2 Ligandenaustauschchromatographie und Gruppentrennung**

Die Ligandenaustauschchromatographie LEC (*ligand exchange chromatography*) ist ein chromatographisches Verfahren, bei dem das Trennprinzip auf die Fähigkeit zu einer Komplexbildung zwischen einem Liganden (Analyt oder stationäre Phase) und einem Zentralteilchen (stationäre Phase oder Analyt) beruht. Die Retention der Analyten wird dabei von den kinetischen und den thermodynamischen Eigenschaften des gebildeten Komplexes beeinflusst.

Durch eine geeignete Wahl der Metalle, die auf die Oberfläche einer Trägersubstanz wie Silicagel aufgetragen werden, können auf diese Weise beispielsweise aus einem Erdöl verschiedene Heterocyclen getrennt werden, da sie im Normalfall stärkere Wechselwirkungen mit den Metallionen eingehen als Alkane oder PAHs.

Auch ist es möglich, verschiedene Klassen der Heterocyclen zu trennen. Dazu wird eine geschickte Nutzung von verschiedenen polaren Laufmitteln angewendet, wodurch beispielsweise neutrale Verbindungen durch ein weniger polares Laufmittel aus ihrem Komplex verdrängt werden als die basischen Verbindungen. Das Resultat ist, dass die neutralen Verbindungen früher eluieren und somit von den basischen Verbindungen abgetrennt werden können.

Die Wahl der Metallionen ist dabei von entscheidender Bedeutung: Wird ein Metallion gewählt, welches mit den Analyten einen schwachen Komplex bildet, kann oftmals keine vollständige Trennung zwischen Heterocyclen und PAHs beobachtet werden. Ist der Komplex hingegen sehr stabil, so ist es möglich, dass der Analyt irreversibel an das Metall gebunden wird. Die Stabilität der Komplexe lässt sich dabei gut mit PEARSONS *Hard and Soft Acids and Bases*-Konzept (HSAB-Konzept) vorhersagen, welches im Kapitel 5.2 - ‚Imprägnierung mit Metallen aus der Titangruppe‘ beschrieben wird. Zusätzlich gibt es verschiedene Metalle, die nicht nur selektiv auf Heterocyclen, sondern auch auf die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen ansprechen. So können beispielsweise PASHs auf einer mit Silberionen modifizierten Phase in mehrere Gruppen getrennt werden, welche jeweils eine unterschiedliche Anzahl an anellierten Aromaten aufweisen [43].

In der HPLC ist es üblich, einen kontinuierlichen Gradienten zu nutzen. Diese Methode ist für eine Trennung verschiedener Verbindungsklassen jedoch nicht von Vorteil, da in der Normalphasenchromatographie die höher alkylierten oder anellierten Verbindungen aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkung mit der mobilen Phase früher eluieren als niedrig alkylierte oder anellierte Verbindungen. Bei einer Gruppentrennung wird daher ein Stufengradient genutzt, bei dem zu einem gegebenen Zeitpunkt das Laufmittelgemisch geändert und zur Trennung einer bestimmten Gruppe von Verbindungen konstant gehalten wird. Erst nach der vollständigen Elution der Gruppe wird ein anderes Laufmittel genutzt, wobei es erneut zur Elution der nächsten Gruppe konstant gehalten wird. Eine Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 4-1 gegeben.

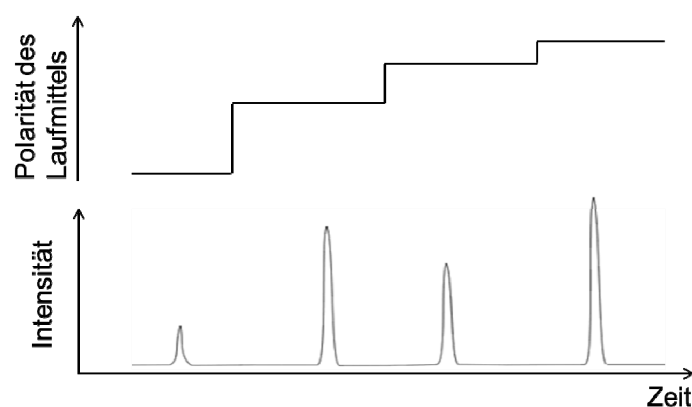


Abbildung 4-1 - Darstellung einer theoretischen Stufentrennung.

Die einzelnen Fraktionen dieser Trennung können jeweils gesammelt werden und später mittels weiterer Techniken *offline* analysiert werden.

## **5 Theoretischer Hintergrund zu den stationären Phasen**

### **5.1 Metallorganische Gerüstverbindungen**

#### **5.1.1 Grundlagen der metallorganischen Gerüstverbindungen**

Das Interesse an porösen Koordinationspolymeren ist in der Vergangenheit rasant gestiegen. Dies wird auch durch zahlreiche neue Veröffentlichungen auf diesem Gebiet belegt [44]. In den letzten Jahren richtete sich dabei die Aufmerksamkeit besonders auf die metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs), welche zu einer neuen Substanzklasse von anorganisch-organischen Hybridverbindungen zählen. Die erste Synthese eines MOFs gelang bereits in den 90-er Jahren durch amerikanische und japanische Wissenschaftler. Der Durchbruch dieser komplexen Verbindungen fand allerdings erst einige Jahre später durch OMAR YAGHI statt, indem er ein MOF mit dem Namen MOF-5 synthetisierte [45]. Dabei handelt es sich um ein stabiles MOF, welches einfach zu synthetisieren und zudem relativ kostengünstig ist.

Bemerkenswert an diesen mikroporösen Verbindungen ist vor allem, dass sie selbst im Vergleich zu Zeolithen oder Aktivkohlen äußerst hohe spezifische Oberflächen besitzen. Durch diese Eigenschaften kommen sie als Gasreservoir, vor allem für die Speicherung von Methan [46, 47] oder Wasserstoff [48] in Brennstoffzellen von Wasserstoffautos, in Betracht. Ein Gramm des MOF-5 besitzt eine innere Oberfläche, die etwas mehr als die Fläche eines halben Fußballfeldes entspricht ( $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [49]. Durch die stetige Entwicklung konnte die Fläche in anderen MOFs auf bis zu  $5500 \text{ m}^2$  ausgeweitet werden [50]. Trotz hohen Oberflächen ist es jedoch zurzeit nicht möglich, genügend Wasserstoff zu speichern, um ein Auto über lange Strecken anzutreiben. Die Ursache liegt darin, dass dafür mindestens sechs Gewichtsprozent Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck gespeichert werden müssten. Das MOF mit der höchsten Speicherrate schafft zwar 7,5 Gewichtsprozent, allerdings nur bei  $-196 \text{ °C}$  und einem erhöhten Druck von 50 bis 70 bar [50, 51]. Weitere Verwendung finden die MOFs im Gebiet der Wasser- und Luftaufarbeitung, der Katalyse sowie der Sensorik [52 - 54].

### 5.1.2 Aufbau und Struktur

MOFs werden im Allgemeinen durch mehrere anorganische *Cluster* und organische *Linker* aufgebaut. Die *Linker* verbinden dabei die *Cluster* zu einem dreidimensionalen Netzwerk, sodass ein poröses System entsteht (Abbildung 5-1). Für die Brückenbindung ist es notwendig, dass der organische *Linker* mindestens über zwei polare Gruppen verfügt, die mit den Metallionen einen *Cluster* bilden können und folglich zur Vernetzung beitragen.

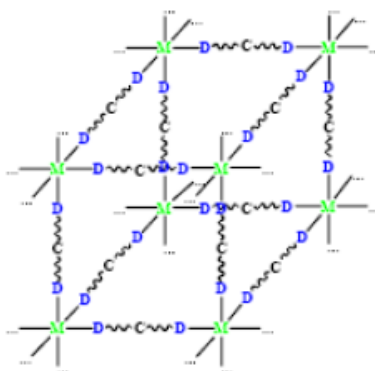


Abbildung 5-1 - Entstehung eines dreidimensionalen Netzwerkes über die Verbrückung von Metallclustern (grün + blau) durch organische *Linker* (schwarz) [55].

Die am häufigsten verwendete funktionelle Gruppe der organischen *Linker* ist die Carbonsäuregruppe, allerdings werden in vielen Fällen auch Gruppen wie beispielsweise Sulfonsäuren, Amine oder Stickstoffheterocyclen eingesetzt [44, 56, 57].

Durch den einfachen modularen Aufbau werden viele Variablen erhalten, die die Gestaltung der Koordinationsverbindung beeinflussen. Beispielsweise können in den anorganischen *Clustern* viele verschiedene Metalle eingesetzt werden, welche zu unterschiedlichen elektronischen sowie koordinationschemischen Eigenschaften führen. Auch steht ein breites Spektrum an organischen *Linkern* zur Verfügung, sodass die Porengröße des Systems nicht nur variiert, sondern auch exakt eingestellt werden kann. Jedes MOF besitzt aufgrund dieses einfachen Aufbaus eine perfekte Regelmäßigkeit.

Wird bei der Synthese des MOFs ein kurzer organischer *Linker* genutzt, so wird die Porengröße aufgrund des geringeren Abstandes zwischen den Metallclustern reduziert.



Ebenfalls kann die Porenöffnung verkleinert werden. Dies geschieht in der Regel durch den Einbau von sterisch anspruchsvollen Substituenten am organischen *Linker*.

Eine Vergrößerung der Pore kann hingegen über eine Verlängerung des organischen *Linkers* erfolgen. Ein Vergleich zwischen der Terephthalsäure und der Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure aus Abbildung 5-2 verdeutlicht diesen Aspekt.

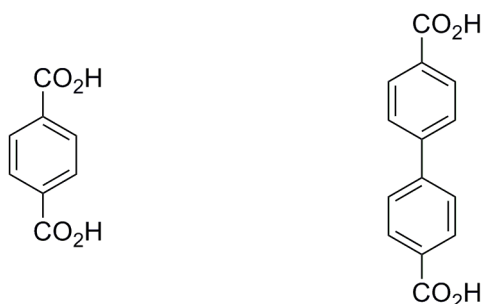


Abbildung 5-2 - Typische organische Linker der MOFs: Terephthalsäure (links) und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (rechts).

Die Poren der MOFs können allerdings nicht unendlich vergrößert werden, da es aus entropischen Gründen ab einem bestimmten Durchmesser zur Interpenetration von zwei separaten Gerüsten kommt (Abbildung 5-3). Diese Überlagerung führt dazu, dass die Poren formal gesehen kleiner werden und die MOFs vollkommen neue Eigenschaften aufweisen [58, 59].

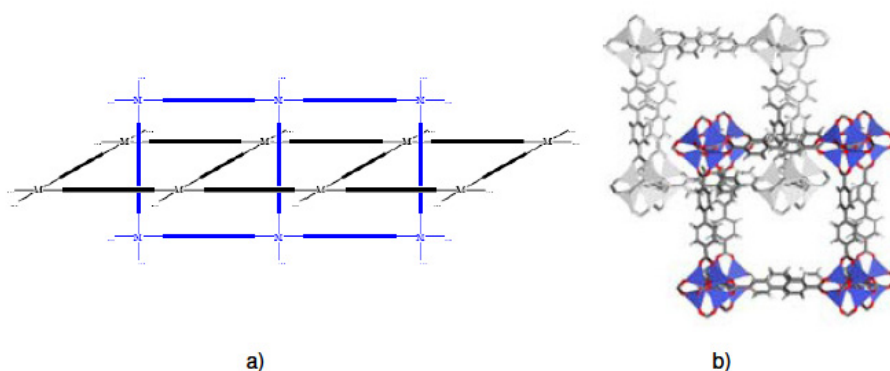


Abbildung 5-3 - Interpenetration von zwei metallorganischen Gerüsten [58, 59]. Stabmodell (a) und MOF-Ansicht (b).

Die Nomenklatur der MOFs ist nach OMAR YAGHI, entsprechend der zeitlichen Abfolge ihrer Entdeckung, enumerativ [45]. Das MOF-2 stammt beispielsweise aus dem Jahr 1998, während hingegen das MOF-177 im Jahr 2004 entwickelt wurde. Zur Vereinfachung der Übersicht werden zusätzlich diejenigen MOFs, welche eine identische geometrische Struktur zu MOF-5 besitzen, als *isoreticular metal-organic frameworks* (IRMOFs) bezeichnet. Beginnend mit dem MOF-5, welches somit in IRMOF-1 umbenannt werden muss, erfolgt auch hier die Nomenklatur enumerativ.

Weiterhin prägte OMAR YAGHI den Begriff der *secondary building units* (SBUs) [60, 61]. In diesem Konzept werden die komplexen Strukturen des anorganischen *Clusters* zusammen mit den funktionellen Gruppen des organischen *Linkers* als eine Einheit - dem SBU - dargestellt. Die MOFs werden durch diese Vereinfachung nicht mehr durch ihre Edukte, sondern vielmehr über ihre polaren Ecken und unpolaren Kanten beschrieben, wodurch es dem Betrachter erheblich vereinfacht wird, die Struktureigenschaften des MOFs zu erkennen.

Zur Beschreibung des Durchmessers der Pore haben sich in der Literatur zwei verschiedene Schreibweisen etabliert. Einerseits wird vom fiktiven Durchmesser gesprochen, der den Abstand vom Zentrum eines SBUs zum Zentrum des schräg gegenüberliegenden SBUs beschreibt. Dieser Durchmesser gibt vor, welche maximale Größe eine Verbindung besitzen darf, um von der Pore eingeschlossen werden zu können. Für die meisten Anwendungen ist es jedoch sinnvoller, den Durchmesser der Porenöffnung zu betrachten, da die Verbindung auch in das MOF hinein und hinaus diffundieren kann. Auch die *Van-Der-Waals*-Radien müssen dabei mit einbezogen werden. Dieser Durchmesser wird als freier Durchmesser der Pore beschrieben [62]. Abbildung 5-4 verdeutlicht die Nomenklatur anhand von drei Beispielen. Die gelben Kugeln innerhalb der MOFs geben dabei den fiktiven Durchmesser der Poren wieder und belegen, dass diese Beschreibung für Diffusionsstudien ungeeignet ist, da die Kugeln in der Struktur vollkommen eingeschlossen sind. Abbildung 5-5 gibt eine Übersicht zu den verschiedenen freien und fiktiven Durchmessern einiger IRMOFs.

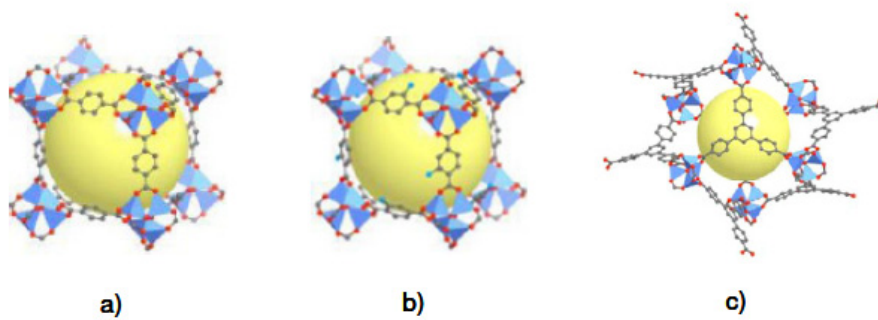


Abbildung 5-4 - Struktur von MOF-5 (IRMOF-1) (a), IRMOF-3 (b) und MOF-177 (c) [59].

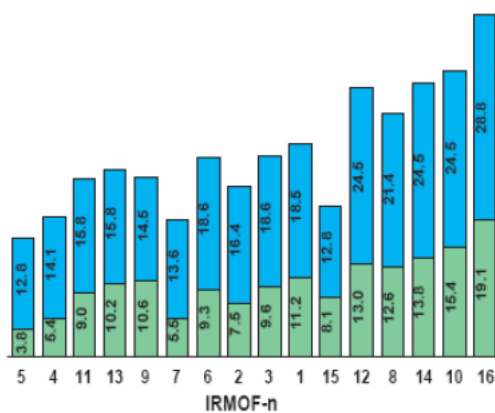


Abbildung 5-5 - Freier (grün) und fiktiver (blau) Durchmesser einiger IRMOFs (in Å) [63].

In dem von OMAR YAGHI synthetisierten MOF-5 bestehen die SBUs aus  $Zn_4O$ -Clustern, welche über Terephthalsäure-Linker verknüpft werden (Abbildung 5-6) [45]. Dadurch ergibt sich eine Gerüstverbindung, die lineare Porenkanäle aufweist und infolgedessen für viele Anwendungen interessant wird. Hierdurch wird auch begründet, weshalb das MOF-5 (IRMOF-1) als das am intensivsten erforschte MOF bezeichnet wird.

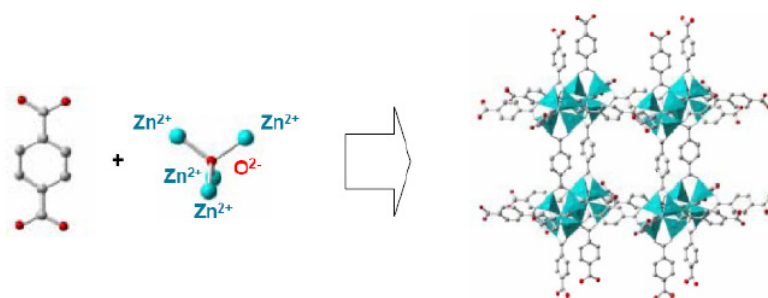


Abbildung 5-6 - Modularer Aufbau des MOF-5 [45].

### 5.1.3 Verwendung der MOFs als stationäre Phase

Die Anwendung von MOFs als stationäre Phasen in der Chromatographie ist erst vor kurzer Zeit etabliert worden. 2006 wurde das MOF-508 als stationäre Phase in einer gepackten GC-Säule verwendet, um lineare und verzweigte Alkane zu trennen [64]. Das MOF muss dafür relativ temperaturbeständig sein und einen optimalen freien Durchmesser besitzen, damit die linearen Alkane durch das Kanalsystem diffundieren können und dadurch länger retardiert werden als die Isoalkane. Eine Zersetzung des MOFs tritt ab 360 °C ein, wodurch es für die Gaschromatographie gut geeignet ist. Durch eine Interpenetration von zwei Gerüsten wird in dem eingesetzten MOF ein Querschnitt von 4 Å erhalten, der somit etwas größer ist als der Querschnitt eines Methan-Moleküls (3,73 Å). Zusätzlich wurde darauf geachtet, dass das MOF lineare Porenkanäle besitzt. Im MOF-508 ist dieses durch eine schaufelradähnliche Anordnung der SBUs sichergestellt. Abbildung 5-7 gibt einen Ausschnitt des eingesetzten MOFs wieder. Der Einsatz als stationäre Phase in der GC zeigt, dass eine Trennung von verschiedenen Substanzen möglich ist, sofern die Parameter des MOFs gut gewählt werden. Abbildung 5-8 gibt einige Trennungen auf dem MOF-508 zur Verdeutlichung der Ergebnisse wieder.

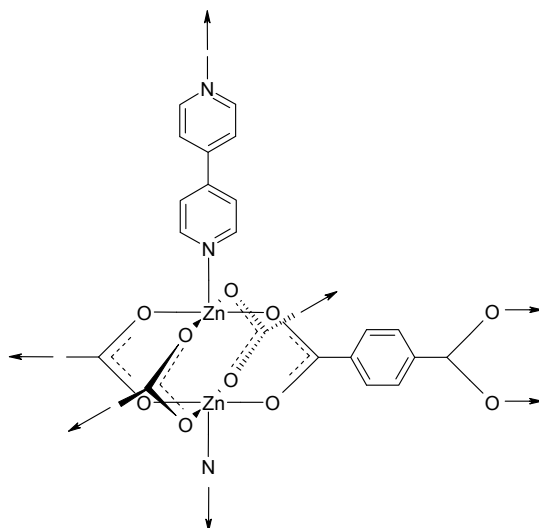


Abbildung 5-7 - Ausschnitt des MOF-508.

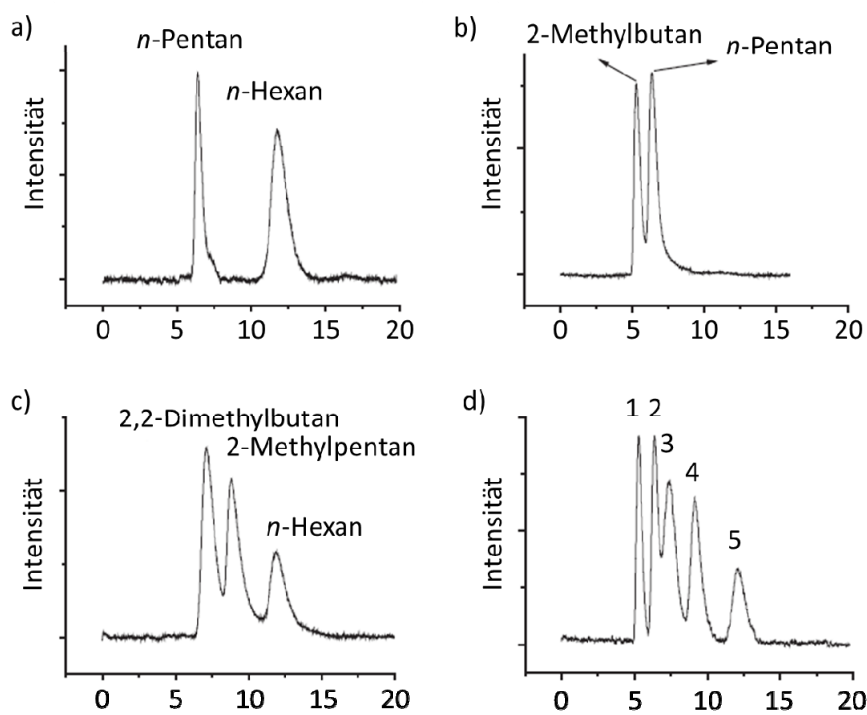


Abbildung 5-8 - Trennung verschiedener Alkane und Isoalkane in der GC auf dem MOF-508. (modifiziert nach [64]); (1) 2-Methylbutan, (2) *n*-Pentan, (3) 2,2-Dimethylbutan, (4) 2-Methylpentan, (5) *n*-Hexan.

Die MOFs finden nicht nur in der GC Anwendung, sondern können ebenfalls in der Flüssigchromatographie als stationäre Phase dienen und zu guten Trennungen führen. Neben Studien zur Adsorption von Schwefelheterocyclen [65] sind auch einige zu Stickstoffheterocyclen bekannt. 2011 wurden durch VOS *et al.* einige der Ergebnisse dieser Arbeit validiert, indem verschiedene MOFs mit Eisen-, Chrom-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel- sowie Kobalt-*Cluster* als stationäre Phase genutzt wurden. Diese wurden anschließend mit einigen PASHs sowie neutralen PANHs beladen, woraufhin der Zeitpunkt ermittelt wurde, bei dem die Verbindungen aus dem MOF eluiert werden konnten [66]. Als Laufmittel verwendeten VOS *et al.* lediglich Toluol. Bei den Metallen wurde, wie auch in dieser Arbeit, darauf geachtet, dass freie Koordinationsstellen am Metallzentrum vorhanden sind, da diese als Lewis-Säure fungieren können. Als Resultat konnte festgehalten werden, dass die Schwefelheterocyclen etwas eher eluieren als die PANHs. Bei den PANHs war die zu erwartende Tendenz erkennbar, dass alkylierte Indole stärker retardiert wurden als alkylierte Carbazole.

Insgesamt wurde allerdings keine Gruppentrennung der Stickstoffverbindungen studiert, sodass eine solche Analyse weiterhin von starkem Interesse ist.

## 5.2 Imprägnierung mit Metallen aus der Titangruppe

Wie bereits LANÇAS und BARBIRATO [29] feststellten, kann eine Belegung von Silicagel mit Titanionen zu einer äußerst guten Trennung von PAHs und neutralen PANHs führen. In Anlehnung an diese Resultate soll im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, Silicagel mit verschiedenen Metallen aus der Titangruppe zu imprägnieren und die Trennung auf dieser stationären Phase daraufhin so zu gestalten, dass nicht nur PAHs und neutrale PANHs, sondern auch Amino-PAHs sowie basische PANHs isoliert werden können. Die theoretischen Grundlagen für eine mögliche Trennung der Gruppen bildet das bereits in Kapitel 4.2 - ‚Ligandenaustauschchromatographie und Gruppentrennung‘ angesprochene HSAB-Konzept, nach dem die Stabilität der gebildeten Komplexe vorhergesagt werden kann. Dieses Prinzip beruht auf der Beobachtung, dass harte Lewis-Säuren äußerst stabile Komplexe mit harten Lewis-Basen ergeben. Weiche Lewis-Säuren bilden hingegen mit weichen Lewis-Basen die stabileren Komplexe. Im Allgemeinen gilt dabei, dass die Härte der Säure mit abnehmender Polarisierbarkeit, also mit zunehmender Ladung, kleineren Radien und sinkender Valenzelektronenzahl, steigt. Demnach ist das  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion - genau wie die  $\text{Zr}^{4+}$ - und  $\text{Hf}^{4+}$ -Ionen - eine relativ harte Säure und sollte folglich stabile Komplexe mit harten Basen bilden können. Die Einteilung in harte und weiche Basen erfolgt dabei analog.  $\text{R}_3\text{N}$ -Verbindungen sind daher tendenziell aufgrund des kleinen Radius als mittelharte Basen einzustufen. Andere harte Metalle wie Scandium wechselwirken ebenfalls äußerst gut mit Stickstoffverbindungen. Dieses wurde bereits bewiesen, indem Stickstoffverbindungen mit Scandiumoxid aus einem Diesel entfernt wurden [67].

Die Belegung des Silicagels findet über eine Reaktion zwischen den Silanol-Gruppen der Kieselgel-Oberfläche und dem  $\text{TiCl}_4$  statt. Im Anschluss werden die Chlorid-Liganden hydrolysiert. Die Synthese ist graphisch in Abbildung 5-9 aufgeführt. KUBOTA *et al.* stellten dabei fest, dass bei einem Silicagel mit einer Oberfläche von  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Porengröße von  $60 \text{ \AA}$  der Gehalt an Titan mit  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}$  bestimmt werden konnte [68].

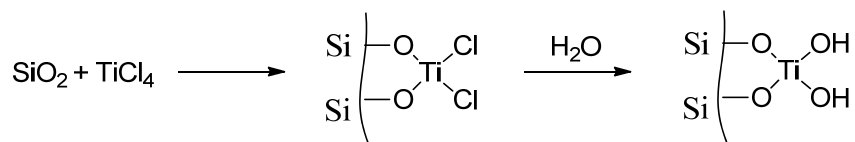


Abbildung 5-9 - Synthese der Titanionen-impregnierten Silicaphase (Ti/SiO<sub>2</sub>).

Die Synthese der Zirkoniumionen-impregnierten Silicaphase (Zr/SiO<sub>2</sub>) und der Hafniumionen-impregnierten Silicaphase (Hf/SiO<sub>2</sub>) verläuft analog zu dem in Abbildung 5-9 aufgeführten Reaktionsschema, wobei das Titan(IV)-chlorid durch Zirkonium(IV)-chlorid bzw. Hafnium(IV)-chlorid ersetzt werden muss.

Die neutralen PANHs können nun mit dem impregnierten Metall eine Wechselwirkung ausbilden, indem Elektronendichte aus den  $\pi$ -Orbitalen des aromatischen Systems in ein freies s-Orbital des Metalls verschoben wird. Gleichzeitig entsteht dabei eine Rückbindung, indem die Elektronendichte der d-Orbitale der Metalle in das antibindende  $\pi$ -Orbital des aromatischen Systems übertragen wird. Zudem können die neutralen Verbindungen aufgrund ihrer positiven Partialladung am Stickstoffatom sowie des sich dort befindenden Wasserstoffatom starke Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen der stationären Phase ausbilden, da diese auf der Oberfläche der stationären Phase als Brönsted-Base wirken.

Die basischen Verbindungen gelten aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff als Elektronenpaardonator. Hierüber kann ein starker Komplex mit den Metallionen ausgebildet werden.

Im Allgemeinen gilt dabei, dass die Komplexe zwischen den Metallen und den basischen PANHs aufgrund ihres freien Elektronenpaares stabiler sind als diejenigen zwischen neutralen PANHs und den Metallen [69]. Durch diese unterschiedlich starken Wechselwirkungen sollte es möglich sein, die Verbindungsklassen innerhalb der HPLC zu trennen. Die schwächeren Komplexe werden demzufolge mit einem weniger polaren Laufmittel gelöst, wodurch die dekomplexierten Verbindungen eluieren.



## 6 Gruppentrennungen und deren Analyse

Für die Entwicklung von neuen stationären Phasen muss zunächst die Frage beantwortet werden, welche Materialien sich für das gegebene Trennproblem als nützlich erweisen können. Dabei ist zu beachten, dass die Eigenschaften der zu trennenden Gruppen sich teilweise nur wenig unterscheiden und sich schnell eine Koelution ergibt. Dieses gilt für hoch alkylierte oder anellierte neutrale PANHs, welche innerhalb der Ligandenaustauschchromatographie möglicherweise bereits mit den PAHs, PASHs und PAOHs innerhalb einer Fraktion eluieren; vor allem gilt dieses aber ebenfalls für die basischen PANHs und den Amino-PAHs sowie den aromatischen Nitrilen und den neutralen PANHs, deren Eigenschaften besonders ähnlich sind. Ein weiteres Problem entsteht häufig aus irreversiblen Komplexbildungen, aus denen oftmals die basischen Verbindungen nicht eluiert werden können. Die Wahl der Metalle muss demnach so gestaltet werden, dass die Komplexbildung zwischen dem Metall und den Stickstoffverbindungen nicht zu stark und nicht zu schwach ist, damit die Analyten gut retardiert, aber nicht irreversibel gebunden werden.

Vor der Analyse der Realproben wurden zunächst ausgewählte Standardverbindungen auf den neu entwickelten stationären Phasen analysiert und die Trennparameter optimiert. Bei einer erfolgreichen Trennung wurde im Anschluss ein Konzept zur Trennung der Realproben entwickelt und angewandt. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt und näher erläutert.

### 6.1 Aufkonzentrierung der Stickstoffverbindungen auf Aluminiumoxid

Die Aufkonzentrierung auf Aluminiumoxid ist für die Analyse von Realproben ein entscheidender Schritt, da die Stickstoffverbindungen prozentual gesehen relativ niedrig in Erdölen vertreten sind. Eine direkte Trennung in der HPLC wäre aufgrund der geringeren Kapazitäten, nicht geeignet, weshalb die Schwerkraftsäulen hier vorzuziehen sind. Die Abtrennung auf Aluminiumoxid wurde bereits in der Vergangenheit verwendet [30] (Abbildung 6-1 (oben)) und beweist auch in der aktuellen Forschung ihre Effizienz [70]. Die Chromatogramme in Abbildung 6-2 zeigen, dass die Aufkonzentrierung mit Stan-

dardverbindungen nach dem im ‚Experimentellen Teil‘ beschriebenen und in Abbildung 6-1 (unten) schematisch dargestellten Verfahren erfolgreich ist. Im Gegensatz zu den Trennungen, die in der Literatur zu finden sind, wurde hier nicht darauf geachtet, dass die PAHs, PASHs und PAOHs in einer anderen Fraktion eluieren als die Stickstoffverbindungen. Vielmehr wurde öfters bewiesen, dass bei einer solchen Aufkonzentrierung bereits hoch anellierte und alkylierte neutrale PANHs in der Fraktion der PASHs und PAOHs eluieren und bei einer späteren Analyse der Stickstofffraktion somit Minderbefunde entstehen würden [31]. Die Aluminiumoxidphase soll in dieser Arbeit daher nicht zur Abtrennung, sondern lediglich zur Aufkonzentrierung der Stickstoffverbindungen eingesetzt werden. Dabei ist es nicht entscheidend, ob beispielsweise noch restliches Dibenzofuran in der Stickstofffraktion vorhanden ist (Signal 3 in Abbildung 6-2 unten), da erst die spätere Trennung auf den neu entwickelten Phasen die stickstofffreien Verbindungen vollständig abtrennen soll. Auf diese Weise soll vermieden werden, dass hoch alkylierte und anellierte neutrale PANHs, wie es bei LATER *et al.* [30] der Fall ist, in der Fraktion der PASHs und PAOHs koeluieren.

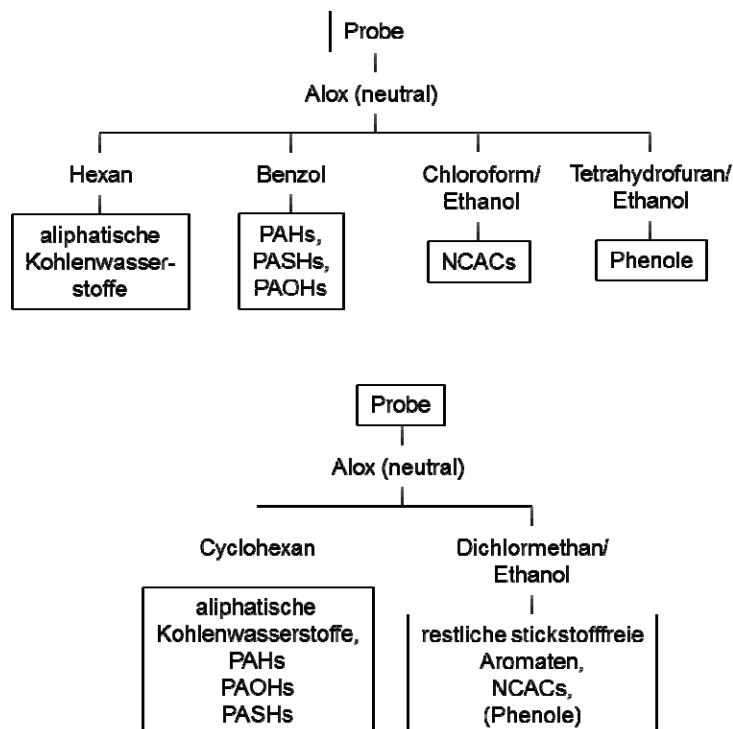


Abbildung 6-1 - Trennung auf Aluminiumoxid nach LATER (oben) (modifiziert nach [30]) und nach dem hier angewendeten Verfahren (unten).

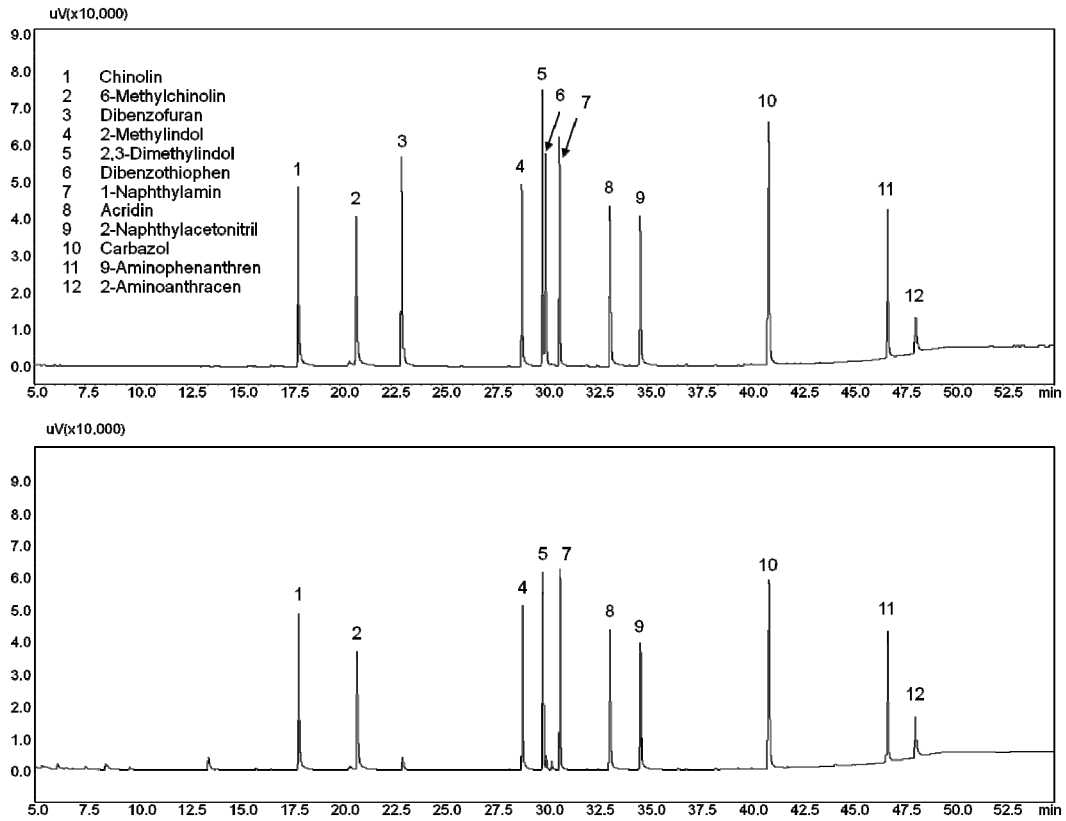


Abbildung 6-2 - GC-FID eines Standardgemisches vor (oben) und nach der Trennung auf Aluminiumoxid (unten); SLB-IL-59-Phase.

Die entwickelte Aufkonzentrierung auf dem eingesetzten neutralen Aluminiumoxid scheint daher die optimale Lösung für das hier gegebene Problem zu sein.

## 6.2 Trennungen von Standard-Verbindungen auf den metallorganischen Gerüstverbindungen

Da die Forschung auf dem Gebiet der metallorganischen Gerüstverbindungen über Jahre ein aktuelles Thema war und auch in der heutigen Zeit noch sehr aktuell ist, gibt es ein äußerst vielfältiges Spektrum an unterschiedlichen MOFs. Dabei sind nicht nur viele verschiedene Metallcluster zum Einsatz gekommen, sondern auch die organischen *Linker* stark variiert worden. An diesen MOFs wurden Parameter wie die Porengröße, die Temperatur- und Druckstabilität und das Vorhandensein von freien Koordinationsstellen an den Metallen studiert, sodass ein enormes Areal an potenziellen stationären Phasen zur Trennung unterschiedlichster Analyten erhalten wurde.

Zwar können die Poren der MOFs nicht so groß gewählt werden, dass alle organischen Stickstoffverbindungen eines Erdöles in diese hinein diffundieren können, allerdings sollten alle Verbindungen die Möglichkeit besitzen, auf der äußeren Oberfläche komplexiert zu werden. Im Ganzen betrachtet wird dabei natürlich die Kapazität der stationären Phase enorm gemindert, da die äußere Oberfläche um ein Vielfaches kleiner ist als die Gesamtoberfläche. Die Folge wäre eine schnelle Überladung der Phase. Dieser negative Effekt sollte unbedingt durch eine geringe Probeninjektion vermieden werden.

Abbildung 6-3 gibt die berechneten Größenparameter für Acridin, Carbazol, 9-Aminoanthracen und 9-Anthracencarbonitril wieder.

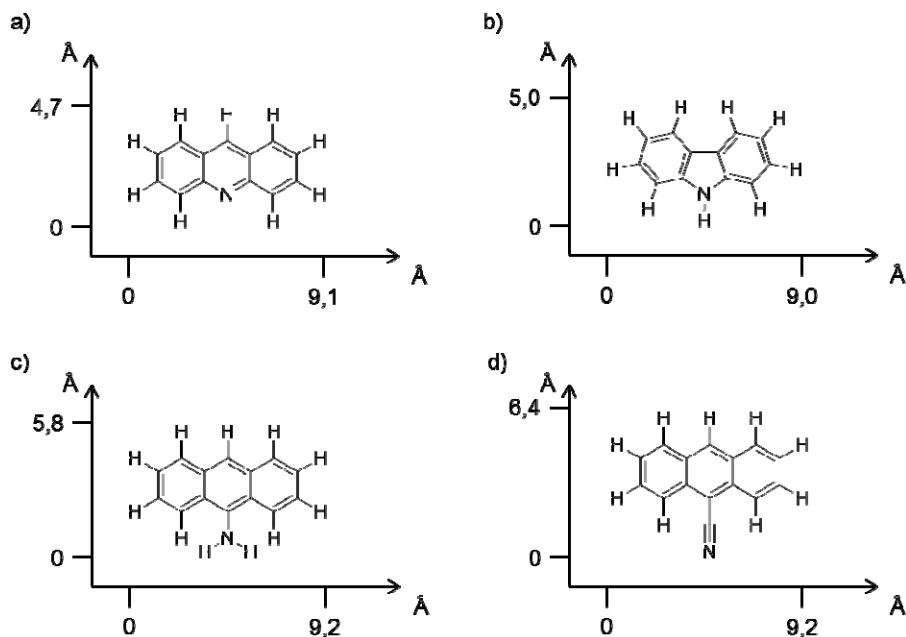


Abbildung 6-3 - Größenparameter von (a) Acridin, (b) Carbazol, (c) 9-Aminoanthracen, (d) 9-Anthracencarbonitril. Die angegebenen Größen wurden mit Chem3D-Pro 12.0; CambridgeSoft berechnet.

In den folgenden Unterpunkten werden einige MOFs vorgestellt, die zur Trennung von Stickstoffverbindungen eingesetzt wurden.

### 6.2.1 MOF-199

Die Verbindung MOF-199 bezeichnet Koordinationspolymere, bei denen Kupfer-Cluster über 1,3,5-Benzoltricarbonsäure-Linker verknüpft sind. Jeder Cluster beinhaltet zwei Kupfereinheiten, von denen jeder an einen Sauerstoff der Carboxylat-Gruppe koordiniert. Dieser Effekt wird auch aus der Summenformel  $\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_{4/3}$  ersichtlich [71]. Durch diese Anordnung ergibt sich die in Abbildung 6-4 (links) dargestellte schaufelradähnliche Struktur.

Da das Kupferatom eine pseudooktaedrische Struktur anstrebt, besitzt jedes Kupferatom in dieser Verbindung eine freie Koordinationsstelle, die nach der Synthese zunächst durch Gastmoleküle wie Wasser belegt sind [72]. Dies ist ebenfalls gut in Abbildung 6-4 (links) zu erkennen. Aufgrund der drei Carboxyl-Substituenten wäre zu erwarten,

dass sich keine linearen Porenkanäle ausbilden. Bei einer genaueren Betrachtung des MOFs wird allerdings deutlich, dass jeweils zwölf Ecken und Flächen der SBUs zu einem großen Porenkanal führen, dessen fiktiver Durchmesser auf 13,2 Å bzw. 11,1 Å bestimmt werden kann. Der freie Durchmesser der Pore beträgt hingegen lediglich 6,9 Å. Eine Veranschaulichung dieser Verhältnisse ist in Abbildung 6-4 (rechts) zu erkennen.

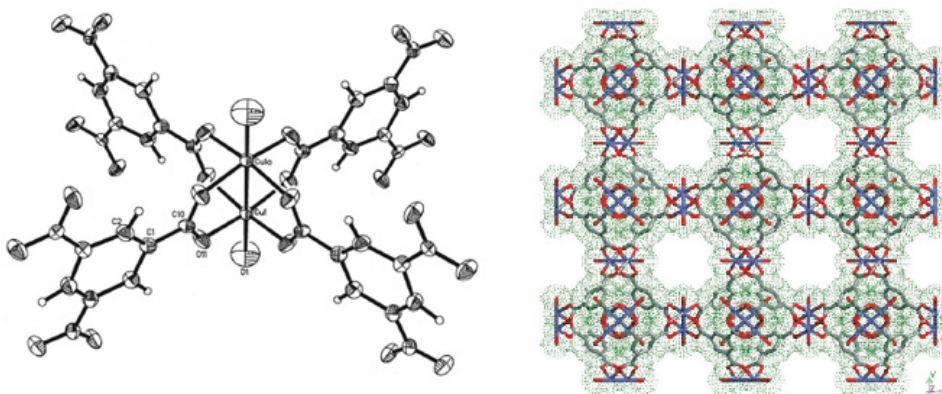


Abbildung 6-4 - Ausschnitt vom MOF-199 (links) sowie eine Veranschaulichung der resultierenden Porenstruktur (rechts) [73].

