

Zur Löslichkeitsbeeinflussung von Alkenen durch Alkane in wasserfreiem Ammoniak, Ammoniak/Methylamin- bzw. Ammoniak/Methylamin/Wasser-Mischungen

Von H.-G. KÖNNECKE und G. BISON

Mit 15 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die ternären Verteilungsdiagramme der Kohlenwasserstoffgemische n-Hexan/n-Hexen, n-Octan/n-Octen und n-Hexan/n-Hexen in wasserfreiem Ammoniak und modifiziertem Ammoniak bei 25° C angegeben, wobei als die Selektivität beeinflussende Komponenten Wasser und Methylamin verwendet wurden. Aus den Zustandsdiagrammen wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungsquotienten bestimmt und die Selektivitätsdiagramme angegeben.

An ein Lösungsmittel werden zur extraktiven Trennung von Flüssigkeitsgemischen bestimmte Anforderungen gestellt. Maßgeblich für seine Anwendung als Extraktionsmittel ist die Selektivität, d. h. seine Fähigkeit, eine Komponente bzw. Gruppe von Komponenten besser als eine zweite Komponente zu lösen. Das Aufnahmevermögen soll daher für die zu extrahierende Komponente groß sein.

Zur Aufstellung der Binodalkurven ist zunächst erforderlich, im ternären flüssigen System die binären Endpunkte zu bestimmen. Das wird durch die Ermittlung der jeweiligen binären Phasengrenzlinien erreicht, wobei man nach zwei Methoden arbeiten kann. Beim analytischen Verfahren mischt man beide Komponenten bei gegebener Temperatur bis zur Einstellung des Gleichgewichtes und bestimmt analytisch in beiden Phasen die Konzentration der Komponenten und beim synthetischen Verfahren bestimmt man durch steten Temperaturanstieg die Entmischungstemperatur des gegebenen binären Gemisches bekannter Konzentration bzw. durch stete Abkühlung den Trübungspunkt, d. h. die Temperatur, bei der Entmischung auftritt¹⁾. Da das

¹⁾ W. ALEXEJEW, Ann. Physik 28, 305 (1886).

synthetische Verfahren sehr genaue Werte ergibt²⁾ 3), wurden die Binodal-kurven nach dieser Methode ermittelt.

Die Messungen wurden in einem Glasgefäß (Abb. 1) durchgeführt, das entsprechend dem Partialdruck bei 25° C 25 at aushalten mußte. Die Kohlenwasserstoffe wurden aus einer geeichten Bürette in das Glasgefäß (Bombenrohr) gefüllt und auf -40° C abgekühlt.

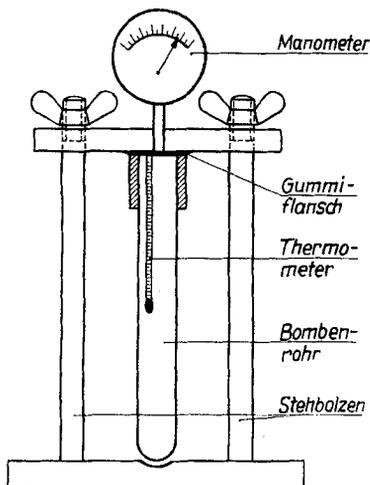


Abb. 1. Schema der Apparatur

Dann wurde die entsprechende Menge Ammoniak bzw. modifizierter Ammoniak zugegeben. Nachdem das Bombenrohr durch einen mit Gummiflansch und Ventil versehenen Deckel verschlossen wurde, erhitze man langsam und las die Mischungstemperatur ab. Durch Abkühlung wurde dann nochmals die Temperatur des Trübungspunktes festgelegt.

Wie bekannt⁴⁾, gehört zu jedem ternären System unter den Bedingungen nicht vollkommener Mischbarkeit eine unendlich große Anzahl Konoden. Es ist wenig sinnvoll, in einem System eine größere Anzahl Konoden zu bestimmen, da bei der Kenntnis weniger Konoden alle anderen zu interpolieren sind. Deshalb wurden für jedes System jeweils

3 Konoden experimentell bestimmt. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß die Konoden möglichst gleichmäßig im GIBBSschen Koordinatensystem verteilt sind.

