

Über ternäre flüssige Systeme. II

Von E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE, R. OTTO und G. OELKE

Mit 12 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über Untersuchungen der Löslichkeit von Benzol in Äthylen- bzw. Diäthylenglykol in Gegenwart nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe berichtet. Die Verteilungsquotienten und Selektivitätsdiagramme sind angegeben.

Nach dem Udex-Verfahren der Dow-Chemical Co. werden die Aromaten aus einem Kohlenwasserstoffgemisch durch 3–5stufige Extraktion mit wäßrigem Äthylen- bzw. Diäthylenglykol selektiv abgetrennt¹⁾²⁾. THORNTON³⁾ berichtet über die erste Udex-Einheit, die 99proz. Benzol durch Extraktion mit Äthylenglykol herstellt. In einem französischen Patent⁴⁾ wird vorgeschlagen, die Extraktion bei Temperaturen unter 60° C im Gegenstrom durchzuführen, wobei sich die Olefine im Raffinat anreichern. Bei zu großem Olefingehalt im Einsatzprodukt soll vor der Extraktion unter milden Bedingungen hydriert werden. SOUSSELIER⁵⁾ gibt dagegen als günstigste Extraktionstemperatur 100–130° C an, wobei mit Glyköl als Extraktionsmittel Benzol mit 99proz. und Toluol mit 95proz. Ausbeute erhalten werden. Nach READ⁶⁾ wird durch Wasserzusatz zum Extraktionsmittel die Reinheit der erhaltenen Aromaten unter Verminderung der Gesamtaromatenausbeute erhöht.

Über die Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit in ternären flüssigen Systemen, der Verteilungsquotienten und der Selektivitätsdiagramme haben wir schon berichtet⁷⁾.

1) U.S. P. 2302383.

2) Brit. P. 718909.

3) D. P. THORNTON jr., Petr. Prozeß 7, 498 (1952).

4) F. P. 1050465.

5) Y. SOUSSELIER, Rev. Inst. franç. Pétrole 8, 290 (1953).

6) O. READ, Petr. Prozeß 7, 839 (1952). The Oil Gas Journ. 51, 82 (Juni 1952).

7) E. LEIBNITZ u. a., J. prakt. Chem. (im Druck).

Tabelle 1

Verteilungsquotienten q von BenzolinÄthylenglykol und nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen

System	20°		40°		60°	
	Gew.-% Benzol	$q \cdot 10^2$	Gew.-% Benzol	$q \cdot 10^2$	Gew.-% Benzol	$q \cdot 10^2$
n-Heptan-Benzol- Äthylenglykol	10,3	6,1	10,9	8,0	10,0	9,4
	22,6	5,5	23,4	5,6	23,7	5,7
	39,9	2,8	48,9	2,8	51,5	2,9
	57,4	1,1	69,6	1,3	69,5	1,4
n-Hexan-Benzol- Äthylenglykol	12,8	5,1	11,6	5,4	10,0	6,3
	25,1	4,3	24,1	4,5	25,7	5,2
	42,9	2,2	50,0	2,1	50,1	2,2
	66,5	1,1	70,9	1,2	71,0	1,2
Cyclohexan-Benzol- Äthylenglykol	11,3	4,0	11,0	4,3	11,0	4,9
	22,9	3,5	24,0	3,8	24,0	4,4
	48,1	1,8	48,6	2,2	48,8	2,5
	72,0	0,90	71,8	1,1	70,0	1,9
Cyclohexen-Benzol- Äthylenglykol	11,6	3,6	11,3	4,1	11,8	4,3
	24,6	3,0	24,0	3,7	23,9	4,1
	49,0	1,7	49,4	1,8	49,0	2,2
	71,9	0,80	71,0	1,1	71,8	1,1
n-Heptan-Benzol- Äthylenglykol (95%)	12,9	4,8	10,1	5,6	10,0	6,7
	29,4	3,0	23,1	4,2	23,4	4,4
	42,8	1,5	49,4	1,7	49,1	1,8
	66,2	0,76	70,3	0,82	70,6	0,86
n-Hexan-Benzol- Äthylenglykol (95%)	13,0	3,5	10,5	4,9	10,6	5,3
	24,9	2,5	24,3	3,4	24,2	3,8
	44,0	1,3	51,8	1,3	50,4	1,9
	67,6	0,67	71,6	0,78	70,5	0,79
Cyclohexan-Benzol- Äthylenglykol (95%)	23,4	2,3	24,1	2,6	24,1	2,8
	48,6	1,1	49,0	1,3	48,5	1,6
	72,2	0,60	71,0	0,75	71,7	0,77
Cyclohexen-Benzol- Äthylenglykol (95%)	25,0	1,8	24,0	2,4	24,5	2,6
	49,8	0,88	49,4	1,2	49,3	1,4
	72,1	0,49	71,8	0,71	71,4	0,75