Zur Bestimmung des Retentionsverhaltens auf der MOF-199-Phase wurden mehrere Standardverbindungen jeweils einzeln sowie eine Mischung aus allen eingesetzten Standards injiziert. Die Wasserfall-Darstellung der Chromatogramme (Abbildung 6-5) spiegelt das Verhalten dieser Analyten wieder. Bemerkenswert ist dabei, dass keine Verbindung mit dem unpolaren Laufmittel Cyclohexan eluiert werden kann. Auch ein etwas größerer PAH wie das Phenanthren scheint relativ stark retardiert zu werden. Die stickstofffreien Verbindungen können allerdings durch die Zugabe von wenig Dichlormethan (20%) gut eluiert werden. Die neutralen PANHs können in einer Fraktion eluiert werden, indem reines Dichlormethan als Laufmittel eingesetzt wird. Bei den basischen Verbindungen ergeben sich hingegen einige Probleme. So kann zwar das Acridin leicht eluiert werden, jedoch ist das Chinolin nur äußerst schwach zu erkennen. Durch die Messung einer höheren Konzentration an Chinolin konnte festgestellt werden, dass die Verbindung zwar eluiert werden kann, dabei allerdings ein äußerst großes *Tailing* entsteht. Durch die Nutzung von Methanol als viertes Laufmittel kann das Chinolin hinge-

gen schneller eluiert werden. Dies konnte auch durch GC-FID-Analysen bestätigt werden. Das Amino-PAH 2-Aminoanthracen bleibt hingegen, selbst wenn Methanol als Laufmittel eingesetzt wird, irreversibel auf dem MOF gebunden.

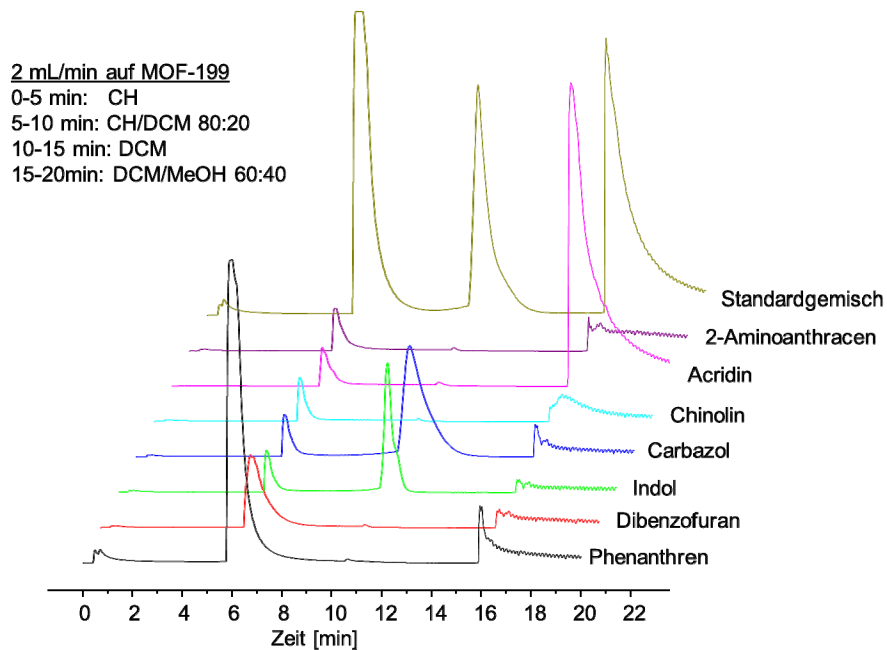


Abbildung 6-5 - Messung einiger Standardverbindungen auf MOF-199.

Anhand dieses MOFs konnte gezeigt werden, dass diese Materialien sich generell als stationäre Phase in der HPLC eignen. Das MOF-199 stellt so zwar eine neuartige Phase dar, allerdings konnten die Amino-PAHs nicht eluiert werden. Die Ursache dafür liegt darin, dass der Amin-Substituent irreversibel an die Metallcluster gebunden wird. Somit würde sich dieses MOF zwar zur Entfernung der Amino-PAHs eignen, jedoch würde keine Möglichkeit bestehen, diese Gruppe später zu analysieren. Auf eine Trennung einer Realprobe wurde daher verzichtet.

### 6.2.2 MOF-74

Das MOF-74 stellt einen weiteren Vertreter der MOFs dar, der freie Koordinationsstellen besitzt [74, 75]. Die anorganischen *Cluster* beinhalten dabei Zinkionen, die über 2,5-Dihydroxyterephthalsäure-*Linker* verknüpft sind [76]. Dabei entstehen keine einzelnen SBUs, sondern vielmehr äußerst lange, stabförmige Einheiten, die sogenannten *rods*. Die einzelnen *rods* ordnen sich, wie es in Abbildung 6-6 dargestellt ist, honigwabentypisch an, wodurch sich ein eindimensionales System an Poren ergibt, die einen Durchmesser von ca. 12 Å aufweisen [75].

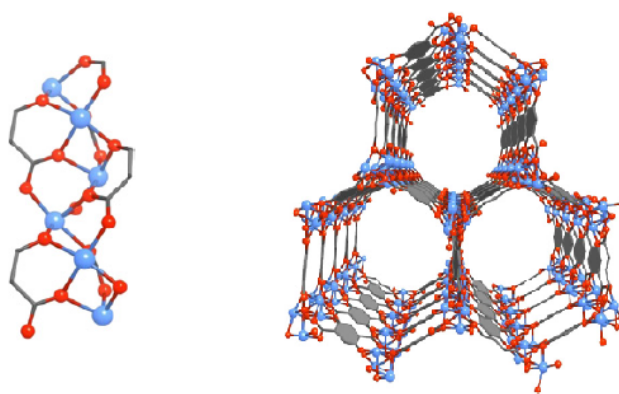


Abbildung 6-6 - Einzelnes *rod* des MOF-47 (links) sowie die resultierende honigwabentypische Struktur (rechts); Kohlenstoff (schwarz), Zink (rot), Sauerstoff (blau) [74].

Die Trenneigenschaften des MOF-74 wurden auch hier zunächst mittels Standardverbindungen analysiert. Das Wasserfalldiagramm der Trennung ist in Abbildung 6-7 wiedergegeben. Es ist gut zu erkennen, dass die stickstofffreien Verbindungen hervorragend von den stickstoffhaltigen Verbindungen separiert werden konnten. Auch die Trennung der neutralen und der basischen Stickstoffgruppen konnte erfolgreich durchgeführt werden, wobei hier besonders der große Polaritätsunterschied der Laufmittel hervorzuheben ist. So eluieren beispielsweise die neutralen PANHs sowie die Nitrile mit einer Laufmittelzusammensetzung von 80% Cyclohexan und 20% Dichlormethan, die basischen PANHs und die Amino-PAHs jedoch erst bei einer Zusammensetzung von 60% Dichlormethan und 40% Methanol. Die Trennung von Amino-PAHs und basischen PANHs sowie die Trennung von neutralen PANHs und Nitrilen untereinander konnte jedoch auf dieser Phase nicht erreicht werden. Bei einer genauen Betrachtung



der zweiten Fraktion (CH/DCM 80:20) ist gut zu erkennen, dass das 2-Naphthylacetonitril erst eine Minute später eluiert als die Vertreter der neutralen PANHs (Abbildung 6-8). Dies ist ein positives Zeichen, dass eine Trennung der neutralen PANHs und der Nitrile über die porösen Materialien möglich sein könnte, allerdings würde die Gruppentrennung eines Erdöles aufgrund der Komplexität dieser Probe und des Vorhandenseins einer Vielzahl an unterschiedlich großen neutralen PANHs und Nitrile weitaus mehr Retention erfordern als es durch dieses MOF gegeben ist.

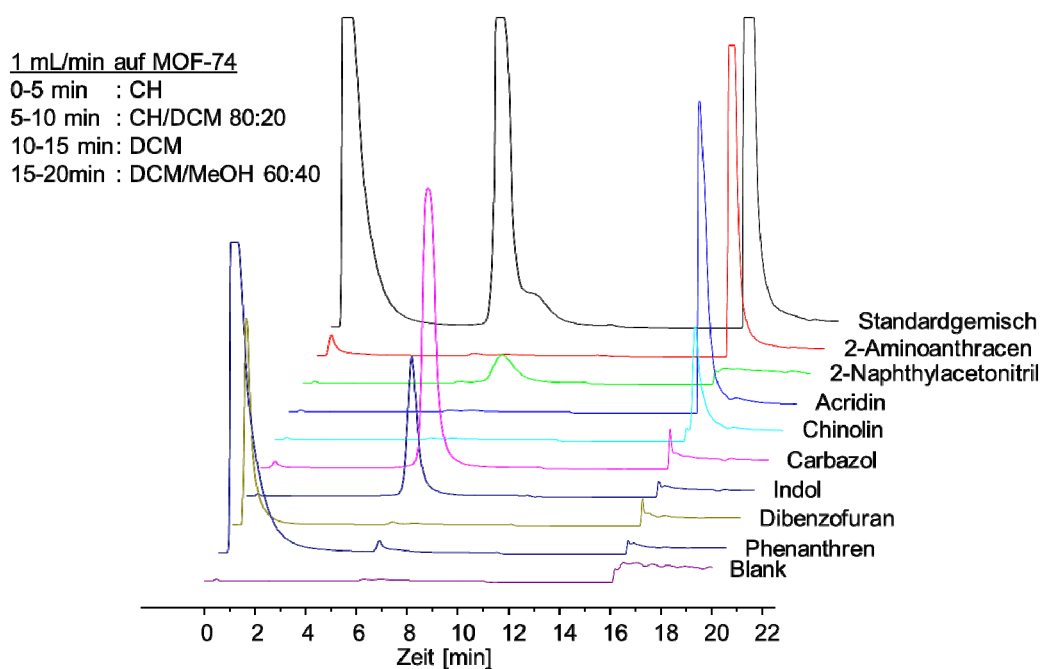


Abbildung 6-7 - Trennung einiger Standards auf MOF-74.

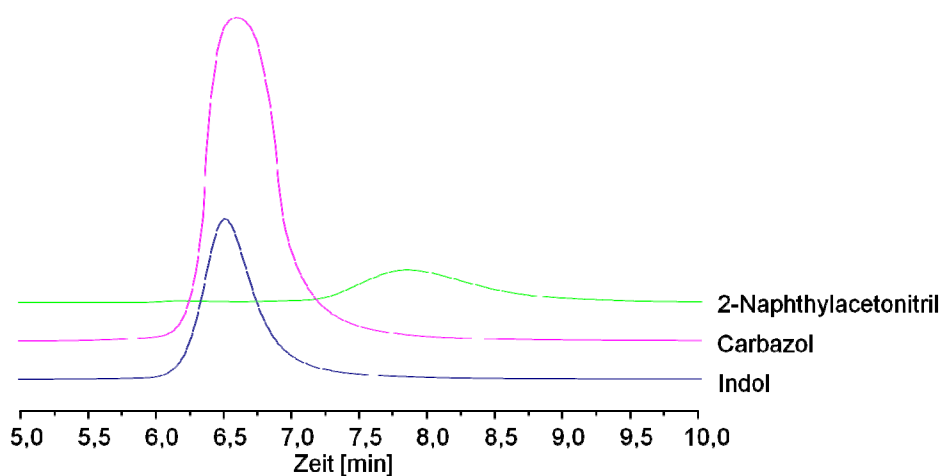


Abbildung 6-8 - Vergrößerung der zweiten Fraktion der Trennung auf MOF-74.

### 6.2.3 IRMOF-7

Wie der Name ‚*Isorecticular* MOF‘ schon verdeutlicht, basiert das IRMOF-7 auf der Grundstruktur des MOF-5. Dabei werden in diesem MOF analog zum MOF-5 Zink-Ionen verwendet, die zu einem tetraedrischen  $Zn_4O$ -SBU führen. Als organischer *Linker* wird an Stelle der Terephthalsäure des MOF-5 nun 1,4-Naphthalendicarbonsäure verwendet, welche jeweils die Ecken der  $Zn_4O$ -Tetraeder verbindet, sodass sich ein würfelförmiges Gerüst ergibt (Abbildung 6-9). Die resultierende Struktur weist im Vergleich zu MOF-5 mit einem freien Durchmesser von 5,5 bis 5,6 Å etwas größere Poren auf. Dies ergibt sich daraus, dass die organischen *Linker* nach innen gedreht werden können und das Gerüst auf diese Weise verdreht wird. Der Durchmesser ist allerdings nur in einer Raumrichtung größer (Abbildung 6-9, rechts), da die Naphthalin-*Linker* die anderen Richtungen blockieren [77, 78].

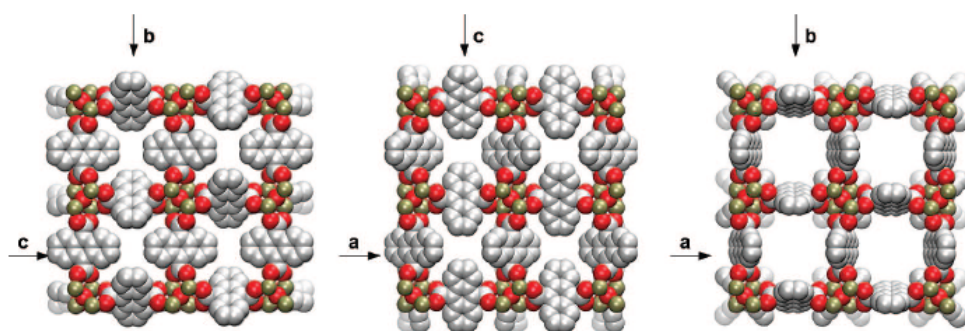


Abbildung 6-9 - Darstellung der Struktur des IRMOF-7 aus allen drei Raumrichtungen [78].

Im Gegensatz zu den zwei vorherigen metallorganischen Gerüstverbindungen besitzt das IRMOF-7 keine weitere freie Koordinationsstelle an den SBUs.

Die Messung einiger Standardverbindungen ist in Abbildung 6-10 wiedergegeben. Es ist gut zu erkennen, dass die neutralen und basischen PANHs vollständig voneinander abgetrennt werden können. Auch die stickstofffreien Verbindungen eluieren in einer separaten Fraktion, wobei sie allerdings mit purem Cyclohexan ein starkes *Tailing* aufweisen. Daher ist es besser, diese direkt mit einem Gemisch aus 80% Cyclohexan und 20% Dichlormethan zu eluieren. Das Ergebnis dieser Trennung ist dem ersten Anschein nach verwunderlich, da durch die Sättigung der Koordinationsstellen keine Trennung

möglich sein sollte. Bei genauerer Betrachtung kann dieser Effekt jedoch erklärt werden, indem die äußere Oberfläche der Partikel betrachtet wird. Wie bereits erwähnt können die PANHs nicht innerhalb der Poren getrennt werden, sodass die Retention über die äußere Partikeloberfläche stattfindet. Hier können die SBUs durch zweierlei Substituenten belegt sein: einem organischen *Linker* oder einem komplexierten Lösemittelmolekül. Die Analyten können dabei das Lösemittel verdrängen. Dies hat zur Folge, dass die Analyten retardiert werden und die Trennung erfolgt. Auf eine genauere Analyse zur Wechselwirkung an der Oberfläche wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen, da das IRMOF-7 während der Messungen einen hohen Gegendruck in der HPLC-Säule erzeugte. Als Resultat dieses Druckes ergab sich, dass die stationäre Phase nach mehrmaliger Verwendung aufgrund der Blockierung der Filter in der HPLC-Säule und einer darauf folgenden vollständigen Verstopfung nicht mehr eingesetzt werden konnte. Insgesamt stellen diese Ergebnisse jedoch gut dar, wie sich die Analyten auf einer Phase verhalten, bei der eine vollständige Koordination der Metallionen vorhanden ist.

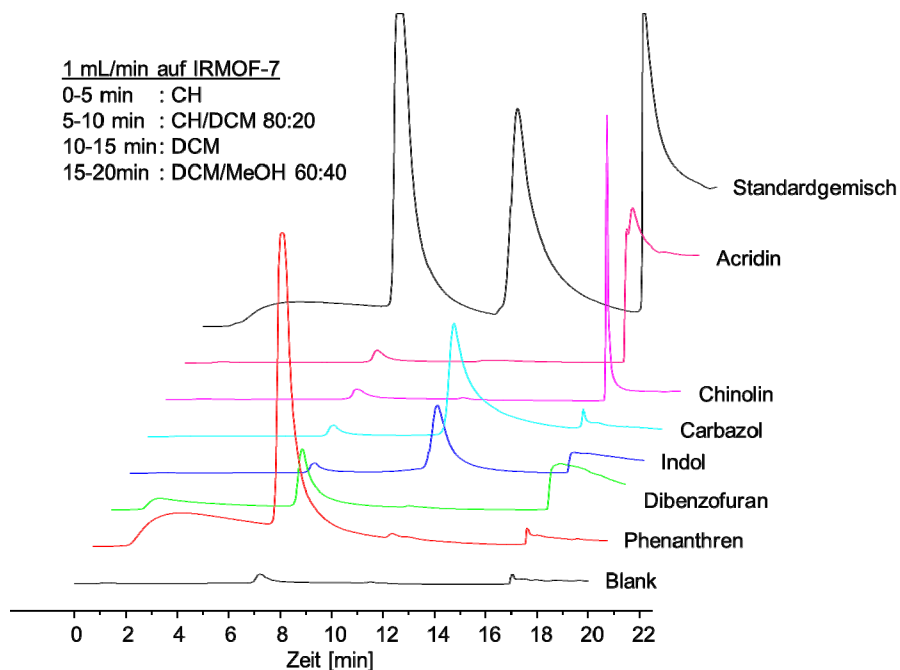


Abbildung 6-10 - Gruppentrennung einiger Standardverbindungen auf dem IRMOF-7.

#### 6.2.4 CPO-27-Ni

In Anlehnung an das MOF-74 wurde ein weiteres MOF (CPO-27-Ni) synthetisiert, welches aus 2,5-Dihydroxyterephthalsäure-*Linker* aufgebaut ist. Als anorganischer *Cluster* wurde dabei Nickel gewählt. Die resultierende Struktur ist - Analog zum MOF-74 - honigwabenartig aufgebaut (Abbildung 6-11). Die 11 - 12 Å großen Porendurchmesser weisen dabei ebenfalls eine hohe Anzahl an freien Koordinationsplätzen auf [79]. In Abbildung 6-11 (links) ist zu sehen, dass drei verschiedene Sauerstoff-Nickel-Bindungen vorhanden sind. Die erste, welche als  $O_{CS}$  abgekürzt wird, bezeichnet die Bindungen zu einem Carboxyl-Sauerstoff, an dessen *Linker* die Hydroxy-Gruppe nicht an demselben Nickel koordiniert. Die  $O_{CU}$ -Bindung stellt hingegen eine Bindung zu einem Carboxyl-Sauerstoff dar, dessen *Linker* ebenfalls eine Hydroxy-Bindung zu demselben Nickel-Atom besitzt. Eine  $O_{OH}$ -Bindung stellt eine Bindung zwischen dem Nickel und der deprotonierten Hydroxygruppe dar. Über Kalkulationen wurde bestimmt, dass ein Molekül, welches in eine Pore diffundiert, im Kanal ein positives elektrostatisches Potenzial erfährt. Ausnahme dabei ist der Aufenthalt direkt am  $O_{CU}$  oder am  $O_{OH}$  [80].

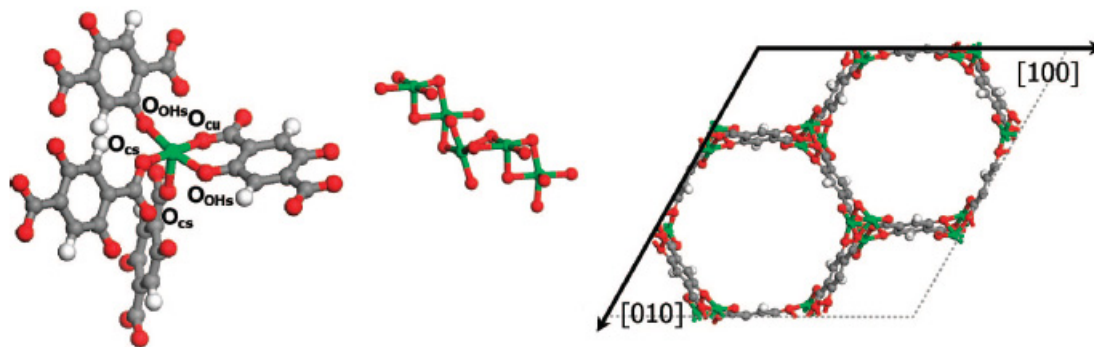


Abbildung 6-11 - Aufbau des CPO-27-Ni, dargestellt anhand der Nickel-Koordination (links), dem *rod* (Mitte) und der honigwabenartigen Struktur (rechts) (modifiziert nach [80]).

Durch das positive elektrostatische Potential können die aromatischen Nitrile besonders gut retardiert werden, da diese leicht negativ polarisiert sind. Dieser Effekt kann durch

die Betrachtung der elektronischen Strukturen der Verbindungen verdeutlicht werden (Abbildung 6-12).

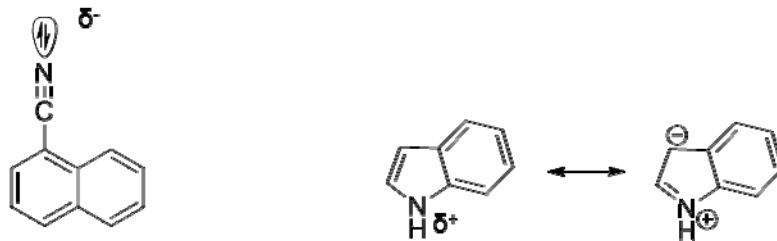


Abbildung 6-12 - Verdeutlichung der partiellen Ladungen am 1-Naphthonitril (links) und am Indol (rechts).

Für eine Untersuchung möglicher Trenneigenschaften wurde das MOF in eine HPLC-Säule gepackt und einige Standardverbindungen injiziert. Die erhaltenen Chromatogramme der Messungen sind in Abbildung 6-13 zu sehen. Die Peakformen sind dabei nicht ideal, allerdings lassen sich aus den Standardverbindungen einige Tendenzen über die Trenneigenschaften ableiten. So ist gut zu erkennen, dass die beiden neutralen PANHs 2-Methylindol und Carbazol bereits mit Cyclohexan/Dichlormethan (80:20) eluiert werden können. Im Gegensatz dazu wird das 2-Naphthylacetonitril erst mit reinem Dichlormethan eluiert. Somit ist das CPO-27-Ni anscheinend in der Lage, neutrale PANHs von den Nitrilen abzutrennen.

Die basischen Verbindungen 4-Methylchinolin und 2-Naphthylamin können auf dieser Phase nicht getrennt werden, eluieren aber mit Tetrahydrofuran vollständig. Aufgrund der geringen Partikelgrößen wird bei den Trennungen bereits bei einer Flussgeschwindigkeit von 0,5 mL/min ein sehr hoher Druck von 335-355 bar erhalten. Die Handhabung in einer HPLC wird durch diesen geringen Fluss etwas eingeschränkt, da durch die niedrigen Flussraten stark verbreiterte Signale entstehen und die Signalformen generell nicht als ideal zu betrachten sind. Dieser Effekt sollte aber für die eigentliche Gruppentrennung kein großes Problem darstellen, solange die zu analysierenden Verbindungen in den erwarteten Fraktionen eluieren.

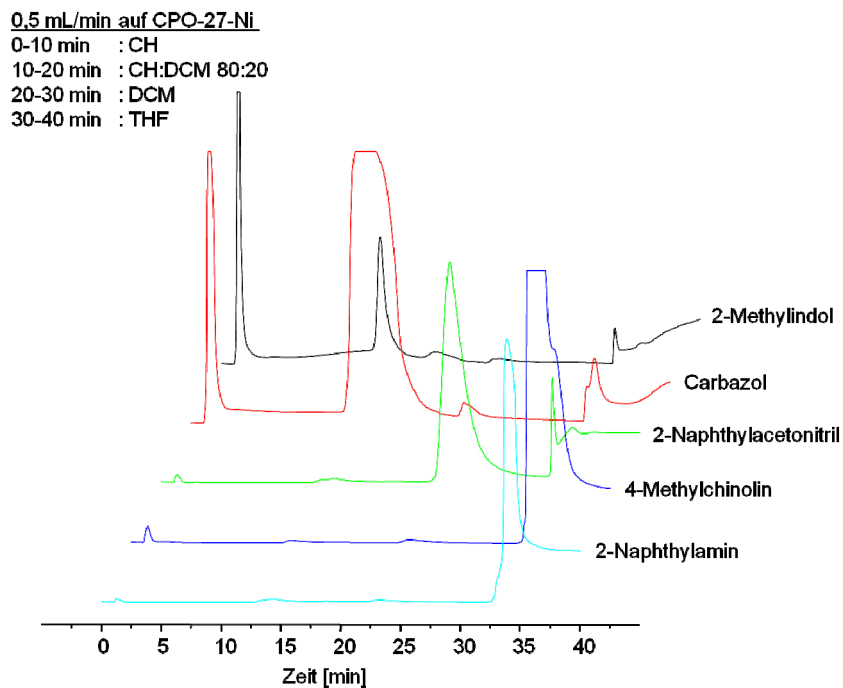


Abbildung 6-13 - HPLC-Chromatogramme einiger Standardverbindungen auf CPO-27-Ni.

Für einen weiteren Beweis der erfolgreichen Trennung wurde ein Gemisch aus 2,3-Dimethylindol, Carbazol, 2-Naphthylacetonitril und 9-Anthracencarbonitril getrennt (Abbildung 6-14) und am GC-FID analysiert (Abbildung 6-15). Die Trennung erfolgte lediglich in zwei Fraktionen: die erste mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan (60:40) und die zweite mit Tetrahydrofuran.

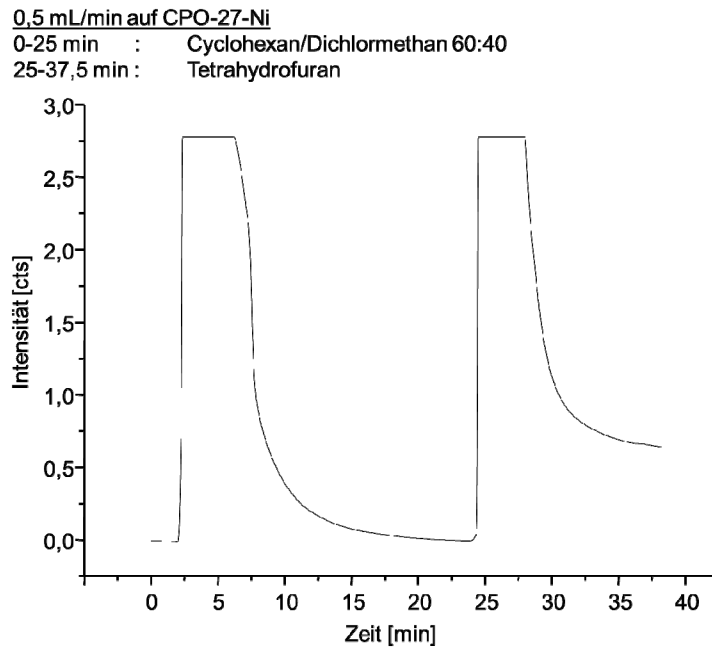


Abbildung 6-14 - HPLC-Chromatogramm einer Trennung von 2,3-Dimethylindol, Carbazol, 2-Naphthylacetonitril und 9-Anthracencarbonitril auf der CPO-27-Ni-Phase.

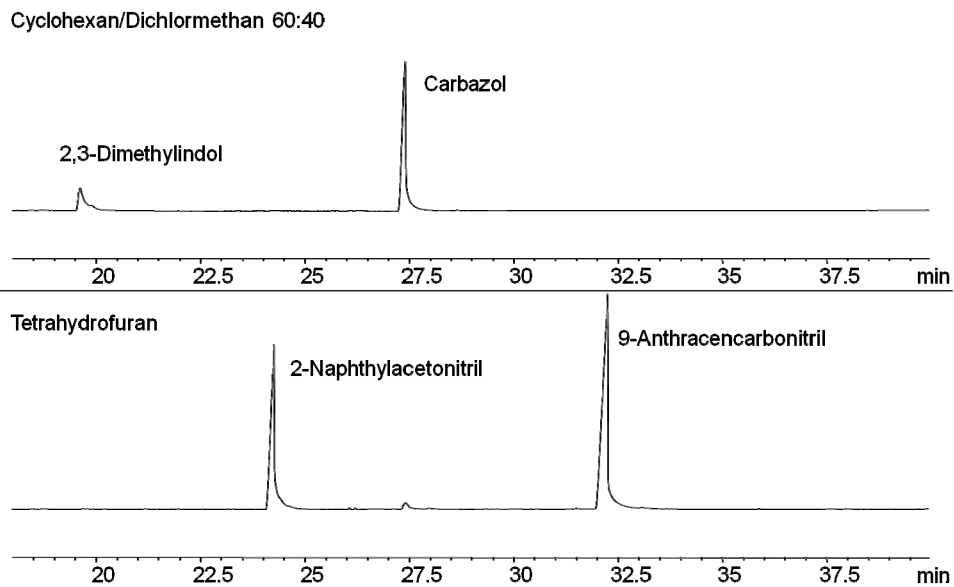


Abbildung 6-15 - GC-FID der HPLC-Fractionen nach der Trennung von Standardverbindungen auf dem CPO-27-Ni; Fraktion 1 (oben), Fraktion 2 (unten); DB5-Phase.

Der Hintergrund für die Elution mit Tetrahydrofuran bestand darin, dass die CPO-27-Ni-Phase aufgrund der geringen Kapazitäten der MOFs bei Realproben lediglich die neutrale Stickstofffraktion trennen sollte. Die stickstofffreien sowie die basischen PANHs können dabei zuvor auf einer einfachen Silicaphase abgetrennt werden. Eine Alternative zur Silicaphase würde die metallionen-modifizierte Silicaphase, die in Kapitel 5.2 – ‚Imprägnierung mit Metallen aus der Titangruppe‘ erläutert wurde, darstellen. Bei der Trennung der mit Standardverbindungen simulierten neutralen Fraktion lässt sich erkennen, dass die neutralen PANHs 2,3-Dimethylindol und Carbazol in der ersten Fraktion eluieren. Die zweite Fraktion beinhaltet die zwei Nitrile 2-Naphthylacetonitril und 9-Anthracencarbonitril, wobei allerdings noch ein geringer Rest des Carbazols bei 27,5 min identifiziert werden kann.

Da die Trennung von Realproben auf diesem MOF lediglich mit der neutralen Stickstofffraktion und somit erst im Anschluss an eine Trennung in stickstofffreie Verbindungen, neutrale Stickstoffverbindungen und basische Stickstoffverbindungen erfolgen soll, stellt dieses Verfahren eine nahezu ideale Möglichkeit zur Trennung der Nitrile und der neutralen PANHs dar.

Ferner ist die vorgestellte Methode die erste bekannte chromatographische Trennung, die in der Lage ist, diese zwei Stickstoffklassen zu isolieren. Aufgrund dieser Überlegungen und Resultate wurde eine Trennung der neutralen Stickstofffraktion einer Kohlenflüssigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Trennung werden in Kapitel 7.4 – ‚Trennung der neutralen Stickstoff-Fraktion auf CPO-27-Ni‘ besprochen.

### 6.2.5 Zr-MOF

Zirkoniumbasierte metallorganische Gerüstverbindungen stellen im Bereich der MOF-Forschung ein relativ neues Gebiet dar. So wurden 2008 die ersten Zr-MOFs synthetisiert, die sich durch einfache *Linker* wie Terephthalsäure oder Biphenyl-4,4'-dicarboxylat auszeichnen [81]. 2011 wurden weitere Zr-MOFs vorgestellt, bei denen die Terephthalsäure-*Linker* mit funktionellen Gruppen wie Amininen modifiziert wurden [82]. Bei der Nutzung von Terephthalsäure konnte die Größe der Poren auf 6 Å bestimmt werden. Das *Cluster* dieses MOFs besitzt die Summenformel



$Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ , woraus sich ableiten lässt, dass das Zirkonium 12-fach koordiniert ist und keine weitere freie Koordinationsstelle besitzt. Allgemein zeichnet sich dieses MOF durch seine hohe Temperaturbeständigkeit aus, die bei der Verwendung als stationäre Phase in der HPLC jedoch nicht relevant ist. Insgesamt bilden sich im Zr-MOF Supertetrahedron- und Superoktahedron-Strukturen, die sich letztendlich zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbinden (Abbildung 6-16).

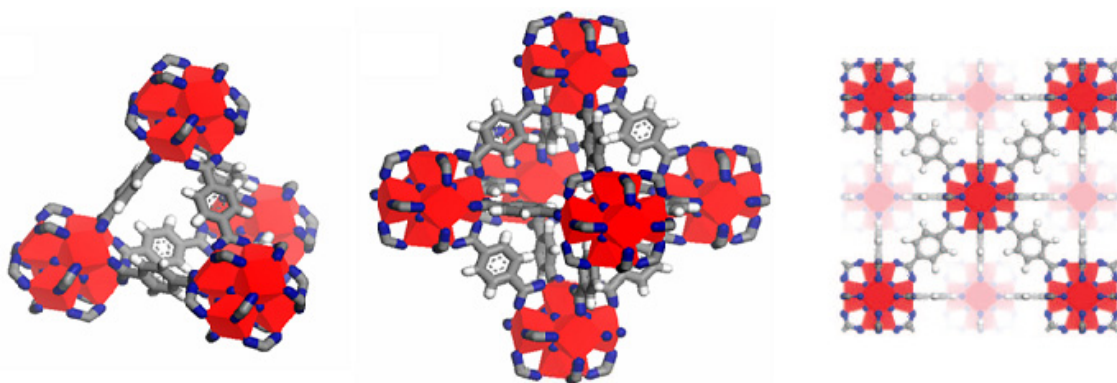


Abbildung 6-16 - Supertetrahedron-Struktur (links), Superoktahedron-Struktur (Mitte) und Vollansicht des Zr-MOFs (rechts); Zirkonium, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind in rot, blau, grau und weiß dargestellt. (modifiziert nach [81], [83]).

Für eine Analyse der Trenneigenschaften wurde auch dieses MOF als stationäre Phase in einer HPLC-Säule verwendet. Bei der Trennung eines Standardgemisches aus verschiedenen stickstofffreien Verbindungen (Phenanthren, Dibenzofuran, Dibenzothiofen), neutralen PANHs (Indol, 3-Methylindol, 2,3-Dimethylindol, Carbazol, N-Methylcarbazol), Nitrilen (9-Anthracencarbonitril), Amino-PAHs (9-Aminophenanthren, 2-Aminoanthracen) und basischen PANHs (Chinolin, 4-Methylchinolin, 6-Methylchinolin, Acridin) ergab sich nach einer Optimierung der Trennung das in Abbildung 6-17 aufgezeigte Chromatogramm.

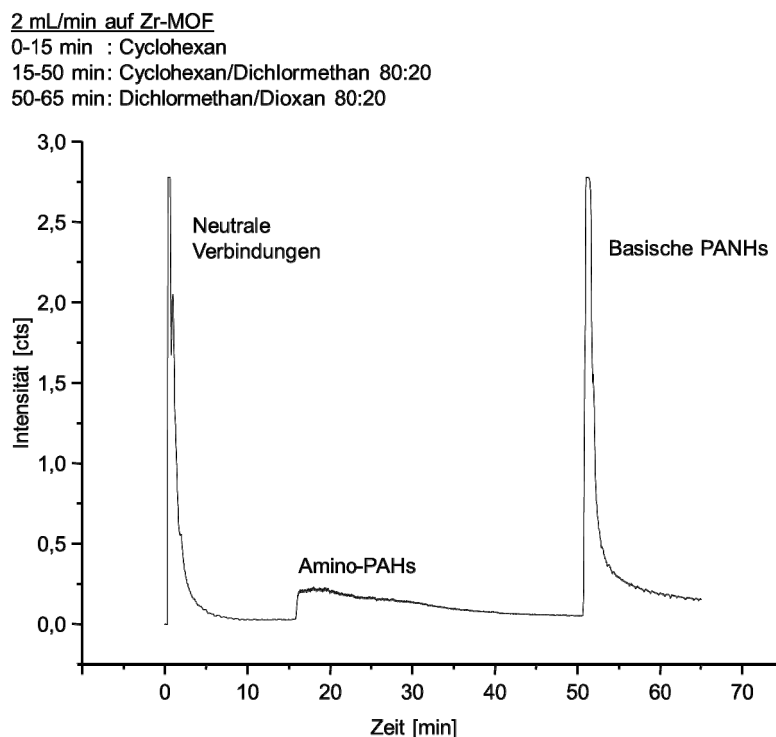


Abbildung 6-17 - HPLC-Chromatogramm einiger Standardverbindungen, gemessen auf dem synthetisierten Zr-MOF.

Die Resultate dieser Standardtrennung sind zunächst beeindruckend. Die neutralen Verbindungen können hier zwar allesamt nicht voneinander getrennt werden, da sie bereits mit einem unpolaren Laufmittel (Cyclohexan) eluieren, allerdings sieht es bei den basischen Verbindungen anders aus. Die Amino-PAHs eluieren mit einem Zusatz von 20% Dichlormethan zum Cyclohexan in einer separaten Fraktion. Dabei entsteht ein starkes *Tailing*, welches dazu führt, dass die Fraktion über einen langen Zeitbereich eluiert werden muss. Messungen an Standardverbindungen ergaben hier, dass bei einer kleinen Erhöhung des polaren Anteils im Laufmittel (Cyclohexan/Dichlormethan (60:40)) die basischen PANHs bereits beginnen sehr langsam zu eluieren. Wird zur Elution der basischen PANHs ein Gemisch aus Dichlormethan/Dioxan (80:20) genutzt, so eluieren diese Verbindungen direkt mit dem Laufmittelumstieg. Durch die Wahl dieser Laufmittelmische scheint es demnach möglich zu sein, aus einfachen Proben die Amino-PAHs und die basischen PANHs voneinander zu separieren.

Für eine Validierung dieser Ergebnisse wurden die drei Fraktionen isoliert und am GC-FID analysiert. Die erhaltenen Chromatogramme sowie die Zuordnung der Signale

sind in Abbildung 6-18 dargestellt. Bei den Messungen ist ein starkes *Tailing* der Signale im GC-FID zu erkennen, welches auf die Nutzung einer gealterten GC-Säule zurückzuführen ist. Insgesamt sind die Analyten jedoch zu erkennen und geben einen repräsentativen Trend der Trennung auf dem Zr-MOF wieder.

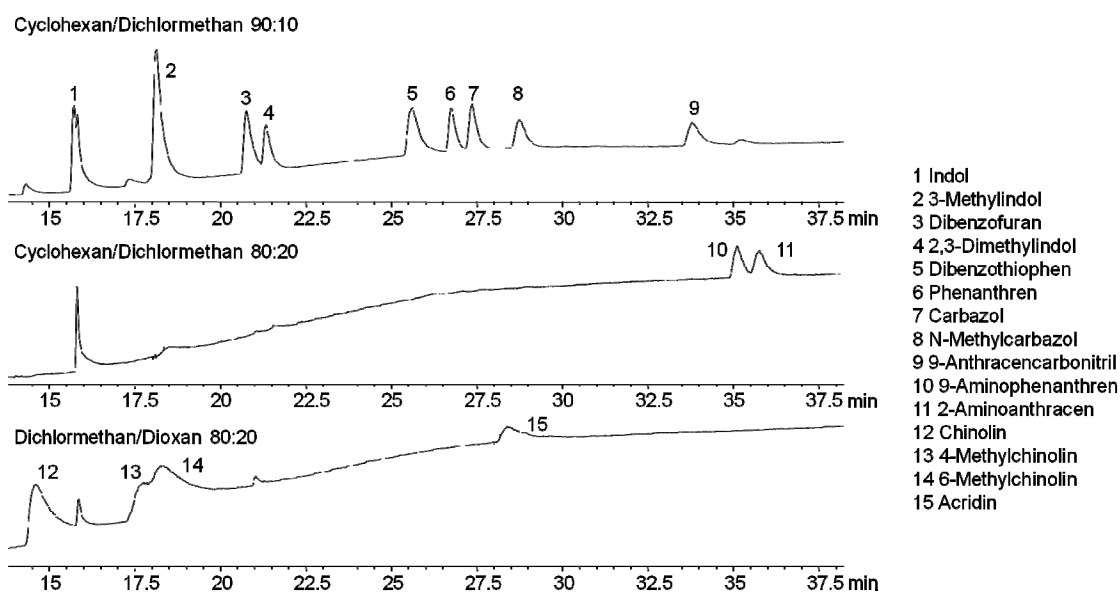


Abbildung 6-18 - GC-FID der HPLC-Fractionen nach der Trennung der Standardverbindungen auf dem Zr-MOF; Fraktion 1 (oben), Fraktion 2 (Mitte), Fraktion 3 (unten); DB5-Phase.

Da das Zr-MOF über keine freien Koordinationsstellen am Zirkonium verfügt, ist es nicht verwunderlich, dass die Amine mit einem weniger polaren Laufmittel eluieren als die basischen PANHs. Diese Tatsache verdeutlicht erneut die Wichtigkeit der freien Koordinationsstelle zur Retention der Amino-PAHs, wie sie beispielsweise im MOF-74 vorhanden ist. Würde das Zr-MOF über eine freie Koordinationsstelle verfügen, könnte es möglich sein, dass die Amino-PAHs oder die basischen PANHs nicht getrennt werden, oder die Amino-PAHs erst später eluieren bzw. vollständig retardiert werden könnten. Auch spiegeln die erhaltenen Ergebnisse wieder, dass Zirkonium-basierte Materialien zur Trennung der Stickstoffverbindungen geeignet sind, da sie die Stickstoffklassen unterschiedlich stark komplexieren, aber nicht irreversibel binden.

Aufgrund der erhaltenen positiven Resultate wurde auch auf diesem MOF ein Konzept für eine Realprobentrennung entwickelt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.5 – ‚Trennung eines LGO auf dem Zr-MOF‘ zu finden.

Zum Verständnis des Retentionsverhaltens wurde zusätzlich versucht, das Zr-MOF mit größeren Poren zu synthetisieren. AN *et al.* berichten, dass durch den Einbau von Adenin das *Cluster* eines Zink-MOFs um 3,7 Å vergrößert werden kann [84, 85], wodurch die Pore insgesamt um das 2,5-fache geweitet wird. Dieses wurde ebenfalls bei dem Zr-MOF getestet, allerdings erzeugte diese Phase einen Gegendruck von über 400 bar. Ursache ist hier vermutlich die geringe Partikelgröße des entstandenen MOFs.

### **6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse unter Verwendung von metallorganischen Gerüstverbindungen als stationäre Phasen**

Abschließend konnte bestätigt werden, dass die MOFs sich als stationäre Phase in der Flüssigchromatographie eignen. Prinzipiell war jede Phase in der Lage, die neutralen und die basischen Verbindungen zu trennen. Zudem konnten über viele dieser Phasen ebenfalls die neutralen PANHs und die stickstofffreien Verbindungen separiert werden.

Bei dem eigentlichen Ziel, die neutralen PANHs von den Nitrilen und die basischen PANHs von den Amino-PAHs zu trennen, konnten ferner beachtliche Erkenntnisse gewonnen werden.

So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Amino-PAHs über eine freie Koordinationsstelle am Metallion gut retardiert werden können. Ohne diese Retention eluieren die Amino-PAHs entweder mit gleichen oder mit unpolareneren Laufmittel als die basischen PANHs. Über das MOF-199 konnte dabei gezeigt werden, dass die Amino-PAHs über die Wechselwirkungen der Amino-Gruppe mit den Metallclustern irreversibel gebunden werden und die Abtrennung dieser Verbindungsklasse somit vollzogen wird. An dieser Stelle wäre es sinnvoll, ein MOF einzusetzen, dessen Wechselwirkungen zu der Amino-Gruppe etwas schwächer sind als es im MOF-199 der Fall ist. Durch die Trennung mittels des Zr-MOFs, welches keine freie Koordinationsstelle mehr besitzt und daher vergleichsweise schwach wechselwirken kann, konnten die Amino-PAH-

Standardverbindungen ohne die Wechselwirkung an freien Koordinationsstellen von den basischen PANHs getrennt werden.

Für die Trennung der Nitrile und der neutralen PANHs konnte ebenfalls die beschriebene Wechselwirkung über das poröse System genutzt werden. Hier ergab sich, dass durch die Verwendung des MOF CPO-27-Ni sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Auch bei diesem MOF besitzt das eingesetzte Nickel freie Koordinationsstellen, welche in der Lage sind, mit den Nitrilen starke Wechselwirkungen einzugehen. Dadurch können die Nitrile stärker retardiert werden als die neutralen PANHs und die zwei funktionisomeren Gruppen voneinander getrennt werden.

