

CHROM. 8039

Note

Zum Problem der Aromatenüberlagerung bei der komplexchromatographischen Abtrennung neutraler Stickstoffverbindungen aus Erdölprodukten

H. H. OELERT

Institut für Technische Chemie, Technische Universität Hannover, Callinstr. 46, 3 Hannover (B.R.D.)
und

A. D. GIEHR

Institut für Chemische Technologie, Technische Universität Clausthal, Erzstr. 18, 3392 Clausthal (B.R.D.)

(Eingegangen am 13. September 1974; geänderte Fassung am 18. Oktober 1974)

Erdöle enthalten Stickstoffverbindungen in meist geringen Mengen. Sie haben wegen ihrer Auswirkungen bei heterogen-katalytischen Produktionsverfahren grosse technische Bedeutung. Deshalb, und daneben auch für geochemische Fragen, ist ihre analytische Erfassung wichtig. Basische Stickstoffverbindungen können in günstigen Fällen direkt titrimetrisch in den Ölfraktionen beurteilt werden. Die meist deutlich überwiegenden nicht-basischen Stickstoffverbindungen (z.B. Karbazoltyp) können nur nach selektiver Abtrennung beurteilt werden. Zur Abtrennung wurde die Kombination von Ionenaustausch und linearer Elutionschromatographie¹ vorgeschlagen. Allgemein angewandt wird heute die von Jewell *et al.*^{2,3} ausgearbeitete Kombination der Bildung von Komplexen an Eisen(III) Ionen mit chromatographischer Technik. Als integrierter Schritt in einem Trennungsgang ist die Methode durch das Forschungsprojekt 60 des American Petroleum Institute eingeführt und wird in jüngster Zeit zunehmend für Fragen der Praxis angewendet⁴. Zahlreiche eigene Versuche, vor allem an Produkten aus dem Bereich der Kohlechemie, haben jedoch zu Unstimmigkeiten geführt. Dazu durchgeführte grundsätzliche Untersuchungen sollen hier kurz berichtet werden. Sie verfolgen die Frage: Wie weit können kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe aufgrund ihres Elektronendonatorvermögens (π -Donatoren) oder anderer Effekte an der Acceptorfunktion von Übergangsmetallionen bei der Anwendung chromatographischer Verfahren gebunden werden und damit in Konkurrenz zu neutralen Stickstoffverbindungen treten? Solche Komplexe sind in der Literatur vielfach beschrieben und auch aus theoretischer Sicht diskutiert. Ein bekanntes Beispiel ist das Ferrocen, das als Komplex weit stabiler ist als die n -Donatorkomplexe heterocyclischer, neutraler Stickstoffverbindungen.

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden mit einer Apparatur gemacht, die in Fließrichtung aufgebaut wurde aus: Lösungsmittelreservoir (n -Hexan); Dosierpumpe (Orlitta SKM, $v = 3$ ml/min) Kontrollmanometer, Trennsäule (Edelstahlrohre verschiedener Länge,

I.D. 4 mm, Septuminjektionsvorrichtung direkt am Säuleneingang, thermostatisiert), Detektor UV (LKB-Uvicord) und RI (Winopal, Labodur). Alle Übertragungsleitungen bestanden aus Edelstahl, I.D. 1 mm. Die zur Elution verwendeten Lösungsmittel wurden auf minimalen Wassergehalt ($< ca. 20$ ppm) getrocknet. Für alle Messungen wurde die Apparatur über 12 h unter Arbeitsbedingungen konditioniert. Die untersuchten Substanzen wurden in Proben von $30 \mu\text{g}$ in $10 \mu\text{l}$ des Elutionsmittels injiziert. Die Trennsäulen waren trocken mit den Acceptorphasen im Vibrationsverfahren gepackt worden.