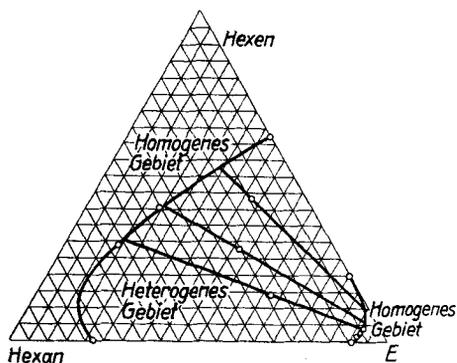


Abb. 2. Phasendiagramm n-Hexan/n-Hexen/Extraktionsmittel E (90% NH_3 , 10% CH_3NH_2). $T = 25^\circ \text{C}$

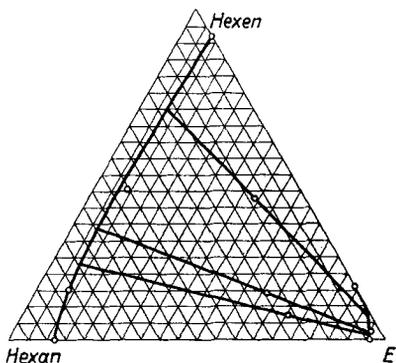


Abb. 3. Phasendiagramm n-Hexan/n-Hexen/Extraktionsmittel E (74% NH_3 , 20% CH_3NH_2 , 6% H_2O). $T = 25^\circ \text{C}$

²⁾ G. C. JOHNSON u. A. W. FRANCIS, IEC (1954) 1662.

³⁾ L. SIEG, Chem. Ing. Techn. **23**, 112 (1951).

⁴⁾ L. ALDERS, Liquid-liquid Extraktion, Elsevier Publ. Comp. 1955.

Stellt man eine ternäre Mischung her, deren Gesamtzusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur innerhalb der Mischungslücke liegt, bilden sich zwei im Gleichgewicht stehende Phasen⁵⁾, die

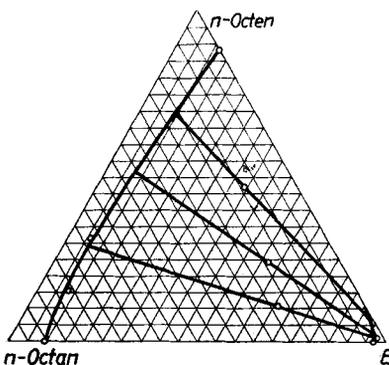


Abb. 4. Phasendiagramm n-Octan/n-Octan/Extraktionsmittel E (90% NH_3 , 10% CH_3NH_2). $T = 25^\circ\text{C}$

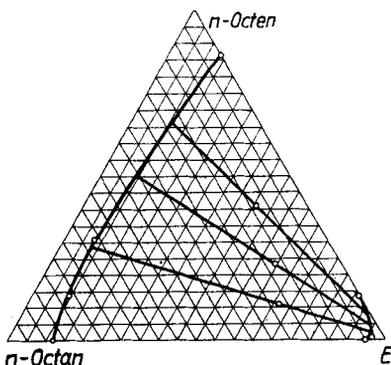


Abb. 5. Phasendiagramm n-Octan/n-Octan/Extraktionsmittel E (80% NH_3 , 20% CH_3NH_2). $T = 25^\circ\text{C}$

sich auf Grund ihres Dichteunterschiedes trennen. Die Konzentration der zwei Komponenten muß analytisch bestimmt werden; die Konzentration der dritten Komponente ergibt sich aus der Differenz.