Besonders die Trennung unter Verwendung des CPO-27-Ni verdeutlicht somit, dass die MOFs ein erhebliches Potenzial als stationäre Phase für die HPLC besitzen. Zwar ist die Nutzung dieser stationären Phasen eine große Herausforderung in der Anwendung, da sie aufgrund ihrer geringen Partikelgröße und den kleinen Poren schnell zu Überdrücken führen, aber aufgrund der erhaltenen guten Ergebnisse sollten diese Feststoffe in Zukunft mehr in die HPLC etabliert werden. Erste Schritte in diese Richtung werden durch die Messungen von Realproben durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse werden in Kapitel 7 - ‚Messung von Realproben‘ aufgeführt und näher erläutert.

## 6.4 Trennungen unter Verwendung von metallmodifizierten Silicagelen

Das Trennverhalten zwischen PAHs und den neutralen PANHs auf Ti/SiO<sub>2</sub>-Phasen wurde, wie bereits erwähnt, von LANÇAS und BARBIRATO [29] belegt. Diesen Beobachtungen zugrunde sollte nun das Verhalten gegenüber aromatischen Nitrilen, Amino-PAHs und basischen PANHs tiefgründig studiert werden. Weiterhin wurde untersucht wie sich andere harte Säuren wie Zirkonium oder Hafnium an Stelle von Titan auf die Retention der Stickstoffklassen auswirken. Eine ideale Trennung würde nach den aktuellen Ergebnissen so aussehen, dass die stickstofffreien Verbindungen und alle stickstoffhaltigen Verbindungsklassen durch eine Variation des Laufmittels oder des Laufmittelgemisches zu höheren Polaritäten vollständig voneinander getrennt werden. Abbildung 6-19 zeigt das ideale Trennschema anhand einer graphischen Darstellung. Hier ist es vor allem wichtig, dass die stickstofffreien Verbindungen in der ersten Fraktion eluieren, sodass diejenigen PAHs, PASHs und PAOHs, die bei der vorherigen Aluminiumoxid-Trennung nicht vollständig abgetrennt wurden, erneut separiert werden können. Daraufhin erst soll die Trennung der funktionsisomeren Verbindungen, also der neutralen PANHs und der Nitrile sowie der Amino-PAHs und der basischen PANHs, erfolgen. Die Detektion der einzelnen Fraktionen kann demnach auch hier mittels des UV/vis-Detektors erfolgen. Eine genauere Analyse der Fraktionen wird anschließend *offline* durchgeführt.

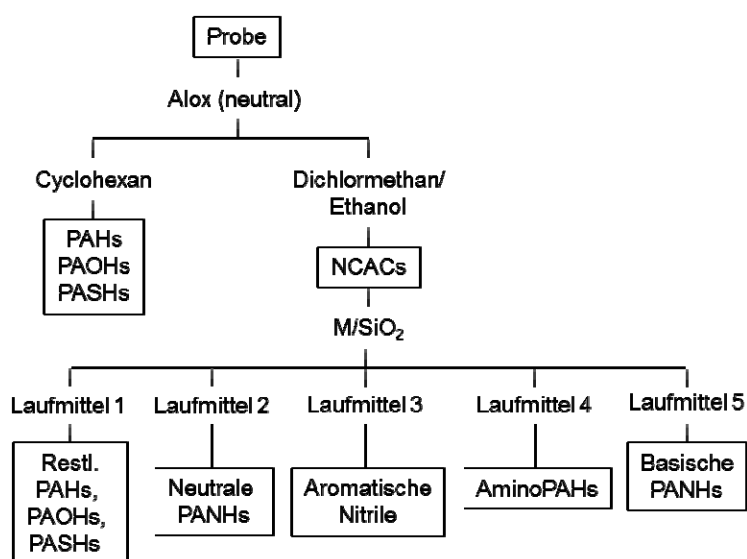


Abbildung 6-19 - Ideales Trennschema für die Trennung auf der M/SiO<sub>2</sub>-Phase.

Nach der Synthese (Kapitel 9.1 und 9.2) wurden die stationären Phasen jeweils in eine HPLC-Säule gepackt. Anschließend wurde ein Gemisch aus verschiedenen Standardverbindungen (Phenanthren, Dibenzothiophen, *N*-Methylcarbazol, Indol, Carbazol, 2-Naphthylacetonitril, 2-Aminoanthracen, Chinolin und Acridin) auf den Phasen getrennt. Die erhaltenen Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden.

#### 6.4.1 Standardtrennungen unter Verwendung der Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase

Nach der Ermittlung eines geeigneten Stufengradienten konnte das in Abbildung 6-20 dargestellte HPLC-Chromatogramm erhalten werden.

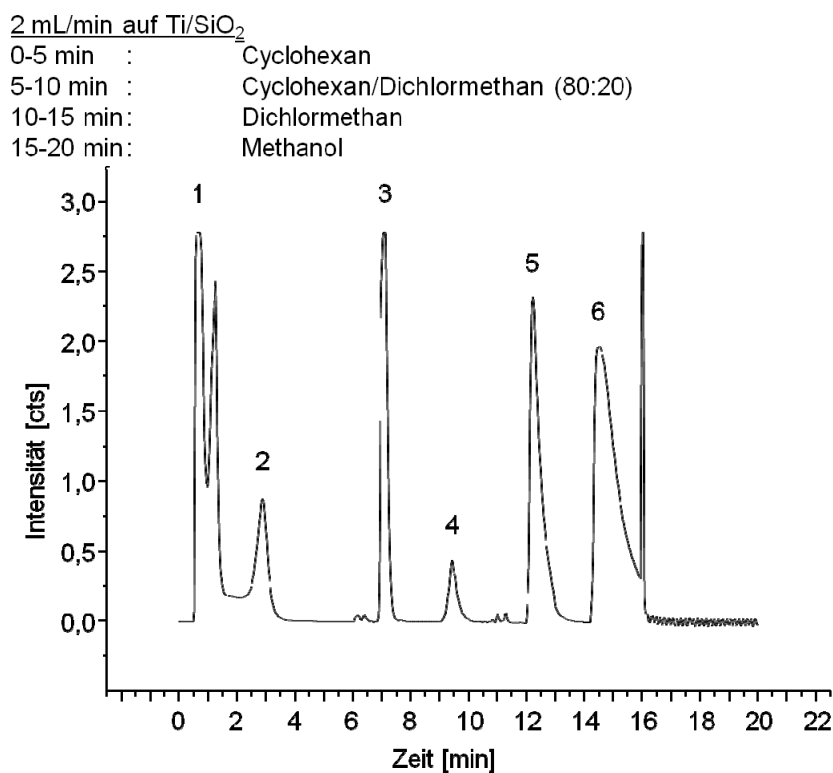


Abbildung 6-20 - Trennung einiger Standards auf der Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 6-1 gegeben.

Tabelle 6-1 - Zuordnung der Signale aus Abbildung 6-20 (Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase).

<i>Fraktion</i>	<i>Peak-Nr.</i>	<i>Verbindung</i>
1	1	Phenanthren, Dibenzothiophen
	2	<i>N</i> -Methylcarbazol
2	3	Indol, Carbazol
	4	2-Naphthylacetonitril
3	5	2-Aminoanthracen
	6	Chinolin, Acridin

Die stickstofffreien Verbindungen (Signal 1) Phenanthren und Dibenzothiophen konnten dabei, wie es bereits durch LANÇAS und BARBIRATO [29] beschrieben wurde, durch ein unpolares Laufmittel (Cyclohexan) abgetrennt werden. Mit etwas Verzögerung eluiert das *N*-Methylcarbazol (Signal 2) ebenfalls in dieser Fraktion. Die Ursache, dass diese Verbindung bereits in der ersten Fraktion eluiert, liegt darin, dass der Stickstoff aufgrund der Methylgruppe sterisch stark gehindert ist und daher nur noch über die Elektronenwolken des aromatischen Systems mit der stationären Phase wechselwirken kann. Eine Wechselwirkung über die positive Partialladung des Stickstoffs und des Sauerstoff der stationären Phase ist demnach nicht mehr möglich. Abbildung 6-21 gibt die sterische Abschirmung des Stickstoffatoms im *N*-Methylcarbazol wieder.

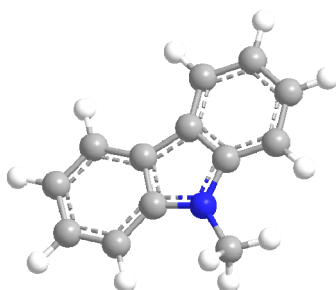


Abbildung 6-21 - Sterische Abschirmung des Stickstoffs im *N*-Methylcarbazol (Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind blau, grau und weiß dargestellt).



Die neutralen PANHs (Signal 3) Indol und Carbazol müssen hingegen nicht zwangsläufig, wie es LANÇAS und BARBIRATO [29] beschrieben, mit Aceton, sondern können bereits mit einem 80:20-Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan eluiert werden. Auch das 2-Naphthylacetonitril (Signal 4) eluiert in dieser Fraktion, allerdings nicht direkt mit dem Laufmittelumstieg, sondern mit zwei-minütiger Verzögerung. Diese kurze Zeit würde für eine Gruppentrennung einer Realprobe nicht ausreichen, da höher anellierte Verbindungen wahrscheinlich früher eluieren und infolgedessen schnell durch die Signale der neutralen PANHs überlagert werden. Bei einem Wechsel des Laufmittels zu Dichlormethan eluiert das 2-Aminoanthracen (Signal 5) direkt. Ein entscheidender Nachteil der Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase ist, dass auch die basischen PANHs (Signal 6) bereits in dieser Fraktion zu erkennen sind. Zwar ist festzuhalten, dass die Retention dieser Verbindungsklasse im Gegensatz zur Silicaphase (Abbildung 2-6) etwas stärker ist, allerdings würden die Signale der Amino-PAHs einer Realprobe vermutlich mit den basischen PANHs überlappen, da die Anzahl der Verbindungen wesentlich größer ist als in den Standardproben.

#### 6.4.2 Standardtrennungen unter Verwendung der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase

Die Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase weist in den ersten drei Fraktionen ein ähnliches Verhalten auf wie die Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase. So können alle stickstofffreien Verbindungen (Signal 1) sowie das *N*-Methylcarbazol (Signal 2) direkt zu Beginn mit Cyclohexan eluiert werden. Die neutralen PANHs (Signal 3) eluieren wiederum mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan (80:20) direkt mit dem Laufmittelumstieg. Die Nitrile (Signal 4) werden auch hier etwas länger retardiert, eluieren aber ebenfalls in der zweiten Fraktion. Auch das 2-Aminoanthracen (Signal 5) eluiert, wie bei der titanmodifizierten Phase, direkt mit dem Umstieg auf Dichlormethan. Der wesentliche Unterschied besteht nun in der Retention der basischen PANHs (Signal 6), denn diese können mit Hilfe der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase äußerst lange retardiert werden und eluieren hier erst mit einem polaren Laufmittel wie Methanol. Auch hat sich hier gezeigt, dass andere polare Laufmittel wie Tetrahydrofuran oder Dioxan dazu fähig sind, die basischen PANHs zu eluieren.

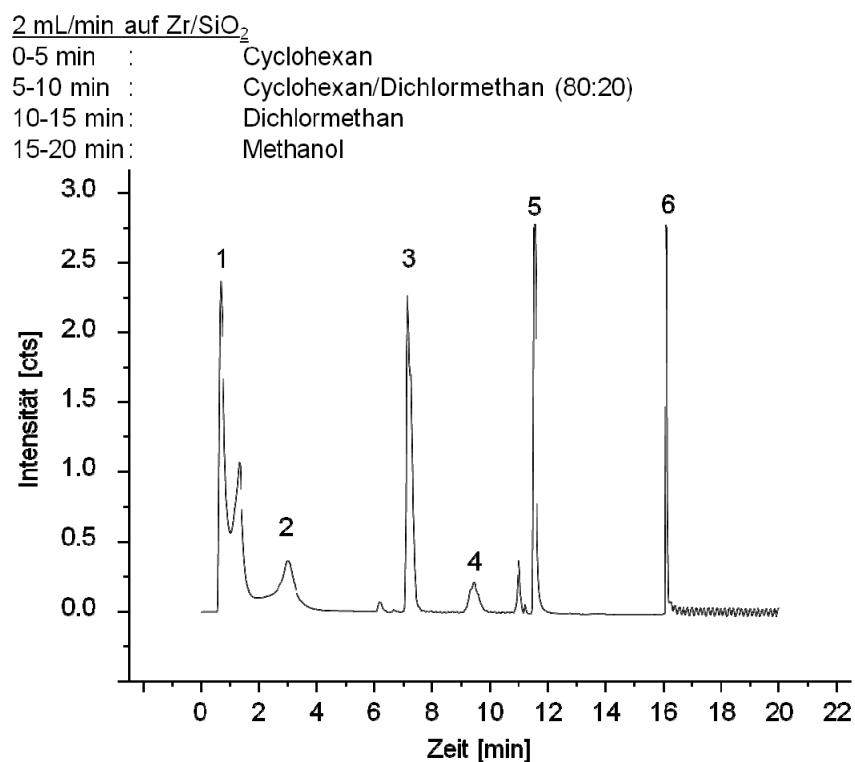


Abbildung 6-22 - Trennung einiger Standards auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 6-2 gegeben.

Tabelle 6-2 - Zuordnung der Signale aus Abbildung 6-22 (Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase) und Abbildung 6-23 (Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase).

<i>Fraktion</i>	<i>Peak-Nr.</i>	<i>Verbindung</i>
1	1	Phenanthren, Dibenzothiophen
	2	<i>N</i> -Methylcarbazol
2	3	Indol, Carbazol
	4	2-Naphthylacetonitril
3	5	2-Aminoanthracen
4	6	Chinolin, Acridin

Somit ist die Retentionskraft der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase etwas stärker als die der Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase, wodurch diese Phase für die Gruppentrennung besser geeignet ist.

### 6.4.3 Standardtrennungen auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase

Die Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase weist die identischen Ergebnisse wie die Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase auf. So eluieren stickstofffreie Verbindungen bereits mit Cyclohexan (Signal 1). Auch das sterisch gehinderte *N*-Methylcarbazol eluiert in dieser Fraktion (Signal 2). Die neutralen PANHs (Signal 3) sind erneut in der zweiten Fraktion zu erkennen, die mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan (80:20) eluiert wurde. Auch das 2-Naphthylacetonitril eluiert, mit etwas längerer Retention, in dieser Fraktion (Signal 4). Das 2-Aminoanthracen (Signal 5) eluiert direkt bei dem Umstieg auf Dichlormethan und die basischen PANHs (Signal 6) erst mit Methanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Die Ursache, dass die Zr/SiO<sub>2</sub>- und die Hf/SiO<sub>2</sub>-Phasen nahezu identische Ergebnisse in der Trennung liefern liegt darin, dass Zirkonium und Hafnium aufgrund der Lanthanoidkontraktion ähnliche Eigenschaften besitzen. So besitzen diese zwei Elemente fast gleich große Radien und weisen auch ein äußerst ähnliches chemisches Verhalten auf. Als Folge ergibt sich bei der Betrachtung des PEARSON-Konzeptes, dass Zirkonium und Hafnium eine fast identische Härte besitzen und dadurch mit den Stickstoffverbindungen gleich starke Wechselwirkungen eingehen. Insgesamt gelten Zirkonium und Hafnium als zwei der untereinander ähnlichsten Elemente im Periodensystem. Dies erklärt ebenfalls, weshalb das Hafnium erst 1923 mittels Röntgenspektroskopie in einem Zirkoniuernerz entdeckt werden konnte.

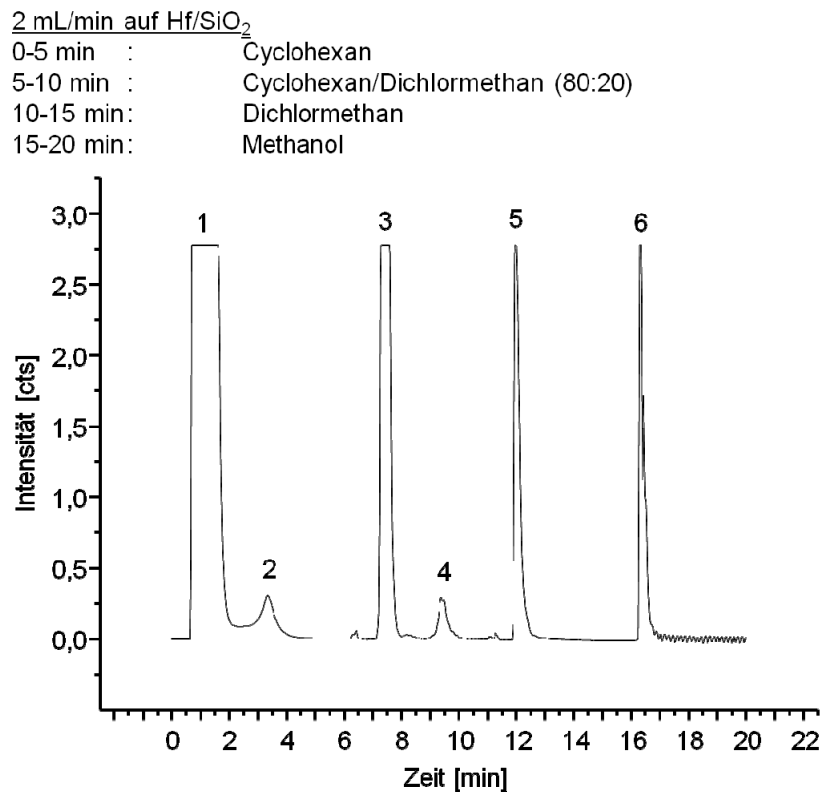


Abbildung 6-23 - Trennung einiger Standards auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 6-2 gegeben.

### 6.5 Studien zur Retention der neutralen PANHs auf den metallmodifizierten stationären Phasen

Eine wichtige Eigenschaft der titanmodifizierten Phase soll laut LANÇAS und BARBIRATO die gute Retention der neutralen PANHs sein [29]. Für die Bestätigung dieser Eigenschaft wurde ein etwas größeres neutrales PANH (Benzo[4,5]thieno[2,3-*a*]carbazol) auf die Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase injiziert und eine mögliche Elution mit Cyclohexan simuliert. Das Ergebnis (Abbildung 6-24) war, dass das neutrale PANH über den gesamten Zeitraum retardiert wird. Erst durch Zugabe von Dichlormethan konnte eine Elution beobachtet werden.

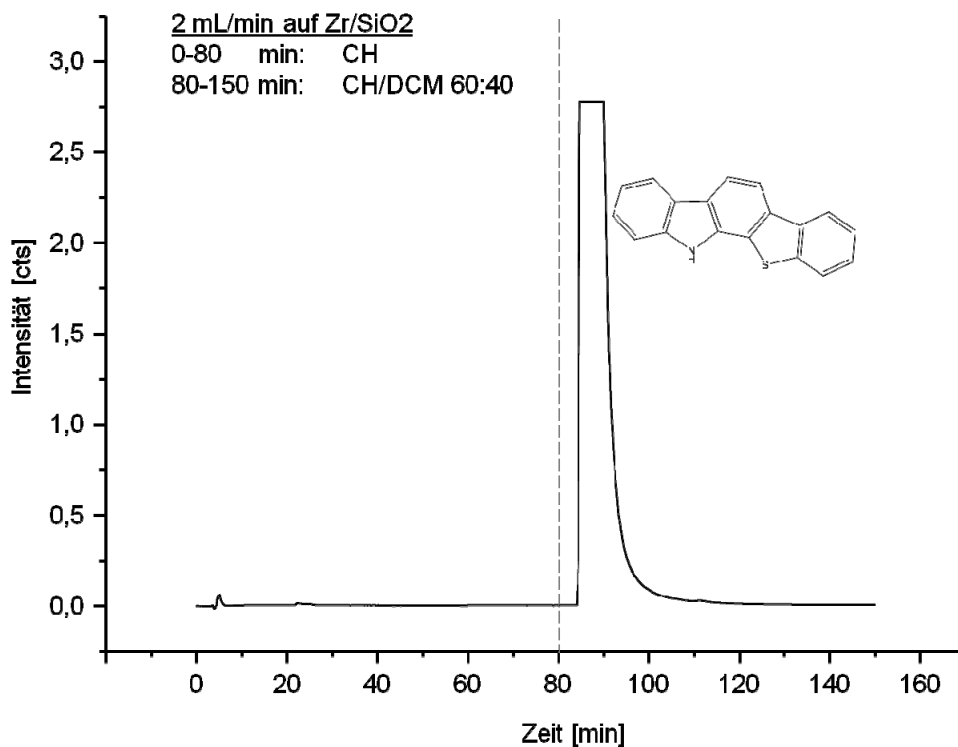


Abbildung 6-24 - Retention von Benzo[4,5]thieno[2,3-*a*]carbazol auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase.

Auch bei der Messung von 3-Octylindol, einem neutralen PANH mit einer längeren Alkylkette, ist zu erkennen, dass diese Verbindung bei dem Einsatz von Cyclohexan vollständig retardiert wird (Abbildung 6-25). Erneut ist erst bei dem Zusatz von Dichlormethan (40%) zu erkennen, dass die Verbindung eluiert.

Da in vielen fossilen Brennstoffen ebenfalls Verbindungen mit längeren Alkylketten und mit mehreren anellierten Aromaten enthalten sind, muss zusätzlich festgestellt werden, ob solche ebenfalls retardiert werden. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, eine direkte Trennung einer Realprobe durchzuführen, bei der die ersten beiden Fraktionen mit einer hochauflösenden Technik analysiert werden. Hier würde sich beispielsweise eine *Orbitrap*- oder ein FT ICR-MS-Analyse im negativen ESI-Modus eignen. Eine Trennung mit anschließender *Orbitrap*-Analyse wird im Kapitel 7.1 - ‚Trennung eines spanischen Diesels auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase‘ besprochen.

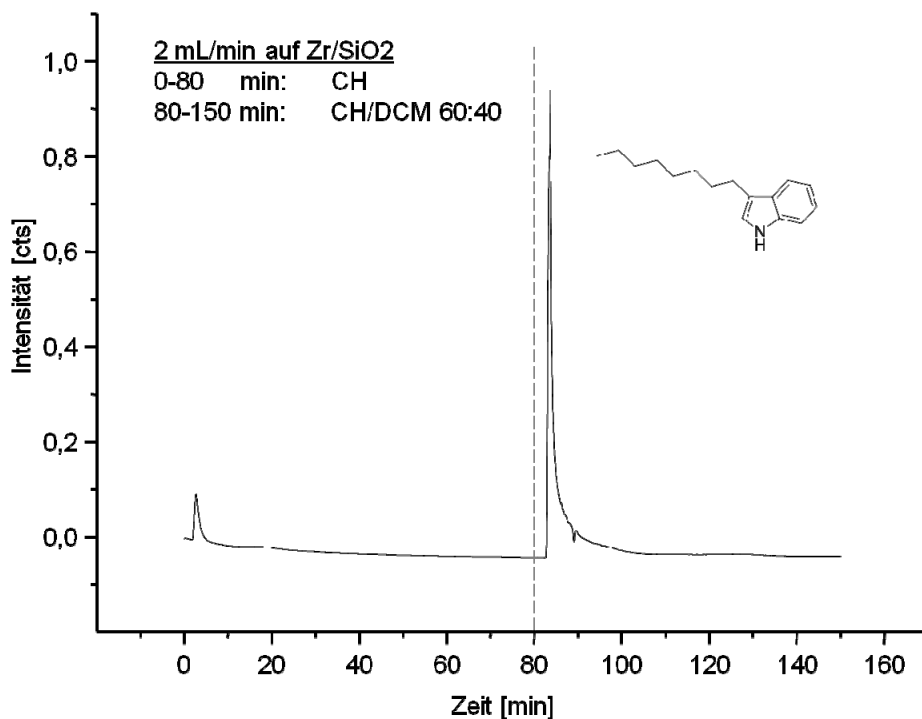


Abbildung 6-25 - Retention von 3-Octylindol auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase.

## 6.6 Grenzen der metallmodifizierten Silicaphasen

Ein wesentliches Problem bei allen hier vorgestellten metallmodifizierten Silicaphasen ist, dass die Verbindungen der vierten Fraktion nach mehreren Messungen dazu tendieren, immer früher - und letztendlich mit der dritten Fraktion zusammen - zu eluieren.

Dieses Verhalten sei anhand des Beispiels der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase in Abbildung 6-26 aufgezeigt, in der deutlich zu erkennen ist, dass die Verbindungen Chinolin und Acridin bereits in der dritten Fraktion eluieren. Auf der genutzten stationären Phase wurde dabei zuvor ein Lokomotivdiesel getrennt.

Eine mögliche Ursache dieses Problems könnte die Verwendung von Methanol als Laufmittel sein, allerdings konnte das Verhalten ebenfalls bei der Verwendung von Dioxan, Acetonitril oder Tetrahydrofuran anstelle des Methanols erkannt werden.

Eine andere Möglichkeit wäre die Elution der imprägnierten Metalle, allerdings würde die Phase dann lediglich an Kapazität verlieren. Zudem müsste die Phase ab einem be-

stimmt den Zeitpunkt wieder einer normalen Silicaphase ähneln. Somit ist diese Ursache als unwahrscheinlich zu betrachten.

Insgesamt kann die Messung aus Abbildung 6-26 eher mit der Trennung auf der Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase verglichen werden. Hierdurch ergibt sich die Frage, ob die Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase bereits von Beginn an deaktiviert war und dadurch abweichende Ergebnisse im Vergleich zu den Trennungen auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase oder der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase aufzeigte, oder ob die titanmodifizierte Phase generell andere Ergebnisse liefert.

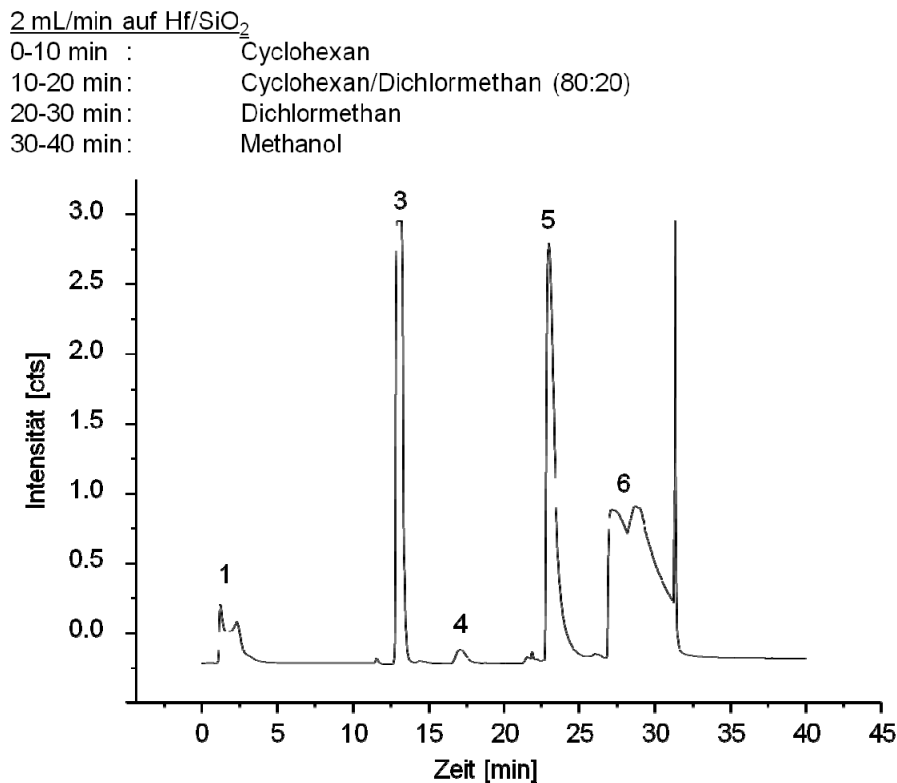


Abbildung 6-26 - Messung auf einer gebrauchten Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase mit einer vorzeitigen Elution von Chinolin und Acridin.

Tabelle 6-3 - Zuordnung der Signale aus Abbildung 6-26 (Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase).

<i>Fraktion</i>	<i>Peak-Nr.</i>	<i>Verbindung</i>
1	1	Phenanthren, Dibenzothiophen
	2	<i>N</i> -Methylcarbazol
2	3	Indol, Carbazol
	4	2-Naphthylacetonitril
3	5	2-Aminoanthracen
	6	Chinolin, Acridin

Für die Analyse dieses Einflusses, der möglicherweise aufgrund der Desaktivierung der Hydroxygruppen an der Metalloberfläche stattfindet, wurde die Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase neu synthetisiert. Bei dieser Synthese wurde nun allerdings im letzten Schritt keine Hydrolyse durchgeführt, sondern die chlorierte Oberfläche mit Glykol bzw. mit Methanol umgesetzt (Abbildung 6-27). Eine Hydrolyse sollte bei vollständiger Umsetzung daher nicht mehr eintreten können.

Eine Änderung in der Eigenschaft der Phase ließ sich dadurch beobachten, dass die basischen PANHs nun auch länger retardiert wurden und erst mit Methanol eluiert werden konnten. Nach mehrmaliger Verwendung ergab sich allerdings auch hier eine frühzeitige Elution der basischen PANHs, sodass sie bereits in der dritten Fraktion erkennbar wurden.

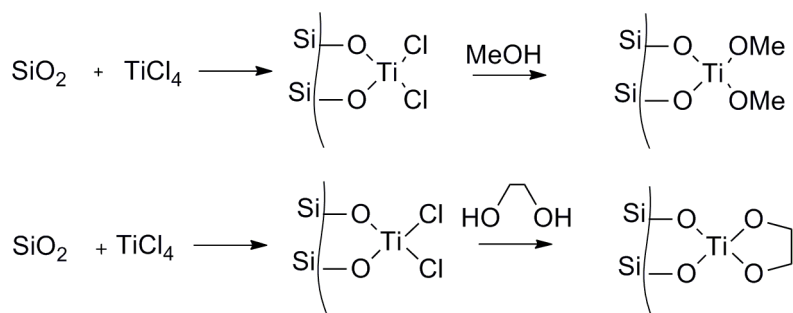


Abbildung 6-27 - Syntheseweg für die TiGlykol/SiO<sub>2</sub>- und die TiOMe/SiO<sub>2</sub>-Phase.



Für die Trennung von Realproben würden sich durch diese Veränderungen der Trenneigenschaften schnell Probleme ergeben, da die basischen PANHs bei einer Desaktivierung der stationären Phase zusammen mit den Amino-PAHs eluieren würden und die Isolierung somit nicht vollständig durchgeführt werden könnte. Aus diesem Grund muss bei der Trennung über die metallmodifizierten Silicaphasen ständig kontrolliert werden, ob die Phase noch ausreichend aktiviert ist. Dies kann vor allem über die Messung von Standardverbindungen gewährleistet werden. Des Weiteren stellte sich heraus, dass eine Desaktivierung durch die Verwendung von Methanol schneller eintritt als durch Tetrahydrofuran. Aus diesem Grund wurde bei den nachfolgenden Messungen stets THF zur Elution verwendet.

### **6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Trennungen auf den metallmodifizierten Silicaphasen**

Die metallmodifizierten Silicaphasen sind in der Lage, die stickstofffreien Verbindungen von den NCACs abzutrennen. Lediglich *N*-methylierte Verbindungen würden mit den stickstofffreien Verbindungen koeluieren. Die neutralen PANHs und die Nitrile können in einer gemeinsamen Fraktion gesammelt werden, wenn die Polarität des Laufmittels etwas gesteigert wird. Dabei wurde bewiesen, dass höher alkylierte und anellierte Verbindungen stark genug retardiert werden und nicht mit der ersten Fraktion koeluieren. Die Trennung der Nitrile und der neutralen PANHs ist hingegen auf diesen Phasen nicht möglich.

Außerdem können die Zr/SiO<sub>2</sub>- und die Hf/SiO<sub>2</sub>-Phasen, solange eine aktive Oberfläche vorhanden ist, die Amino-PAHs und die basischen PANHs jeweils durch den Einsatz von unterschiedlich polaren Laufmitteln, abtrennen. Die Handhabung dieser Phasen ist allerdings etwas erschwert, da die Phasen schnell desaktiviert werden und die Verbindungen der vierten Fraktion als Folge bereits in der dritten Fraktion koeluieren. Abbildung 6-28 stellt die Trennung auf diesen Phasen schematisch dar.

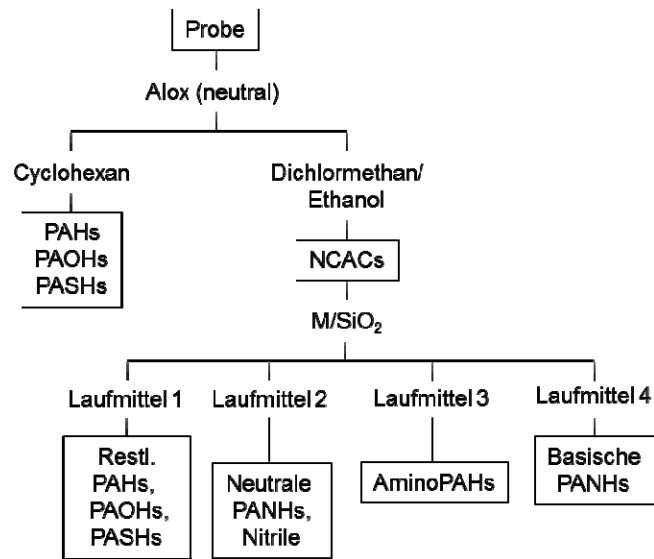


Abbildung 6-28 - Reales Trennschema als Resultat aus den modifizierten stationären Phasen.

## 7 Messung von Realproben

Die Metallionen-modifizierten Silicaphasen beweisen sich, vor allem bei der Nutzung von Zirkonium und Hafnium als Imprägnierungsmetall, als gute Materialien für die Trennung der Standard-Stickstoffverbindungen. Insbesondere bei isomeren Amino-PAHs und basischen PANHs sind vielversprechende Resultate erkennbar. Aufbauend auf den erhaltenen Daten wurden mehrere Realproben auf diesen stationären Phasen in der HPLC analysiert. Dazu wurden ein spanischer Diesel sowie ein Steinkohlenteer auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase getrennt und die einzelnen Fraktionen am GC-FID sowie am GC-MS analysiert.

Des Weiteren wurde eine Kohlenflüssigkeit auf einer Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase getrennt und ebenfalls mittels dieser Techniken analytisch ausgewertet. Jeder Trennung liegt dabei eine vorherige Aufkonzentrierung der Stickstoffverbindungen auf einer Aluminiumoxid-Schwerkraftsäule nach dem in Kapitel 6.1 - ‚Aufkonzentrierung der Stickstoffverbindungen auf Aluminiumoxid‘ beschriebenen Verfahren zugrunde.

Im Anschluss an die Trennung der Kohlenflüssigkeit auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase wurde studiert, wie sich die neutralen PANHs und die aromatischen Nitrile dieser Realprobe auf dem CPO-27-Ni verhalten.

Ferner wurde ein *Low Boiling Gas Oil* (LGO) mittels einem Zr-MOF in zwei Fraktionen separiert. Die zweite Fraktion wurde dabei auf das Vorhandensein der basischen PANHs untersucht. Die erste Fraktion wurde erneut auf einer Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase getrennt und per GC-FID analysiert.

Die Einzelheiten zu den Proben und die Auswertungen der Ergebnisse sollen im Folgenden diskutiert werden.

## 7.1 Trennung eines spanischen Diesels auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase

Für die Analyse einer Dieselprobe wurde ein spanischer Diesel gewählt, der sich durch einen hohen Gehalt an Schwefel (18600 ppm) und Stickstoff (820 ppm) auszeichnete. Bei dem verwendeten Diesel handelt es sich um eine nicht entschwefelte Probe der Raffinerie Repsol S.A. aus Madrid (Spanien), dessen Zusammensetzung aus 27 Gew% *light atmospheric gas oil*, 15 Gew% *heavy atmospheric gas oil*, 30 Gew% *light cycle oil* und 25 Gew% *light coker oil* besteht.

Zunächst wurden 2 mL des Diesels auf Aluminiumoxid gegeben und die Stickstoffverbindungen nach dem beschriebenen Verfahren aufkonzentriert. 200 µL des erhaltenen Konzentrats wurden im Anschluss auf eine Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase injiziert und mittels des optimierten Stufengradienten in unterschiedliche Gruppen getrennt, welche am GC-FID sowie am GC-MS analysiert wurden. Zudem wurde ein stickstoffselektives Verfahren zur Analyse der neutralen PANHs angewendet, indem die GC mit einem Atomemissionsdetektor gekoppelt wurde.

Die erste Fraktion wurde dabei mit Cyclohexan eluiert und weist noch einige PAHs, insbesondere Phenanthren und dessen alkylierte Derivate, auf. Der TIC des GC-MS-Chromatogramm ist zusammen mit einigen SIMs in Abbildung 7-1 zu finden.

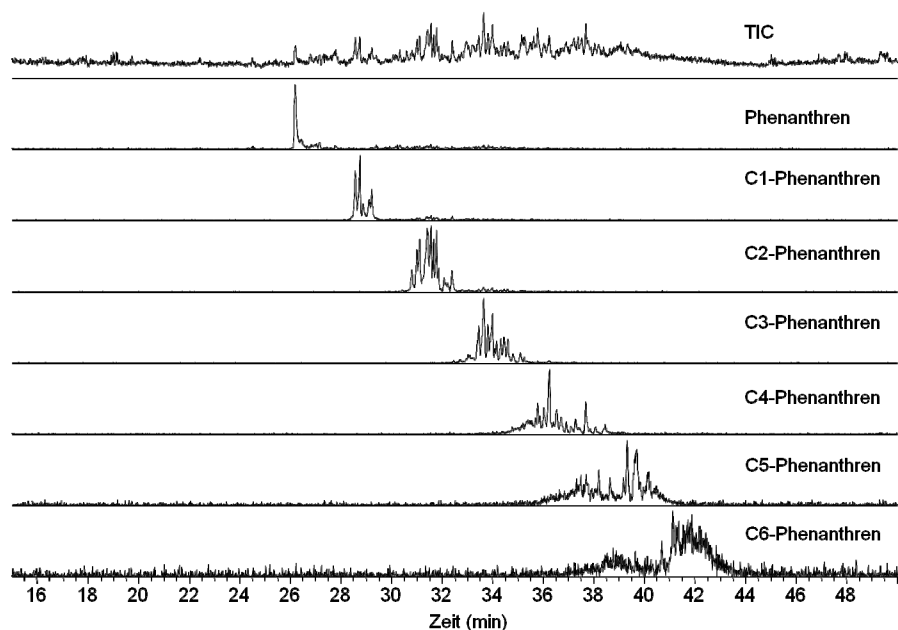


Abbildung 7-1 - GC-MS-TIC der Cyclohexan-Fraktion (oben) eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Phenanthrene, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Die zweite Fraktion wurde mit Cyclohexan und Dichlormethan im Verhältnis 80:20 eluiert (Abbildung 7-2). Wie erwartet konnten hier die neutralen PANHs identifiziert werden. Neben einigen Indol-Derivaten (Abbildung 10-1), welche allerdings nur äußerst gering vertreten sind, können vorwiegend Carbazol-Derivate gefunden werden (Abbildung 7-3 und Abbildung 10-2). Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Indolderivate, wie eingangs besprochen, um ein Vielfaches reaktiver sind als andere neutrale PANHs und somit schnell entfernt werden können. Über bekannte Retentionssindices [86 - 90] konnten die Signale den einzelnen Methyl- bzw. Dimethylcarbazolen exakt zugeordnet werden. Mittels GC-MS konnten die Verbindungen von C1- bis C8-Carbazol erkannt werden, allerdings ist es wahrscheinlich, dass auch noch eine Vielzahl weiterer Derivate vorhanden, jedoch im Rauschen nicht sichtbar ist.

Das Vorhandensein der Carbazole wurde durch GC-AED-Messungen im stickstoffselektiven Modus bestätigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-4 dargestellt.

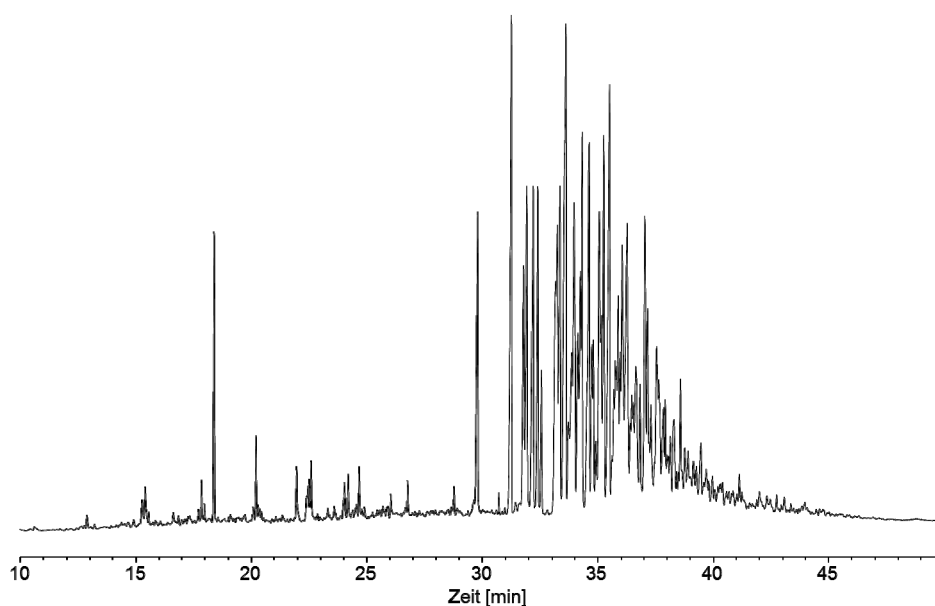


Abbildung 7-2 - GC-FID-Chromatogramm der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

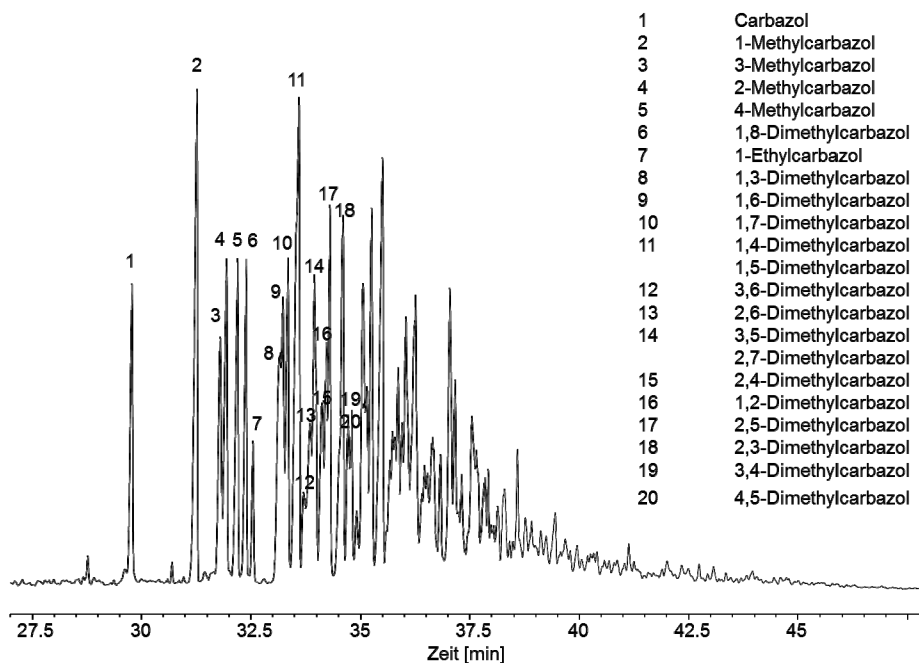


Abbildung 7-3 - GC-FID-Chromatogramm der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase, Vergrößerung mit Identifizierung der C1- und C2-Carbazole; DB5-Phase.