Tabelle 2

Verteilungsquotienten q von Benzol in Diäthylenglykol und nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen

System	20°		40°		60°	
	Gew.-% Benzol	$q \cdot 10^2$	Gew.-% Benzol	$q \cdot 10^2$	Gew.-% Benzol	$q \cdot 10^2$
n-Heptan-Benzol-Diglykol	11,0	23,0	11,0	26,7	10,7	27,6
	25,0	15,1	28,4	16,0	25,0	19,7
	38,0	12,6	43,0	13,0	43,0	15,4
	65,0	8,2	71,0	6,8	70,0	8,2
n-Hexan-Benzol-Diglykol	10,2	18,0	10,4	18,2	10,9	20,4
	25,0	14,8	25,0	15,5	25,0	16,4
	40,0	11,0	43,8	10,6	44,2	11,0
	67,0	6,4	65,9	6,3	65,8	6,4
Cyclohexan-Benzol-Diglykol	10,3	14,6	9,9	17,1	11,0	19,5
	25,0	14,4	24,7	14,8	25,6	16,0
	43,9	11,0	44,0	12,2	44,2	11,0
	66,0	7,6	67,0	6,6	67,0	6,4
Cyclohexen-Benzol-Diglykol	10,9	33,0	11,0	19,3	10,9	16,2
	25,0	13,2	25,2	13,9	25,6	15,2
	44,0	9,1	47,0	11,3	44,0	12,6
	65,2	9,9	69,5	6,4	66,0	7,8
n-Heptan-Benzol-Diglykol (95%)	8,1	14,5	8,1	21,0	8,7	28,0
	22,2	11,0	22,4	12,4	22,4	14,6
	39,8	8,3	40,8	9,1	39,8	10,3
	67,0	3,9	66,7	4,2	66,0	4,7
n-Hexan-Benzol-Diglykol (95%)	9,0	16,6	8,0	20,8	8,2	23,6
	22,8	12,1	22,9	9,8	22,9	8,7
	40,1	6,4	40,1	5,7	39,5	8,2
	68,1	2,7	68,2	3,6	68,5	4,1
Cyclohexan-Benzol-Diglykol (95%)	8,3	13,1	8,1	19,0	8,3	19,4
	23,0	10,0	22,1	10,0	22,7	11,8
	40,2	5,9	41,0	8,5	40,3	7,8
	67,8	3,5	68,2	3,5	68,7	3,8
Cyclohexen-Benzol-Diglykol (95%)	8,1	12,5	7,9	12,5	8,1	12,5
	23,9	10,0	23,8	9,2	23,3	11,4
	40,8	5,7	40,9	6,6	41,5	7,1
	69,0	3,2	67,8	3,3	68,0	3,5

In den Tabellen 1 und 2 sind die berechneten Verteilungsquotienten q wiedergegeben. (q ist das Verteilungsverhältnis von x Gewichts-% Benzol in $(\frac{100-x}{2})$ Gew.-% Alkohol bzw. nichtaromatischem Kohlenwasserstoff.)

Aus den berechneten Verteilungsquotienten ergibt sich, daß sie in einem System bei konstanter Temperatur und gleichem Gewichtsverhältnis Lösungsmittel: Nichtaromat dem Benzolgehalt der Ausgangs-

Tabelle 3

Extraktionsmittel	Gew.-Verhältnis Alkohol:Cyclohexen	$q \cdot 10^2$
Äthylen-glykol	0,11	2,8
	0,429	2,4
	1,0	2,1
	2,33	1,5
	9,0	0,62
Diäthylen-glykol	0,11	13,5
	0,429	12,8
	1,0	10,9
	2,33	9,1
	9,0	4,2

lösung umgekehrt proportional sind. Sie nehmen bei gleichen Anfangskonzentrationen der untersuchten Kohlenwasserstoffgemische mit steigender Extraktionstemperatur zu. Die Löslichkeit des Benzols im Äthylen- bzw. Diäthylenglykol nimmt ab, wenn man dem Alkohol Wasser zugibt. Nach den Verteilungsquotienten läßt sich Benzol mit den Glykolen am besten aus den Lösungen selektiv extrahieren, die außer dem aromatischen Kohlen-

wasserstoff nur Aliphaten enthalten. Diäthylenglykol besitzt eine 3–4mal so große Löslichkeit für Benzol in ternären Systemen wie Äthylenglykol.