Acceptorphase I

Wie auch von anderen Autoren vorgeschlagen⁵, wurde Eisen(III)chlorid aus konzentrierter methanolischer Lösung auf zuvor gereinigten und in der H-Form konditionierten Kationenaustauscher Amberlyst A-15 über 1 h aufgezogen, dann je 24 h mit Methanol, Benzol und Heptan extrahiert, gewaschen und getrocknet. Die Kornspanne ist sehr breit (d_p bis 1 mm). Vom theoretischen Standpunkt aus günstiger sollte die entsprechende Eisen(II)phase mit der d^6 -Konfiguration sein, die jedoch für die Experimente zu instabil ist. Andere Übergangsmetalle mit d^6 - bzw. d^5 -Konfiguration, wie Ionen des Mangans, Kobalts, Nickels, und auch Lanthaniden zeigen schwächeren Acceptorcharakter gegenüber π -Donatoren, haben aber z.T. ausgeprägte Neigung zur Bildung von Komplexen mit n -Donatoren⁶. Vorversuche mit unbelegtem Austauscher A-15 zeigten, dass unter den gegebenen Bedingungen Modellsubstanzen bis zu Phenanthren kaum, dagegen z.B. Coronen stark zurückgehalten wird.

Acceptorphase II

Nach umfangreichen Vorversuchen an verschiedenen, z.T. zu Mikropellets aufbereiteten Tonen bis Kaolinen, wurde für die hier mitgeteilten Ergebnisse Chromosorb W ($150\text{--}190 \mu$) verwendet, das in heisse methanolische Lösungen von Eisen(III)chlorid ($10\text{--}25\%$, je nach gefordertem Belegungsgrad) eingerührt wurde. Nach der Filtration wurde mit Benzol und n -Hexan gewaschen und getrocknet. Durch Einrühren in eine Lösung aus einem Teil Ammoniak in drei Teilen Methanol und anschließende Trocknung bei 90° kann die Phase in die Hydroxidform überführt werden. Unbelegtes Chromosorb W, wie auch das bereits eisenhaltige Chromosorb P, halten die untersuchten Substanzen nicht merklich zurück. Die Differenzen in der Retention sind zumindest so gering, dass sie auf die hier angestellte Betrachtungsweise ohne Einfluss sind.

ERGEBNISSE

Die Acceptorphase I erwies sich, wie auch von anderen Autoren festgestellt⁷, wegen der breiten Kornspanne als ungünstig bei chromatographischen Versuchen. Kondensierte Aromaten werden mit steigender Ringzahl überproportional stark gebunden. Dies sei verdeutlicht durch die relativen Elutionszeiten von vier Modellsubstanzen aus n -Hexan: Benzol = 1.0; Naphthalin = 1.8; Anthracen = 3.6; Naphthacen = keine Elution in sinnvoller Zeit. Günstiger sind die Verhältnisse bei der Acceptorphase II. An der Hydroxidform werden Aromaten in Abhängigkeit von der Belegung mit Eisen gebunden. So wurden z.B. an einer 30 cm Säule bei Raum-

temperatur folgende relative (Benzol = 1) Elutionszeiten erhalten: Benzol = 1.0; Diphenyl = 1.12; Naphthalin = 1.12; 1,5-Dimethylnaphthalin = 1.15; 2,3,6-Trimethylnaphthalin = 1.21; Chrysen = 8.29; Tetraphen = 5.82; Naphthacen = 6.0; Benzo[*a*]pyren = 15.