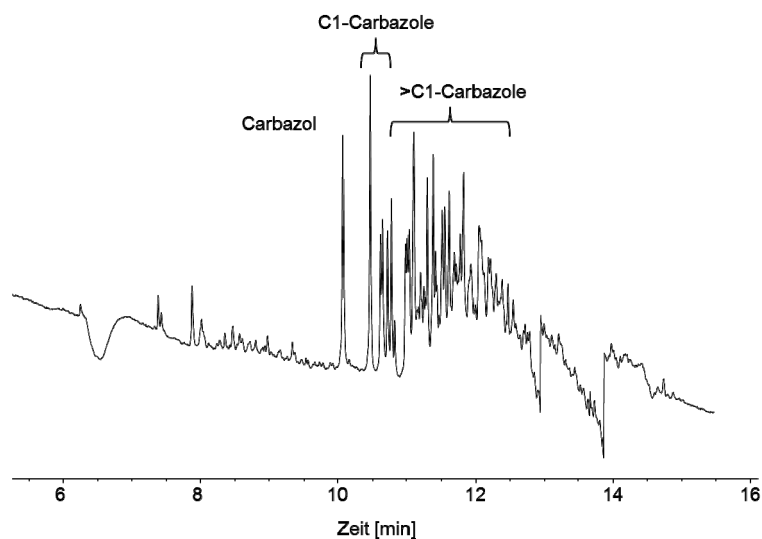


Abbildung 7-4 - GC-AED-Chromatogramm der neutralen Stickstoff-Fraktion; DB5-Phase.

Die dritte Fraktion, in welcher aufgrund der zuvor gemessenen Standardtrennungen die Amino-PAHs erwartet wurden, wurde ebenfalls mittels GC-FID (Abbildung 7-5) sowie am GC-MS (Abbildung 10-3) analysiert. Wider erwarten wurden hier allerdings keine Amino-PAHs isoliert. Die Signale im Chromatogramm resultieren aus den Phenol-Verbindungen, welche vollständig von anderen Klassen abgetrennt wurden. Die Alkylketten gehen mindestens bis zum C8-Phenol. Vermutlich sind auch noch höher alkylierte Phenole vorhanden, welche durch das Rauschen überlagert werden. Von dem C1-Phenol ist lediglich ein Isomer (*o*-Kresol) mit hoher Intensität im Chromatogramm vertreten. Dieses reduzierte Vorhandensein der Isomere sowie die geringe Präsenz des nicht-alkylierten Phenols kann durch das Entfernen des Lösemittels im Vakuum begründet werden, da hier Verbindungen mit niedrigen Dampfdrücken simultan entfernt werden können.

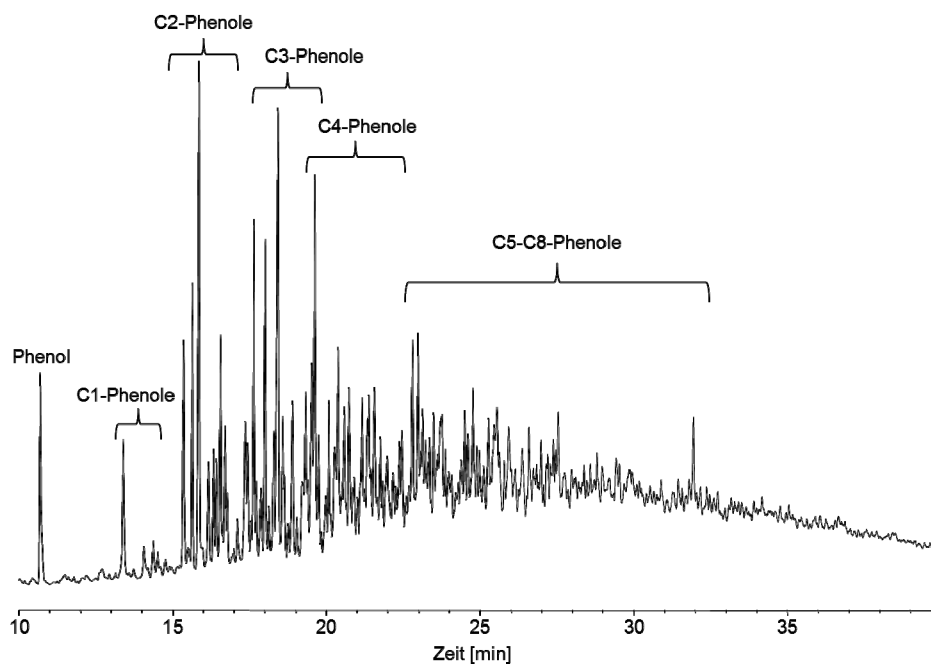


Abbildung 7-5 - GC-FID-Chromatogramm der Dichlormethan-Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Neben dem Beweis über die GC-MS-Spektren wurden die Phenole isoliert, indem die Dichlormethan-Fraktion mit einer Natronlauge-Lösung extrahiert wurde. Auf diese Weise werden die Phenole deprotoniert und transferieren in die wässrige Phase. Folglich weist die organische Phase, die in Abbildung 7-6 (Mitte) dargestellt ist, keine Signale der Phenole auf. Vielmehr sollten hier die Amino-PAHs enthalten sein, da diese nicht deprotoniert werden können und dem zu Folge nicht in die basisch-wässrige Phase transferieren. Die restlichen Signale dieser Phase konnten allerdings weder als Phenole noch als Amino-PAHs identifiziert werden. Somit kann belegt werden, dass nicht die Ionensuppression die Ursache war, sondern keine Amino-PAHs in diesem Diesel vorhanden sind. Bei einer Wiederansäuerung der wässrigen Fraktion mit Salzsäure werden die Phenole erneut protoniert und gehen zurück in die organische Phase. Dies ist in Abbildung 7-6 (unten) zu erkennen. Lediglich die Signale für das Phenol und die C1-Phenole konnten, als Folge der erneuten Entfernung des Lösemittels im Vakuum, nicht mehr erhalten werden.

Das Reaktionsschema der Deprotonierung und der Wiederansäuerung ist in Abbildung 7-7 wiedergegeben.



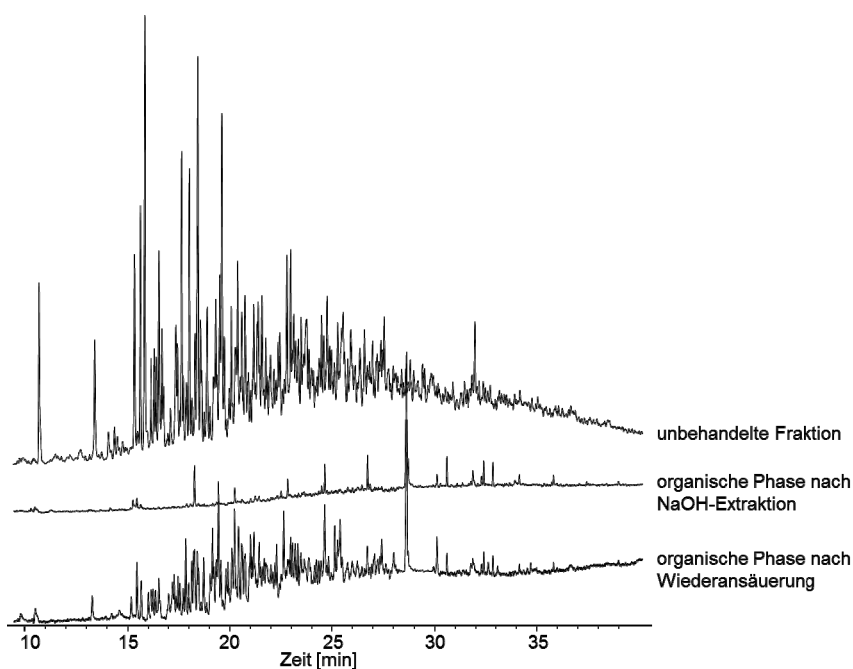


Abbildung 7-6 - GC-FID-Chromatogramm der unbehandelten Dichlormethan-Fraktion der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase, sowie Analyse der Extraktion per GC-FID; DB5-Phase.

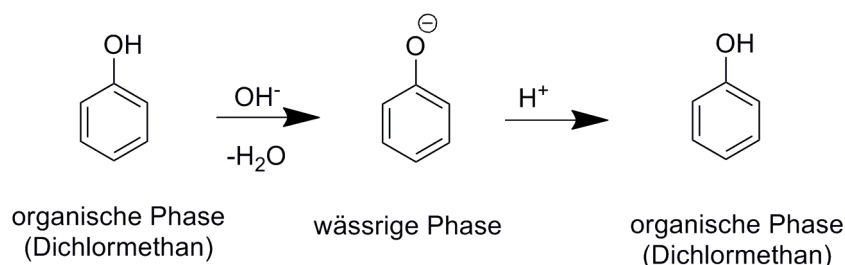


Abbildung 7-7 - Extraktion der Phenole durch Deprotonierung und Wiederansäuerung.

Die letzte Fraktion der Trennung beinhaltet, wie aufgrund der Standardtrennungen zu erwarten war, die basischen PANHs. Hier können vor allem Chinolin- sowie einige Acridin-Derivate identifiziert werden (Abbildung 10-4 und Abbildung 10-5). Die C1-Chinoline können im GC-FID (Abbildung 7-8) über einen Vergleich mit bekannten Retentionsindices zugeordnet werden [88, 91].

Bei der Betrachtung des GC-FID-Chromatogramms dieser Fraktion fällt auf, dass ein großer Hügel in der Basislinie, der sogenannte UCM (*unresolved complex mixture*), entsteht. Ursache dieses Hügels ist die Elution von einer Vielzahl an verschiedenen

Verbindungen, die chromatographisch nicht aufgelöst werden können. Der Hügel selber trägt dazu bei, dass es äußerst schwierig wird, die einzelnen Signale zuzuordnen, selbst wenn einige Retentionsindices bekannt sind.

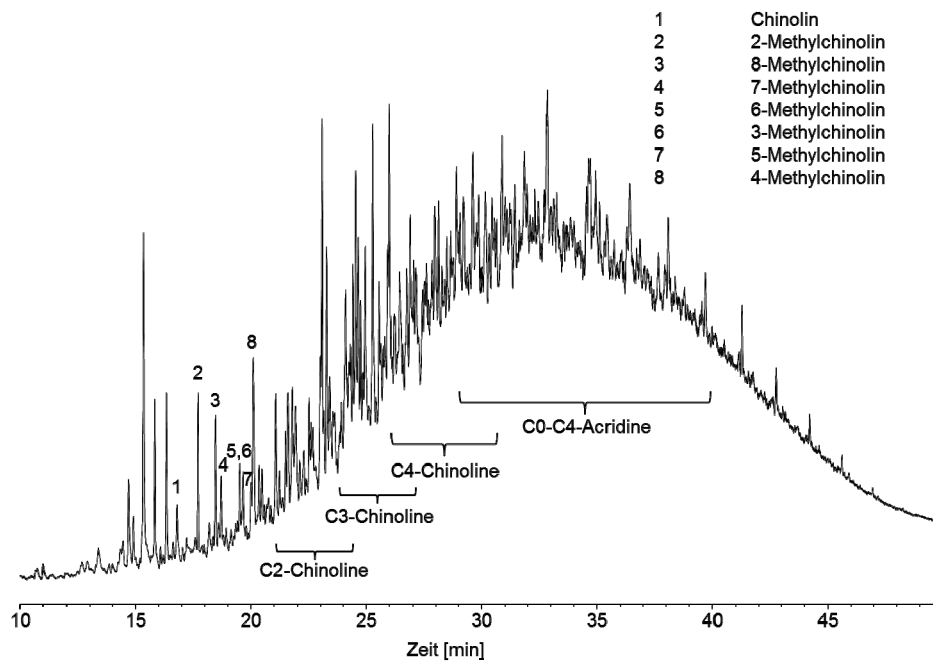


Abbildung 7-8 - GC-FID-Chromatogramm der Tetrahydrofuran-Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Wie bei der nachfolgenden Analyse des Steinkohlenteers erkannt werden konnte (Kapitel 7.2 - ‚Steinkohlenteer‘), gibt es eine äußerst hohe Variation an basischen PANHs in fossilen Stoffen. Da bei einem Diesel im Vergleich zu einem Steinkohlenteer ebenfalls ein hoher Alkylierungsgrad zu erwarten ist, kann dieser große Hügel im Chromatogramm durch die Überlagerung einer Vielzahl an Verbindungen erklärt werden. Zudem sind wahrscheinlich einige Verbindungen vorhanden, die über mehrere Stickstoff-atome sowie zusätzliche Schwefel- oder Sauerstoffatome verfügen, wodurch die Anzahl der Verbindungen weiter steigen kann. Auch ist das Vorkommen von gesättigten anellierten Ringen möglich. Auf eine genaue Analyse der NSO-Verbindungen soll hier allerdings nicht eingegangen werden, da dieses bereits häufig diskutiert wurden [92, 93].

Die Trennung zeigt eindrucksvoll, dass eine Vielzahl an neutralen und basischen PANHs in dem Diesel vorhanden ist. Die neutralen PANHs sind dabei zwar in höheren

Konzentrationen enthalten, allerdings sind von den basischen PANHs deutlich mehr Strukturen möglich. Wichtig ist bei dieser Trennung vor allem, dass die vollständige Isolation der neutralen PANHs von den stickstofffreien Verbindungen erfolgt, da bei dieser Trennung bei anderen Phasen vermehrt Probleme aufgetaucht sind [31]. Aus diesem Grund wurde von der ersten und der zweiten Fraktion eine *Orbitrap*-MS-Messung im negativen Modus durchgeführt. Die Daten wurden dabei für die genaue Analyse zu *Kendrick-Plots* transformiert, bei denen die Anzahl der Kohlenstoffatome gegen die Doppelbindungsäquivalente (DBE) aufgetragen wurde. Die DBEs beschreiben dabei die Anzahl der Doppelbindungen und Ringe im Molekül und können nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$DBE = \frac{2 \cdot \#(4\text{-wertige Atome}) + \#(3\text{-wertige Atome}) - \#(1\text{-wertige Atome}) + 2}{2}$$

Durch diese Auftragung wird die Anzahl der anellierten Ringe und der Alkylsubstituenten der neutralen PANHs ersichtlich. Nitrile und stickstofffreie Verbindungen können über die genutzte ESI nicht ionisiert bzw. analysiert werden und stören somit bei der Interpretation der Ergebnisse nicht. Abbildung 7-9 zeigt den *Plot* der Cyclohexan-Fraktion, wobei deutlich wird, dass hier keine neutralen PANHs eluieren. Die erkennbaren Signale ergeben vergleichsweise geringe Intensitäten und können auch keinem neutralen PANH zugeordnet werden. So enthält beispielsweise Signal 1 insgesamt eine DBE-Zahl von 20, besitzt allerdings ein *m/z*-Verhältnis von 243,000, welches zunächst keiner Struktur zugeordnet werden kann. Signal 2 besitzt ebenfalls eine DBE-Zahl von 20, nun jedoch ein *m/z*-Verhältnis von 255,000. Demzufolge würde die Struktur genau ein Kohlenstoffatom mehr besitzen, als diejenige Verbindung, die Signal 1 erzeugt. Da weder Verbindungen mit 20 DBEs und solchen geringen *m/z*-Verhältnissen bekannt sind, noch es möglich ist, dass Verbindungen mit lediglich einem zusätzlichen Kohlenstoffatom existieren, handelt es sich, da auch die anderen Signale keinem *m/z* eines neutralen PANHs zugeordnet werden konnte, bei den erkennbaren *Plots* um Gerätefehler und nicht um neutrale PANHs.

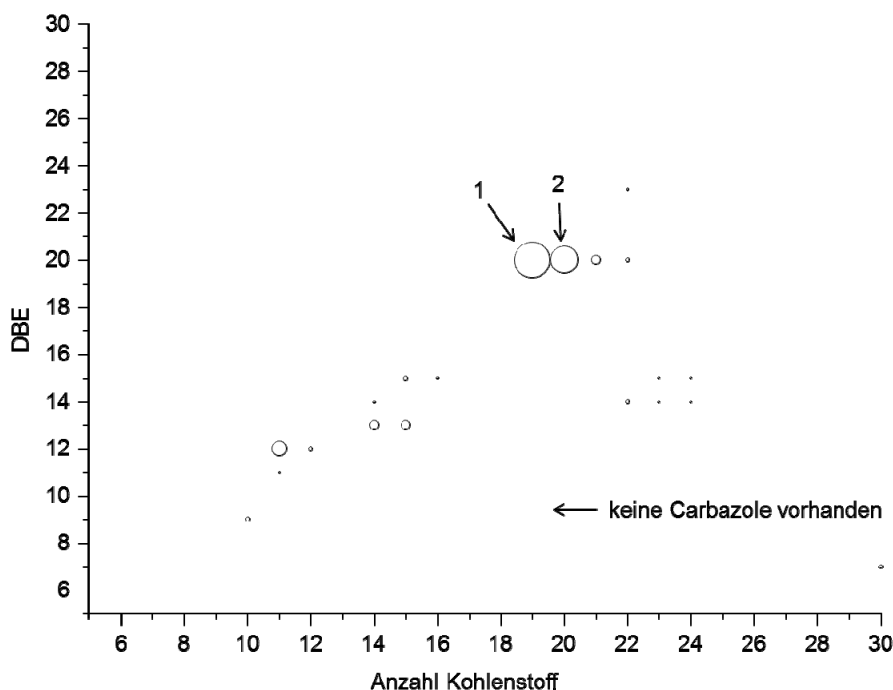


Abbildung 7-9 - Kendrick-Plot der *Orbitrap* Messung der ersten Fraktion des spanischen Diesels.

In dem *Plot* der zweiten Fraktion sind hingegen die neutralen PANHs zu erkennen, wobei die Carbazol-Derivate die größten Konzentrationen aufweisen. Das Carbazol selber ist nicht mehr zu erkennen, allerdings sind die alkylierten Verbindungen deutlich zu sehen. Das C2-Carbazol scheint demnach den größten Teil der Verbindungen auszumachen. Insgesamt kann bis zum C8-Carbazol ein Signal erhalten werden, wobei unklar ist, ob höher alkylierte Carbazole nicht vorhanden sind oder aufgrund ihrer geringen Konzentration im MS nicht mehr identifizierbar sind.

Als Fazit lässt sich jedoch festhalten, dass die Trennung der beiden Fraktionen äußerst effizient vollzogen wurde.

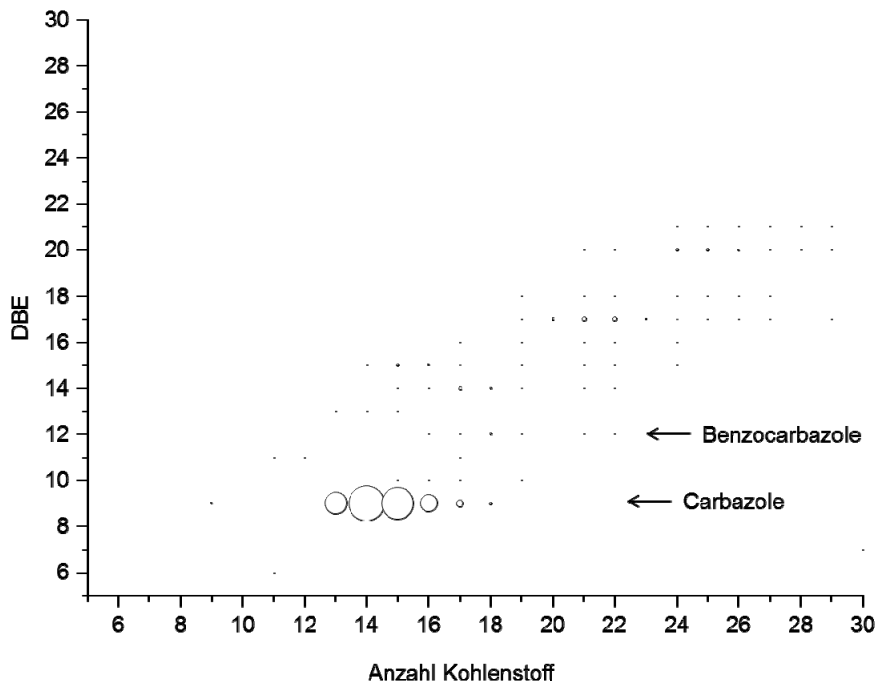


Abbildung 7-10 - Kendrick-Plot der *Orbitrap* Messung der zweiten Fraktion des spanischen Diesels.

Die Trennung der stickstofffreien Verbindungen, der neutralen PANHs und der basischen PANHs konnte den erhaltenen Ergebnissen zufolge erfolgreich gestaltet werden. In der stickstofffreien Fraktion konnten keine neutralen PANHs gefunden werden, wodurch die Trennung auf dieser stationären Phase einen Vorteil gegenüber einer Trennung auf Aluminiumoxid oder Kieselgel besitzt. Amino-PAHs wurden in diesem Diesel allerdings nicht identifiziert. Hier liegt die Vermutung nahe, dass der analysierte spanische Diesel keine Amino-PAHs enthält. Eine genauere Auskunft kann an dieser Stelle nur die Trennung einer anderen Realprobe geben, in der die Wahrscheinlichkeit für Amino-PAHs höher ist. Aus diesem Grund wurde ein Steinkohlenteer gewählt, der generell einen geringeren Alkylierungsgrad und zudem eine höhere Anzahl an Amino-PAHs und Nitrilen besitzen sollte.

## 7.2 Trennung eines Steinkohlenteers auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase

Steinkohlenteer ist eine braune bis schwarze Flüssigkeit mit hoher Viskosität, die als Nebenprodukt bei der Koksgewinnung aus Steinkohle anfällt. Die überwiegenden Bestandteile dieses Gemisches sind PAHs sowie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff-Verbindungen. Neben den neutralen und basischen PANHs ist auch das Vorkommen von Amino-PAHs bekannt, die in großen Mengen in diesen Proben vorliegen können [94]. Aufgrund der ebenfalls hohen Konzentration an sauren Bestandteilen (4% [95]) können sich während des Kokereiprozesses über eine Reaktion mit Ammonium-Verbindungen auch, wie in Kapitel 1.3 - ‚Stickstoff im Erdöl‘ erwähnt, Nitrile bilden.

Die Analyse eines Steinkohlenteers bringt im Vergleich zur Analyse von Dieselpollen zudem mehrere Vorteile mit sich. So ist bei einem Steinkohlenteer beispielsweise der Gehalt an hochalkylierten Aromaten besonders gering. Hierdurch werden gaschromatographische Untersuchungen deutlich vereinfacht, da die Chromatogramme weniger Komplexität besitzen als die Chromatogramme einer Diesel- oder Erdölprobe. Der Gehalt an heteroaromatischen Verbindungen ist hingegen relativ hoch. Auch sind Verbindungen wie die Amino-PAHs und die Nitrile in diesen Realproben stärker vertreten als in Dieselpollen, weshalb viele Veröffentlichungen über die Analyse dieser Verbindungsklasse in Steinkohlenteeren durchgeführt wurden [96, 97]. Ein weiteres Ziel der Analyse des Steinkohlenteers war die Identifizierung der Verbindungen in der basischen PANH-Fraktion. Hier sollte aufgrund der geminderten Komplexität das UCM im Chromatogramm der vierten Fraktion des Diesels (Abbildung 7-8) besser erklärt werden können.

Im vorliegenden Steinkohlenteer konnten nach einer eingehenden Analyse entgegen den Erwartungen keine Amino-PAHs identifiziert werden. Aus diesem Grund wurde dem Steinkohlenteer etwas 1-Naphthylamin zugegeben und die Trennung erneut durchgeführt. Dazu wurde 1 mL des *gespikten* Steinkohlenteers zunächst auf Aluminiumoxid nach der beschriebenen Methode aufkonzentriert und mit Dichlormethan auf 1 mL verdünnt. 100 µL dieser Probe wurden im Anschluss auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase getrennt.

In der Cyclohexan-Fraktion der *gespikten* Probe konnten noch einige PAHs und PASHs identifiziert werden. Diese resultieren aus der unvollständigen Abtrennung auf der

Aluminiumoxidsäule. Stickstoffverbindungen konnten hingegen in dieser Fraktion nicht beobachtet werden (Abbildung 7-11).

Das am stärksten vertretene PAH stellt das Phenanthren dar. Dieses ist für Steinkohlenteere zumeist unüblich, da bei den meisten Kohlenteeren das Anthracen-Isomer überwiegt.

Des Weiteren sind einige anellierte Fünfring-Aromaten wie Fluoren, welches häufig in Steinkohlenteeren zu finden ist, oder Aceanthrylen vorhanden.

Auch einige Schwefelheterocyclen (Dibenzothiophen, Benzonaphthothiophen) sind gut zu erkennen.

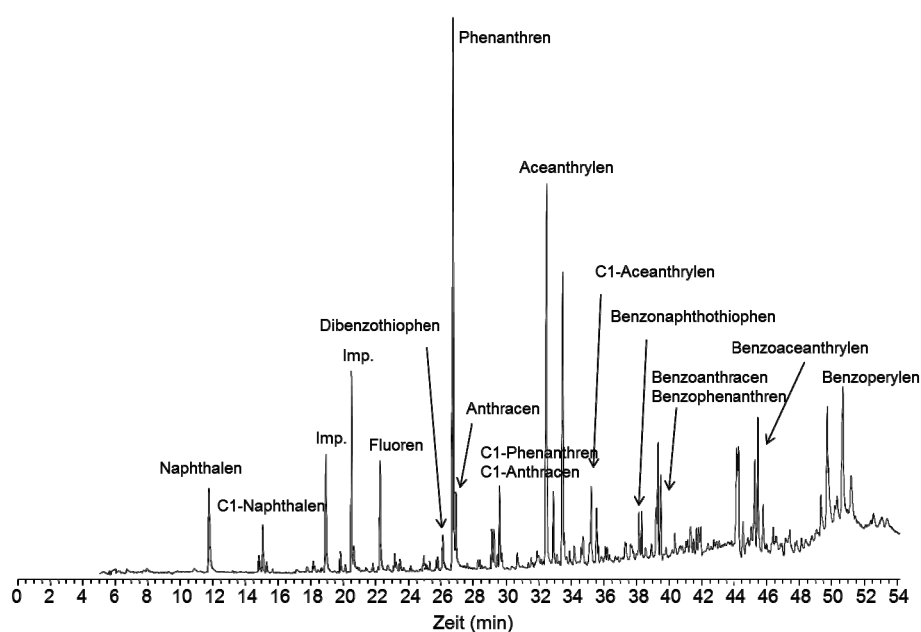


Abbildung 7-11 - GC-MS-TIC der Cyclohexan-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Die zweite Fraktion wurde mit Cyclohexan und Dichlormethan im Verhältnis 80:20 eluiert. Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, dass hier die neutralen PANHs eluieren. Der TIC der GC-MS-Messung ist in Abbildung 7-15 gegeben.

Die Indol-Derivate sind nur in geringer Konzentration vorhanden. Das Indol selber kann dabei gut identifiziert werden. Auch die C1-Indole sind zu erkennen, wobei die massenspektrometrischen Daten lediglich zwei Signale aufweisen (Abbildung 10-6). Über ei-

nen Vergleich mit bekannten Retentionsindices [86] konnte das erste Signal dem 3-Methylindol zugeordnet werden. Das zweite Signal könnte dabei mehreren C1-Indolen zugeordnet werden, da sich die Retentionsindices dieser Isomere nur noch geringfügig unterscheiden. Für eine genaue Analyse müssten die Retentionszeiten anhand von Standardverbindungen genau ermittelt werden.

Den höchsten Alkylierungsgrad bei den neutralen PANHs besitzt in diesem Steinkohlenteer das Carbazol, an dem bis zu drei Methylgruppen (bzw. auch eine Ethyl- oder Propylgruppe) zu erkennen sind (Abbildung 10-7). Das Carbazol selber ist in dieser Probe das am stärksten vertretene neutrale PANH. Die Identifikation der einzelnen Signale geschah auch hier mittels GC-MS.

Nitrile konnten in dieser Fraktion nicht erkannt werden. Daraus lässt sich schließen, dass sie in diesem Steinkohlenteer nicht vorhanden sind.

In relativ hohen Konzentrationen sind zudem die Benzocarbazole zu erkennen. Hier ergeben sich insgesamt drei Signale, wobei die letzten zwei sich teilweise überlagern. Dies ist vor allem im SIMs der Benzocarbazole in Abbildung 10-8 gut zu beobachten. Über den Vergleich der Retentionsindices [88] kann bestimmt werden, dass das Benzo[*a*]carbazol als erstes eluiert. Dieses Verhalten kann durch den leicht abgeschirmten Stickstoff in der ‚*a*‘-Position gedeutet werden. Des Weiteren zeigt dieses Isomer die höchste Konzentration der Benzocarbazole auf. Benzo[*b*]carbazol eluiert als zweite Verbindung, wobei das Benzo[*c*]carbazol nur eine leicht erhöhte Retentionszeit besitzt und das Signal etwas überlagert. Abbildung 7-12 gibt die drei möglichen Strukturen der Benzocarbazol-Derivate ( $m/z$  217) wieder.

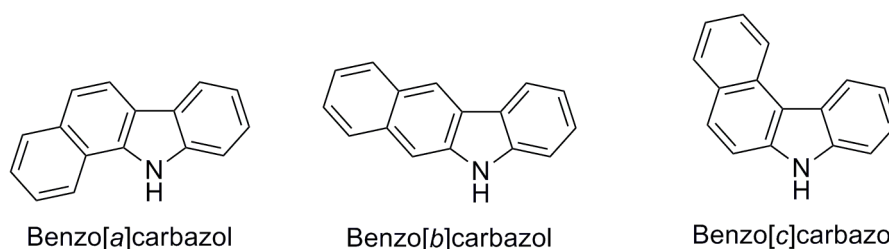


Abbildung 7-12 - Darstellung der drei möglichen Benzocarbazol-Derivate ( $m/z$  217).



Die alkylierten Derivate der Benzocarbazole sind ebenfalls gut zu erkennen (Abbildung 10-8). Neben den einfach methylierten Benzocarbazolen lassen sich weiterhin C2- sowie C3-Benzocarbazole identifizieren.

Ebenfalls sind einige Dibenzocarbazole bzw. die methylierten Derivate dieser Verbindungsklasse in dem Steinkohlenteer enthalten. Das SIM der Dibenzocarbazole im Chromatogramm (Abbildung 10-11) zeigt mehrere Signale. Da nicht für alle Dibenzocarbazole die Retentionsindices bekannt sind, kann an dieser Stelle nur vermutet werden, dass das erste Signal aus dem Dibenzo[*a,i*]carbazol resultiert [88]. Dibenzo[*a,g*]carbazol und Dibenzo[*c,g*]carbazol weisen etwas höhere, allerdings nahezu identische Indices auf. Einige Vertreter der Dibenzocarbazole sind in Abbildung 7-13 aufgeführt. Für eine genaue qualitative Bestimmung müssten auch hier die Retentionszeiten von Standardverbindungen bestimmt werden.

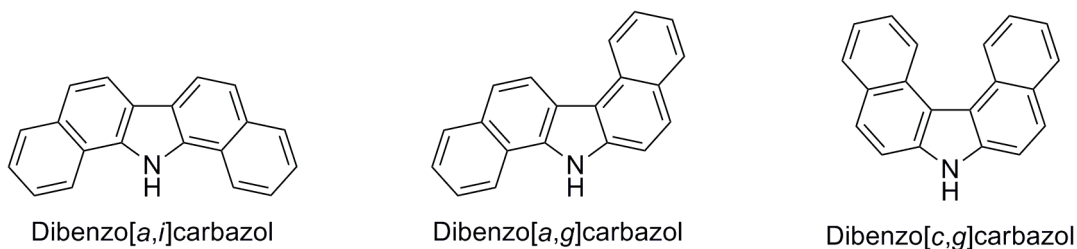


Abbildung 7-13 - Darstellung einiger Vertreter der Dibenzocarbazole.

Des Weiteren ist das Benzo[*def*]carbazol zu erkennen. Abbildung 7-14 (links) gibt eine Beispielstruktur dieser Verbindung wieder. Da die Verbindung in der Fraktion der neutralen PANHs eluiert, handelt es sich in dem Steinkohlenteer, wie bereits BURCHILL *et al.* anhand einer anderen Steinkohlenteer-Probe beschrieben [97], nicht um das Azacyclopenta[*def*]phenanthren (Abbildung 7-14 (rechts)), welches ein basisches Isomer dieser Verbindung darstellt. Insgesamt konnten diese Verbindungen in hohen Konzentrationen sowie einige methylierte Derivate in etwas geringeren Konzentrationen identifiziert werden (Abbildung 10-9). Auch gelang der Nachweis der Dibenzo[*def*]carbazole sowie der C1- und C2-Derivate der Verbindung in dieser Fraktion (Abbildung 10-10). Weitere isomere Strukturformeln von neutralen PANHs mit dem *m/z*-Verhältnis 241 können ebenfalls Abbildung 10-10 entnommen werden.

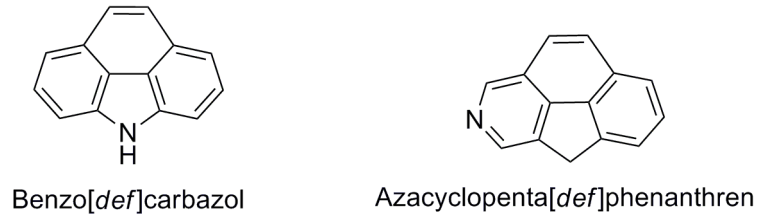


Abbildung 7-14 - Struktur des Benzo[def]carbazol (links) und des Azacyclopenta[def]phenanthren (rechts).

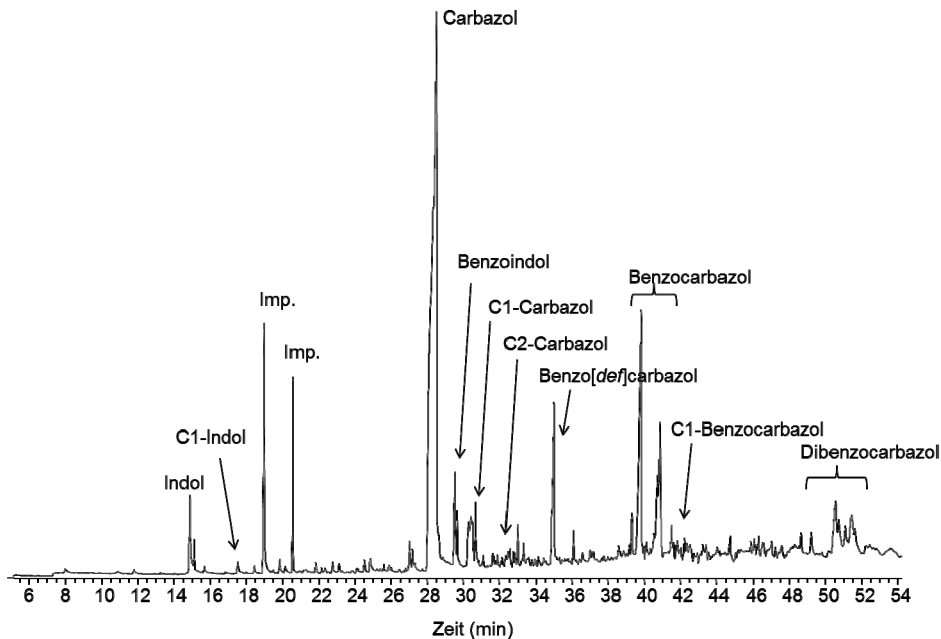


Abbildung 7-15 - GC-MS-TIC der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Die dritte Fraktion des Steinkohlenteers (Abbildung 7-16) beinhaltet hauptsächlich alkylierte Phenole (Abbildung 10-12), aber auch alkylierte Phenylphenole (Abbildung 10-13).

An dieser Stelle konnten, abgesehen von dem zugesetzten 1-Naphthylamin (Abbildung 7-17), keine Amino-PAHs identifiziert werden.

Durch das Vorhandensein der zugegebenen Verbindung in dieser Fraktion wurde bewiesen, dass die Abtrennung dieser Verbindungsklasse von den basischen PANHs erfolgreich gestaltet werden kann. Weiterhin konnte durch diese Analyse gezeigt werden, dass der eingesetzte Steinkohlenteer keine Amino-PAHs beinhaltet. Als Folge ergibt

sich anhand dieser Analyse, dass für die Untersuchung der Amine eine andere Realprobe notwendig ist.

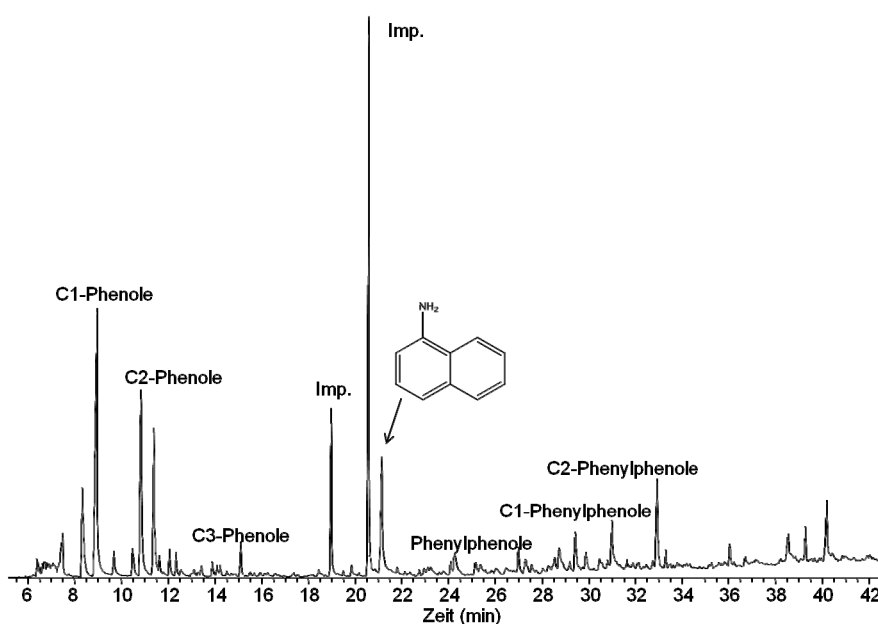


Abbildung 7-16 - GC-MS-TIC der Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95:5)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

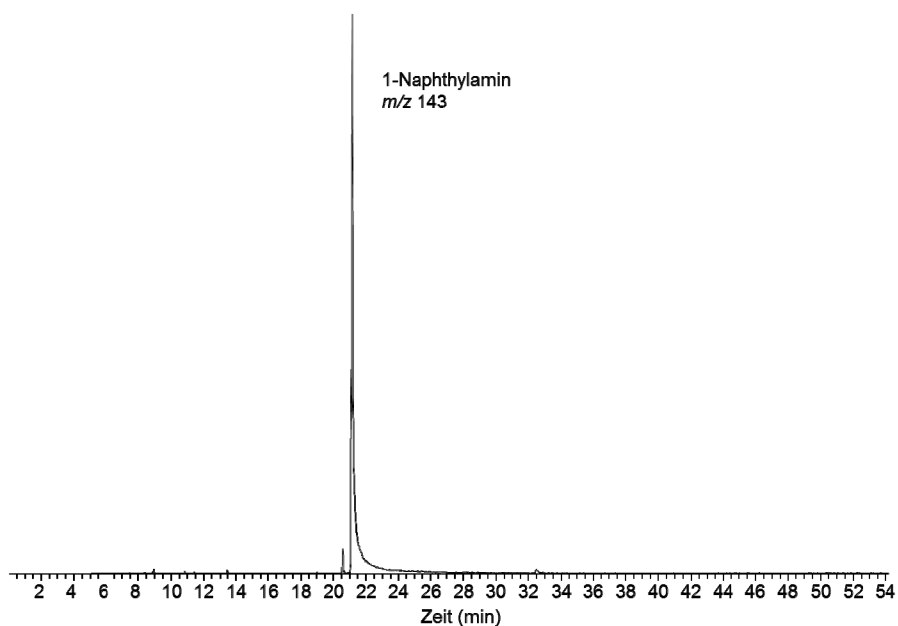


Abbildung 7-17 - GC-MS-SIM des 1-Naphthylamines der Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95:5)-Fraktion, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Die letzte Fraktion, welche mit THF eluiert wurde, zeigt eine Vielzahl an verschiedenen basischen PANHs auf (Abbildung 7-18).

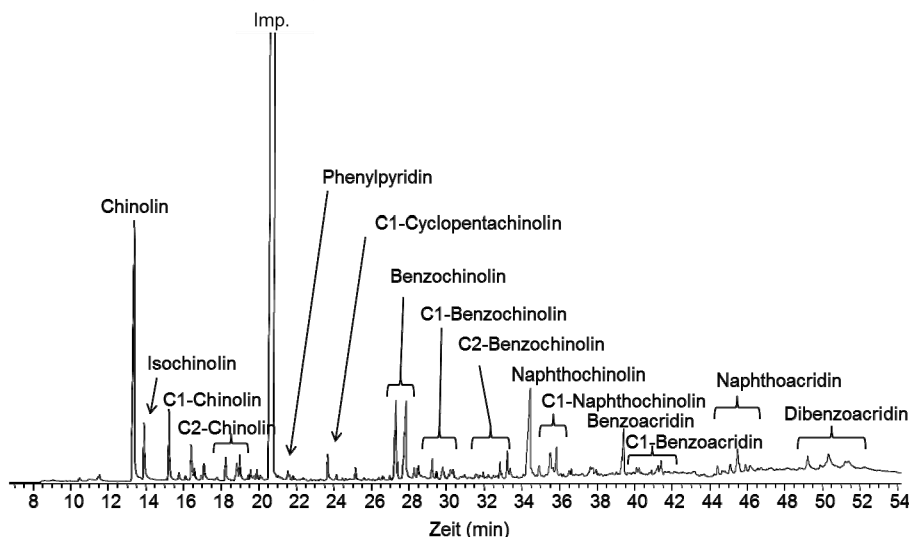


Abbildung 7-18 - GC-MS-TIC der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

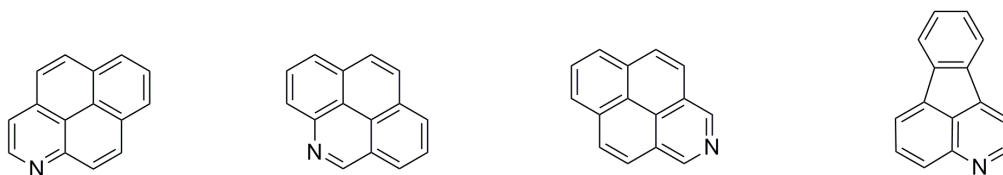
Die SIMs der GC-MS-Analysen dieser Fraktion beweisen, dass hier äußerst viele verschiedene Verbindungen existieren (Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-23).

Das Chinolin weist dabei die höchste Konzentration auf und eluiert nach 13,4 Minuten (Abbildung 10-14). In diesem Chromatogramm ist ebenfalls das Isochinolin, welches eine leicht erhöhte Retentionszeit von 13,9 Minuten besitzt, deutlich zu erkennen. Von den alkylierten Chinolinen sind besonders die C1- und C2-Chinoline gut zu identifizieren.

Neben einigen Signalen für Derivate des Phenylpyridins (Abbildung 10-15) sind ebenfalls Verbindungen der alkylierten Cyclopentachinoline vorhanden (Abbildung 10-16). Des Weiteren können die isomeren Verbindungen Acridin und Benzochinolin in höheren Konzentrationen gefunden werden. Über einen Vergleich der Retentionszeiten mit Standardverbindungen konnte das Signal bei 27,7 Minuten als Acridin identifiziert werden. Da das Benzo[*h*]chinolin einen kleineren Retentionsindex aufweist als das Acridin, kann somit gefolgert werden, dass das Signal bei 27,3 Minuten aus dieser Verbindung resultiert [85]. Benzo[*f*]chinolin und Benzo[*g*]chinolin sind in etwas geringeren Kon-

zentrationen vorhanden und eluieren bei 28,4 und 28,6 Minuten. Auch die C1-, C2- und C3-Acridine bzw. -Benzochinoline sind noch gut erkennbar (Abbildung 10-17).

Abbildung 10-18 zeigt die extrahierten  $m/z$ -Werte 203 bzw. dessen alkylierte Derivate auf. Hier kann es sich um die Verbindungen des Naphthochinolins (Azapyren) und des Indenochinolins (Azafluoranthen) handeln, die auch bereits in der Literatur beschrieben wurden [97 - 99]. Da Pyren einen höheren Retentionsindex als Fluoranthen besitzt, ist es wahrscheinlich, dass auch das Naphthochinolin später eluieren wird als das Indenochinolin. Die ersten drei Signale des SIMs der  $m/z$  203 resultieren daher vermutlich aus den Indenochinolinen, während das große Signal bei 34,3 Minuten sowie das bei 34,9 Minuten aus den Naphthochinolinen entsteht. Eine genaue Aussage ist jedoch nur möglich, wenn die Retentionszeiten zuvor mittels Standardverbindungen bestimmt werden würden. Abbildung 7-19 gibt die möglichen Isomere der vorgestellten Verbindungen wieder, wobei das Indenochinolin noch weitere Isomere aufweisen kann.