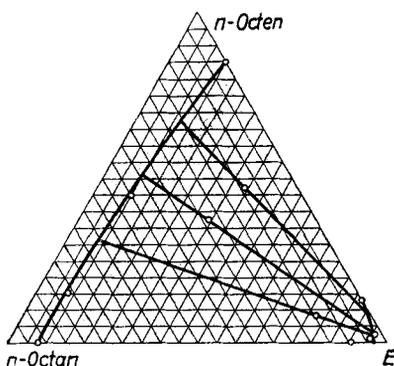


Abb. 6. Phasendiagramm n-Octan/n-Octan/Extraktionsmittel E (70% NH_3 , 30% CH_3NH_2). $T = 25^\circ\text{C}$

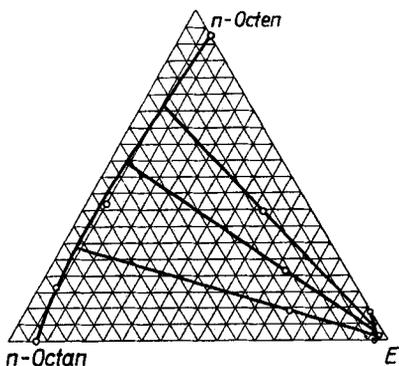


Abb. 7. Phasendiagramm n-Octan/n-Octan/Extraktionsmittel E (67% NH_3 , 30% CH_3NH_2 , 3% H_2O). $T = 25^\circ\text{C}$

Die analytisch festgelegte Zusammensetzung der beiden Phasen entspricht den beiden Schnittpunkten der Konode mit der Binodal-kurve. Beide Schnittpunkte sowie der Punkt, der der summenmäßigen

⁵⁾ K. GROB, Dechema Erfahrungsaustausch Flüssig-Flüssig-Extraktion, 1954.

Gesamtzusammensetzung der beiden Phasen entspricht, müssen auf der Konode liegen. In den Abb. 2—11 sind die Meßergebnisse im GIBBS'schen Koordinatensystem dargestellt und jeweils drei Konoden angegeben.

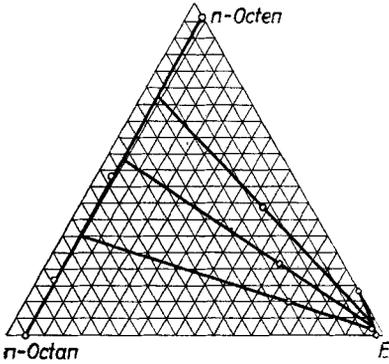


Abb. 8. Phasendiagramm n-Octan/n-Octan/Extraktionsmittel E (64% NH₃, 30% CH₃NH₂, 6% H₂O). T = 25° C

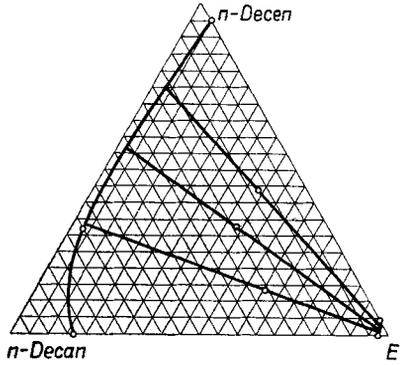


Abb. 9. Phasendiagramm n-Decan/n-Decan/Extraktionsmittel E (90% NH₃, 10% CH₃NH₂). T = 25° C

Die vier Endpunkte der beiden in den Abb. 2—11 dargestellten Kurvenäste bedeuten vier Punkte binärer Systeme. Die beiden Phasenkonzentrationslinien bezeichnet man als Sättigungsisothermen oder

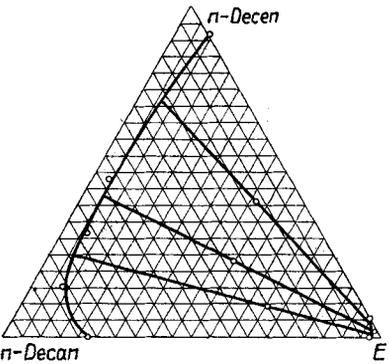


Abb. 10. Phasendiagramm n-Decan/n-Decan/Extraktionsmittel E (80% NH₃, 20% CH₃NH₂). T = 25° C

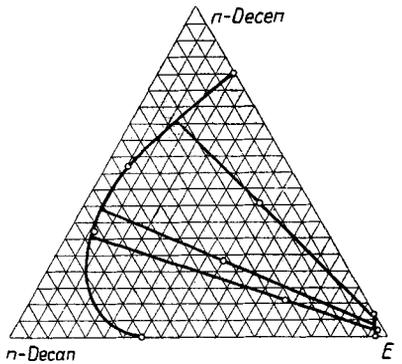


Abb. 11. Phasendiagramm n-Decan/n-Decan/Extraktionsmittel E (70% NH₃, 30% CH₃NH₂). T = 25° C

Binodalkurven, wobei man die Phasenkonzentrationslinie mit der geringsten Konzentration an Extraktionsmittel (Ammoniak bzw. modifiziertes Ammoniak) als Raffinat-, die andere als Extraktkurve bezeichnet.