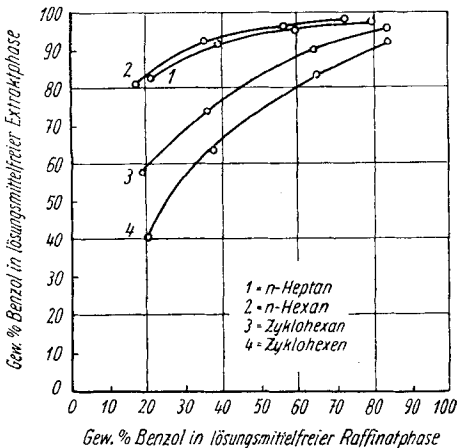


Abb. 1. Selektivitätsdiagramm für 20° C. Äthylenglykol—Wasserfrei

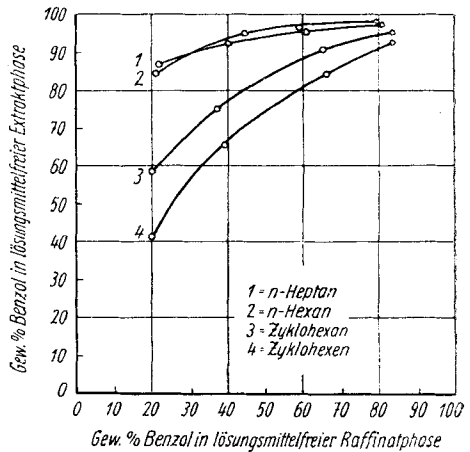


Abb. 2. Selektivitätsdiagramm für 20° C. 95 Gew.-% Äthylenglykol + 5 Gew.-% H₂O

Die Abhängigkeit des Verteilungsquotienten q von der Lösungsmittelmenge bei gleicher Aromatenkonzentration in der Ausgangslösung ist in der Tabelle 3 gegeben. Die Benzolkonzentration betrug bei allen untersuchten Gemischen 50 Gew.-% bei 60° C Versuchstemperatur.