Naphtho[2,1,8-*def*]chinolin Benzo[*lmn*]phenanthridin Naphtho[2,1,8-*def*]isochinolin Indeno[1,2,3-*de*]chinolin

Abbildung 7-19 - Isomere der basischen PANHs mit dem  $m/z$ -Verhältnis 203.

Des Weiteren lassen sich Benzoacridine mit bis zu drei Methylsubstituenten erkennen (Abbildung 10-19).

Auch die Acenaphthochinoline (Abbildung 10-20) sowie deren alkylierte Derivate dieser sind gut zu erkennen. Da zu dem Acenaphthochinolin kein einziges Isomer existiert, welches ohne einen aromatischen Fünfring aufgebaut ist, lässt sich anhand dieses Beispiels ableiten, dass innerhalb dieser Realprobe viele basische PANHs mit einer solchen Struktur vorhanden sind. Dies konnte ebenfalls an dem Cyclopentachinolin erkannt werden. Somit sind die zuvor aufgezeigten Strukturen, welche einen aromatischen Fünfring beinhalten, nicht nur theoretisch möglich, sondern, wie auch bei den stickstofffreien PAHs, in der Realität vorhanden.

Naphthoacridine, Acenaphthophenanthridine, Dibenzoacridine sowie Derivate dieser Verbindungen (Abbildung 10-21 bis Abbildung 10-23) sind ebenfalls gut zu identifizieren.

Insgesamt ist aus dem GC-MS-TIC der Tetrahydrofuran-Fraktion deutlich erkennbar, dass die Komplexität des Chromatogramms äußerst schnell zunehmen würde, wenn der Alkylierungsgrad der PANHs steigt. Bereits in diesem Steinkohlenteer ist zu sehen, dass sich ab dem Bereich der Benzochinoline (27 min) viele Verbindungen überlagern. In einem Steinkohlenteer sind zwar teilweise andere Verbindungen zu erwarten als in einem Diesel, allerdings ist es anhand der erhaltenen Ergebnisse nicht verwunderlich, dass bei einer Analyse eines Diesels ein UCM im Chromatogramm entstehen würde.

Anhand der vorgestellten Verbindungen wird zusätzlich deutlich, dass es wichtig ist, die neutralen PANHs vor einer massenspektrometrischen Analyse von den basischen PANHs abzutrennen, da es auch hier isomere Verbindungen gibt. So besitzt beispielsweise das identifizierte C1-Indenochinolin eine Masse von 217,26 g/mol, während das Benzocarbazol exakt die gleiche Masse besitzt und somit ein Funktionsisomer darstellt (Abbildung 7-20). Die Trennung dieser Klassen lässt sich allerdings einfach gestalten und besitzt zudem nicht die Wichtigkeit der Trennung zwischen Amino-PAHs und basischen PANHs bzw. zwischen aromatischen Nitrilen und neutralen PANHs. Grund dafür ist, dass die Unterscheidung zwischen neutralen und basischen PANHs auch durch die Ionisierungsmethode beeinflusst werden kann. So können neutrale PANHs beispielsweise nur im negativen Modus, basische PANHs lediglich durch den positiven Modus einer ESI ionisiert werden.

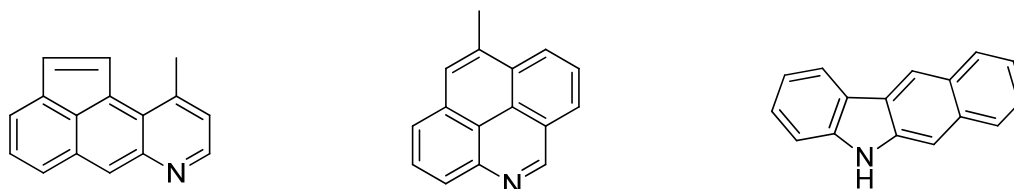


Abbildung 7-20 - Zwei basische (10-Methylindeno[1,7-fg]chinolin (links), 9-Methylbenzo[*lmn*]phenanthridin (Mitte)) und ein neutrales PANH (Benzo[*b*]carbazol (rechts)) als Beispiele für isomere Verbindungen.

Als Fazit dieser Trennung ergibt sich, dass sich die Fraktionierung in stickstofffreie Verbindungen, neutralen PANHs, Amino-PAHs und basischen PANHs auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase erfolgreich gestalten lässt. Der eingesetzte Steinkohlenteer beinhaltet allerdings keine Amino-PAHs, weshalb er für eine Analyse dieser Verbindungsklasse ungeeignet ist.

Weiterhin konnte anhand des Steinkohlenteers gezeigt werden, dass die Komplexität der basischen PANH-Fraktion bereits in diesen Proben enorm hoch ist. Zwar sind einige der hier identifizierten Verbindungen - wie beispielsweise das Acenaphthochionolin - vermutlich nur in äußerst geringen Konzentrationen in anderen petrochemischen Proben enthalten, jedoch besitzen viele Proben einen höheren Alkylierungsgrad als ein Steinkohlenteer. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, dass sich viele Verbindungen überlagern werden und als Folge der UCM im Chromatogramm entsteht.

### **7.3 Trennung einer Kohlenflüssigkeit auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase**

Die Ergebnisse aus Kapitel 7.2 lassen darauf schließen, dass die entwickelte Trennung durchaus auch mit Realproben erfolgreich durchgeführt werden kann. Da der bereits analysierte Steinkohlenteer keine Amino-PAHs enthielt, muss zuvor allerdings eine Realprobe gefunden werden, die auch diese Verbindungsklasse enthält. Wie bereits erwähnt eignen sich Kohlenproben besonders aufgrund der hohen Konzentration an Heterocyclen, Amino-PAHs und Nitrilen. Aus diesem Grund wurde erneut solch eine Probe gewählt. Die hier verwendete Kohlenflüssigkeit stellt die rein flüssige Fraktion aus einem destillierten Kohlenteer einer 1933 geschlossenen Kokerei nahe Werne (Deutschland) dar.

Für die Trennung wurde nach der beschriebenen Vorschrift (Kapitel 9.13 – ‚Aufkonzentrierung mit Aluminiumoxid‘) 1 mL der Kohlenflüssigkeit auf Aluminiumoxid aufkonzentriert und im Vakuum vom Lösemittel befreit. Im Anschluss wurde die Probe mit Dichlormethan auf 4 mL verdünnt. 100 µL der erhaltenen Lösung wurden nun auf einer Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase in vier Fraktionen getrennt. Die resultierenden GC-MS-Chromatogramme mit mehreren SIMs von ausgewählten Verbindungen sind in Abbildung 7-21 bis Abbildung 7-30 wiedergegeben.

Die Cyclohexan-Fraktion (Abbildung 7-21) zeigt dabei wie erwartet die PAHs auf. Dabei ist zuerst das Naphthalen bei 12,5 Minuten zu erkennen. Auch Phenanthren und Anthracen sind vertreten, wobei das Anthracen eine höhere Konzentration aufweist. Daneben lassen sich noch C1-Fluoranthren, C1-Pyren und Chrysen identifizieren. Da Benzo[*a*]anthracen einen etwas niedrigeren Retentionsindex aufweist als das Chrysen [88], resultiert das erste Signal dieses SIMS aus der kanzerogenen Verbindung.

Neutrale PANHs konnten hier nicht beobachtet werden, sodass hier erneut die Trenneffizienz dieser stationären Phase unter Beweis gestellt werden konnte.

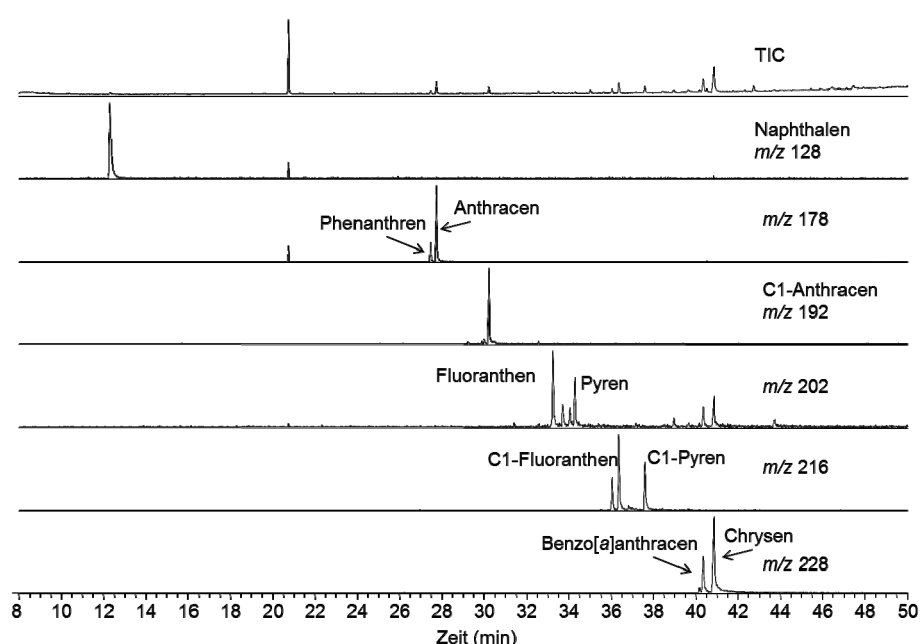


Abbildung 7-21 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Cyclohexan-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Die zweite Fraktion (Abbildung 7-22 und Abbildung 7-23) beinhaltet eine große Anzahl an verschiedenen neutralen PANHs. Das Signal mit der höchsten Intensität stellt dabei das Carbazol dar, allerdings sind auch einige Indol- und Benzocarbazolderivate gut erkennbar. Wie erwartet besitzt die Kohlenflüssigkeit keinen hohen Alkylierungsgrad, wodurch die Chromatogramme sehr übersichtlich werden. Von den Indolen und den Benzocarbazolen sind vor allem die methylierten Verbindungen noch gut zu identifizieren. C2-Indole und C2-Benzocarbazole sind zwar noch erkennbar, allerdings ver-



schwinden diese Analyten nahezu vollständig im Rauschen. Zweifach methylierte Carbazole sind hingegen mit einer höheren Konzentration präsent.

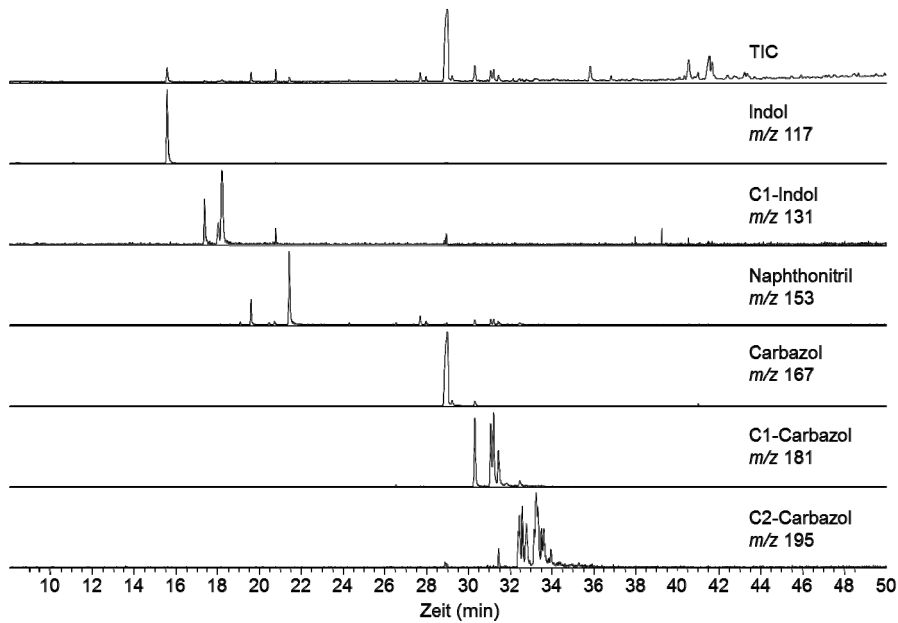


Abbildung 7-22 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Cyclohexan / Dichlormethan (80:20)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

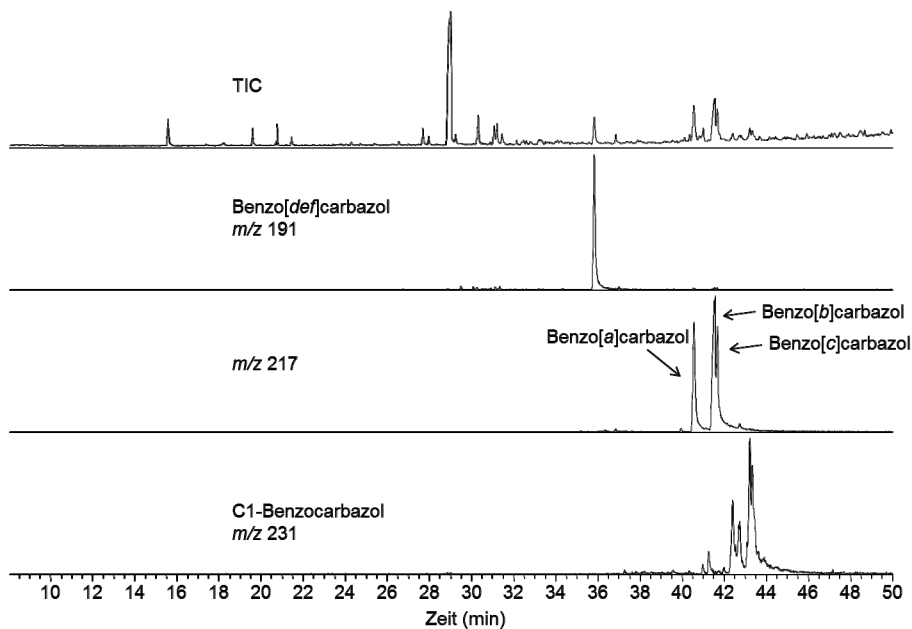


Abbildung 7-23 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Cyclohexan/Dichlormethan- (80:20)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Das Benzo[*def*]carbazol bzw. dessen Isomere ( $m/z$  191) wie das Naphtho[2,1,8-*cde*]indol dürfen hier aufgrund ihrer geringeren Masse nicht mit den normalen Benzo-carbazolen ( $m/z$  217) verwechselt werden. Die Strukturen von Benzo[*def*]carbazol, Naphtho[2,1,8-*cde*]indol sowie Benzo[*b*]carbazol sind in Abbildung 7-24 dargestellt. Da in der Probe lediglich ein Signal bei  $m/z$  191 zu erkennen ist, enthält der Steinkohlenteer vermutlich nur ein Isomer. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um das Benzo[*def*]carbazol, da dieses Isomer das energetisch Stabilere darstellt.

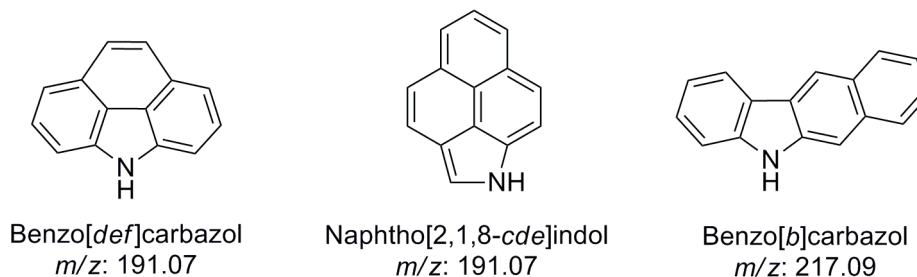


Abbildung 7-24 - Benzo[*def*]carbazol (links), Naphtho[2,1,8-*cde*]indol (Mitte), und Benzo[*b*]carbazol (rechts).

Die Standardtrennungen aus Kapitel 6.4.3 - ‚Standardtrennungen unter Verwendung der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase‘ zeigten bereits, dass Nitrile ebenfalls in der zweiten Fraktion eluieren. Dies kann nun auch anhand der genutzten Realprobe deutlich gemacht werden, da in Abbildung 7-22 einige dieser Nitrile zu erkennen sind. Das größte Signal resultiert aus dem 2-Naphthonitril bei 21,8 min. Auch die isomere Verbindung 1-Naphtonitril ist zu erkennen (19,8 min). Des Weiteren sind in geringen Konzentrationen einige C1-Naphthonitrile identifizierbar (Abbildung 7-25), welche zu dem Carbazol und zu dem ebenfalls erkennbaren Naphtoindol (30,2 min) isomer sind. Bei einem Vergleich der Intensitäten der C1-Naphthonitrile und des Carbazols wird durch dieses Chromatogramm deutlich, wie gering die Konzentrationen dieser Nitrile sind. Da beide Analyten die gleichen Massen besitzen, würden die C1-Naphthonitrile ohne chromatographische Trennung nicht zu identifizieren sein. Allerdings ist hier zu beachten, dass die meisten Ionisationsverfahren nicht in der Lage sind, die Nitrile zu ionisieren, wodurch die Gehaltsbestimmung von Carbazol beispielsweise über die ESI-MS im negativen Modus nicht verfälscht werden würde. Die Nitrile könnten somit jedoch nicht analysiert werden. Eine Identifizierung der Nitrile in der GC-EI-MS wäre hingegen ohne vorherige

Abtrennung nur über die Retentionszeit möglich. Dies bedeutet gleichzeitig, dass für viele Nitrile zuvor Standardreferenzen gemessen werden müssten, damit die Retentionszeiten ermittelt oder kalkuliert werden können. Gerade bei komplexen Matrices ist das nahezu unmöglich, da die Standardverbindungen aufwändig synthetisiert werden müssen oder relativ kostenintensiv sind. Auch würden die meisten Signale der Nitrile von den in weitaus höher konzentrierten neutralen PANHs überlagert werden und somit nicht erkennbar sein. Durch diese Überlagerung können sie in der GC-EI-MS hingegen schnell zu Mehrbefunden bei den neutralen PANHs führen, falls sich gleiche  $m/z$  überlagern würden.

Eine Trennung von Nitrilen und neutralen PANHs ist daher wichtig und soll in Kapitel 7.4 - ‚Trennung einer neutralen Stickstofffraktion auf CPO-27-Ni‘ anhand der entwickelten CPO-27-Ni-Phase näher besprochen werden.

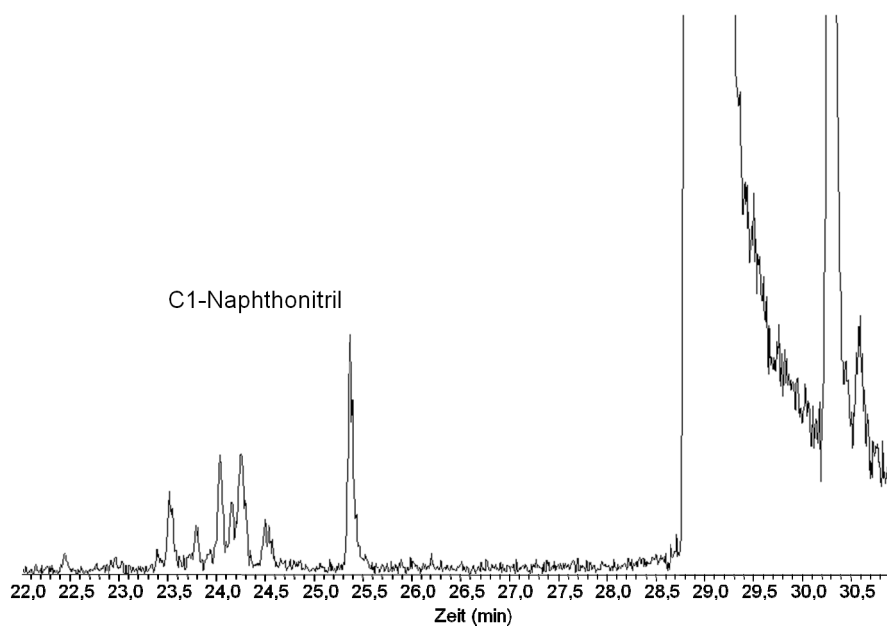


Abbildung 7-25 - SIMs ( $m/z$  167) der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

Im Gegensatz zu den bisherigen analysierten Realproben weist die Kohlenflüssigkeit in der dritten Fraktion verschiedene Amino-PAHs auf. Dabei sind neben den C1- und den C2-Anilinen mehrere Naphthylamine, Aminobiphenyle und Aminophenanthrene er-

kennbar (Abbildung 7-26). Das nicht-methylierte Anilin ist vermutlich ebenfalls in der Kohlenflüssigkeit enthalten, wurde jedoch mit dem *Solvent Delay* entfernt.

Bei der  $m/z$  193 können isomere Verbindungen der Aminoanthracene bzw. der Aminophenanthrene möglich sein, wodurch sich insgesamt acht Isomere ergeben. Im SIM sind hingegen lediglich zwei Signale zu erkennen. Da es wahrscheinlich ist, dass die Aminoanthracene bei Kohleproben in höheren Konzentrationen vorliegen als die Aminophenanthrene, handelt es sich vermutlich bei dem ersten Signal um das 1-Aminoanthracen oder das 9-Aminoanthracen, dessen Retentionsindices sich nur geringfügig unterscheiden [100, 101]. Das 2-Aminoanthracen besitzt einen etwas höheren Retentionsindex [102] und stimmt zusätzlich mit Standardmessungen überein.

Die Aminobiphenyle existieren in drei Isomeren, wobei das *o*-Aminobiphenyl als erstes eluiert, gefolgt von *m*-Aminobiphenyl und *p*-Aminobiphenyl. Bei dem SIM der  $m/z$  143 sind beide Isomere des Naphthylamins zu erkennen (21,8 min und 22,1 min).

Eine Identifizierung und Abtrennung bestimmter Aminverbindung ist unter anderem wichtig, da sie in Verdacht stehen, Blasen- und Nierenkrebs zu erzeugen [103]. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stuft das *o*-Toluidin, das 2-Aminonaphthalen und das 4-Aminobiphenyl beispielsweise in die Kategorie K1 ein [104]. Dies ist ein Beweis für die Toxizität dieser Verbindungen. Andere Amine, wie beispielsweise das 2,4,5-Trimethylanilin, sind in der Kategorie K2 eingestuft [105].

Das Signal bei 16,1 min resultiert aus bereits frühzeitig eluierendem Methylchinolin, welches ein identisches  $m/z$ -Verhältnis wie das Naphthylamin besitzt. Auch ist im TIC bei 28,3 min ein Signal für Acridin zu erkennen. Einige weitere bereits hier eluierende basische PANHs sind in Abbildung 7-27 gegeben. Zudem ist dort noch ein Aminofluoranthren (oder ein Aminopyren) zu erkennen, welche allerdings beide die identische Masse besitzen wie das C1-Benzophenanthridin (Abbildung 7-28), welches ebenfalls im SIM erkannt werden kann. Die Trennung ist nicht als vollständig zu betrachten, da bereits basische PANHs koeluiieren. Der Großteil dieser Verbindungen eluiert allerdings erst in der vierten Fraktion, wodurch eine gute Aufkonzentrierung der Amino-PAHs erzielt werden konnte. Die Trennung kommt hier der Trennung von LATER *et al.* [30] nahe, bei der ebenfalls basische PANHs in der Fraktion der Amino-PAHs koeluierten.

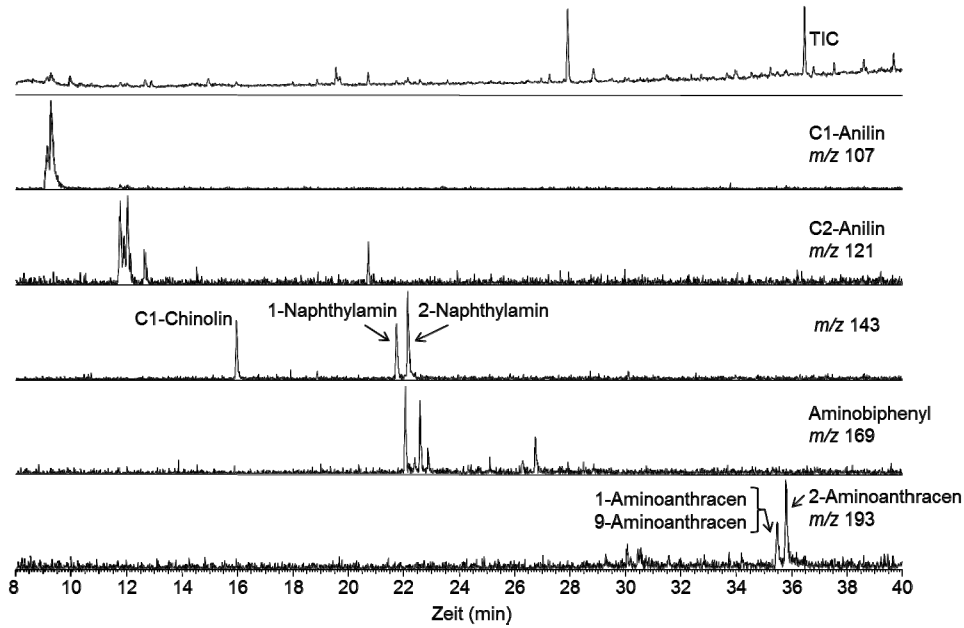


Abbildung 7-26 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Dichlormethan/Tetrahydrofuran-(95:5)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

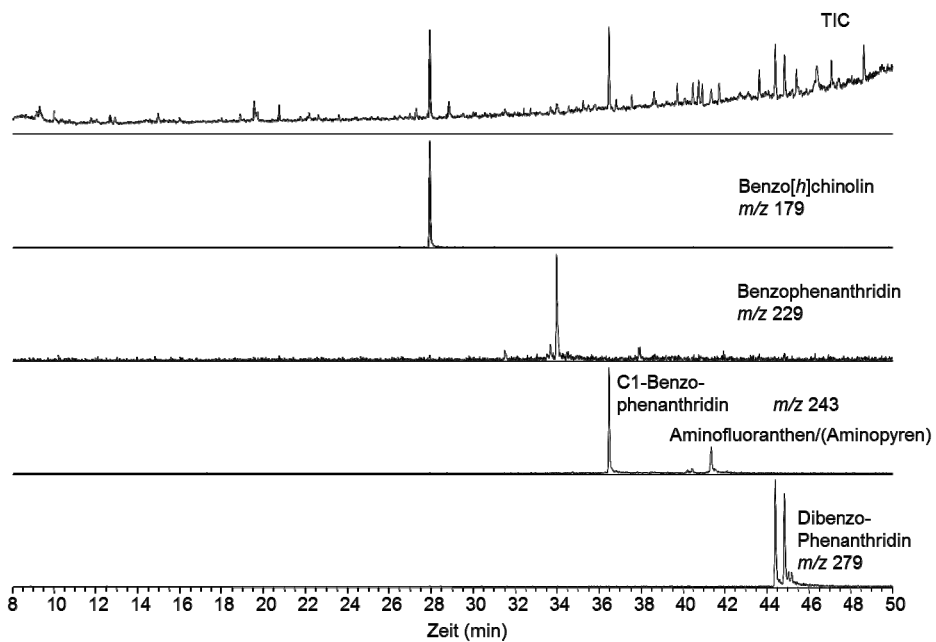


Abbildung 7-27 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs einiger basischen PANHs der Dichlormethan/Tetrahydrofuran-(95:5)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

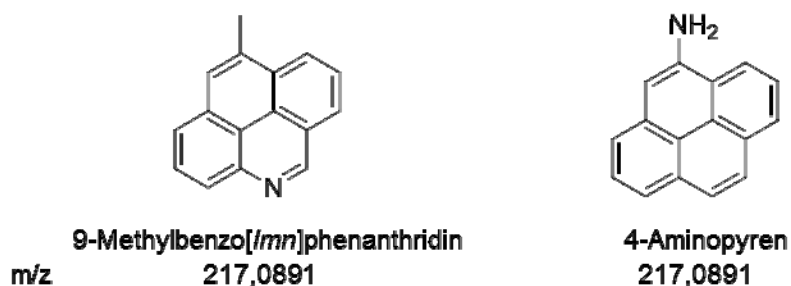


Abbildung 7-28 - Beispiel für isomere Stickstoffverbindungen der  $m/z$  217,0891.

Die vierte Fraktion der Trennung beinhaltet wie erwartet den Großteil der basischen PANHs. Abbildung 7-29 und Abbildung 7-30 geben den GC-MS-TIC mit einigen SIMs der basischen PANHs wieder. Auch hier sind vor allem die nicht-alkylierten sowie die einfach methylierten Verbindungen zu erkennen. Das Chinolin weist dabei ein hohes Signal auf. Auch Isochinolin ist zu erkennen. Von den Methylchinolinen konnten alle Isomere über Retentionsindices identifiziert werden [91]. Acridin sowie die isomeren Benzochinoline konnten ebenfalls den Signalen zugeordnet werden.

Zudem sind hier C1- sowie C2-Phenole identifizierbar, allerdings stellt dieses für die Analyse der Stickstoffverbindungen kein Problem dar, da die Phenole im Gegensatz zu den Monostickstoffverbindungen eine gerade Masse besitzen.

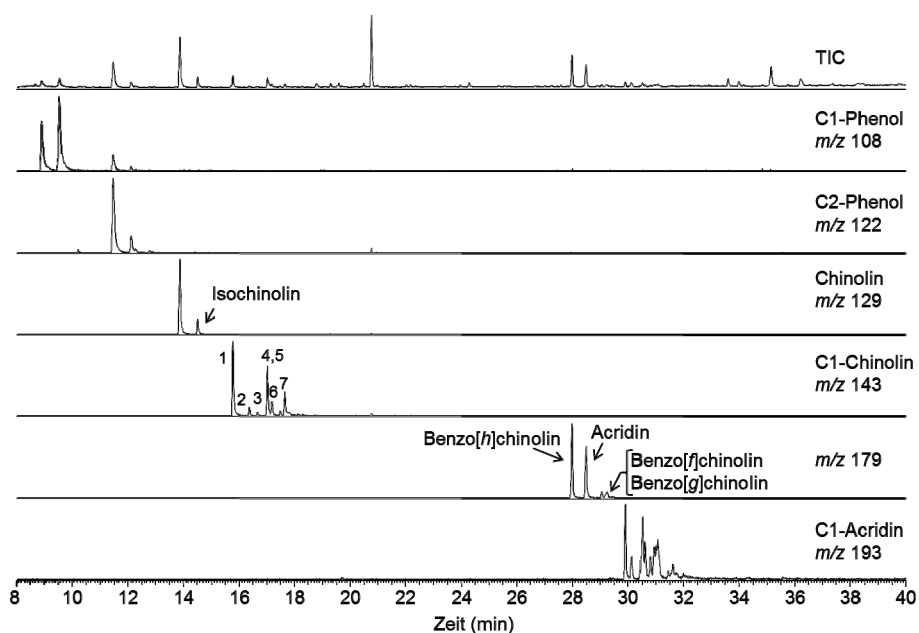


Abbildung 7-29 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Tetrahydrofuran-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.  
 1) 2-Methylchinolin, 2) 8-Methylchinolin, 3) 7-Methylchinolin, 4, 5) 6-Methylchinolin, 3-Methylchinolin, 6) 5-Methylchinolin, 7) 4-Methylchinolin

Abbildung 7-30 zeigt bei der  $m/z$  203 die möglichen Isomere des Indenochinolins sowie das Naphthochinolin, das Benzo[*lmn*]phenanthridin sowie das Naphthoisoquinolin auf. Auch die alkylierten Derivate dieser Verbindungen sowie einige Benzoacridine sind zu erkennen.

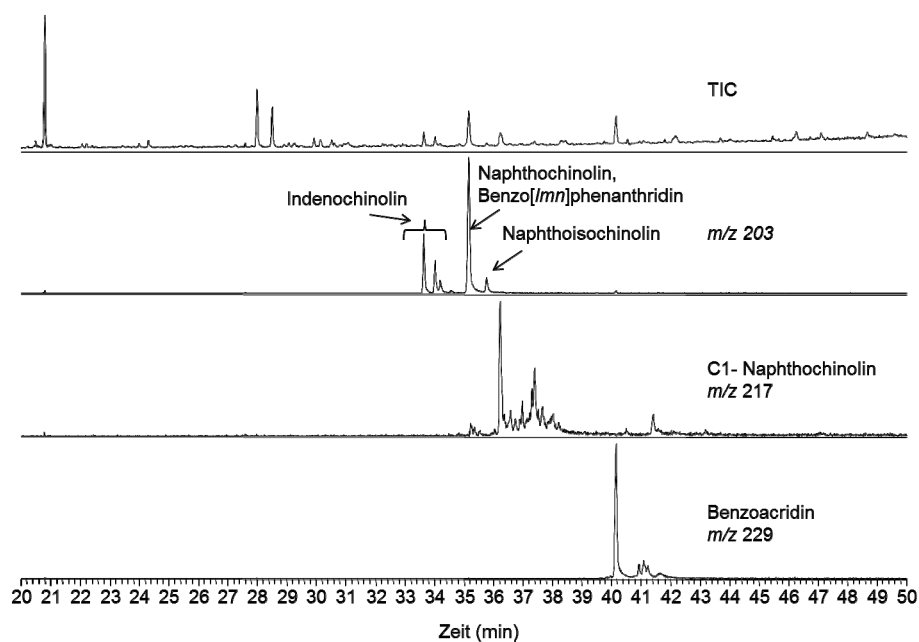


Abbildung 7-30 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Tetrahydrofuran-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

An dieser Stelle kann festgestellt werden, dass die Trennung in stickstofffreie Verbindungen, neutrale PANHs, Amino-PAHs sowie basische PANHs nahezu erfolgreich war. Ein Problem ergibt sich darin, dass einige basische PANHs bereits in der dritten Fraktion zu eluieren beginnen. Vor allem bei der Betrachtung der höher anellierten Derivate ist dies gut zu erkennen. Insgesamt sind die Amino-PAHs in dieser Fraktion allerdings um ein Vielfaches aufkonzentriert worden, wodurch die Trennung derjenigen von LATER *et al.* [30] gleichkommt.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die analysierte Kohlenflüssigkeit verschiedene Nitrile beinhaltet. Diese eluieren in der Fraktion der neutralen PANHs und können auf anderen stationären Phasen weiter aufgetrennt werden, wie im folgenden Kapitel gezeigt werden soll.



#### 7.4 Trennung der neutralen Stickstofffraktion auf CPO-27-Ni

In Anlehnung an die erfolgreiche Trennung zwischen Standardverbindungen der neutralen PANHs und der aromatischen Nitrile auf dem CPO-27-Ni wurde diese Trennung nun an einer Realprobe durchgeführt. Dazu eignete sich die neutrale Stickstofffraktion der Kohlenflüssigkeit der Hf/SiO<sub>2</sub>-Trennung besonders gut, da hier bereits einige Nitrile identifiziert werden konnten. Das resultierende Trennschema ist in Abbildung 7-31 wiedergegeben.

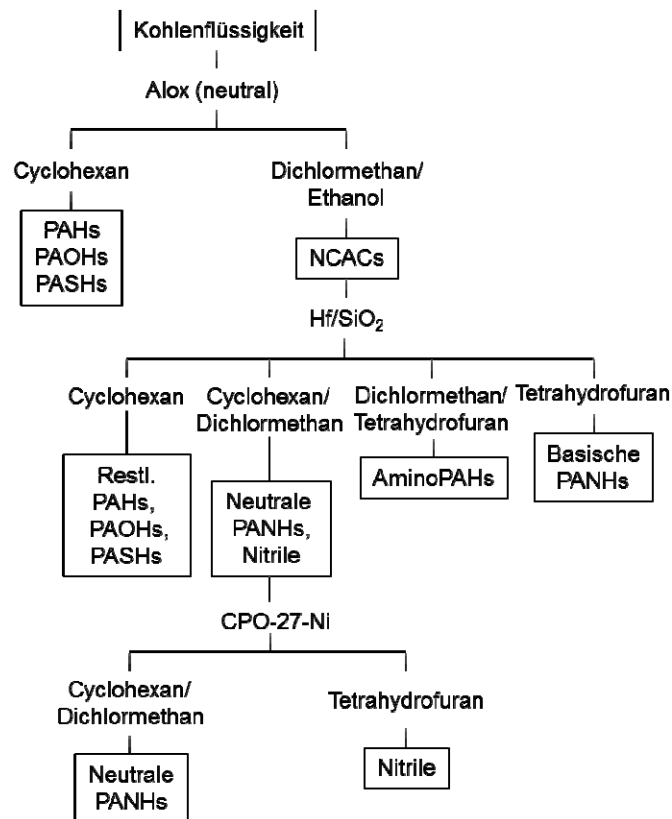


Abbildung 7-31 - Vollständiges Trennschema auf den entwickelten stationären Phasen.

Für die Trennung wurde die Fraktion der Kohlenflüssigkeit zunächst auf 100 µL aufkonzentriert. Im Anschluss wurde die komplette Fraktion auf die CPO-27-Ni-Phase injiziert und chromatographisch getrennt. Abbildung 7-32 beinhaltet das resultierende HPLC-Chromatogramm.

Die erste Fraktion wurde mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan im Verhältnis von 60:40 eluiert. Der TIC sowie die einzelnen SIMs dieser Fraktion sind in Abbildung 7-33 wiedergegeben. Die zweite Fraktion wurde mit Tetrahydrofuran eluiert. Die GC-MS-Daten der separierten Fraktionen sind in Abbildung 7-34 dargestellt.

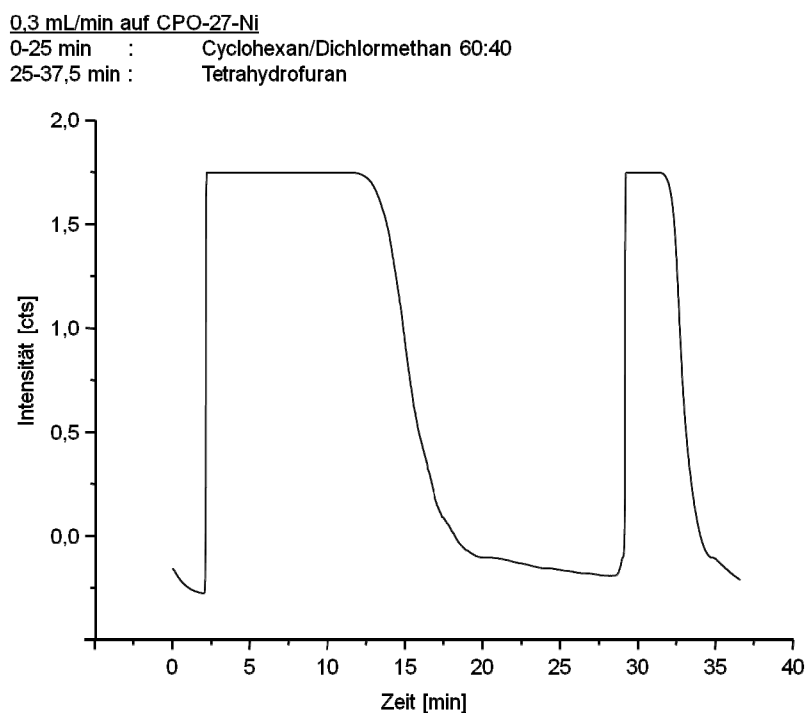


Abbildung 7-32 - HPLC-Chromatogramm der neutralen Stickstofffraktion der Kohlenflüssigkeit.

Wie erwartet weist die erste Fraktion die neutralen PANHs auf. Prinzipiell können alle neutralen PANHs wiedergefunden werden, die auch zuvor auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase identifiziert wurden. Die Nitrile konnten in dieser Fraktion nicht identifiziert werden und sind daher erfolgreich abgetrennt.

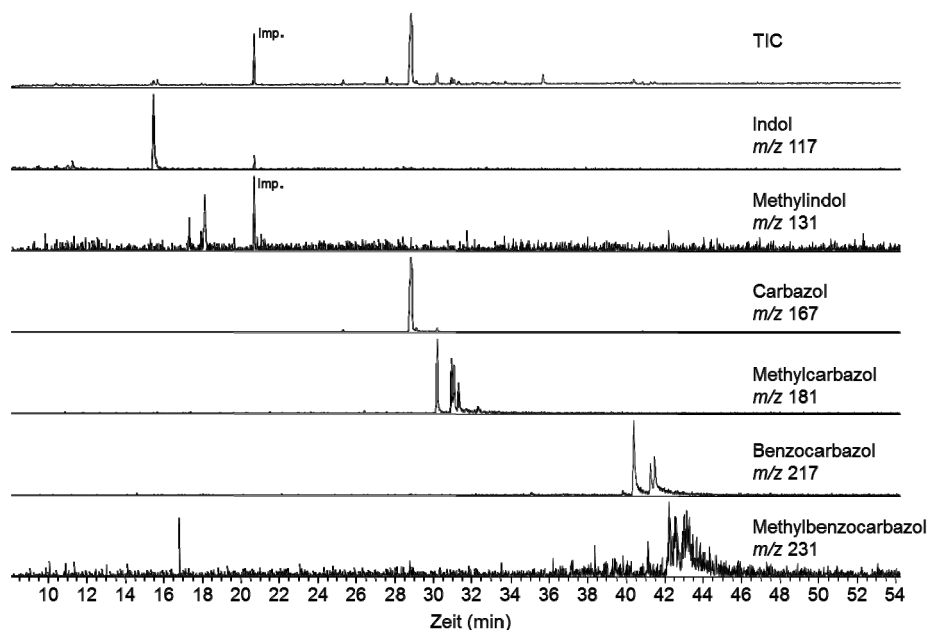


Abbildung 7-33 - GC-MS-TIC (oben) der ersten CPO-27-Ni-Fraktion (Elution durch Cyclohexan/Dichlormethan 60:40) einer Trennung der neutralen Stickstofffraktion einer Kohlenflüssigkeit; DB5-Phase.

In der zweiten Fraktion können die Nitrile hingegen wiedergefunden werden. Besonders gut ist hier das 2-Naphthonitril zu erkennen, welches auch schon vor der Trennung ein relativ hohes Signal aufzeigte. Das 1-Naphthonitril ist entgegen den Erwartungen an dieser Stelle nicht mehr zu erkennen. Weiterhin sind die C1-Naphthonitrile vorhanden sowie das Anthracencarbonitril. An dieser Stelle muss betont werden, dass die Nitrile jeweils lediglich ein Signal mit etwas höherer Konzentration aufweisen. Hier ist noch nicht vollständig geklärt, ob die isomeren Nitrile koeluiieren oder ob ein bestimmtes Isomer mit höheren Konzentrationen in der Kohlenflüssigkeit vorhanden ist.

In dieser Fraktion kann allerdings auch ein restlicher Gehalt an den neutralen PANHs Indol und Carbazol identifiziert werden. Die Ursache liegt vermutlich darin, dass die erste Fraktion nicht lange genug eluiert wurde. Die Trennung ist dadurch nicht vollständig, kann allerdings vermutlich durch die Injektion einer geringeren Menge an Analyten oder durch das längere Auffangen der ersten Fraktion vervollständigt werden.

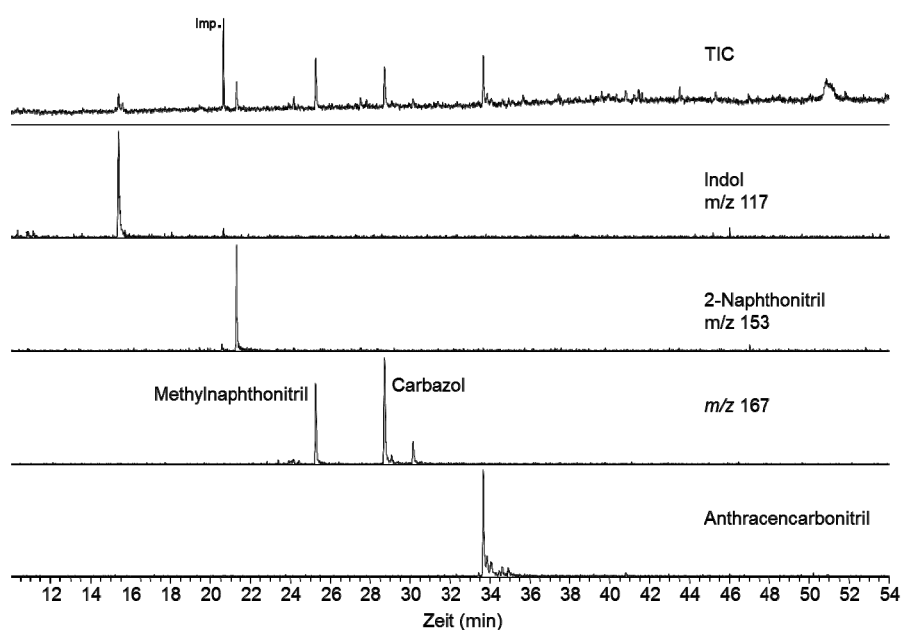


Abbildung 7-34 - GC-MS der zweiten CPO-27-Ni-Fraktion (Elution durch THF) einer Trennung der neutralen Stickstofffraktion einer Kohlenflüssigkeit; DB5-Phase.