Tabelle 1
 Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungsquotienten q ($T = 25^\circ \text{C}$)

System	Gew.-% Olefin	$q \cdot 10^3$
n-Hexan/n-Hexen		
var. Ammoniaklösungsmittel	34,60	63,51
(90 Gew.-% NH_3 /10 Gew.-% CH_3NH_2)	22,20	83,76
n-Hexan/n-Hexen		
var. Ammoniaklösungsmittel	61,50	20,71
(74 Gew.-% NH_3 /20 Gew.-% CH_3NH_2	22,50	45,58
6 Gew.-% Wasser)	14,70	54,98
n-Octan/n-Octen	62,00	14,72
var. Ammoniaklösungsmittel	38,00	16,71
(90 Gew.-% NH_3 /10 Gew.-% CH_3NH_2)	18,20	20,15
n-Octan/n-Octen	59,90	25,76
var. Ammoniaklösungsmittel	38,40	34,08
(80 Gew.-% NH_3 /20 Gew.-% CH_3NH_2)	18,80	45,45
n-Octan/n-Octen	61,90	20,15
var. Ammoniaklösungsmittel	40,00	23,81
(70 Gew.-% NH_3 /30 Gew.-% CH_3NH_2)	20,50	34,33
n-Octan/n-Octen		
var. Ammoniaklösungsmittel	60,50	8,50
(67 Gew.-% NH_3 /30 Gew.-% CH_3NH_2	39,90	15,39
3 Gew.-% Wasser)	17,80	23,56
n-Octan/n-Octen		
var. Ammoniaklösungsmittel	60,50	13,88
(64 Gew.-% NH_3 /30 Gew.-% CH_3NH_2	38,40	16,35
6 Gew.-% Wasser)	18,90	36,19
n-Decan/n-Decen	63,50	9,25
var. Ammoniaklösungsmittel	40,70	15,09
(90 Gew.-% NH_3 /10 Gew.-% CH_3NH_2)	21,30	19,18
n-Decan/n-Decen	62,30	12,46
var. Ammoniaklösungsmittel	29,90	24,19
(80 Gew.-% NH_3 /20 Gew.-% CH_3NH_2)	16,20	26,90
n-Decan/n-Decen	59,00	20,42
var. Ammoniaklösungsmittel	25,70	38,44
(70 Gew.-% NH_3 /30 Gew.-% CH_3NH_2)	19,80	43,26

Aus den Phasendiagrammen wurden die Verteilungsquotienten bestimmt⁶⁾, wobei das Verhältnis Extraktionsmittel:Alkan stets 1:1 war, die Alkankonzentrationen jedoch variierten.

Aus den Werten ergibt sich, daß der Verteilungsquotient mit steigendem Gehalt an Alkanen abnimmt. Ferner gilt für die untersuchten Systeme in bezug auf die Beeinflussung des Verteilungsquotienten:

1. In den untersuchten Systemen nimmt q bei gleichbleibendem Verhältnis Alkan:Alken ab, wenn mehr Extraktionsmittel zugegeben wird.

2. Durch Zugabe von Wasser zum Extraktionsmittel sinkt q bei konstantem Verhältnis Alkan:Alken.

3. Durch Zugabe von Methylamin zum Extraktionsmittel Ammoniak steigt q an.

4. Mit zunehmender C-Zahl der Kohlenwasserstoffe sinkt q bei konstantem Alkan:Alkenverhältnis.

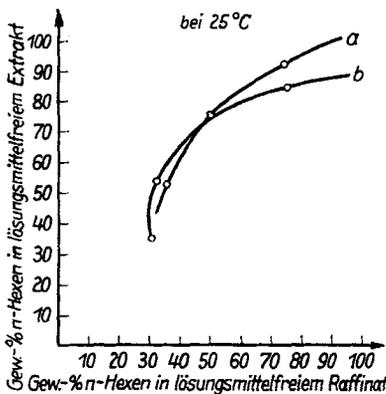


Abb. 12. Selektivitätsdiagramm der Systeme n-Hexan/n-Hexen/Extraktionsmittel. a) n-Hexan (90 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 10 Gew.-% CH_3NH_2); b) n-Hexan (74 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 20 Gew.-% CH_3NH_2 , 6 Gew.-% H_2O)