Das eröffnet die Möglichkeit einer Trennung nach Ringzahlen. Für jede Ringzahlgruppe existiert eine optimale Belegung. Bei merklichem Eisengehalt können Aromaten mit ein bis drei Ringen gut abgetrennt und nach Ringzahl aufgetrennt werden. Bei höheren Ringzahlen gelingt dies wegen überproportionaler Zunahme der Zonenbreiten nur noch bei geringen Eisengehalten. Neutrale Stickstoffverbindungen können gut von Aromaten niedriger Ringzahl abgetrennt werden, aber nicht mehr von höheren, wie z.B. Coronen. Dies ist besonders dann der Fall, wenn Wasser nahezu ausgeschlossen ist. Bei steigenden Wassergehalten des Elutionsmittels erniedrigen sich die Elutionszeiten höherer Aromaten aber auch der schwach gebundenen Heterokomponenten. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass die Kinetik der Komplexbildung und -auflösung relativ langsam ist. Da die wirksam werdenden Energiebeträge nicht gross sein können, sollten Messungen bei verschiedenen Temperaturen eine Beurteilung auf einfacher thermodynamischer Grundlage zulassen. Bei isothermer Arbeitsweise und vertretbarer Geschwindigkeit des Elutionsmittels kann das Elutionsvolumen (V) bzw. die Retentionszeit (t) eines π -Donators der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung (K) proportional gesetzt werden. Zur Vereinfachung werden alle Messwerte (V_i) auf den des Benzols (V_B) bezogen und als Relativwerte $Vr_i = V_i/V_B$ benutzt. Damit gilt $Vr_i = K_i/K_B$. Über den Zusammenhang der freien Enthalpie (ΔG) mit der Gleichgewichtskonstante $\Delta G = -RT \cdot \ln K$ lässt sich nach $\Delta G_r = \Delta G_i - \Delta G_B = -RT \cdot \ln Vr$ die relative freie Enthalpie für jede Verbindung in dem gewählten Bezugssystem leicht ermitteln. Mit der Differentiation nach T (abs. Temperatur) ergibt sich die relative Entropie der Komplexbildung $\Delta Sr = [\delta(\Delta Gr)/\delta T]_p$ und als Differenz aus der Gibb'schen Grundbeziehung die relative Enthalpie $\Delta Hr = \Delta Gr + T \cdot \Delta Sr$. Die relative Gesamtstabilität eines Komplexes bezogen auf die des Benzolkomplexes setzt sich zusammen aus ΔHr , die als Relativmass für die Bindungskräfte zwischen Acceptor und Donator zu sehen ist, und ΔSr , die als Relativmass für die sterischen Anforderungen an die Komplexbildung gewertet werden kann. Anzumerken ist, dass das betrachtete System weder ideal noch homogen ist und die Gleichgewichtseinstellung z.T. unvollständig sein kann. Dies schränkt jedoch eine vergleichende Betrachtung nicht prinzipiell ein. Tabelle I enthält die chromatographischen Werte für dreizehn Modellsubstanzen in zwei Gruppen, die an verschiedenen Säulen aufgenommen wurden. Exakte Vergleiche sind nur innerhalb einer Gruppe gegeben, können aber über den Wert des Anthracens übertragen werden. Tabelle II enthält die daraus berechneten Werte.

Mit wachsender Ringzahl bei reinen Aromaten wird die Komplexbindung fester. Als Beispiele stehen die Werte ΔHr der Substanzpaare Naphthalin–Anthracen (–5.48 gegen –6.67) und Diphenyl–Terphenyl (–2.92 gegen –4.88). Neben oder gegen diesen Beitrag zur Komplexstabilität steht die Komplexbildungsentropie, die sich in allen Fällen stabilitätsmindernd auswirkt. Die Werte zeigen, dass für alle Donatoren ein höherer sterischer Aufwand als bei Benzol erforderlich ist. Diese negativen Entropieänderungen werden im allgemeinen durch die Verminderung der kinetischen und Rotationsfreiheitsgrade bei der Komplexbildung erklärt. Ausserdem ist eine Einschränkung der Rotation um eine Hauptachse, z.B. beim Diphenyl und

TABELLE I

ELUTIONSZEITEN DREIZEHN AUSGEWÄHLTER MODELLDONATOREN AN $\text{Fe}(\text{OH})_3$ AUF CHROMOSORB W ALS STATIONÄRE PHASE BEI 16°C UND 31°C ($t_0 = 5.65$ min)

t_0 = Gesamtelutionszeit; t = Elutionszeit $t - t_0$; t_0 = Elutionszeit einer Inertsubstanz.
 t_0 wurde bestimmt durch Injizieren eines dem Elutionsmittel verwandten Kohlenwasserstoffes, z.B. *n*-Hexan bei *n*-Heptan als Elutionsmittel und Detektion mit Hilfe eines Differentialrefraktometers.