Anhand des Chromatogramms in Abbildung 7-35 ist zu erkennen, dass das Methylnaphthonitril sehr stark aufkonzentriert wurde. Da es mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 167,07 exakt die identische Masse wie das Carbazol besitzt, sind beide Verbindungen in einem SIM zu erkennen. Tabelle 7-1 belegt, dass die Fläche unter dem Carbazol-Signal (28,7 min) mehr als das 300-fache größer ist als die des C1-Naphthonitrils (25,3 min). Wird diese Probe nun auf dem CPO-27-Ni getrennt, so ist die Fläche unter dem Carbazol-Signal nur noch geringfügig größer. Abbildung 7-35 zeigt den Vergleich direkt anhand der Chromatogramme. Dieses Beispiel belegt die hohe Aufkonzentrierung auf dieser stationären Phase.

Tabelle 7-1 - Peakflächenvergleich vor und nach der Trennung auf dem CPO-27-Ni

	<i>Signal 1 (25,3 min) : Signal 1 (28,7 min)</i>
Verhältnis der Signalflächen vor der Trennung auf CPO-27-Ni	1 : 317,4
Verhältnis der Signalflächen nach der Trennung auf CPO-27-Ni	1 : 1,8

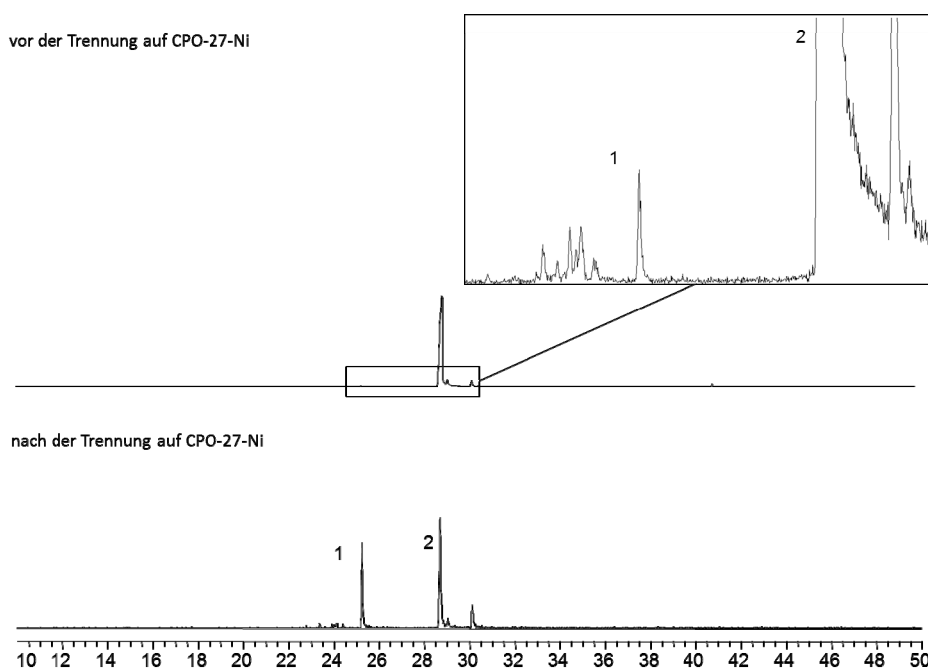


Abbildung 7-35 - Extrahierte  $m/z$  167 vor (oben) und nach (unten) der Trennung auf dem CPO-27-Ni. 1 = C1-Naphtonitril, 2 = Carbazol; DB5-Phase.

Insgesamt ist es vermutlich möglich, die Nitrile vollständig abzutrennen, wenn innerhalb der Trennung mittels der HPLC die Cyclohexan/Dichlormethan-Fraktion über einen längeren Zeitraum gesammelt, die Polarität des Laufmittels der ersten Fraktion geringfügig erhöht oder eine niedrigere Menge an Probe injiziert wird. Diese Experimente konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, jedoch bilden sie einen hervorragenden Ansatz für zukünftige Forschung.

Ein Nachteil dieses MOFs ist, wie auch bei vielen anderen genutzten MOFs, dass die Partikelgröße bei der Synthese nicht genau eingestellt werden kann und die Partikelgrößenverteilung insgesamt sehr groß ist. Da sich generell kleine Partikel bilden, ist der Druck innerhalb der HPLC-Säule enorm hoch. Bei einer zunehmenden Zahl an Messungen blockieren die kleineren Teilchen die Filtersysteme der HPLC-Säule immer mehr, wodurch der Druck kontinuierlich steigt. Dadurch ist die Lebensdauer der stationären Phase stark begrenzt. Die ersten Chromatogramme auf dieser Phase wurden daher bei einem Fluss von 0,5 mL/min aufgenommen (siehe Messung der Standards in Abbildung 6-13). Die letzten Chromatogramme konnten hingegen zur Reduzierung des Druckes auf den Wert der ersten Trennungen (335 - 355 bar) nur noch bei einer Flussgeschwindigkeit von 0,3 mL/min aufgezeichnet werden.

Auch wurde versucht, die kleineren Partikel vor dem Packen der HPLC-Säule durch Dekantieren zu entfernen. Dies ist bei einer Dispersion des Feststoffes möglich, da sich die größeren Partikel durch die Gravitationskraft schneller absetzen. Allerdings führte diese Prozedur zu keiner nennenswerten Verminderung der Drücke innerhalb der HPLC.

Im Allgemeinen ist an dieser Stelle festzuhalten, dass die Trennung auf dem CPO-27-Ni-MOF nahezu erfolgreich durchgeführt werden konnte und sich hier für weitere Studien ein großes Potenzial ergibt. Die Nitrile konnten äußerst stark aufkonzentriert werden und innerhalb der GC-MS-Analysen identifiziert werden.

Da bis heute noch keine einzige chromatographische Methode entwickelt wurde, die die neutralen PANHs und die Nitrile ohne involvierte chemische Reaktionen trennen konnte, ist diese Phase die erste ihrer Art, die diese Separierung durchführen kann.

Insgesamt wurden Trennungen zwischen Nitrilen und neutralen PANHs aus fossilen Brennstoffen bis heute, wie in der Einleitung beschrieben, wenig studiert, sodass weitere Forschungen auf diesem Gebiet von großem Interesse sind.

## 7.5 Trennung eines ‚*Light Gas Oils*‘ auf dem Zr-MOF

Das Zr-MOF, welches in Kapitel 6.2.5 - ‚Zr-MOF‘ beschrieben wurde, erwies bei der Trennung von Standardverbindungen ein enormes Potenzial zur Trennung der basischen PANHs. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Amino-PAHs bereits mit einem relativ unpolaren Laufmittelgemisch (Cyclohexan/Dichlormethan 80:20) eluiert werden, während hingegen die basischen PANHs erst mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Dioxan (80:20) eluiert wurden. Auf der Basis dieser guten Ausgangsergebnisse wurde eine Methode zur Trennung einer Realprobe auf dem Zr-MOF entwickelt.

Ein kleiner Nachteil dieser Phase ist, dass die neutralen PANHs bereits in der ersten Fraktion eluieren und dadurch mit restlichen PAHs, PASHs oder PAOHs koeluieren. Dieses Problem konnte behoben werden, indem die Zr-MOF-Phase nicht alleine, sondern in Kombination mit der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase verwendet wurde. Damit sollte realisiert werden, dass auf der Zr-MOF-Phase lediglich die basischen PANHs abgetrennt werden. Die restlichen Verbindungsklassen (stickstofffreie Verbindungen, neutrale PANHs, Amino-PAHs) sollten im Anschluss auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase getrennt werden. Durch diese Reihenfolge der Trennungen ist es nicht möglich, dass die basischen PANHs auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase in der Fraktion der Amino-PAHs koeluieren, da sie zuvor bereits abgetrennt werden. Das resultierende Schema der Trennung ist in Abbildung 7-36 gegeben.

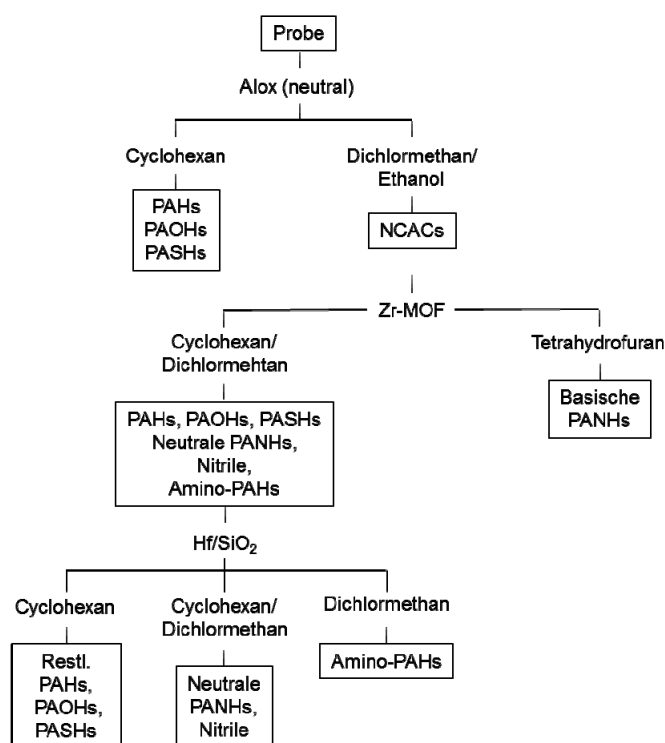


Abbildung 7-36 - Trennschema der Kombination von einer Zr-MOF-Phase mit der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase.

Für die Trennung auf dem Zr-MOF wurde ein *Light Gas Oil* (LGO), eine niedrigsiedende Fraktion eines Ölsandes, genutzt. Ölsande bestehen hauptsächlich aus Silikaten, Ton und Wasser sowie dem Öl. Das Öl wird dabei zumeist im Tagebau gefördert, so wie es in Venezuela oder Kanada, den größten Lagerstätten der Ölsande, geschieht. Eine Gewinnung aus tieferen Erdschichten ist ebenfalls möglich. So wurde beispielsweise im deutschen Wietze zwischen 1918 und 1963 etwa eine Million Tonnen Ölsand unter Tage abgebaut [106]. Die Kohlenwasserstoffe des Öls sind dabei eher kerogen- oder bitumenartig und müssen demzufolge noch intensiv aufgearbeitet werden. Die resultierenden Gemische weisen im Allgemeinen eine Vielzahl an Verbindungen mit hohem Alkylierungsgrad auf, wodurch sie äußerst komplex sind. An dieser Stelle ist anzumerken, dass der Abbau zwar durch die steigenden Erdölpreise immer rentabler wird, das Verfahren allerdings als äußerst umweltbedenklich gilt, da neben den entstehenden Treibhausgasen ein hoher Wasserverbrauch vonnöten ist. Für die Entsorgung des kontaminierten Wassers gibt es bis heute keine optimale Lösung. Das hier analysierte LGO ist eine Fraktion eines kanadischen Ölsandes (Fa. Syncrude) mit einem Siedebereich zwischen 139 °C und 527,5 °C.



Von einer solchen Probe wurden 1,5 mL nach dem in Kapitel 9.13 - ‚Aufkonzentrierung mit Aluminiumoxid‘ angegebenen Verfahren auf Aluminiumoxid getrennt und im Anschluss mit Dichlormethan auf 1 mL aufkonzentriert. Aufgrund der geringen Kapazität des Zr-MOFs wurden von dieser Probe pro Messung lediglich 20 µL auf der stationären Phase getrennt. Die Fraktionierung auf dem Zr-MOF wurde insgesamt fünf Mal durchgeführt und die entsprechenden Fraktionen jeweils addiert.

Abbildung 7-37 zeigt das GC-FID-Chromatogramm der zweiten Fraktion des auf dem Zr-MOF getrennten LGOs. Wie erwartet sind hier eine Vielzahl an alkylierten Chinolinen und Acridinen zu erkennen. Auch hier ergibt sich der schon in Kapitel 7.1- ‚Trennung eines spanischen Diesels auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase‘ beschriebene UCM, der aus der Überlagerung von vielen Signalen verschiedener basischer PANHs resultiert.

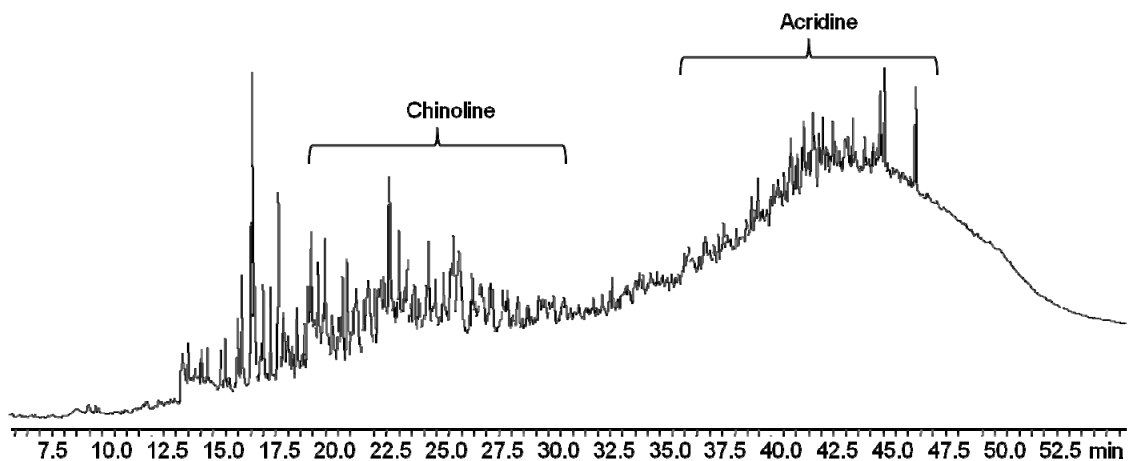


Abbildung 7-37 - GC-FID-Chromatogramm der zweiten Fraktion der Zr-MOF Trennung; SLB-IL-59-Phase.

Die erste Fraktion der Trennung auf dem Zr-MOF wurde im Anschluss auf die Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase injiziert und in drei Fraktionen getrennt. Zunächst wurde mit Cyclohexan eluiert, wobei die resultierende Fraktion wie erwartet die stickstofffreien Verbindungen verschiedener PAHs, PASHs und PAOHs beinhaltet.

Die zweite Fraktion, welche mit einem Gemisch aus Cyclohexan/Dichlormethan (80:20) eluiert wurde, weist die neutralen PANHs auf (Abbildung 7-38). Neben einigen alkylierten Indolen sind hier vor allem die alkylierten Carbazole zu erkennen. Dies spiegelt

auch die Erwartungen wieder, da die Indole aufgrund ihrer hohen Reaktivität in den Realproben nur noch geringfügig vorhanden sind.

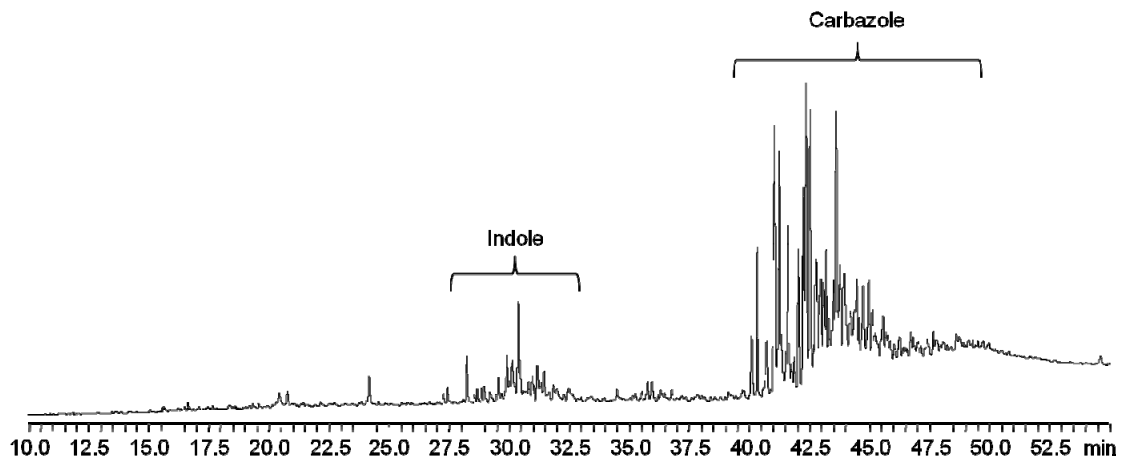


Abbildung 7-38 - GC-FID-Chromatogramm der Cyclohexan/Dichlormethan (80:20)-Fraktion der ersten Zr-MOF-Fraktion, gemessen auf Hf/SiO<sub>2</sub>-Trennung; SLB-IL-59-Phase.

Die dritte Fraktion der Trennung auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase sollte nun die Amino-PAHs beinhalten. Abbildung 7-39 gibt das GC-FID-Chromatogramm dieser Fraktion wieder. Erkennbar sind hier jedoch keine Amino-PAHs, sondern lediglich restliche Chinolin-Derivate. Aus diesem Chromatogramm wird deutlich, dass die Abtrennung der basischen PANHs auf dem Zr-MOF nicht erfolgreich war, da diese Verbindungsklasse nicht in der ersten Fraktion des Zr-MOFs vorhanden sein dürfte. Bei einer genaueren Analyse ist zu erkennen, dass besonders die Derivate der Chinoline in der ersten Fraktion koelulieren. Diejenigen der Acridine sind hingegen nur in äußerst geringen Konzentrationen zu erkennen. Weiterhin ist auch der UCM im Chromatogramm nahezu verschwunden. Es handelt sich folglich nicht um eine Überladung der stationären Phase.

Somit ist festzuhalten, dass die Trennung auf dem Zr-MOF nicht erfolgreich war, da vor allem die Chinolin-Derivate nicht vollständig retardiert werden konnten. Hier ergibt sich eine Kontroverse, da theoretisch die höher alkylierten und anellierten Verbindungen stärker mit dem unpolaren Laufmittel wechselwirken sollten und dadurch die Acridin-Derivate früher eluieren sollten als die Chinoline.

Die Zr-MOF-Phase zeigt demnach viel Potenzial für die Trennung von Proben mit geringer Komplexität. Für petrochemische Analysen ist sie jedoch nicht sonderlich gut geeignet.

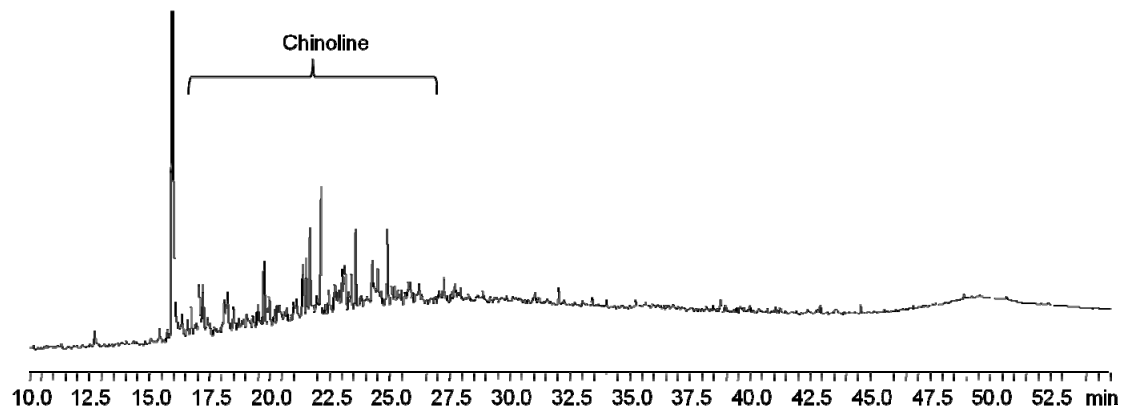


Abbildung 7-39 - GC-FID-Chromatogramm der Dichlormethan-Fraktion der ersten Zr-MOF-Fraktion, gemessen auf Hf/SiO<sub>2</sub>-Trennung; SLB-IL-59-Phase.

Eine weitere Frage ergibt sich darin, weshalb die Chinoline auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase bereits mit Dichlormethan eluieren, obwohl sie hier eigentlich erst mit Tetrahydrofuran eluiert werden sollten. Dieses Trennung belegt das bereits in Kapitel 6.6 - ‚Grenzen der metallmodifizierten Silicaphasen‘ angesprochene Verhalten, dass die Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase lediglich über einen kurzen Zeitraum stabil ist. Es ist dabei, wie bereits bei den Messungen der Standardverbindungen auf der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase beschrieben, nicht eindeutig, ob mit der steigenden Anzahl an Messungen ein Teil des Hafniums als Komplex aus der Säule eluiert, oder ob die stationäre Phase durch einige in den Proben enthaltenen Verbindungen bzw. den genutzten Laufmitteln irreversibel deaktiviert wird. Die zweite These ist jedoch, wie bereits diskutiert, die wahrscheinlichere. Letztendlich wird die Reproduzierbarkeit der Trennungen auf dieser Phase dadurch eingeschränkt. Für die Zr-MOF-Phase ist dies allerdings nicht von Bedeutung, da die Chinolin-Derivate bereits in der ersten Fraktion zu eluieren beginnen und die Trennung somit nicht vollständig ist.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene neue stationäre Phasen für die HPLC vorgestellt, von denen viele ein hohes Potenzial zur erfolgreichen Trennung von verschiedenen Stickstoffklassen aufzeigten. Wie erwartet, ist die Trennung von stickstofffreien Verbindungen, neutralen sowie basischen PANHs keine große Herausforderung, obwohl sich stets neue Veröffentlichungen mit diesen Trennungen beschäftigen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag daher vor allem in der Trennung von Nitrilen und neutralen PANHs sowie von Amino-PAHs und basischen PANHs.

Es konnten mehrere stationäre Phasen entwickelt werden, die hervorragende Trenneigenschaften für die verschiedenen Stickstoffklassen aufwiesen. Die Fraktionierung von Standardverbindungen konnte, vor allem auf den Hafniumionen-modifizierten und den Zirkoniumionen-modifizierten Silicaphasen, erfolgreich durchgeführt werden. Ebenso konnten einige analytische Daten über Diesel- und Kohleproben erhalten werden.

Zufriedenstellende Ergebnisse ließen sich erzielen, indem aus einer Kohlenflüssigkeit die Amino-PAHs auf einer Hafniumionen-modifizierten Silicaphase (Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase) von einem Großteil der basischen PANHs getrennt werden konnten. Bei der Analyse eines Steinkohlenteers konnten ein *gespiktes* Amino-PAH vollständig von den basischen PANHs entfernt werden.

Ferner war es möglich, die neutralen PANHs besonders lange zu retardieren, wodurch eine Abtrennung von PAHs, PASHs und PAOHs ermöglicht wurde.

Die Trennung zeigt jedoch auch Nachteile auf. So ist beispielsweise die Lebensdauer einer solchen Phase kurz und die Reproduzierbarkeit der Messungen dadurch mit steigender Zahl der Trennungen eingeschränkt. Als Folge koeluieren die basischen PANHs vollständig in der Fraktion der Amino-PAHs, wodurch ein unerwünschter Nachteil bei massenspektrometrischen Verfahren entstehen würde, da viele Komponenten dieser zwei Verbindungsgruppen Funktionsisomere sind.

Es konnte weiterhin anhand der Trennung eines Steinkohlenteers gezeigt werden, dass Realproben eine enorme Anzahl verschiedener basischer PANHs enthalten. Dies führt bei der Analyse von Proben mit einem hohen Alkylierungsgrad zu einem UCM in den Gaschromatogrammen.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass die metallorganischen Gerüstverbindungen als stationäre Phase in der HPLC eingesetzt werden können und dadurch eine Trennung nach verschiedenen Substituenten erzielt werden kann. So war die Trennung von neutralen PANHs und Nitrilen auf einer solchen Gerüstverbindung möglich. Dabei eignete sich besonders das CPO-27-Ni, da hier die Nitrilgruppe an der freien Koordinationsstelle des Nickels bzw. durch das positive elektrochemische Potenzial der Pore eine Wechselwirkung eingeht. Als Folge werden die Nitrile stärker retardiert als neutrale PANHs und lassen sich gut abtrennen. In der Fraktion der Nitrile eluieren weiterhin wenige neutrale PANHs, allerdings sollte es möglich sein, diese durch eine Optimierung der Methode abzutrennen.

Durch diese neue stationäre Phase wurde das erste Verfahren entwickelt, das in der Lage ist, neutrale PANHs von Nitrilen zu trennen. Dies ist besonders wichtig, da die Nitrile bis heute vergleichsweise nur wenig studiert wurden, insbesondere da viele Ionisationstechniken nicht in der Lage sind, diese Verbindungsklasse einer massenspektrometrischen Analyse zugänglich zu machen. Durch eine Abtrennung in der HPLC ist hingegen eine einfache chromatographische Analyse möglich, vor allem, wenn die neutralen PANHs vollständig abgetrennt werden.

Da die Entwicklung der neuen Verfahren zur Aufkonzentrierung erfolgreich war, ist es nun notwendig, die Methoden zu optimieren. Für eine Trennung von Amino-PAHs ist es erforderlich, dass für die metallionen-imprägnierten Silicaphasen eine längere Lebensdauer gewährleistet wird. Es ist somit fraglich, ob es sinnvoll ist, die basischen Stickstoffgruppen auf diesen Phasen zu trennen oder die von POLO *et al.* vorgeschlagenen SiO<sub>2</sub>-Kartuschen zu nutzen [38].

Bei den Trennungen der Nitrile ergibt sich ein sehr interessanter Ansatz für zukünftige Forschung. Hier ist es notwendig, dass die neutralen PANHs und die Nitrile vollkommen voneinander isoliert werden. Dies ist vermutlich bereits möglich, indem die erste Fraktion über einen längeren Zeitraum eluiert wird. Die Optimierung ist in Abbildung 8-1 anhand der roten Verlängerungslinie der ersten Fraktion dargestellt.

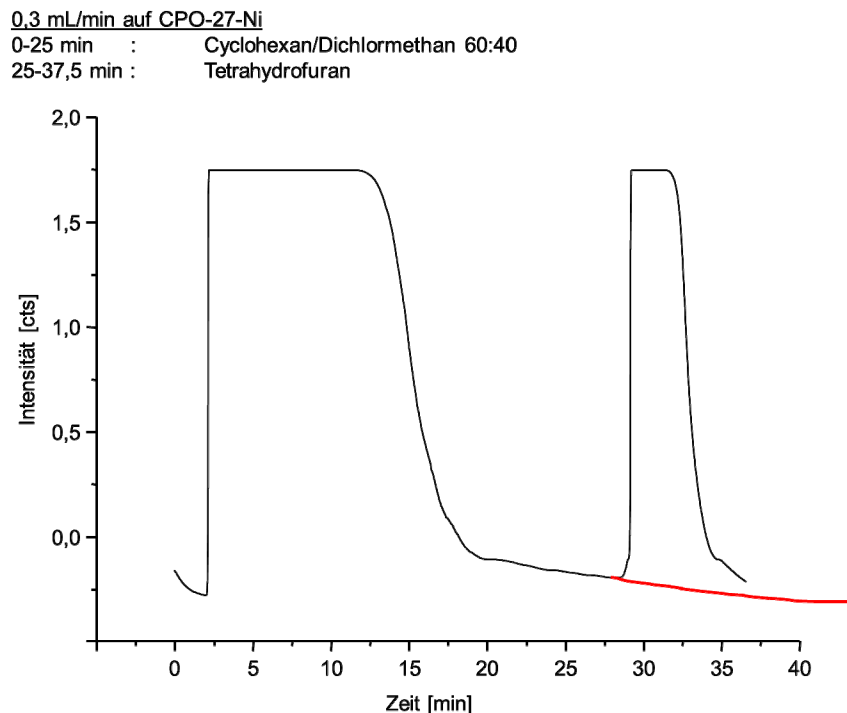


Abbildung 8-1 - Darstellung zur Optimierung der Fraktionierung auf dem CPO-27-Ni.

Im Anschluss an die vollständige Isolation der Verbindungsklassen sollte es ferner möglich sein, über einen internen Standard zu quantifizieren. Dazu könnten fluorierte Standardverbindungen genutzt werden, da diese in den Realproben nicht präsent und somit bei der Analyse nicht stören würden. Die Quantifizierung ist dabei ein entscheidender Schritt, der vor allem für die Raffinerie, aber auch aus umweltchemischen Gesichtspunkten, von Bedeutung ist.

Letztendlich könnten Studien an weiteren komplexeren Realproben durchgeführt werden, damit neben einer Kohlenflüssigkeit auch Daten für höher alkylierte oder anellierte Verbindungen vorhanden sind.

Zudem wäre eine Rückverfolgung über die Entstehung der Nitrile während thermischer Prozesse von starkem Interesse. Vor allem Raffinerien würden durch solche Resultate profitieren, da die *Crack*prozesse bei erhöhten Temperaturen stattfinden und die Nitrile bei diesen Bedingungen schnell entstehen können.

Da sich die Metallorganischen Gerüstverbindungen erfolgreich als stationäre Phase einsetzen lassen, ergibt sich hier ebenfalls ein weiterer Ansatz für zukünftige Forschung.

So können aufgrund der hier erhaltenen Ergebnisse aus den eingesetzten MOFs positive und negative Folgerungen geschlossen werden. Die Porengröße ist für die Trennung an dieser Stelle nicht von Interesse, da größere Verbindungen ohnehin den Poren nicht zugänglich sind und die MOFs zudem ab einer bestimmten Größe interpenetrieren würden.

Aufbauend auf diesen Grundlagen kann nach weiteren MOFs gesucht werden, die für die Gruppentrennung von Stickstoff- oder auch von anderen Verbindungsklassen geeignet sind.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Synthese der Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase [29]

10 g LiChrosorb Si100 (Partikelgröße: 10 µm) wurden zunächst für vier Stunden bei 160 °C aktiviert. Unter Schutzgas wurde das aktivierte Kieselgel in einem Zweihalskolben mit 5 mL TiCl<sub>4</sub> versetzt und für acht Stunden in 100 mL Dichlormethan refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und für 30 min auf 150 °C erhitzt, damit restliches HCl, welches als Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, verdampfen konnte. Das Produkt wurde daraufhin zunächst mit Wasser, anschließend mit Dichlormethan gewaschen und für fünf Stunden bei 200 °C getrocknet.

### 9.2 Synthese der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase

10 g LiChrosorb Si100 (Partikelgröße: 10 µm) wurden zunächst für vier Stunden bei 160 °C aktiviert. Unter Schutzgas wurde das aktivierte Kieselgel in einem Zweihalskolben mit 5 g ZrCl<sub>4</sub> versetzt und für acht Stunden in 100 mL Dichlormethan refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und für 30 min auf 150 °C erhitzt, damit restliches HCl, welches als Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, verdampfen konnte. Das Produkt wurde daraufhin zunächst mit Wasser, anschließend mit Dichlormethan gewaschen und für fünf Stunden bei 200 °C getrocknet.

### 9.3 Synthese der Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase

10 g LiChrosorb Si100 (Partikelgröße: 10 µm) wurden zunächst für vier Stunden bei 160 °C aktiviert. Unter Schutzgas wurde das aktivierte Kieselgel in einem Zweihalskolben mit 5 g HfCl<sub>4</sub> versetzt und für acht Stunden in 100 mL Dichlormethan refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und für 30 min auf 150 °C erhitzt, damit restliches HCl, welches als Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, verdampfen konnte. Das Produkt wurde daraufhin zunächst mit Wasser, anschließend mit Dichlormethan gewaschen und für fünf Stunden bei 200 °C getrocknet.



#### 9.4 Synthese der TiOMe/SiO<sub>2</sub>-Phase

4 g LiChrosorb Si100 (Partikelgröße: 10 µm) wurden zunächst für vier Stunden bei 160 °C aktiviert. Unter Schutzgas wurde das aktivierte Kieselgel in einem Zweihalskolben mit 4 mL TiCl<sub>4</sub> versetzt und für acht Stunden in 20 mL Dichlormethan refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und für 30 min auf 150 °C erhitzt, damit restliches HCl, welches als Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, verdampfen konnte. Das Produkt wurde daraufhin in Methanol aufgeschlämmt und für 8 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff wurde erneut filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und für 8 Stunden bei 200 °C getrocknet.

#### 9.5 Synthese der Ti-Glykol/SiO<sub>2</sub>-Phase

4 g LiChrosorb Si100 (Partikelgröße: 10 µm) wurden zunächst für vier Stunden bei 160 °C aktiviert. Unter Schutzgas wurde das aktivierte Kieselgel in einem Zweihalskolben mit 4 mL TiCl<sub>4</sub> versetzt und für acht Stunden in 20 mL Dichlormethan refluxiert. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und für 30 min auf 150 °C erhitzt, damit restliches HCl, welches als Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, verdampfen konnte. Das Produkt wurde daraufhin in Ethylenglykol aufgeschlämmt und für 8 Stunden bei 70 °C gerührt. Der Feststoff wurde erneut filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und für 8 Stunden bei 200 °C getrocknet.

#### 9.6 Synthese von 3-Octylindol

Zu einer Lösung aus Phenylhydrazin (2,70 g; 25 mmol) in 30 mL Toluol wurde unter ständigem Rühren Decanal (3,91 g; 25 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde im Anschluss für 48 Stunden in einem Dean-Stark-Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Nachfolgend wurde das Produkt über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Decanalphenylhydrazon wurde in 30 mL Chloroform gelöst und unter Rühren mit ZnCl<sub>2</sub> (1,6 g; 11,7 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde erneut für 48 Stunden unter Rückfluss gerührt und im Anschluss filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt.

Die Reaktionskontrolle mittels GC-MS zeigt das erwartete Produkt 3-Octylindol (Reinheit = 78,4%).

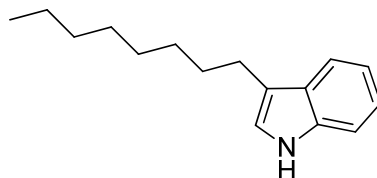


Abbildung 9-1 - 3-Octylindol.

### 9.7 Synthese von MOF-199 [59]

1,3,5-Benzoltricarbonsäure (1,76 g; 8.4 mmol) und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (3,78 g; 15,6 mmol) wurden nacheinander mit Dimethylformamid (30 mL), Ethanol (30 mL), destilliertem Wasser (30 mL) und Triethylamin (1 mL) versetzt. Nach jeder Lösemittelzugabe wurde die Suspension kurz im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluss wurde unter Rückfluss für 20 Stunden gerührt. Der hellblaue Feststoff wurde daraufhin abfiltriert, nacheinander mit Dimethylformamid, Ethanol und Dichlormethan gewaschen und zur Trocknung im Vakuum bei 170 °C für 24 Stunden erhitzt. Das resultierende MOF färbte sich dabei intensiv blau.

CHN-Analyse - Berechnet: (N = 0; C = 38,9; H = 1,1), Gefunden: (N = 6,20; C = 37,10; H = 4,40) (Stickstoff resultiert aus drei komplexierten Triethylamin-Verbindungen pro Formeleinheit)).

### 9.8 Synthese von MOF-74 [59]

2,5-Dihydroxybenzol-1,4-Dicarbonsäure (1,00 g; 5 mmol) wurde mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5,12 g; 17,2 mmol) in Dimethylformamid (100 mL) im Ultraschallbad dispergiert. Zu der Dispersion wurde im Anschluss destilliertes Wasser (5 mL) zugegeben und das Gemisch wurde für 20 Stunden refluxiert. Nach weiterer Zugabe von destilliertem Wasser (10 mL) sowie etwas Triethylamin (10 mL) zur Katalyse wurde weitere 72 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der hellgelbe Rückstand wurde im Anschluss abfiltriert und je dreimal mit Dimethylformamid und Methanol gewaschen. Das Produkt wurde für 24

Stunden im Vakuum bei 160 °C getrocknet und anschließend für 72 Stunden bei 275 °C getrocknet.

### 9.9 Synthese von IRMOF-7

Zinknitrat (4,2 g; 15 mmol) wurde mit 1,4-Naphthylldicarboxylsäure (6,4 g; 30 mmol) und Triethylamin (1 mL) in Dimethylformamid (125 mL) und Ethanol (125 mL) für 48 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der hellgelbe Niederschlag wurde unter vermindertem Druck filtriert und jeweils vierfach mit Dimethylformamid sowie Ethanol gewaschen. Das weiße Produkt wurde für zwölf Stunden bei 53 °C getrocknet.

CHN-Analyse - Berechnet: (N = 0; C = 40,9; H = 1,8), Gefunden: (N = 3,50; C = 46,50; H = 3,64 (Stickstoff resultiert aus zwei komplexierten Triethylamin-Verbindungen pro Formeleinheit)).

### 9.10 Synthese von CPO-27-Ni [80]

Nickel(II)-Acetat (5,3 g) wurde in destilliertem Wasser (40 mL) gelöst und zu einer Lösung aus 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (2,1 g; 10,6 mmol) in Tetrahydrofuran (40 mL). Die Reaktion wurde mit Triethylamin (1 mL) initialisiert und drei Tage refluxiert. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit destilliertem Wasser sowie mit Tetrahydrofuran gewaschen. Der Feststoff wurde im Anschluss für zehn Stunden bei 160 °C getrocknet.

### 9.11 Synthese von Zr-MOF [83]

Zirkonium(IV)-chlorid (5,3 g; 22,7 mmol) und Terephthalsäure (3,4 g; 22,7 mmol) wurden zusammen in Dimethylformamid (30 mL) gegeben und für 48 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abfiltriert und dreimal mit Dimethylformamid gewaschen. Bei der Synthese sind die angegebenen Molmengen genau einzuhalten, da sich ansonsten kein Metall-Organisches Gerüst, sondern lediglich ein Terephthalsäure-*Linker* jeweils an ein Zirkonium anlagert (Zr-BDC<sup>2-</sup> – Zirkonium-Benzoldicarboxylat) [84].

### **9.12 Deasphaltierung von Realproben**

Eine definierte Menge an Probe wird mit dem 100-fachen Volumen an *n*-Heptan versetzt und für zwölf Stunden gerührt. Der Niederschlag wird durch eine Zentrifuge abgetrennt und die abdekantierte Flüssigkeit im Vakuum vom Lösemittel befreit.

### **9.13 Aufkonzentrierung mit Aluminiumoxid**

Das Aluminiumoxid wird vor der Verwendung bei 160 °C aktiviert, in wenig Dichlormethan aufgeschlämmt und anschließend mit 2% destilliertem Wasser deaktiviert. Eine definierte Menge an Probe wird auf das 100-fache Volumen an Aluminiumoxid gegeben, welches zuvor in eine Schwerkraftsäule eingeschlämmt wurde. Im Anschluss wurde eine Fraktion mit 400 mL Cyclohexan eluiert, eine weitere mit 400 mL Dichlormethan/Ethanol (95:5). Die Fraktionen wurden im Vakuum von ihren Lösemitteln befreit und mit einer definierten Menge Dichlormethan aufkonzentriert.

## 10 Massenspektrometrische Daten

Im Folgenden sind die massenspektrometrischen Daten der verschiedenen Trennungen abgebildet. Nähere Erläuterungen dazu finden sich an der entsprechenden Stelle in Kapitel 7 – ‚Messung von Realproben‘.