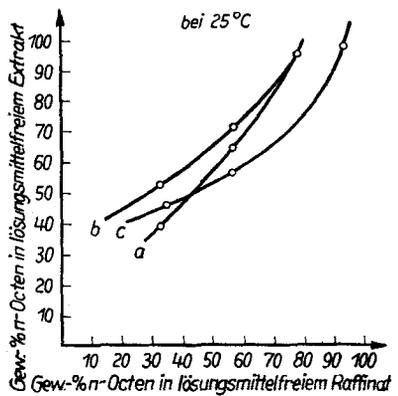


Abb. 13. Selektivitätsdiagramm der Systeme n-Octan/n-Octen/Extraktionsmittel ($\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_2$). a) n-Octan (90 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 10 Gew.-% CH_3NH_2); b) n-Octan (80 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 20 Gew.-% CH_3NH_2); c) n-Octan (70 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 30 Gew.-% CH_3NH_2)

Die Ermittlung der Selektivität setzt die Kenntnis der Binodalcurven und Konoden voraus⁶⁾. Bei der Bestimmung der Konoden wurde jeweils eine Extrakt- und Raffinatphase erhalten. Die Konzentration an Alkenen in der Extraktphase sowie in der Raffinatphase

⁶⁾ E. LEIBNITZ u. a., J. prakt. Chem. [4] 3, 311 (1956); [4] 4, 105 (1956).

wurde als Maß für die Selektivität gewählt und in den Abb. 12—15 angegeben.

Die Selektivität fällt bei Verwendung von wasserfreiem Ammoniak oder variierten Ammoniak-Lösungen als Extraktionsmittel für Alkane in Gegenwart von Alkenen mit der C-Zahl der Kohlenwasserstoffe. Fügt man dem Extraktionsmittel Wasser zu, so steigt die Selektivität für Alkene an.

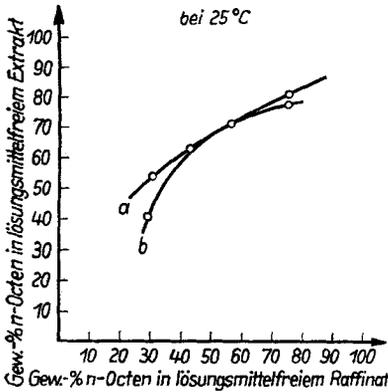


Abb. 14. Selektivitätsdiagramm der Systeme n-Octan/n-Octen/Extraktionsmittel. a) n-Octan (67 Gew.-% NH_3 , 30 Gew.-% CH_3NH_2 , 3 Gew.-% H_2O); b) n-Octan (64 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 30 Gew.-% CH_3NH_2 , 6 Gew.-% H_2O)

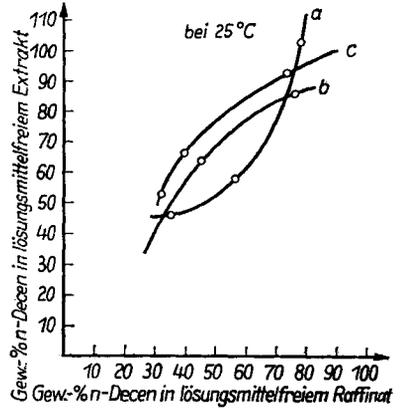


Abb. 15. Selektivitätsdiagramm der Systeme n-Decan/n-Decen/Extraktionsmittel ($\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_2$). a) n-Decan (90 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 10 Gew.-% CH_3NH_2); b) n-Decan (80 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 20 Gew.-% CH_3NH_2); c) n-Decan (70 Gew.-% wasserfr. NH_3 , 30 Gew.-% CH_3NH_2)

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie der Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1959.