	16°C		31°C	
	t_0 (min)	t (min)	t_0 (min)	t (min)
Benzol	5.75	0.1	5.75	0.1
Naphthalin	6.05	0.4	5.9	0.25
1,5-Dimethylnaphthalin	6.1	0.45	5.9	0.25
2,3,6-Trimethylnaphthalin	6.3	0.65	6.0	0.35
Anthracen	10.0	4.35	8.1	2.45
Diphenyl	6.1	0.45	6.0	0.35
4,4'-Dimethyldiphenyl	6.3	0.65	6.1	0.45
Terphenyl	10.9	5.25	9.1	3.45
Anthracen	9.1	3.45	7.8	2.15
Phenanthren	8.3	2.65	7.7	2.05
Octahydroanthracen	6.1	0.45	5.95	0.3
Octahydrophenanthren	6.2	0.55	6.1	0.45
Fluoren	7.5	1.85	7.1	1.45
2-Methylfluoren	8.0	2.35	7.4	1.75

TABELLE II

RELATIVE ΔG , ΔS UND ΔH WERTE VON ZWÖLF MODELLDONATOREN

ΔG_r ist ein Mass für die Gesamtstabilität der Komplexe. Die Stabilität nimmt mit negativer werdenden ΔG_r -Werten zu. ΔS_r ist ein Mass für die sterischen Anforderungen an die Komplexbildung. Mit negativer werdenden ΔS_r -Werten nimmt der Ordnungszustand zu, der Komplex wird instabiler. ΔH_r ist ein Mass für die Bindungsenergie zwischen Donator und Acceptor. Mit negativer werdenden ΔH_r -Werten nimmt die Bindungsstärke zu.

	$-\Delta G_{r280^\circ}$ (kcal/mol)	$-\Delta G_{r304^\circ}$ (kcal/mol)	$-\Delta S_r$ (cal/mol)	$-\Delta H_r$ (kcal/mol)
Naphthalin	0.796	0.553	16.2	5.48
1,5-Dimethylnaphthalin	0.864	0.553	20.7	6.85
2,3,6-Trimethylnaphthalin	1.075	0.757	21.2	7.20
Anthracen	2.167	1.933	15.6	6.67
Diphenyl	0.864	0.757	7.1	2.92
4,4'-Dimethyldiphenyl	1.075	0.909	11.0	4.25
Terphenyl	2.275	2.139	9.0	4.88
Anthracen	2.034	1.853	12.1	5.53
Phenanthren	1.882	1.824	3.9	3.01
Octahydroanthracen	0.864	0.664	13.3	4.71
Octahydrophenanthren	0.979	0.909	4.6	2.31
Fluoren	1.676	1.615	4.1	2.86
2 Methylfluoren	1.813	1.729	5.6	3.43

Terphenyl, infolge Komplexbildung gegeben. Obwohl alle zwölf untersuchten Komplexe hinsichtlich der Entropieauswirkung instabiler sind als der Benzolkomplex, ist die Gesamtstabilität in jedem Fall durch den überwiegenden Einfluss des Enthalpieanteils auf die Bindungsstärke grösser. Aus den Entropiewerten lassen sich aber Besonderheiten bei der Komplexbildung erkennen und deuten. Der Entropieanteil ist bei Naphthalin grösser als bei Anthracen, obwohl das Anthracenmolekül eindeutig grösser ist. Offenbar wird Anthracen nicht nur über die Bindungsenergie fester gebunden, sondern auch die Entropie bewirkt eine Stabilisierung. Deswegen unterscheiden sich die ΔG -Werte bei diesem Paar sehr deutlich. Das erwartete Verhalten der graduellen Entropiesteigerung mit der Molekülvergrößerung in einer homologen Reihe ergibt sich dagegen bei Diphenyl und Terphenyl. Wie ferner erwartbar, wird die sterische Anforderung an die Komplexbildung durch Alkylsubstituenten allgemein erhöht, was mit den Werten der methylierten Naphthaline gegen Naphthalin, bzw. Diphenyl sowie des Methylfluorens hinreichend belegt ist. Bei allerdings starker Streuung deuten die Werte auf einen inkrementalen Zuwachs je Methylgruppe hin. Dagegen sollte durch partielle Hydrierung in einem kondensierten aromatischen Ringsystem die sterische Anforderung an die Komplexbildung nicht wesentlich verändert werden. Dies wird in Grenzen bestätigt durch die nur graduellen Zunahmen der Entropiewerte bei den Octahydroverbindungen gegenüber Anthracen und Phenanthren. Eine weit grössere Rolle spielt dagegen offensichtlich der Kondensationstyp. Die Werte von Anthracen und Phenanthren zeigen dies für die lineare und angulare Form. Der Effekt lässt sich nur durch die unterschiedlichen Symmetriegruppen der Substanzen deuten.