### 10.1 Massenspektrometrische Daten des spanischen Diesels

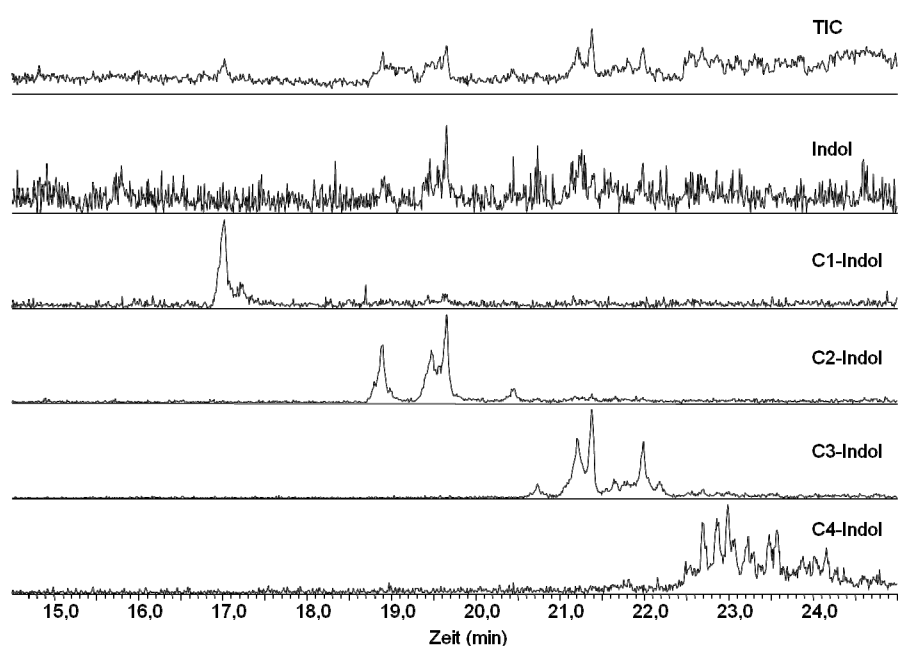


Abbildung 10-1 - GC-MS der Cyclohexan/Dichlormethan (80:20)-Fraktion eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Indole, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

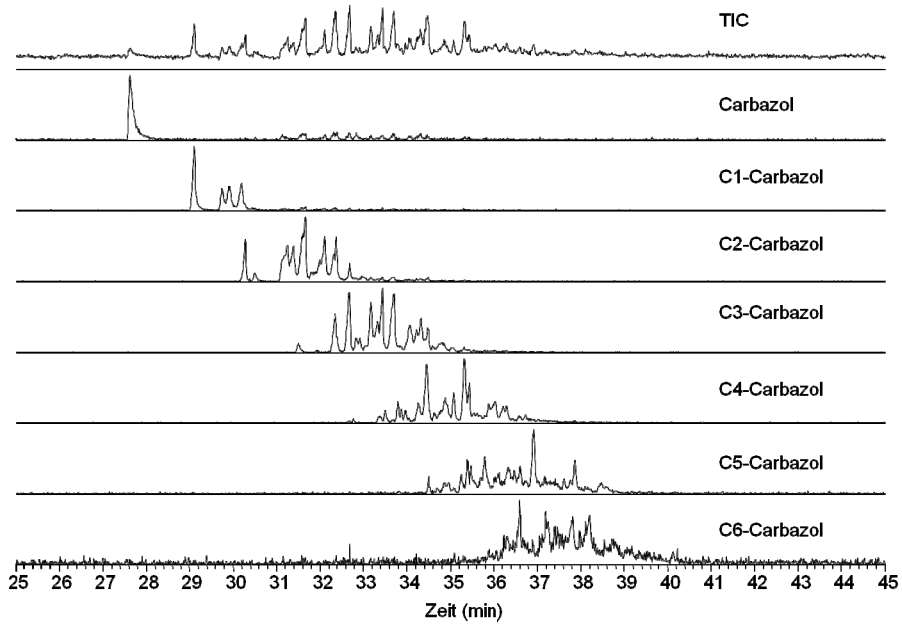


Abbildung 10-2 - GC-MS der Cyclohexan/Dichlormethan (80:20)-Fraktion eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Carbazole, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

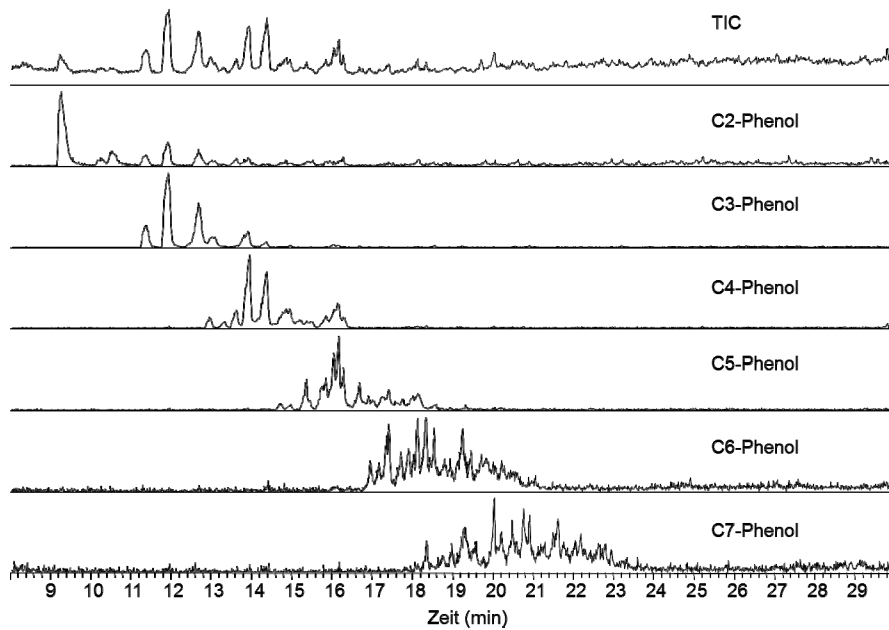


Abbildung 10-3 - GC-MS der Dichlormethan-Fraktion eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Phenole, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

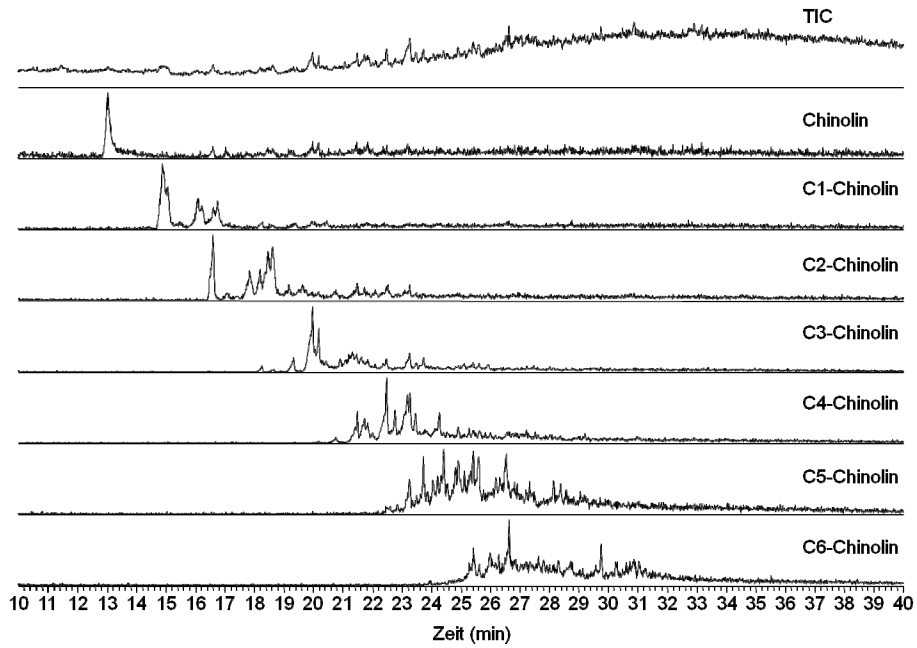


Abbildung 10-4 - GC-MS der Tetrahydrofuran-Fraktion eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Chinoline, getrennt auf der Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

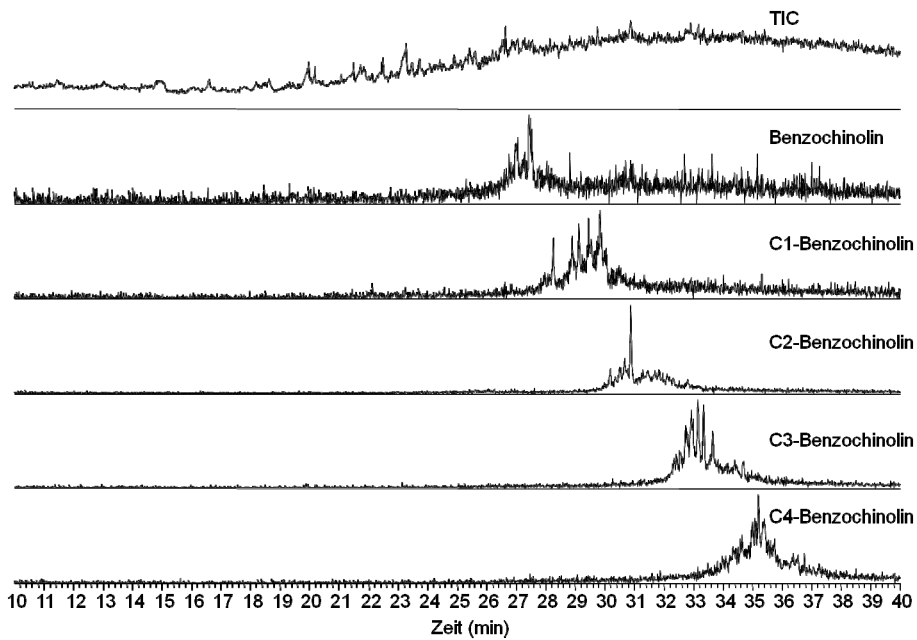


Abbildung 10-5 - GC-MS der Tetrahydrofuran-Fraktion eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Benzochinoline, getrennt auf Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

10.2 Steinkohlenteer mit 1-Naphthylamin-Spike

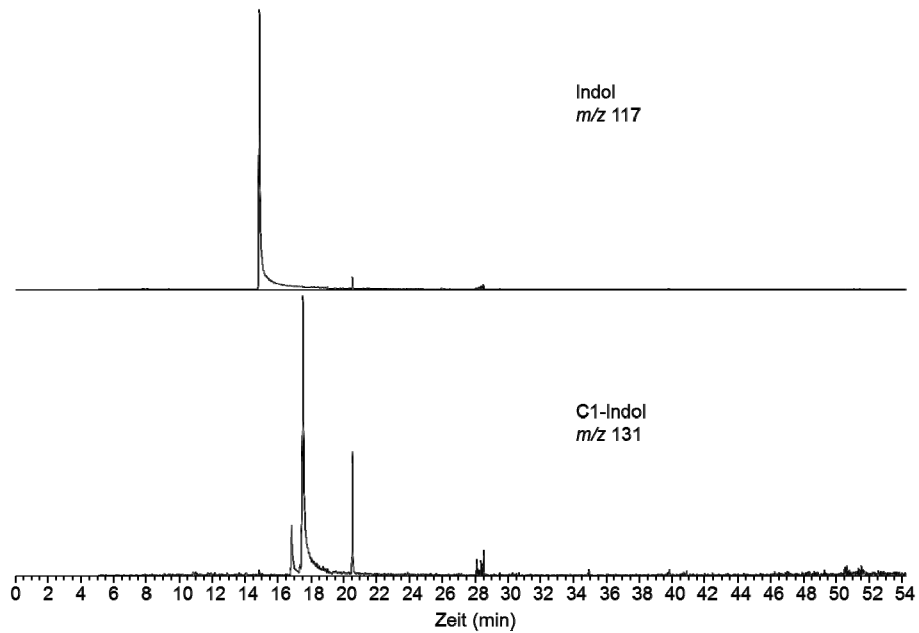


Abbildung 10-6 - GC-SIMS der Indol-Derivate in der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.



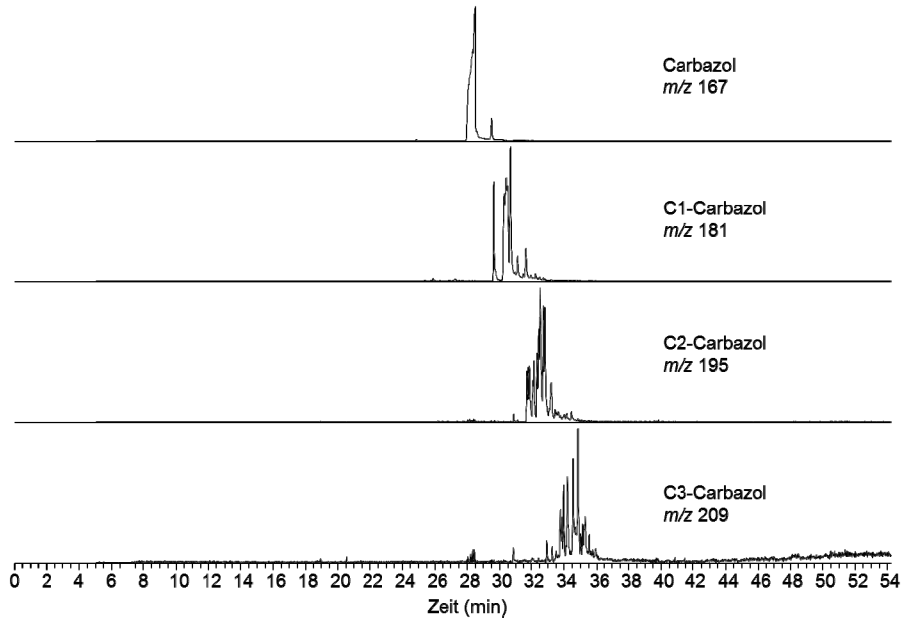


Abbildung 10-7 - GC-SIMS der Carbazol-Derivate in der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

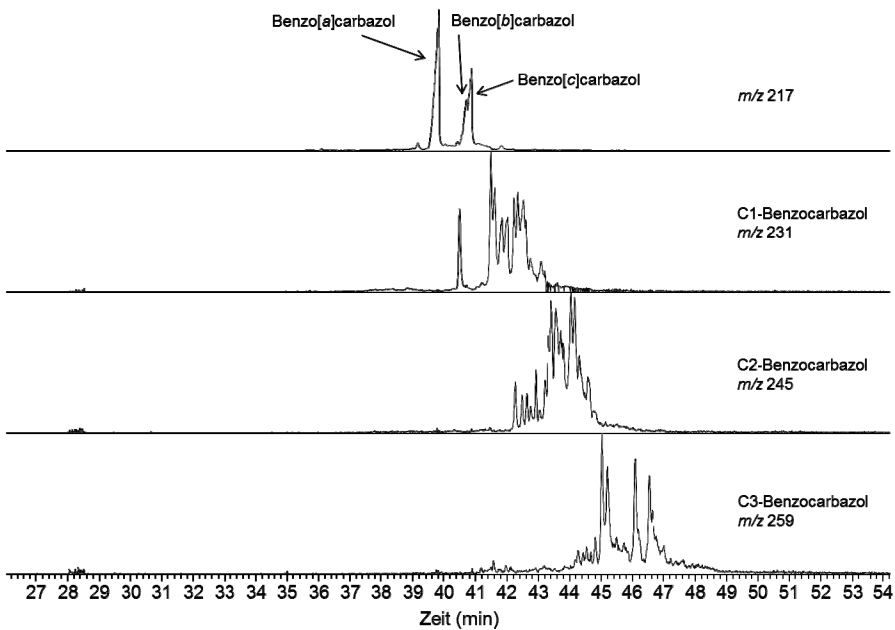


Abbildung 10-8 - GC-SIMS der Benzocarbazol-Derivate in der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

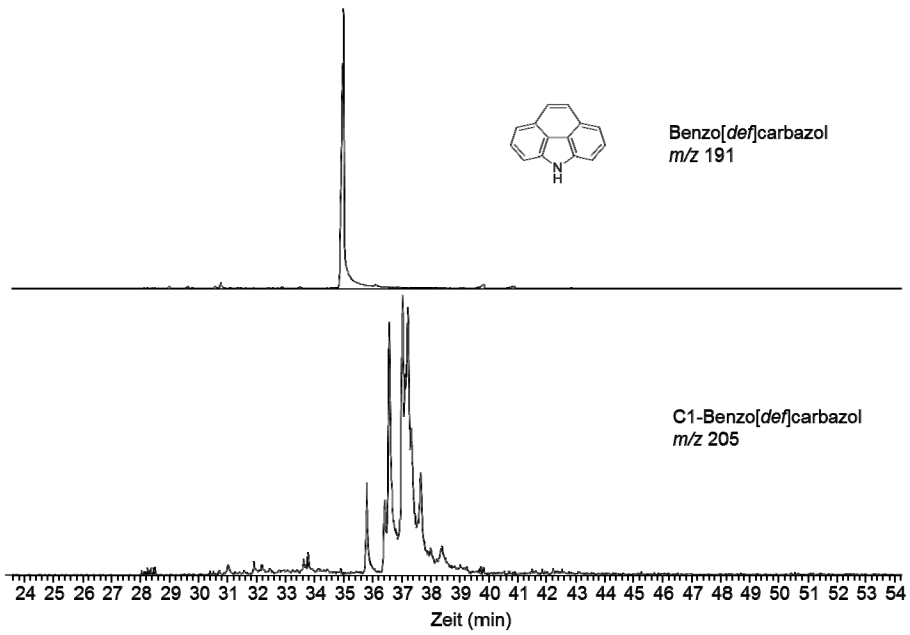


Abbildung 10-9 - GC-SIMS der Benzo[def]carbazol-Derivate in der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

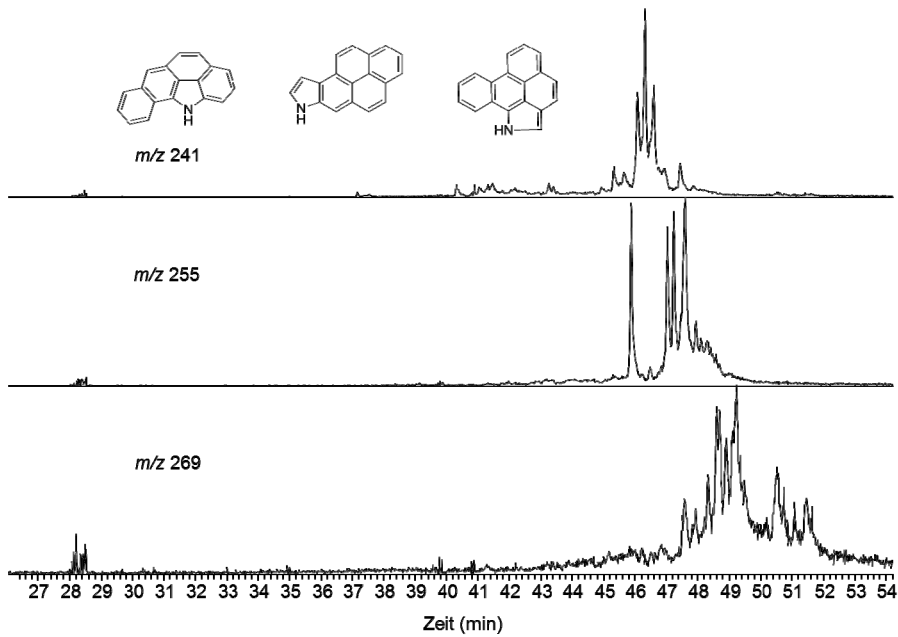


Abbildung 10-10 - GC-SIMS der  $m/z = 241$  in der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers plus mögliche Strukturvorschläge, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

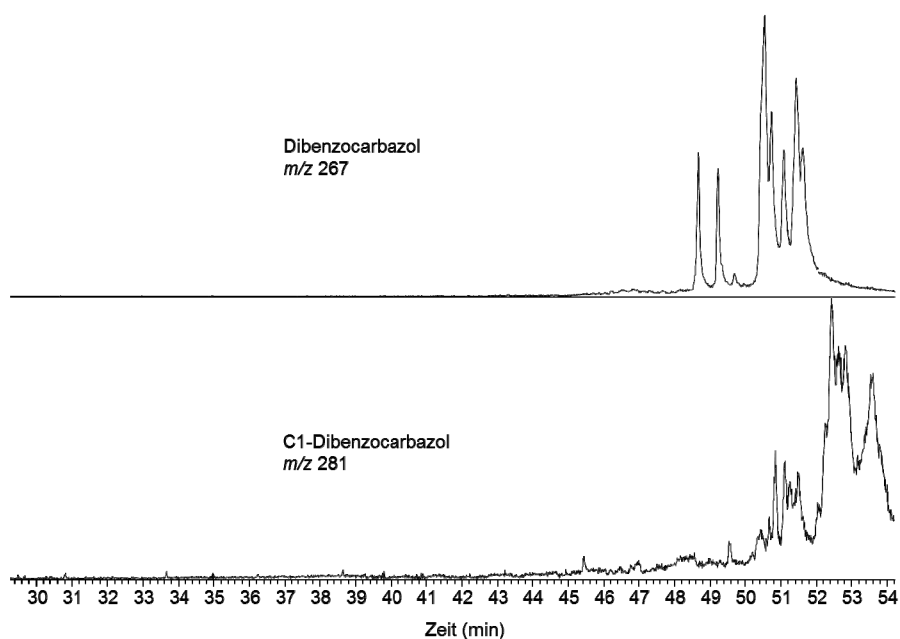


Abbildung 10-11 - GC-SIMS der Dibenzo-carbazol-Derivate in der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

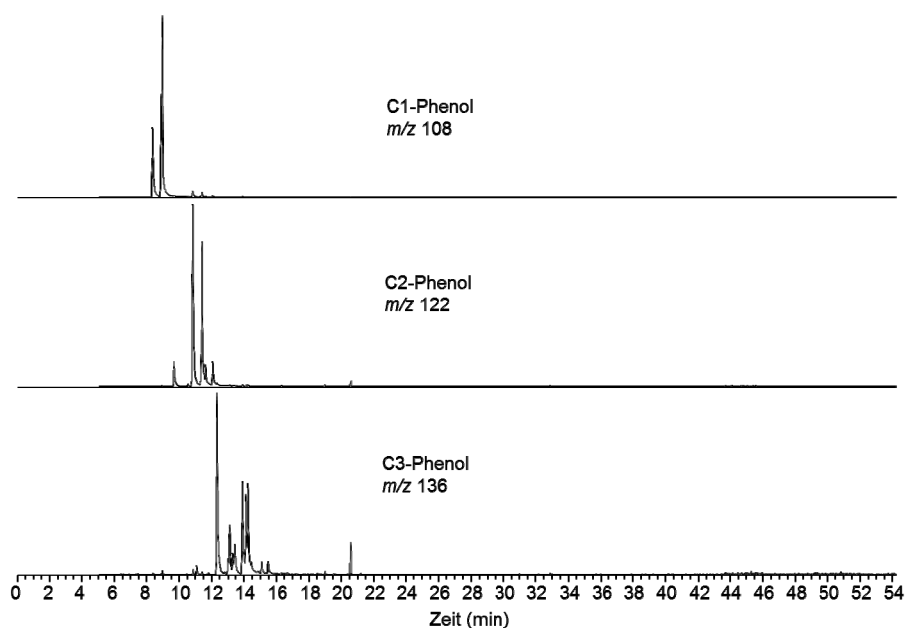


Abbildung 10-12 - GC-SIMS der Phenol-Derivate in der Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95-5)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

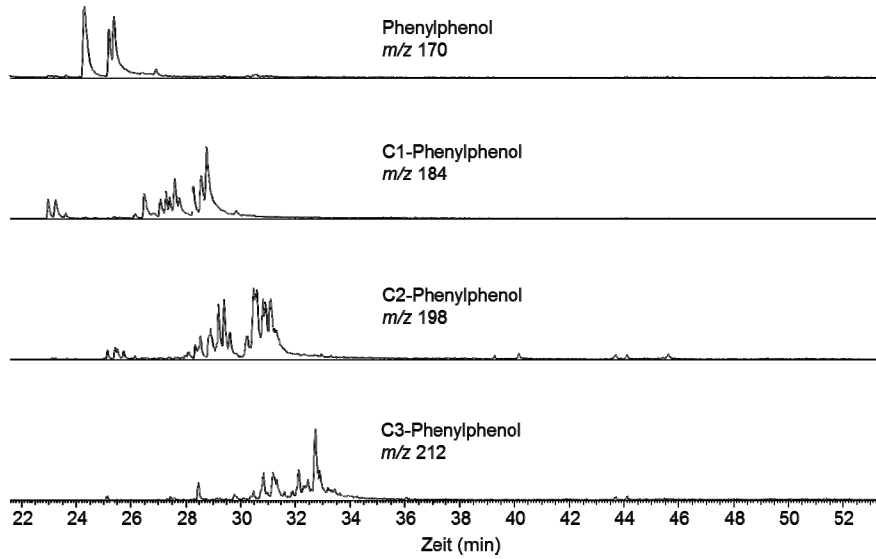


Abbildung 10-13 - GC-SIMS der Phenylphenol-Derivate in der Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95-5)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

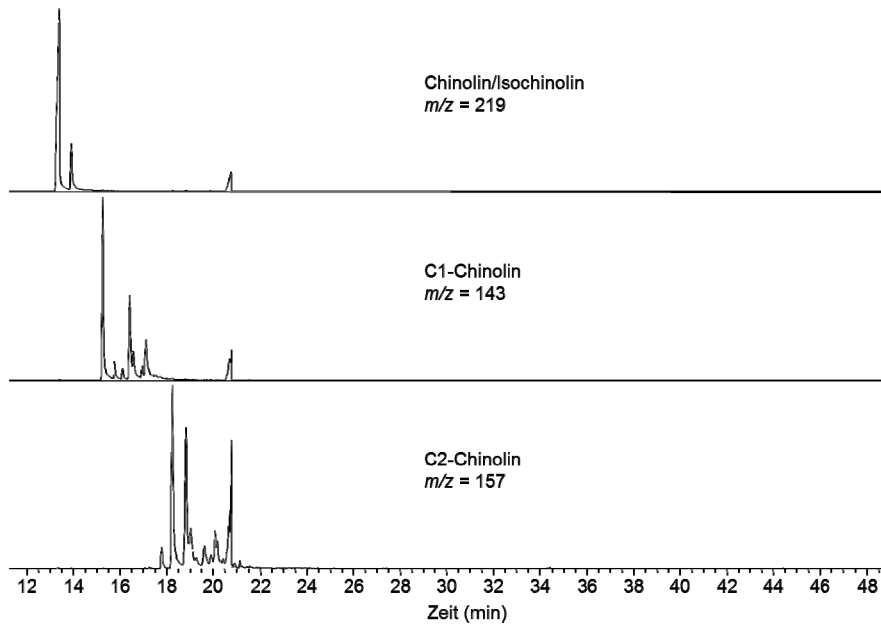


Abbildung 10-14 - GC-SIMS der Chinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

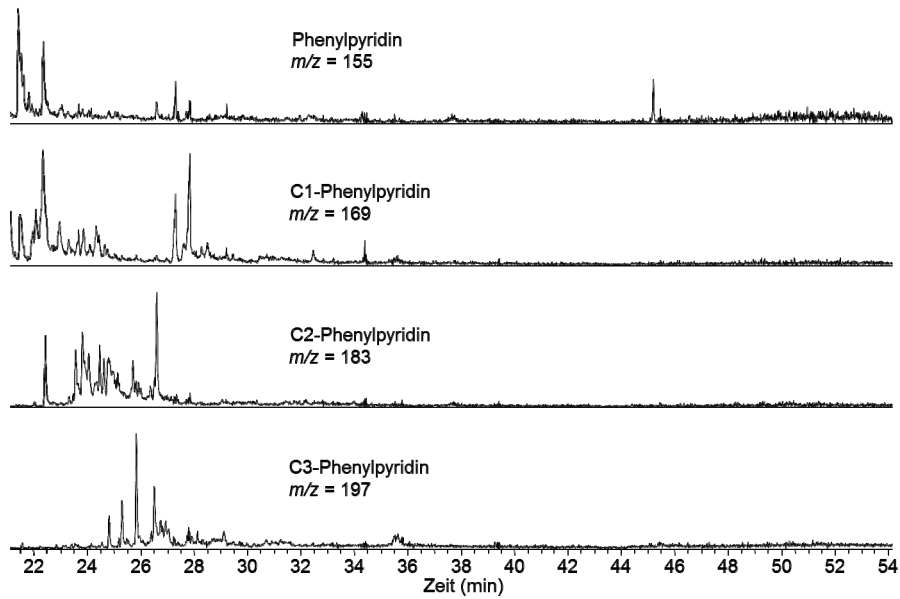


Abbildung 10-15 - GC-SIMs der Phenylpyridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer  $Zr/SiO_2$ -Phase; DB5-Phase.

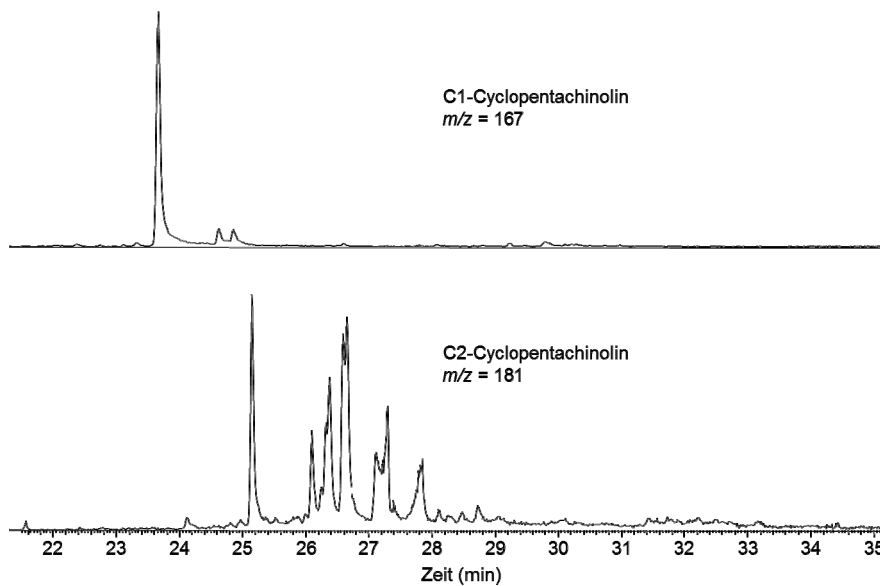


Abbildung 10-16 - GC-SIMs der Cyclopentachinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer  $Zr/SiO_2$ -Phase; DB5-Phase.

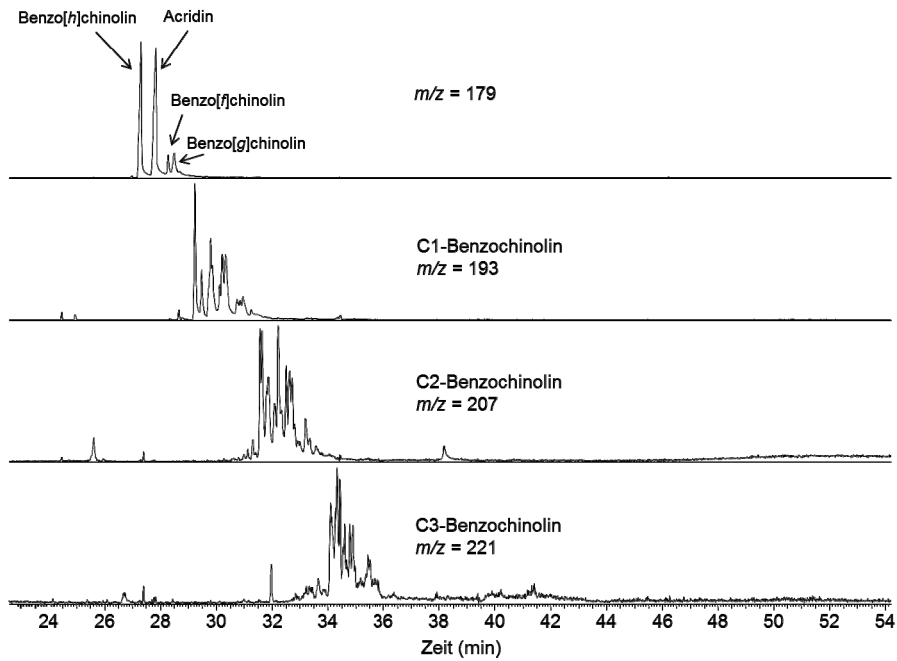


Abbildung 10-17 - GC-SIMS der Benzochinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer  $Zr/SiO_2$ -Phase; DB5-Phase.

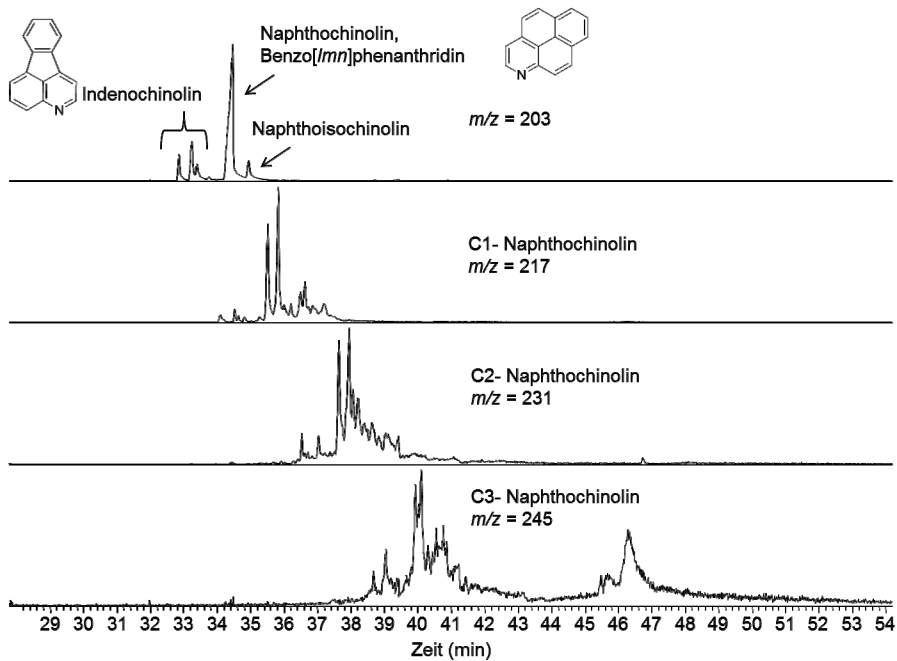


Abbildung 10-18 - GC-SIMS der Indenochinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer  $Zr/SiO_2$ -Phase; DB5-Phase.

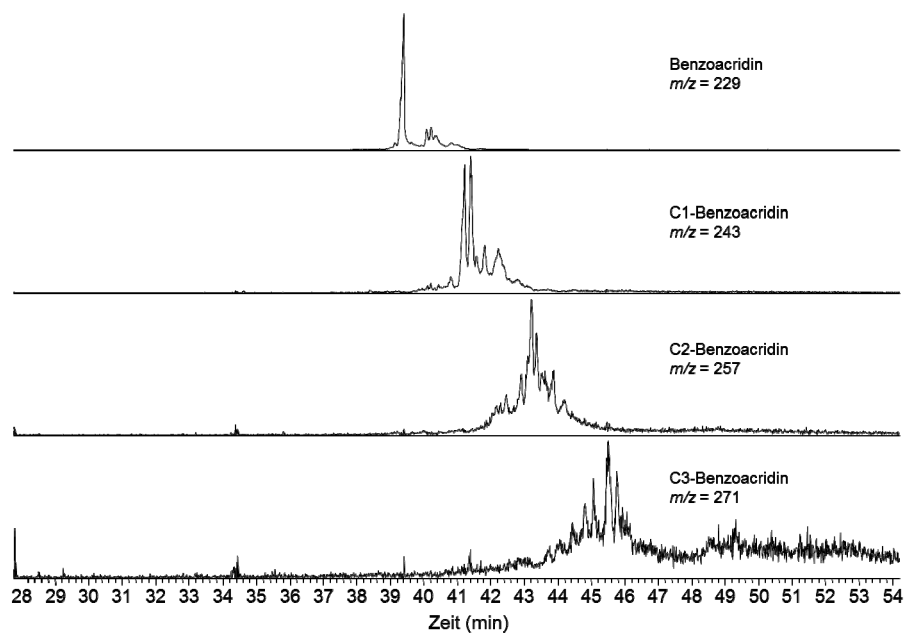


Abbildung 10-19 - GC-SIMS der Benzoacridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer  $Zr/SiO_2$ -Phase; DB5-Phase.

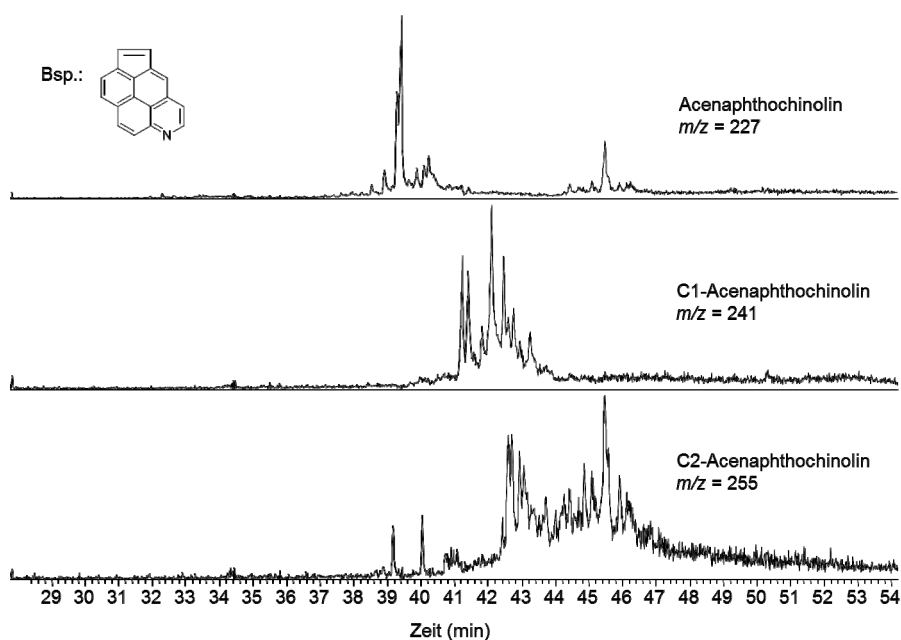


Abbildung 10-20 - GC-SIMS der Acenaphthochinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer  $Zr/SiO_2$ -Phase; DB5-Phase.

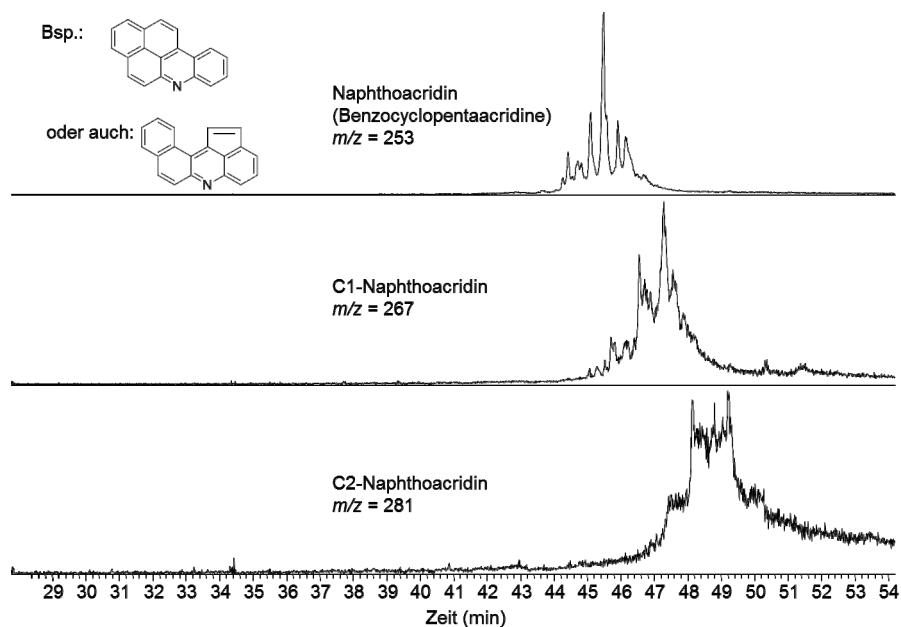


Abbildung 10-21 - GC-SIMS der Naphthoacridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer  $Zr/SiO_2$ -Phase; DB5-Phase.



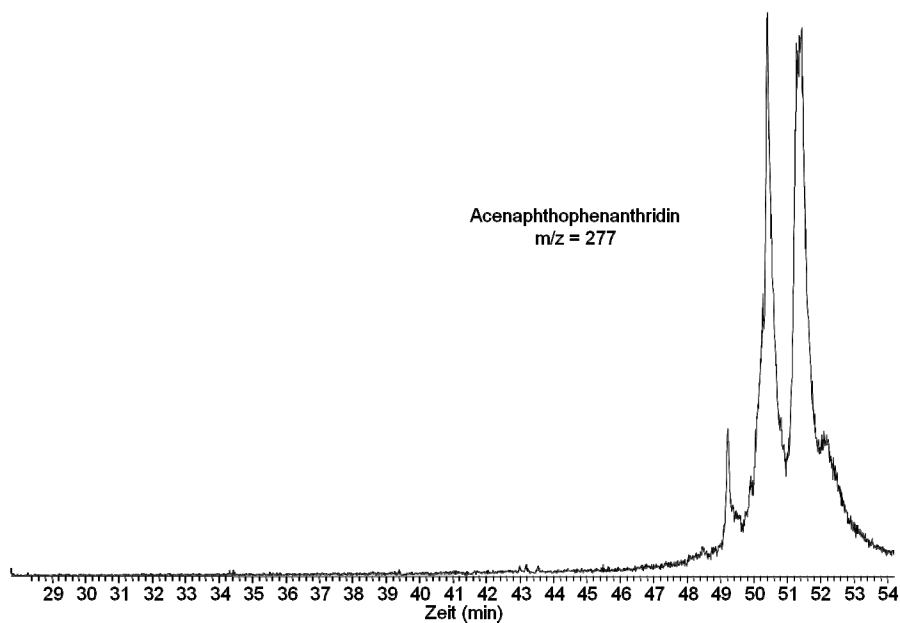


Abbildung 10-22 - GC-SIMS der Acenaphthophenanthridine in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

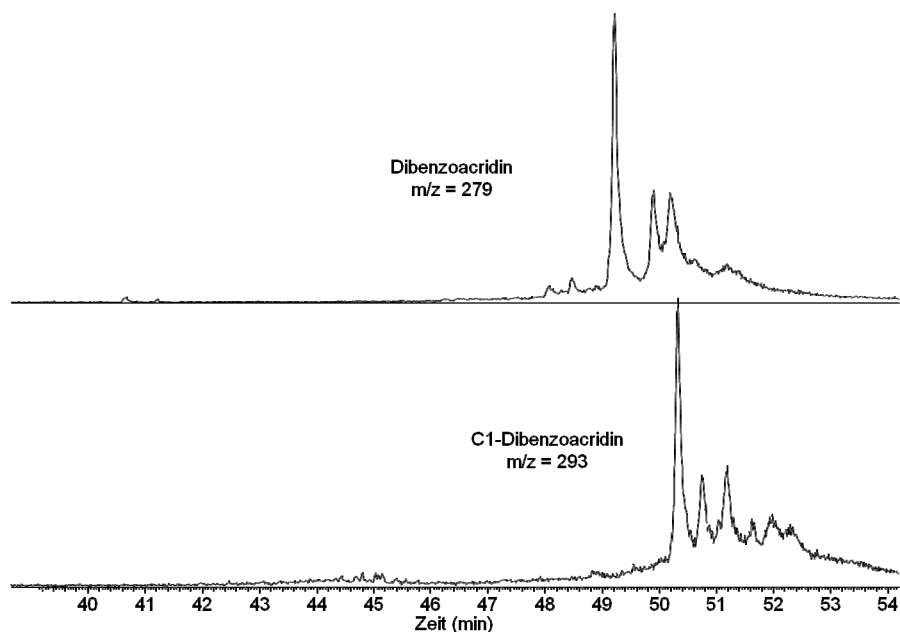


Abbildung 10-23 - GC-SIMS der Dibenzoacridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase.