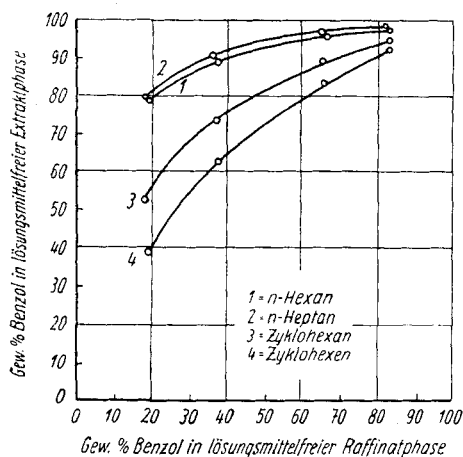


Abb. 3. Selektivitätsdiagramm für 40° C.
Äthylenglykol-Wasserfrei

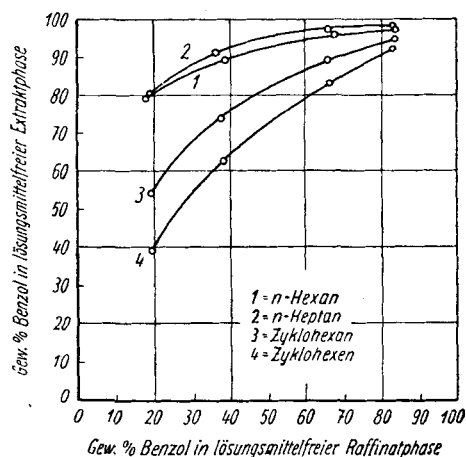


Abb. 4. Selektivitätsdiagramm für 40° C.
95 Gew.-% Äthylenglykol + 5 Gew.-% H₂O

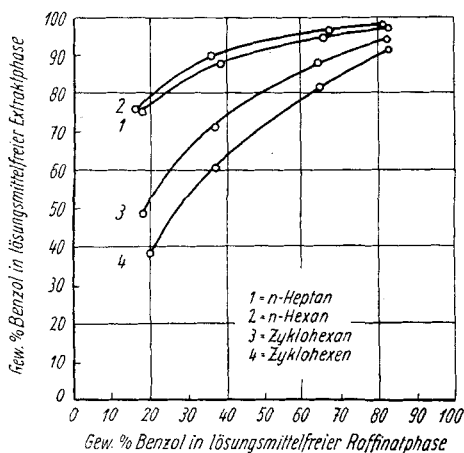


Abb. 5. Selektivitätsdiagramm für 60° C.
Äthylenglykol-Wasserfrei

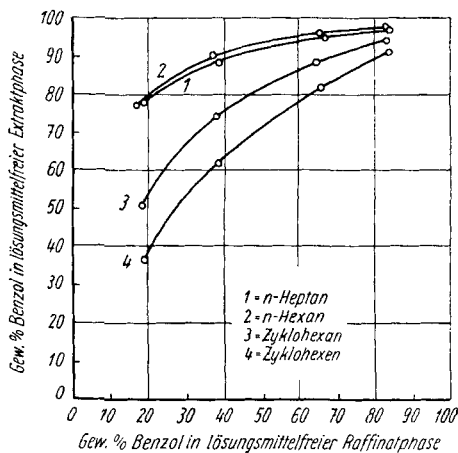


Abb. 6. Selektivitätsdiagramm für 60° C.
95 Gew.-% Äthylenglykol + 5 Gew.-% H₂O

Aus der Tabelle 3 entnimmt man, daß mit steigender Extraktionsmittelmenge die q -Werte absinken, und daß Diäthylenglykol, wie schon zuvor gesagt, in der Löslichkeit dem Äthylenglykol überlegen ist.

In den Abb. 1–12 sind die Selektivitätsdiagramme der untersuchten ternären Systeme wiedergegeben. Man kann aus den gegebenen Abbildungen ersehen, daß die Selektivität des Äthylen- bzw. Diäthylen-

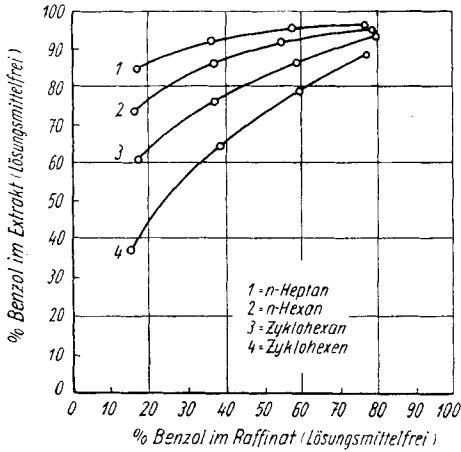


Abb. 7. Selektivitätsdiagramm für 20° C. Diglykol-Wasserfrei

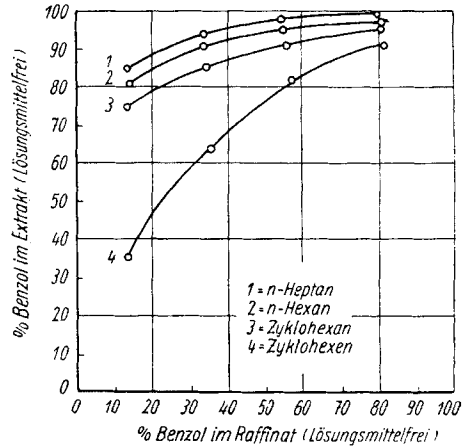


Abb. 8. Selektivitätsdiagramm für 20° C. Diglykol - 5% H₂O

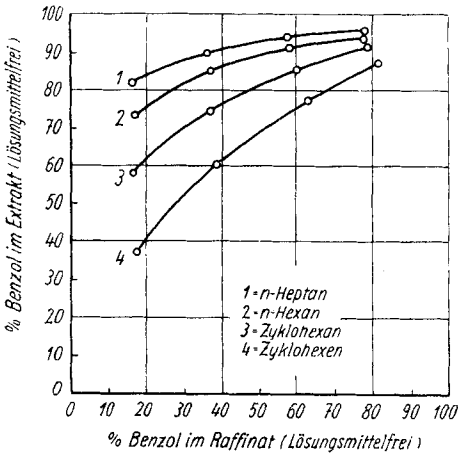


Abb. 9. Selektivitätsdiagramm für 40° C. Diglykol-Wasserfrei

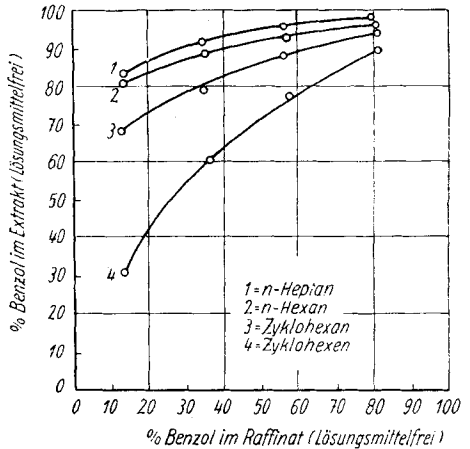


Abb. 10. Selektivitätsdiagramm für 40° C. Diglykol - 5% H₂O

glykols gegenüber Benzol in einem System mit steigender Temperatur abnimmt. Sie steigt dagegen an, wenn die nichtaromatische Komponente in dem Kohlenwasserstoffgemisch von Cycloolefin über Cycloalkan zum Normalalkan verändert wird. Die Frage nach der Beein-

flussung der Selektivität der Glykole durch Wasserzusatz läßt sich aus den Diagrammen dahingehend beantworten, als man feststellen muß, daß der Wasserzusatz (5-Gew.-%) nur die Selektivität des Diäthylenglykols nicht aber die des Äthylenglykols erhöht.