Wie bereits ausgeführt, hat die eigentliche Bindungsstärke, über den Enthalpieanteil erfasst, immer die grössere Bedeutung für die Komplexstärke. Mit zunehmender Ringzahl nimmt auch die Bindungsstärke zu. Nicht ganz verständlich ist der sehr deutliche Unterschied zwischen Phenanthren und Anthracen. Zunehmende Methylsubstitution erhöht die Bindungsstärke. Durch den $+I$ -Effekt der Methylgruppen wird die Ladungsdichte im Ring erhöht und damit eine stärkere Orbitalüberlappung bei der Komplexbildung gewährleistet. Partielle Hydrierung wirkt im entgegengesetzten Sinn, was pauschal durch die Verminderung der Zahl der überlappungsfähigen Orbitale erklärbar ist.

Aus den hier mitgeteilten Werten ist ersichtlich, dass bereits bei relativ kleinen Aromaten der Stabilitätswuchs gegenüber Benzol beträchtlich ist. Bezieht man in den sieben unsubstituierten Verbindungen mit drei Ringen die ΔG_r -Werte (289°K) auf die Zahl der aromatischen Ringe, so erhält man als mittleres Inkrement einen Wert von $\Delta G_{r, RA} = -0.78$ (kcal/Mol) bei einer Varianz von $\pm 15\%$. Sieht man, was theoretisch nicht zu belegen ist, diesen Wert für eine Abschätzung als extrapolierbar an, so ergeben sich für grössere, in hochsiedenden Erdölfraktionen nachgewiesene Aromaten- bzw. Naphthenoaromatentypen Werte bei -3 bis -4 kcal/Mol. Unbeschadet der Verhältnisse bei den neutralen Stickstoffverbindungen sind diese Energien durch apolare Lösungsmittel wie *n*-Hexan in endlichen Zeiten kaum noch zu überwinden. Noch deutlicher ergibt sich das für Hochtemperaturprodukte aus Kohlen mit ihrem hohen Anteil an unsubstituierten Aromaten hoher Ringzahl. Auch bei Erdölbitumina sind die Gegebenheiten als kritisch anzusehen. Für die Praxis liegt das Problem ja im wesentlichen darin, dass bei den mengenmässig geringen Anteilen neutraler Stickstoffverbindungen bereits das Rückhalten einer Minorität der höheren

aromatischen Kohlenwasserstoffe zu groben Verfälschungen des analytisch gravimetrischen Ergebnisses führen kann. Den Ausweg aus diesen Schwierigkeiten sehen wir in einer abgestimmten Wahl des Elutionsmediums und der Temperatur, sowie möglicherweise einer besser geeigneten Acceptorphase. Über Versuche hierzu werden wir in Kürze berichten.

DANK

Die Verfasser danken für die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Unterstützung aus Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen.

LITERATUR

- 1 L. R. Snyder und B. E. Buell, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 767; 40 (1968) 1295.
- 2 G. K. Hartung und D. M. Jewell, *Anal. Chim., Acta*, 27 (1962) 219.
- 3 D. M. Jewell und R. E. Snyder, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 351.
- 4 D. M. Jewell, E. W. Albaugh, B. E. Davies und R. G. Ruberto, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 13 (1974) 278.
- 5 P. V. Webster, J. N. Wilson und M. C. Franks, *Anal. Chim. Acta*, 38 (1967) 193.
- 6 H. H. Oelert und A. Holguin-Uttermann, in Vorbereitung.
- 7 W. Funasaka, T. Hanai, T. Matsumoto, K. Fujimura und T. Ando, *J. Chromatogr.*, 88 (1974) 87.