## 11 Anhang

### 11.1 Geräteparameter

#### 11.1.1 HPLC

HPLC	Merck Hitachi D-6000 interface
Pumpe	L-6200A intelligent pump
Autosampler	AS-2000A Autosampler
Detektor	L-4500 diode array detector
Säule	siehe Unterpunkt 11.2
Gradient	siehe jeweilige Trennung
Flussrate	siehe jeweilige Trennung
Injektionsvolumen	20-100 $\mu$ L
Detektionswellenlänge	285 nm

#### 11.1.2 GC-FID

Gaschromatograph	Hewlett Packard 5890 Series II Auto-
Sampler	Agilent 7673
Injektor	split/splitless (splitless)
Injektortemperatur	320 °C
Detektortemperatur	300 °C
Kapillarsäule	Supelco SLB5ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m Anmerkung: Falls eine IL-59-Phase ver- wendet wurde, ist dieses direkt im Chroma- togramm aufgeführt (SLB-IL59 30 m x 0,25 mm x 0,20 $\mu$ m)
Temperaturprogramm	Starttemperatur: 60 °C (1 min) Heizen: 5 °C/min Endtemperatur: 300 °C (5 min)

Trägergas Wasserstoff 4.8  
 Injektionsvolumen 1 µL

### 11.1.3 GC-MS

Gaschromatograph Finnegan MAT GCQ  
 Massenspektrometer Finnegan MAT GCQ Polaris MS  
 Autosampler CTC A200S Liquid Sampler  
 Injektor split/splitless (60 s)  
 Injektortemperatur 320 °C  
 Kapillarsäule Supelco SLB5ms, 30 m x 0,25 mm x  
 0,25 µm  
 Trägergas Helium 6.0 (BIP), 40 cm/s konstanter Fluss  
 Transfer Line Temperatur 300 °C  
 Ionisation EI positive mode, 70 eV,  
 Ionenquelle 200°C  
 Massenbereich Full scan (50-600 amu)  
 Temperaturprogramm Starttemperatur: 60 °C (1 min)  
 Heizen: 5 °C/min  
 Endtemperatur: 300 °C (5 min)  
 Solvent delay 5 min  
 Injektionsvolumen 1 µL

### 11.1.4 GC-AED

Gaschromatograph Agilent 6890N  
 Atomemissionsdetektor Agilent G2350A  
 Autosampler Gerstel MPS2  
 Injektor splitless  
 Injektortemperatur 300 °C  
 Kapillarsäule Supelco SLB5ms, 30 m x 0,25 mm x  
 0,25 µm

Trägergas	Helium 6.0 (BIP), 40 cm/s konstanter Fluss
Transfer Line Temperatur	300 °C
Helium Make Up Gas	240 mL/min
Sauerstoff Reagenzgas	30 psi
Wasserstoff Reagenzgas	40 psi
Methan Reagenzgas	50 psi
Temperaturprogramm	Starttemperatur: 60 °C (2 min) Heizen: 20 °C/min Endtemperatur: 300 °C (5 min)
Injektionsvolumen	1 µL

#### 11.1.5 Säulenpackautomat

Gerät	Knauer Pneumatic HPLC Pump
Druckgas	Stickstoff
Druck	400 bar
Packlösemittel	Dichlormethan

#### 11.2 Parameter der HPLC-Säulen

MOF-199	alle Messungen	120 x 4,6 mm Edelstahlsäule
MOF-74 Säule	alle Messungen	50 x 4,6 mm Edelstahlsäule
IRMOF-7	alle Messungen	150 x 4,6 mm Edelstahlsäule
CPO-27-Ni	alle Messungen	120 x 4,6 mm Edelstahlsäule
Zr-MOF	alle Messungen	120 x 4,6 mm Edelstahlsäule
Zr-MesoMof	alle Messungen	120 x 4,6 mm Edelstahlsäule
Ti/SiO <sub>2</sub>	Standard	120 x 4,6 mm Edelstahlsäule
	Realproben	250 x 4,6 mm Edelstahlsäule
Zr/SiO <sub>2</sub>	Standard	120 x 4,6 mm Edelstahlsäule
	Realproben	250 x 4,6 mm Edelstahlsäule

Hf/SiO <sub>2</sub>	Standard	120 x 4,6 mm Edelstahlsäule
	Realproben	250 x 4,6 mm Edelstahlsäule
TiOMe/SiO <sub>2</sub>	alle Messungen	150 x 4,6 mm Edelstahlsäule
TiGlykol/SiO <sub>2</sub>	alle Messungen	150 x 4,6 mm Edelstahlsäule

### 11.3 CHN-Analysen der verwendeten Realproben

Spanischer Diesel: C = 85,59% / H = 11,82% / N = 0,12%

Steinkohlenteer: C = 91,38% / H = 5,18% / N = 1,16%

Kohlenflüssigkeit: C = 41,39% / H = 7,93% / N = 1,02%

LGO: C = 85,27% / H = 11,48% / N = 0,12%

**11.4 Verwendete Chemikalien**

Acridin	Fluka
2-Aminoanthracen	Sigma Aldrich
4-Aminobiphenyl	Alfa Aesar
9-Aminophenanthren	Sigma Aldrich
9-Anthracencarbonitril	ABCR
Benzo[f]chinolin	Pro Analyst
Carbazol	Sigma Aldrich
Dibenzofuran	Acros Organics
Dibenzothiophen	Alfa Aesar
Dichlormethan	Acros Organics
2,3-Dimethylindol	Sigma Aldrich
2,3-Dimethylphenol	Sigma Aldrich
Chinolin	Sigma Aldrich
Cyclohexan	Acros Organics
4-Ethylanilin	Acros Organics
HfCl <sub>4</sub>	ABCR
2-Hydroxybiphenyl	Sigma Aldrich
Lichrosorb Si100	Merck
Methanol	ProLabo
2-Methylindol	Sigma Aldrich
9-Methylcarbazol	Sigma Aldrich
4-Methylchinolin	ABCR
6-Methylchinolin	ABCR
3-Methylindol	Sigma Aldrich
2-Naphthylacetonitril	ABCR
1-Naphthylamin	Merck
Terephthalsäure	Acros Organics
Tetrahydrofuran	Sigma
TiCl <sub>4</sub>	ABCR
ZrCl <sub>4</sub>	ABCR

**12      Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1-1 - Schematische Darstellung der Entstehung des Erdöles (modifiziert.....  
nach [3]).....4

Abbildung 1-2 - Erdölreserven der Welt – Unkonventionelle Öle stellen einen Anteil.....  
von 70% dar (modifiziert nach [4]). .....5

Abbildung 1-3 – Entstehung von Stickstoffverbindungen über Alkaloide (modifiziert...  
nach [7]).....9

Abbildung 1-4 - PAAL-KNORR-Synthese eines Indolderivates.....10

Abbildung 1-5 - Vertreter der neutralen PANHs mit zugehöriger Nomenklatur.....11

Abbildung 1-6 - Vertreter der basischen PANHs mit zugehöriger Nomenklatur. ....11

Abbildung 1-7 - Vertreter der Amino-PAHs mit zugehöriger Nomenklatur. ....11

Abbildung 1-8 - Vertreter der aromatischen Nitrile mit zugehöriger Nomenklatur.....12

Abbildung 1-9 - Mögliche NCACs eines fossilen Brennstoffes: 5,7-Dimethylchinolin...  
(links), ein neutrales PANH (Mitte) und ein basisches PANH (rechts). ....12

Abbildung 1-10 - Mesomerieformen von Anilin.....14

Abbildung 1-11 - Mesomere Grenzstrukturen von Carbazol.....14

Abbildung 1-12 - Mesomerie des Pyridins.....16

Abbildung 1-13 - Vereinfachte Darstellung der HDN von Chinolin (modifiziert nach.....  
[22]). .....17

Abbildung 1-14 - 1,8-Dipropylcarbazol und 4,5-Diethylacridin sind sterisch gehindert...  
Dieser Effekt erschwert die HDN erheblich. ....17

Abbildung 2-1 - Zwei funktionsisomere Stickstoffverbindungen.....19

Abbildung 2-2 - Zwei basische Isomere mit unterschiedlichen Funktionalitäten.....20

Abbildung 2-3 - Schema der Flüssig-Flüssig Extraktion mit Hilfe von Metallionen.....  
(modifiziert nach [26]).....22

Abbildung 2-4 - Schema der Trennung von stickstofffreien Aromaten und neutralen.....  
PANHs nach LANÇAS und BARBIRATO (modifiziert nach [29]).....23

Abbildung 2-5 - Schema der Auftrennung von Stickstoffverbindungen (modifiziert..... nach [28]).....	24
Abbildung 2-6 - Messung verschiedener Standardverbindungen auf einer SiO <sub>2</sub> -Phase.	27
Abbildung 4-1 - Darstellung einer theoretischen Stufentrennung.....	32
Abbildung 5-1 - Entstehung eines dreidimensionalen Netzwerkes über die Verbrückung von Metallclustern (grün + blau) durch organische Linker (schwarz) [55]..	35
Abbildung 5-2 - Typische organische Linker der MOFs: Terephthalsäure (links) und..... Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (rechts).....	36
Abbildung 5-3 - Interpenetration von zwei metallorganischen Gerüsten [58, 59]..... Stabmodell (a) und MOF-Ansicht (b). .....	36
Abbildung 5-4 - Struktur von MOF-5 (IRMOF-1) (a), IRMOF-3 (b) und MOF-177 (c).. [59].....	38
Abbildung 5-5 - Freier (grün) und fiktiver (blau) Durchmesser einiger IRMOFs (in Å)... [63].....	38
Abbildung 5-6 - Modularer Aufbau des MOF-5 [45]. .....	39
Abbildung 5-7 - Ausschnitt des MOF-508.....	40
Abbildung 5-8 - Trennung verschiedener Alkane und Isoalkane in der GC auf dem..... MOF-508. (modifiziert nach [64]); (1) 2-Methylbutan, (2) <i>n</i> -Pentan,..... (3) 2,2-Dimethylbutan, (4) 2-Methylpentan, (5) <i>n</i> -Hexan.....	40
Abbildung 5-9 - Synthese der Titanionen-imprägnierten Silicaphase (Ti/SiO <sub>2</sub> ).....	43
Abbildung 6-1 - Trennung auf Aluminiumoxid nach LATER (oben) (modifiziert nach.... [30]) und nach dem hier angewendeten Verfahren (unten).....	45
Abbildung 6-2 - GC-FID eines Standardgemisches vor (oben) und nach der Trennung... auf Aluminiumoxid (unten); SLB-IL-59-Phase. ....	46
Abbildung 6-3 - Größenparameter von (a) Acridin, (b) Carbazol, (c) 9-Aminoanthracen, (d) 9-Anthracencarbonitril. Die angegebenen Größen wurden mit Chem3D- Pro 12.0; CambridgeSoft berechnet.....	48
Abbildung 6-4 - Ausschnitt vom MOF-199 (links) sowie eine Veranschaulichung der... resultierenden Porenstruktur (rechts) [73].....	49



Abbildung 6-5 - Messung einiger Standardverbindungen auf MOF-199.....	50
Abbildung 6-6 - Einzelnes <i>rod</i> des MOF-47 (links) sowie die resultierende..... honigwabenartige Struktur (rechts); Kohlenstoff (schwarz), Zink (rot),..... Sauerstoff (blau) [74].....	51
Abbildung 6-7 - Trennung einiger Standards auf MOF-74.....	52
Abbildung 6-8 - Vergrößerung der zweiten Fraktion der Trennung auf MOF-74.....	52
Abbildung 6-9 - Darstellung der Struktur des IRMOF-7 aus allen drei Raumrichtungen.. [78].....	53
Abbildung 6-10 - Gruppentrennung einiger Standardverbindungen auf dem IRMOF-7.....	54
Abbildung 6-11 - Aufbau des CPO-27-Ni, dargestellt anhand der Nickel-Koordination.. (links), dem <i>rod</i> (Mitte) und der honigwabenartigen Struktur (rechts)..... (modifiziert nach [80]).....	55
Abbildung 6-12 - Verdeutlichung der partiellen Ladungen am 1-Naphthonitril (links).... und am Indol (rechts).....	56
Abbildung 6-13 - HPLC-Chromatogramme einiger Standardverbindungen auf..... CPO-27-Ni.....	57
Abbildung 6-14 - HPLC-Chromatogramm einer Trennung von 2,3-Dimethylindol,..... Carbazol, 2-Naphthylacetonitril und 9-Anthracencarbonitril auf der..... CPO-27-Ni-Phase.....	58
Abbildung 6-15 - GC-FID der HPLC-Fractionen nach der Trennung von..... Standardverbindungen auf dem CPO-27-Ni; Fraktion 1 (oben), Fraktion 2... (unten); DB5-Phase.....	58
Abbildung 6-16 - Supertetrahedron-Struktur (links), Superoktahedron-Struktur (Mitte).. und Vollansicht des Zr-MOFs (rechts); Zirkonium, Sauerstoff, Kohlenstoff.. und Wasserstoff sind in rot, blau, grau und weiß dargestellt. (modifiziert..... nach [81], [83]).....	60
Abbildung 6-17 - HPLC-Chromatogramm einiger Standardverbindungen, gemessen auf dem synthetisierten Zr-MOF.....	61

Abbildung 6-18 - GC-FID der HPLC-Fraktionen nach der Trennung der..... Standardverbindungen auf dem Zr-MOF; Fraktion 1 (oben), Fraktion 2..... (Mitte), Fraktion 3 (unten); DB5-Phase. ....	62
Abbildung 6-19 - Ideales Trennschema für die Trennung auf der M/SiO <sub>2</sub> -Phase. ....	65
Abbildung 6-20 - Trennung einiger Standards auf der Ti/SiO <sub>2</sub> -Phase. Die Zuordnung... der Signale ist in Tabelle 6-1 gegeben.....	66
Abbildung 6-21 - Sterische Abschirmung des Stickstoffs im <i>N</i> -Methylcarbazol..... (Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind blau, grau und weiß..... dargestellt). ....	67
Abbildung 6-22 - Trennung einiger Standards auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase. Die Zuordnung... der Signale ist in Tabelle 6-2 gegeben.....	69
Abbildung 6-23 - Trennung einiger Standards auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase. Die Zuordnung... der Signale ist in Tabelle 6-2 gegeben.....	71
Abbildung 6-24 - Retention von Benzo[4,5]thieno[2,3- <i>a</i> ]carbazol auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -..... Phase. ....	72
Abbildung 6-25 - Retention von 3-Octylindol auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase. ....	73
Abbildung 6-26 - Messung auf einer gebrauchten Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase mit einer vorzeitigen... Elution von Chinolin und Acridin. ....	74
Abbildung 6-27 - Syntheseweg für die TiGlykol/SiO <sub>2</sub> - und die TiOMe/SiO <sub>2</sub> -Phase. ....	75
Abbildung 6-28 - Reales Trennschema als Resultat aus den modifizierten stationären... Phasen. ....	77
Abbildung 7-1 - GC-MS-TIC der Cyclohexan-Fraktion (oben) eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Phenanthrene, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.	80
Abbildung 7-2 - GC-FID-Chromatogramm der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-..... Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-..... Phase. ....	81
Abbildung 7-3 - GC-FID-Chromatogramm der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-..... Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase,..... Vergrößerung mit Identifizierung der C1- und C2-Carbazole; DB5-Phase.	81

Abbildung 7-4 - GC-AED-Chromatogramm der neutralen Stickstoff-Fraktion; DB5-Phase.....	82
Abbildung 7-5 - GC-FID-Chromatogramm der Dichlormethan-Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	83
Abbildung 7-6 - GC-FID-Chromatogramm der unbehandelten Dichlormethan-Fraktion der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase, sowie Analyse der Extraktion per GC-FID; DB5-Phase.....	84
Abbildung 7-7 - Extraktion der Phenole durch Deprotonierung und Wiederansäuerung.....	84
Abbildung 7-8 - GC-FID-Chromatogramm der Tetrahydrofuran-Fraktion eines spanischen Diesels, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	85
Abbildung 7-9 - Kendrick-Plot der <i>Orbitrap</i> Messung der ersten Fraktion des spanischen Diesels.....	87
Abbildung 7-10 - Kendrick-Plot der <i>Orbitrap</i> Messung der zweiten Fraktion des spanischen Diesels.....	88
Abbildung 7-11 - GC-MS-TIC der Cyclohexan-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	90
Abbildung 7-12 - Darstellung der drei möglichen Benzocarbazol-Derivate ( <i>m/z</i> 217).....	91
Abbildung 7-13 - Darstellung einiger Vertreter der Dibenzocarbazole.....	92
Abbildung 7-14 - Struktur des Benzo[ <i>def</i> ]carbazol (links) und des Azacyclopenta[ <i>def</i> ]phenanthren (rechts).....	93
Abbildung 7-15 - GC-MS-TIC der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	93
Abbildung 7-16 - GC-MS-TIC der Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95:5)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	94
Abbildung 7-17 - GC-MS-SIM des 1-Naphthylamines der Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95:5)-Fraktion, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	94
Abbildung 7-18 - GC-MS-TIC der Tetrahydrofuran-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	95
Abbildung 7-19 - Isomere der basischen PANHs mit dem <i>m/z</i> -Verhältnis 203.....	96

Abbildung 7-20 - Zwei basische (10-Methylindeno[1,7- <i>fg</i> ]chinolin (links), 9-Methylbenzo[ <i>lmn</i> ]phenanthridin (Mitte)) und ein neutrales PANH (Benzo[ <i>b</i> ]carbazol (rechts)) als Beispiele für isomere Verbindungen. ....	97
Abbildung 7-21 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Cyclohexan-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	99
Abbildung 7-22 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Cyclohexan / Dichlormethan (80:20)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit,..... getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase. ....	100
Abbildung 7-23 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Cyclohexan/Dichlormethan- (80:20)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase;... DB5-Phase. ....	100
Abbildung 7-24 - Benzo[ <i>def</i> ]carbazol (links), Naphtho[2,1,8- <i>cde</i> ]indol (Mitte), und Benzo[ <i>b</i> ]carbazol (rechts).....	101
Abbildung 7-25 - SIMs ( <i>m/z</i> 167) der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	102
Abbildung 7-26 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Dichlormethan/Tetrahydrofuran- (95:5)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase;.... DB5-Phase. ....	104
Abbildung 7-27 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs einiger basischen PANHs der Dichlormethan/Tetrahydrofuran-(95:5)-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit,..... getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase. ....	104
Abbildung 7-28 - Beispiel für isomere Stickstoffverbindungen der <i>m/z</i> 217,0891.....	105
Abbildung 7-29 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Tetrahydrofuran-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase..... 1) 2-Methylchinolin, 2) 8-Methylchinolin, 3) 7-Methylchinolin,..... 4, 5) 6-Methylchinolin, 3-Methylchinolin, 6) 5-Methylchinolin,..... 7) 4-Methylchinolin.....	106
Abbildung 7-30 - GC-MS-TIC (oben) und SIMs der Tetrahydrofuran-Fraktion einer Kohlenflüssigkeit, getrennt auf der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	107
Abbildung 7-31 - Vollständiges Trennschema auf den entwickelten stationären Phasen.	108

Abbildung 7-32 - HPLC-Chromatogramm der neutralen Stickstofffraktion der Kohlenflüssigkeit.....	109
Abbildung 7-33 - GC-MS-TIC (oben) der ersten CPO-27-Ni-Fraktion (Elution durch Cyclohexan/Dichlormethan 60:40) einer Trennung der neutralen Stickstofffraktion einer Kohlenflüssigkeit; DB5-Phase.....	110
Abbildung 7-34 - GC-MS der zweiten CPO-27-Ni-Fraktion (Elution durch THF) einer Trennung der neutralen Stickstofffraktion einer Kohlenflüssigkeit; DB5-Phase.....	111
Abbildung 7-35 - Extrahierte $m/z$ 167 vor (oben) und nach (unten) der Trennung auf dem CPO-27-Ni. 1 = C1-Naphthonitril, 2 = Carbazol; DB5-Phase.....	112
Abbildung 7-36 - Trennschema der Kombination von einer Zr-MOF-Phase mit der Hf/SiO <sub>2</sub> -Phase.....	115
Abbildung 7-37 - GC-FID-Chromatogramm der zweiten Fraktion der Zr-MOF Trennung; SLB-IL-59-Phase.....	116
Abbildung 7-38 - GC-FID-Chromatogramm der Cyclohexan/Dichlormethan (80:20)-Fraktion der ersten Zr-MOF-Fraktion, gemessen auf Hf/SiO <sub>2</sub> -Trennung; SLB-IL-59-Phase.....	117
Abbildung 7-39 - GC-FID-Chromatogramm der Dichlormethan-Fraktion der ersten Zr-MOF-Fraktion, gemessen auf Hf/SiO <sub>2</sub> -Trennung; SLB-IL-59-Phase.....	118
Abbildung 8-1 - Darstellung zur Optimierung der Fraktionierung auf dem CPO-27-Ni.....	121
Abbildung 9-1 - 3-Octylindol.....	125
Abbildung 10-1 - GC-MS der Cyclohexan/Dichlormethan (80:20)-Fraktion eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Indole, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	128
Abbildung 10-2 - GC-MS der Cyclohexan/Dichlormethan (80:20)-Fraktion eines spanischen Diesels mit SIMs einiger Carbazole, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	129

Abbildung 10-3 - GC-MS der Dichlormethan-Fraktion eines spanischen Diesels mit..... SIMs einiger Phenole, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	129
Abbildung 10-4 - GC-MS der Tetrahydrofuran-Fraktion eines spanischen Diesels mit... SIMs einiger Chinoline, getrennt auf der Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	130
Abbildung 10-5 - GC-MS der Tetrahydrofuran-Fraktion eines spanischen Diesels mit... SIMs einiger Benzochinoline, getrennt auf Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase....	130
Abbildung 10-6 - GC-SIMs der Indol-Derivate in der Cyclohexan/Dichlormethan-..... (80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase;... DB5-Phase.....	131
Abbildung 10-7 - GC-SIMs der Carbazol-Derivate in der Cyclohexan/Dichlormethan-... (80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase;... DB5-Phase.....	132
Abbildung 10-8 - GC-SIMs der Benzocarbazol-Derivate in der..... Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers,..... getrennt auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	132
Abbildung 10-9 - GC-SIMs der Benzo[ <i>def</i> ]carbazol-Derivate in der..... Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers,..... getrennt auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	133
Abbildung 10-10 - GC-SIMs der <i>m/z</i> = 241 in der Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-.. Fraktion eines Steinkohlenteers plus mögliche Strukturvorschläge, getrennt.. auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	133
Abbildung 10-11 - GC-SIMs der Dibenzocarbazol-Derivate in der..... Cyclohexan/Dichlormethan-(80:20)-Fraktion eines Steinkohlenteers,..... getrennt auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	134
Abbildung 10-12 - GC-SIMs der Phenol-Derivate in der..... Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95-5)-Fraktion eines Steinkohlenteers,..... getrennt auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	134
Abbildung 10-13 - GC-SIMs der Phenylphenol-Derivate in der..... Dichlormethan/Tetrahydrofuran (95-5)-Fraktion eines Steinkohlenteers,..... getrennt auf einer Zr/SiO <sub>2</sub> -Phase; DB5-Phase.....	135

Abbildung 10-14 - GC-SIMs der Chinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-Fraktion.....  
eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-Phase..... 135

Abbildung 10-15 - GC-SIMs der Phenylpyridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-.....  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 136

Abbildung 10-16 - GC-SIMs der Cyclopentachinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-...  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 136

Abbildung 10-17 - GC-SIMs der Benzochinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-.....  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 137

Abbildung 10-18 - GC-SIMs der Indenochinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-.....  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 137

Abbildung 10-19 - GC-SIMs der Benzoacridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-.....  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 138

Abbildung 10-20 - GC-SIMs der Acenaphthochinolin-Derivate in der Tetrahydrofuran-..  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 138

Abbildung 10-21 - GC-SIMs der Naphthoacridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-.....  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 139

Abbildung 10-22 - GC-SIMs der Acenaphthophenanthridine in der Tetrahydrofuran-.....  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 140

Abbildung 10-23 - GC-SIMs der Dibenzoacridin-Derivate in der Tetrahydrofuran-.....  
Fraktion eines Steinkohlenteers, getrennt auf einer Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase; DB5-.....  
Phase..... 140

**13 Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1-1 – Zusammensetzung verschiedener Öle [5]. .....6

Tabelle 1-2 – Verschiedene Fraktionen des Erdöls [6]. .....7

Tabelle 1-3 - Trend der Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Carbazolderivate an den...  
HDN-Katalysatoren [23]. ..... 15

Tabelle 1-4 - Trend der Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Chinolinderivate an den...  
HDN-Katalysatoren [24]. ..... 16

Tabelle 6-1 – Zuordnung der Signale aus Abbildung 6-20 (Ti/SiO<sub>2</sub>-Phase).....67

Tabelle 6-2 - Zuordnung der Signale aus Abbildung 6-22 (Zr/SiO<sub>2</sub>-Phase) und.....  
Abbildung 6-23 (Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase).....69

Tabelle 6-3 – Zuordnung der Signale aus Abbildung 6-26 (Hf/SiO<sub>2</sub>-Phase).....75

Tabelle 7-1 – Peakflächenvergleich vor und nach der Trennung auf dem CPO-27-Ni 112



**14 Abkürzungsverzeichnis**

AED	Atomemissions-Detektor
Alox	Aluminiumoxid
Amino-PAHs	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe mit Aminfunktion
API-Grad	<i>American-Petroleum-Institute</i> Grad
Cts	counts
Cz	Carbazole
DB5-Phase	GC-Phase aus 5% Diphenyl / 95% Dimethylpolysiloxan
DBE	Doppelbindungsäquivalente
ECD	Electron Capture Detector / Elektroneneinfangdetektor
EI	Electron Impact Ionization
ESI FT-ICR MS	Elektrospray-Ionisation Fourier <i>transform ion cyclotron resonance mass spectrometry</i>
FID	Flammenionisationsdetektor
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
GC	Gaschromatographie
GC-EI-MS	GC mit EI-MS-Kopplung
Gew%	Gewichtsprozent
HC-Phase	Hypercrosslinked-Phase
(H/C)-Verhältnis	Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis
HDN	Hydrodenitrogenierung
HDS	Hydroentschwefelung
Hf/SiO <sub>2</sub> -Phasen	Hafniumionen-modifizierte Silicaphasen
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
IL	Ion-Liquids
Imp.	Impurity / Verunreinigung
IRMOFs	<i>isoreticular metal-organic frameworks</i>
LEC	Ligand Exchange Chromatography
LGO	<i>Light Gas Oil</i>
min	Minuten

MOF	metallorganische Gerüstverbindungen
MS	Massenspektrometrie, -spektrometer
MSD	massenselektiver Detektor
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungs-Verhältnis
NCAC	<i>Nitrogen Containing Aromatic Compounds</i>
NSO-Verbindungen	Verbindungen mit Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoff-Einheiten
PAH	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PANH	Polycyclische Aromatische Stickstoff Heterocyclen
PAOH	Polycyclische Aromatische Sauerstoff Heterocyclen
PASH	Polycyclische Aromatische Schwefel Heterocyclen
PND-Detektor	Stickstoff/Phosphorselektiver Detektor
ppm	<i>parts per million</i>
ROZ	Research-Oktanzahl
SBU	<i>secondary building unit</i>
SIM	Single Ion Monitoring
SLB-IL59-Phase	GC-Phase bestehend aus der ionischen Flüssigkeit 1,12-Di(triäthylphosphonium)dodecan- <i>bis</i> (trifluoromethylsulfonyl)imid
TAN	<i>Total Acid Number</i>
TIC	<i>total ion current</i>
Ti/SiO <sub>2</sub> -Phasen	Titanionen-modifizierte Silicaphasen
UCM	<i>unresolved complex mixture</i>
UV/vis	ultraviolettes/sichtbares Licht
Zr-BDC	Zirkonium-Benzoldicarboxylat
Zr/SiO <sub>2</sub> -Phasen	Zirkoniumionen-modifizierte Silicaphasen

**15 Curriculum Vitae**

**16 Literaturverzeichnis**

- [1] Nuclear Emergency Response Headquarters Government of Japan, 'Report of Japanese Government to the IAEA Ministerial Conference on Nuclear Safety - The Accident at TEPCO's Fukushima Nuclear Power Stations', **2011**.
- [2] The New York Times, 'Gulf of Mexico Oil Spill (2010)', **30.12.2012**.
- [3] B.P. Tissot, D. H. Welte, 'Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration', *Springer-Verlag*, **1978**, 93.
- [4] H. Alaboutwarej, 'Highlighting Heavy Oil', *Oilfield Review*, **2006**.
- [5] J. Ancheyta, 'Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining', *John Wiley & Sons, Inc.*, 1. Auflage, **2011**.
- [6] A.L. Waddams, 'Chemische Produkte aus Erdöl', *Birkhäuser Verlag*, **1970**.
- [7] L. R. Snyder, 'Distribution of Benzocarbazole Isomers in Petroleum as Evidence for their Biogenic Origin', *Nature*, **1965**, 4968, 277.
- [8] L. P. Jackson, A. W. Decora, 'Kerogen Constituents: Reduced Chlorophyllin as a model for the Precursors of Nitrogenous Compounds in Shale Oil', *Energy Research and Development Administration*, **1975**, 147-153.
- [9] M. Dorbon, J. M. Schmitter, P. Garrigues, I. Ignatiadis, M. Ewald, P. Arpino, G. Guiochon, 'Distribution of carbazole derivatives in petroleum', *Org. Geochem.*, **1984**, 7 (2), 111-120.
- [10] M. Li, S. Larter, D. Stoddart, M. Bjoroey, 'Liquid Chromatographic Separation Schemes for Pyrrole and Pyridine Nitrogen Aromatic Heterocycle Fractions from Crude Oils Suitable for Rapid Characterization of Geochemical Samples', *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 7337-1344.
- [11] F. P. Richter, P. D. Caesar, S. L. Meisel, R. D. Offenbauer, 'Distribution of Nitrogen in Petroleum According to Basicity', *Ind. and Eng. Chem.*, **1952**, 44 (11), 2601-2605.
- [12] E. J. Evans, B. D. Batts, N. W. Cant, J. W. Smith, 'The origin of nitriles in shale oil', *Org. Geochem.*, **1985**, 8 (5), 367-374.
- [13] S. R. Kelemen, M. L. Gorbaty, P. J. Kwiatek, 'Nitrogen Transformations in Coal during Pyrolysis', *Energy & Fuels*, **1998**, 12, 159-173.

- [14] M. Sobkowiak, J. M. Griffith, B. Wang, B. Beaver, ‘Insight into the Mechanisms of Middle Distillate Fuel Oxidative Degradation. Part 1: On the Role of Phenol, Indol and Carbazole Derivatives in the Thermal Oxidative Stability of Fischer-Tropsch/Petroleum Jet Fuel Blends’, *Energy & Fuels*, **2009**, 23 (4), 2041–2046.
- [15] J. Gaffney, G. Streit, W. Spall, J. Hall, ‘Beyond acid rain. Do soluble oxidants and organic toxins interact with SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> to increase ecosystem effects?’, *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, 21 (6), 519–524.
- [16] J. Bernhardt, ‘Der Einfluss von NO<sub>x</sub> auf Ozon in der Troposphäre’, *Technische Universität Bergakademie Freiberg*, **2007**.
- [17] R. Atkinson, J. N. Pitts Jr, ‘Alkyl nitrate formation from the nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>)-air photooxidations of C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> n-alkanes’, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86 (23), 4563–4569.
- [18] D. Warshawsky, ‘Environmental sources, carcinogenicity, mutagenicity, metabolism and DNA binding of nitrogen and sulfur heterocyclic aromatics’, *J. of Environ. Sc. and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, **1992**, 10 (1), 1-71.
- [19] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, ‘Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation’, *Wiley-VCH*, Dezember **1999**.
- [20] EPA - Federal Register - Rules and Regulations, **2001**, 66 (12).
- [21] 94/12/EG - Richtlinie 94/12/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom **23. März 1994** über Maßnahmen gegen die Verunreinigungen der Luft durch Emissionen von Kraftfahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 70/220/EWG.
- [22] 10 BImSchV - Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraft- und Brennstoffen - 10. BImSchV), **2010**.
- [23] S. D. S. M. Murti, H. Yang, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, ‘Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of variable activity’, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 252, 331–346.

- [24] S. Kim, J. Simons, F. Massoth, 'HDN Activities of Methyl-Substituted Quinolines', *J. of Catalysis*, **2002**, 212, 201-206.
- [25] P. Wiwel, K. Knudsen, P. Zeuthen, D. Whitehurst, 'Assessing Compositional Changes of Nitrogen Compounds during Hydrotreating of Typical Diesel Range Gas Oils Using a Novel Preconcentration Technique Coupled with Gas Chromatography and Atomic Emission Detection', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 533-540.
- [26] Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasaawa, 'Desulfurization and Denitrogenation Process for Light Oils Based on Chemical Oxidation Followed by Liquid-Liquid Extraction', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 4362-4375.
- [27] I. Merdrignac, F. Behar, P. Albrecht, P. Briot, M. Vandenbroucke, 'Quantitative Extraction of Nitrogen Compounds in Oils: Atomic Balance and Molecular Composition', *Energy & Fuels*, **1998**, 12, 1342-1355
- [28] J. Qi, Y. Yan, W. Fei, Y. Su, Y. Dai, 'Solvent extraction of nitrogen compounds from catalytically-cracked diesel oil by metal ion complexation', *Fuel*, **1998**, 4 (77), 255-258.
- [29] F. Lanças, M. Barbirato, 'Chromatographic Isolation of Nitrogen-Containing Compounds in Liquid Fuels - Ti(IV) oxide Grafted onto Silica as Stationary Phase', *Fuel Science and Technology International*, **1994**, 12 (3), 493-506.
- [30] D. Later, M. Lee, K. D. Bartle, R. C. Kong, D. Vassilaros, 'Chemical Class Separation and Characterization of Organic Compounds in Synthetic Fuels', *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1612-1620.
- [31] Y. Zhang, C. Xu, Q. Shi, S. Zhao, K. H. Chung, D. Hou, 'Tracking Neutral Nitrogen Compounds in Subfractions of Crude Oil Obtained by Liquid Chromatography Separation Using Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry', *Energy & Fuels*, **2010**, 24 (12), 6321-6326.
- [32] D. Later, M. Lee, 'Selective Detection of Amino Polycyclic Aromatic Compounds in Solvent Refined Coal', *Anal. Chem.*, **1982**, 54 (1), 117-123.
- [33] M. Nishioka, M. Lee, B. W. Wilson, 'Determination of Aminodibenzothiophenes in a Coal Liquid', *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 1868-1871.

- [34] H. Carlsson, C. Östman, 'Clean-up and analysis of carbazole and acridine type polycyclic aromatic nitrogen heterocyclics in complex sample matrices', *J. of Chrom. A*, **1997**, 790, 73–82.
- [35] N. Oro, C. Lucy, 'High performance liquid chromatographic separations of gas oil samples and their hydrotreated products using commercial normal phases', *J. of Chrom. A*, **2011**, 1218, 7788–7795.
- [36] N. Oro, C. Lucy, 'Comparison of hypercrosslinked polystyrene columns for the separation of nitrogen group-types in petroleum using High Performance Liquid Chromatography', *J. of Chrom. A*, **2010**, 1217, 6178–6185.
- [37] N. Oro, C. Lucy, 'Analysis of the Nitrogen Content of Distillate Cut Gas Oils and Treated Heavy Gas Oils Using Normal Phase HPLC, Fraction Collection and Petroleomic FT-ICR MS Data', *Energy & Fuels*, **2012** Just Accepted,
- [38] K. Lissitsyna, S. Huertas, L. C. Quintero, L. M. Polo, 'Novel simple method for quantitation of nitrogen compounds in middle distillates using solid phase extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography', *Fuel*, **2013**, 104, 752–757.
- [39] K. Qian, 'Reading Chemical Fine Print: Resolution and Identification of 3000 Nitrogen-Containing Aromatic Compounds from a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Heavy Petroleum Crude Oil', *Energy & Fuels*, **2001**, 15, 492-498.
- [40] X. Li, J. Zhu, B. Wu, X. Mao, 'Characterization of Acidic Compounds in Vacuum Gas Oils and Their Dewaxed Oils by Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry', *Energy & Fuels*, **2012**, 26, 5646–5654.
- [41] T. Iida, E. Yoshii, E. Kitatsuji, 'Identification of Normal Paraffins, Olefins, Ketones, and Nitriles from Colorado Shale Oil', *Anal. Chem.*, **1966**, 38 (9), 1224-1227.
- [42] H. Long, Q. Shi, N. Pan, 'Characterization of Middle-Temperature Gasification Coal Tar. Part 2: Neutral Fraction by Extrography Followed by Gas Chromatography – Mass Spectrometry and Electrospray Ionization Coupled with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry', *Energy & Fuels*, **2012**, 26, 3424–3431.

- [43] M. Nocun, J. T. Andersson, 'Argentation Chromatography for the Separation of Polycyclic Aromatic Compounds According to Ring Size', *J. of Chrom. A*, **2012**, 1219, 47-53.
- [44] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, 'Funktionale poröse Koordinationspolymere', *Angew. Chemie*, **2004**, 116 (18), 2388-2430.
- [45] GDCH, 'Poren per Baukasten', *Nachrichten aus der Chemie*, **2005**, 53, 394-399.
- [46] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, 'High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks M2(dhtp): The Important Role of Open Metal Sites', *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131 (13), 4995-5000.
- [47] T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Snurr, 'Design of New Materials for Methane Storage', *Langmuir*, **2004**, 20, 2683-2689.
- [48] J. Rowsell, O. M. Yaghi, 'Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks', *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2005**, 44 (30), 4670-4679.
- [49] S. Bauer, N. Stock, 'MOFs - Metallorganische Gerüststrukturen. Funktionale poröse Materialien', *Chemie in unserer Zeit*, **2008**, 42 (1), 12.
- [50] S. Donner, 'Kleiner Tank mit großen Löchern', *Handelsblatt - Wissenschaft und Debatte*, **2006**, 183, 9.
- [51] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, 'Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic framework', *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3197-3204.
- [52] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, J. Hupp, 'Metal-organic framework materials as catalysts', *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450-1459.
- [53] G. Lu, T. Hupp, 'Metal-Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based Fabry-Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases', *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (23), 7832-7833.
- [54] S. Kaskel, 'Poröse metallorganische Gerüstverbindungen', *TU Dresden*, **2006**.
- [55] B. Moulton, M. Zaworotko, 'From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids', *Chem. Rev.*, **2001**, 101 (6), 1629-1658.



- [56] A. Mietrach, T. W. T. Muesman, J. Christophers, M. Wickleder, 'Sulfonic Acid Analogs of Terephthalic and Trimesic Acid as Linkers in Metal-Organic Frameworks – Synthesis of Thermally Robust MOFs', *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 5328–5334.
- [57] W. Gao, W. Yan, R. Cai, K. Williams, A. Salas, L. Wojtas, X. Shi, S. Ma, 'A pillared metal–organic framework incorporated with 1,2,3-triazole moieties exhibiting remarkable enhancement of CO<sub>2</sub> uptake', *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8898–8900.
- [58] H. Wu, C. Janiak, L. Uehli, P. Klüfers, P. Mayer, '2,2'-Bi-1,6-naphthyridine metal complexes: a new ligand and a novel 2 × 2 inclined interpenetration of (4,4) nets or formation of helicoidal chains', *Chem. Commun.*, **1998**, 2637–2638.
- [59] D. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, 'Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0'. *Tetrahedron*, **2008**, 64 (36), 8553-8557.
- [60] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, 'Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New examples and simplifying principles for complex structures', *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123 (34), 8239-8247.
- [61] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, 'Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks'. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34 (4), 319-330.
- [62] A. Sudik, A. P. Côté, A. G. Wong-Foy, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, 'A Metal–Organic Framework with a Hierarchical System of Pores and Tetrahedral Building Blocks', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2528–2533.
- [63] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, 'Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage'. *Science*, **2002**, 295, 469-472.

- [64] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovski, O. M. Yaghi, S. Dai, 'A Microporous Metal–Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1390–1393.
- [65] N. A. Khan, S. H. Jung, 'Remarkable Adsorption Capacity of CuCl<sub>2</sub>-Loaded Porous Vanadium Benzenedicarboxylate for Benzothiophene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 1198–1201.
- [66] M. Maes, M. Trekels, M. Boulhout, S. Schouteden, F. Vermoortele, L. Alaerts, D. Heurtaux, Y. Seo, Y. K. Hwang, J. Chang, I. Beurroies, R. Denoyel, K. Temst, A. Vantomme, P. Horcajada, C. Serre, D. Vos, 'Selective Removal of N-Heterocyclic Aromatic Contaminants from Fuels by Lewis Acidic Metal–Organic Frameworks', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 4210–4214.
- [67] J. Bausermann, G. W. Mushrush, H. Willauer, J. H. Wynne, J. P. Phillips, J. L. Buckley, F. Williams, 'Removing Organic Nitrogen Compounds from Middle Distillate Fuels with a Catalyst used as a Filtering Media', *Petroleum Science and Technology*, **2010**, 28, 1761-1769.
- [68] L. Kubota, Y. Gushikem, S. Castro, J. C. Moreira, 'Preparation and characterization of Ti (IV) oxide grafted onto silica on a silica gel surface', *Colloids and Surfaces*, **1991**, 57 (1), 11-15.
- [69] J. Qi, Y. Yan, W. Fei, Y. Su, Y. Dai, 'Solvent Extraction of Nitrogen Compounds from Catalytically-Cracked Diesel Oil by Metal Ion Complexation', *Fuel*, **1998**, 77 (4), 255-258.
- [70] A. Gaspar, E. Zellermann, S. Lababidi, J. Reece, W. Schrader, 'Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry', *Energy & Fuels*, **2012**, 26 (6), 3481–3487.
- [71] L. T. L. Nguyen, T. T. Nguyen, K. D. Nguyen, N. T. S. Phan, 'Metal-organic framework MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction', *Applied Catalysis A: General* 425–426, **2012**, 44-52.

- [72] D. Britt, D. Trenchemontagne, O. M. Yaghi, 'Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases', *PNAS*, **2008**, 105 (33), 11623–11627.
- [73] S. Chui, S. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, 'A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ', *Science*, **1999**, 283, 1148-1150.
- [74] T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, O. M. Yaghi, 'MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption', *Chem. Eng. Sc.*, **2011**, 66, 163–170.
- [75] N. Nijem, J. Veyan, L. Kong, H. Wu, Y. Zhao, J. Li, D. C. Langreth, Y. J. Chabal, 'Molecular Hydrogen "Pairing" Interaction in a Metal Organic Framework System with Unsaturated Metal Centers (MOF-74)', *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14834–14848.
- [76] J. Liang, G. K. H. Shimizu, 'Crystalline Zinc Diphosphonate Metal-Organic Framework with Three-Dimensional Microporosity', *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10449-10451.
- [77] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, 'Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage', *Science*, **2002**, 295, 469-472.
- [78] S. Amirjalayer, R. Schmid, 'Conformational Isomerism in the Isorecticular Metal Organic Framework Family: A Force Field Investigation', *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 14980–14987.
- [79] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, 'Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide', *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 7362–7370.
- [80] F. Bonino, S. Chavan, J. G. Vitillo, E. Groppo, G. Agostini, C. Lamberti, P. D. C. Dietzel, C. Prestipino, S. Bordiga, 'Local Structure of CPO-27-Ni Metallorganic Framework upon Dehydration and Coordination of NO', *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4957–4968.

- [81] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, 'A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability', *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850–13851.
- [82] W. Morris, C. J. Doonan, O. M. Yaghi, 'Postsynthetic Modification of a Metal-Organic Framework for Stabilization of a Hemiaminal and Ammonia Uptake', *Inorg Chem.*, **2011**, 50 (15), 6853-6855.
- [83] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, 'A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability', *J. Am. Chem. Soc., Supp. Inf.*, **2008**, 130, 13850–13851.
- [84] J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, N. L. Rosi, 'Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework', *Nat. Commun.*, **2012**, 3, 604.
- [85] J. An, R. P. Fiorella, S. J. Geib, N. L. Rosi, 'Synthesis, Structure, Assembly, and Modulation of the CO<sub>2</sub> Adsorption Properties of a Zinc-Adeninate Macrocyclic', *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8401–8403.
- [86] J. Thomson, J. B. Green, T. B. McWilliams, S. Yu, 'Analysis of Amines in Petroleum', *J. of High Res. Chrom.*, **1994**, 17, 415-426.
- [87] Q. Shi, C. Xu, S. Zhao, K. H. Chung, 'Characterization of Heteroatoms in Residue Fluid Catalytic Cracking (RFCC) Diesel by Gas Chromatography and Mass Spectrometry', *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 6062–6069.
- [88] D. L. Vassilaros, R. C. Kong, D. W. Later, M. Lee, 'Linear Retention Index System for Polycyclic Aromatic Compounds – Critical Evaluation and Additional Indices', *J. of Chrom.*, **1982**, 252, 1-20.
- [89] N. Nakajima, C. Lay, H. Du, Z. Ring, 'Prediction of Gas Chromatographic Retention Times of Carbazoles in Light Cycle Oil', *Energy & Fuels*, **2006**, 20, 1111-1117.
- [90] P. Wiwel, K. Knudsen, P. Zeuthen, D. Whitehurst, 'Assessing Compositional Changes of Nitrogen Compounds during Hydrotreating of Typical Diesel Range Gas Oils Using a Novel Preconcentration Technique Coupled with

- Gas Chromatography and Atomic Emission Detection', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 533-540.
- [91] J. Buryan, J. Macák, J. Triska, L. Vodicka, 'Kovats Retention Indices of Alkylquinolines on Capillary Columns', *J. of Chrom.*, **1987**, 391, 89-96.
- [92] D. Liu, Y. Fu, W. Deng, Q. Shi, K. Ma, T. Hou, C. Wu, 'FT-ICR MS Analysis of Nitrogen-Containing Compounds in the Products of Liaohe Atmospheric Residue Hydrocracking', *Energy & Fuels*, **2012**, 26, 624-628.
- [93] B. M. F. Ávila, B. G. Vaz, R. Pereira, A. O. Gomes, R. C. L. Pereira, Y. E. Corilo, R. C. Simas, H. D. Lopes Nascimento, M. N. Eberlin, D. A. Azevedo, 'Comprehensive Chemical Composition of Gas Oil Cuts Using Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry and Electrospray Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry', *Energy & Fuels*, **2012**, 26 (8), 5069-5079.
- [94] K. Sigvardson, J. M. Kennish, J. W. Birks, 'Peroxyoxalate Chemiluminescence Detection of Polycyclic Aromatic Amines in Liquid Chromatography', *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 1096-1102.
- [95] O. Kruber, 'Über die Naphthylamine im Steinkohlen-Teer', *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Wiley-VCH, ISSN 0365-9496, **1933**, 66, 1653-1654.
- [96] B. A. Tomkins, C. H. Ho, 'Determination of Polycyclic Aromatic Amines in Natural and Synthetic Crudes', *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 91-96.
- [97] P. Burchill, A. A. Herod, J. P. Mahon, E. Pritchard, 'The Class Separation of Nitrogen Compounds in Coal Tars by Liquid Chromatography on a Polar Bonded-Phase Silica', *J. of Chrom.*, **1983**, 281, 109-124.
- [98] H. Borwitzky, G. Schomburg, 'Separation and Identification of Polynuclear Aromatic Compounds in Coal Tar by using Capillary Chromatography including combined Gas Chromatography-Mass Spectrometry', *J. of Chrom.*, **1979**, 170, 99-124.
- [99] A. A. Herod, R. Kandiyoti, 'Fractionation by planar chromatography of a coal tar pitch for characterisation by size-exclusion chromatography, UV fluorescence and direct-probe mass spectrometry', *J. of Chrom. A*, **1995**, 708, 143-160.

- [100] National Institute of Standard and Technologie, Webbook 1-Anthracenamine; unter:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C610491&Mask=2000>, (Aufgerufen am 31.12.12, 08:44 Uhr).
- [101] National Institute of Standard and Technologie, Webbook 9-Aminoanthracen; unter:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C610491&Mask=2000>, (Aufgerufen am 31.12.12, 08:47 Uhr).
- [102] National Institute of Standard and Technologie, Webbook 2-Anthracenamine; unter:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C610491&Mask=2000>, (Aufgerufen am 31.12.12, 08:48 Uhr).
- [103] U.S. Department of Health and Human Services, *Report on Carcinogens*, Public Health Services, National Toxicology Program, Twelfth Edition, **2011**, 278-279
- [104] MAK- und BAT-Werte-Liste, *Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Wiley-VCH, **2008**, Mitteilung 44.
- [105] N. Lichtenstein, K. Quellmalz, M. Bernards, ‚Freisetzung aromatischer Amine aus Rohteerproben bei Temperaturen von 220 bis 240 °C‘, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, Springer-Verlag, **2009**, 9, 377-380.
- [106] Startseite des deutschen Erdölmuseums Wietze; unter:  
<http://www.erdoelmuseum.de/> - (Aufgerufen am 23.01.2013, 21:07 Uhr).

**17 Abschließende Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Mittel angefertigt, alle in Anspruch genommenen Quellen und Hilfsmittel angegeben und die Dissertation nicht bereits anderweitig als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Gol', with a long horizontal stroke extending to the right.

Münster, 2013

## **Danksagung**