Die Verteilungskurven der Systeme, die n-Hexan oder n-Heptan enthalten, verlaufen vom Koordinatenursprung aus anfangs sehr steil und dann nur flach ansteigend weiter. Man erhält also nach Einstellung des Lösungsgleichgewichtes schon eine große Benzolkonzentration im Raffinat bei kleiner Benzolkonzentration im Extrakt. Aus einem Benzol/Cyclohexengemisch mit geringem Benzolgehalt kann man den Aromat durch Extraktion mit Äthyl- bzw. Diäthylenglykol wesentlich schlechter im Extrakt anreichern. Der Definition der Selektivitätskurve entsprechend kann man eine Komponente aus einem Gemisch nicht mehr extraktiv gewinnen, wenn die Verteilungskurve bei gleichem Koordinatenmaßstab im Winkel von 45° verläuft, denn dann bleibt das Verhältnis der Kohlenwasserstoffe in beiden Phasen konstant. Die Solutropie, von SMITH⁸⁾ als einer Azeotropbildung bei der Destillation analoges Phänomen definiert und an 11 ternären Systemen nachgewiesen, tritt bei den von uns untersuchten Systemen nicht auf. Bei solutropen Gemischen wechselt die Selektivität die Extraktionsmittel in Abhängigkeit von der Konzentration der Kohlenwasserstoffe. Die Selektivität

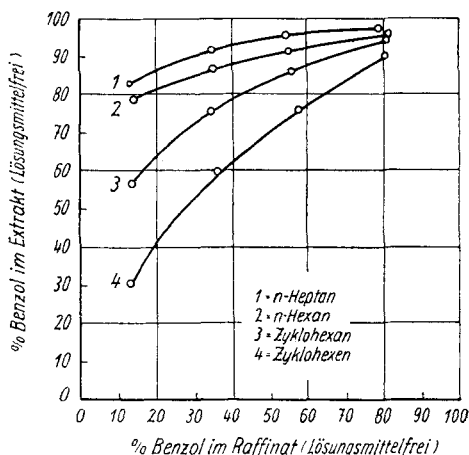


Abb. 12. Selektivitätsdiagramm für 60°C . Diglykol - 5% H_2O

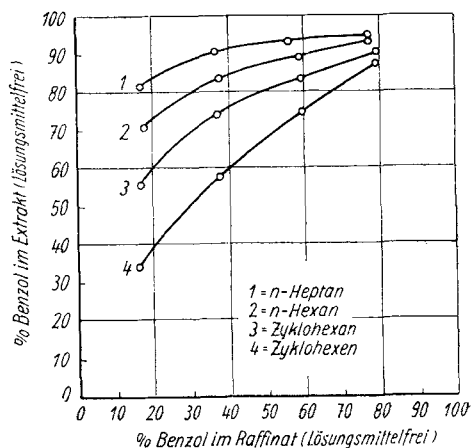


Abb. 11. Selektivitätsdiagramm für 60°C . Diglykol - Wasserfrei

⁸⁾ A. S. SMITH, Ind. Engng. Chem. **42**, 1206 (1950).

tivität verschwindet also bei binären Kohlenwasserstoffgemischen dann bei einem bestimmten Verhältnis der beiden Kohlenwasserstoffe.

Zusammenfassung

Durch Löslichkeitsuntersuchungen von Benzol in Äthylen- bzw. Diäthylenglykol in Gegenwart nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe konnte gezeigt werden, daß der Aromat sich mit Glykolen am besten extraktiv isolieren läßt, wenn in dem Kohlenwasserstoffgemisch nur noch Aliphaten enthalten sind. Das ergibt sich sowohl aus den gegebenen Verteilungsquotienten, als auch aus den Selektivitätsdiagrammen. Aus diesen Diagrammen ersieht man weiter, daß die Selektivität durch Wasserzusatz für Benzol nur für Diäthylenglykol erhöht wird. Die untersuchten Systeme zeigen keine Solutropie.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1956.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigentell: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C,
Ruf 21 981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1,
Salomonstraße 18 B; Fernruf 63 105 und 63 781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267
des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 163/56