

Phasengleichgewichtsbestimmungen an Systemen mit Triäthylenglykol und Tetraäthylenglykol

Von H. STEIB, A. DRECHSLER und G. WERNER

Mit 13 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über Untersuchungen der Löslichkeit von Benzol in Triäthylenglykol in Gegenwart nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe berichtet. In geringem Umfang werden die Untersuchungen auch auf Systeme mit Tetraäthylenglykol ausgedehnt. Es werden die Phasendiagramme und Selektivitätsdiagramme für 20, 40 und 60°C angegeben und dabei die Verteilungen in verschiedener Weise dargestellt.

Schließlich werden unter Einbeziehung der Ergebnisse früherer Arbeiten die Verschiebungen und Veränderungen der genannten Werte bei Einsatz der Glykole vom Monomeren bis zum Tetrameren aufgezeigt und untereinander verglichen sowie deren Einfluß auf verfahrenstechnische Maßnahmen kurz erörtert.

Als Beitrag zu den Grundlagen des mehrfach patentierten, unter der Bezeichnung Udex bekannten Extraktionsverfahrens¹⁾²⁾³⁾ haben LEIBNITZ, KÖNNECKE, OTTO, OELKE⁴⁾ eine Anzahl Systeme mit Benzol, einem nichtaromatischen Kohlenwasserstoff und den Extraktionsmitteln Äthylenglykol und Diäthylenglykol bei je drei verschiedenen Temperaturen ausgemessen. Als nichtaromatische Komponenten wurden von ihnen n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan und Cyclohexen eingesetzt. Die extrahierende Komponente wurde teils möglichst rein und wasserfrei, teils als wasserhaltiges 95proz. Glykol angewendet.

Wir haben solche Untersuchungen auf die weiteren Polymeren des Glykols, auf das Triäthylenglykol und das Tetraäthylenglykol ausgedehnt.

Die Eignung von Tri- und Tetraäthylenglykol zur Extraktion von Aromaten wurde bereits vereinzelt in Patentschriften erwähnt⁵⁾⁶⁾. SOUSSELIER⁷⁾

¹⁾ Brit. Pat. 718909.

²⁾ D. P. 686932 I. 1940.

³⁾ U. S. Pat. 2302283 17. XI. 1942.

⁴⁾ E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE, R. OTTO u. G. OELKE, J. prakt. Chem. [4] 4, 105 (1957).

⁵⁾ U. S. Pat. 2246297 17. III. 1941.

⁶⁾ U. S. Pat. 2663670 22. XII. 1953.

⁷⁾ Y. SOUSSELIER, Rev. de l'Institut Français du Pétrole 8, 290 (1953).

gibt an, daß die mit Triäthylenglykol erhaltenen Resultate etwas günstiger seien, GUREVIC und Mitarbeiter⁸⁾) geben zahlenmäßige Daten für diese Überlegenheit des Triäthylenglykols gegenüber Diäthylenglykol für die Systeme mit Benzol und n-Heptan.

Die Tatsache, daß die kritischen Lösungstemperaturen bei diesen Glykolen wesentlich tiefer liegen als bei den anderen Glykolen (Tab. 1 enthält einige Zahlenwerte, die zum Teil der Literatur entnommen sind¹⁰⁾), deutet darauf hin, daß Tri- und Tetraäthylenglykol sich noch besser als Mono- oder Diäthylenglykol für die Aromatenextraktion eignen dürften.

Als erstes wurde auch von uns das System mit n-Heptan untersucht. Tab. 2 enthält die Werte der Löslichkeitskurven (Binodalkurven) für die

Tabelle 1
Kritische Lösungstemperaturen

Äthylenglykol		A r o m a t		
		Benzol	Toluol	m-Xylol
Mono	(10)	180 °C	210 °C	—
Di	(10)	92 °C	134 °C	162 °C
Tri	(10)	22 °C	90 °C	120 °C
Tri		18 °C	—	—
Tetra		< 15 °C	—	—

Tabelle 2

Binodalkurvenwerte des Systems Benzol-n-Heptan-Triäthylenglykol

20 °C			40 °C			60 °C		
Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%	Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%	Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%
0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00	99,80	0,20
			34,91	64,81	0,28	34,79	64,60	0,61
60,95	38,63	0,42	60,68	38,48	0,84	60,07	38,09	1,84
—	—	—	71,37	27,01	1,62	70,07	26,53	3,40
—	—	—	74,53	23,15	2,32	—	—	—
81,76	16,40	1,84	80,22	16,08	3,70	77,51	15,54	6,95
88,69	8,76	2,55	84,72	8,38	6,90	—	—	—
90,06	2,64	7,30	84,38	4,22	11,40	78,22	7,73	14,05
88,00	0,00	12,00	79,56	2,33	18,10	70,87	4,63	24,05
54,50	0,00	45,50	—	—	—	—	—	—
17,84	1,16	81,00	22,53	1,47	76,00	33,80	2,20	64,00
10,91	0,99	88,10	15,59	1,41	83,00	22,19	2,01	75,80
6,13	0,87	93,00	8,40	1,20	90,40	11,90	1,70	86,40
0,00	0,70	99,30	0,00	1,00	99,00	0,00	1,30	98,70

⁸⁾ I. L. GUREVIC u. L. I. ZAKE, Chimija i tehnologija topliv i masel (sowjet.) **1961**, 5, 11.

⁹⁾ O. L. GUREVIC u. L. I. ZAKE, *ibidem* **1962**, 2, 7.

¹⁰⁾ A. SEIDELL u. W. F. LINKE, Solubilities of inorganic and organic compounds Vol. two 1941, Supplement to 3rd Ed., D. VAN NOSTRAND, New York.

Tabelle 3
Phasengleichgewichte (Konodenwerte) des Systems Benzol-n-Heptan-Tri-
äthylenglykol

20°C			40°C			60°C		
Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%	Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%	Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%
Raffinatphasen								
14,2	85,8	0,0	14,2	85,7	0,1	14,2	85,5	0,3
33,5	66,4	0,1	33,5	66,2	0,3	33,4	66,0	0,6
55,9	43,7	0,4	55,9	43,4	0,7	55,3	43,3	1,4
78,0	20,5	1,5	77,0	20,3	2,7	75,2	19,8	5,0
Extraktphasen								
4,3	0,9	94,8	4,3	1,1	94,6	4,3	1,5	94,2
10,3	1,0	88,7	10,4	1,3	88,3	10,6	1,7	87,7
17,2	1,2	81,6	17,2	1,4	81,4	17,8	1,9	80,3
26,5	1,0	72,5	27,5	1,5	71,0	29,4	2,1	68,5

Temperaturen 20, 40 und 60 °C. Für jede dieser Temperaturen wurden auch je 4 Konoden bestimmt. Deren Werte enthält Tab. 3. In Abb. 1 sind für die genannten drei Temperaturen die Binodalkurven und die Konoden zeichne-

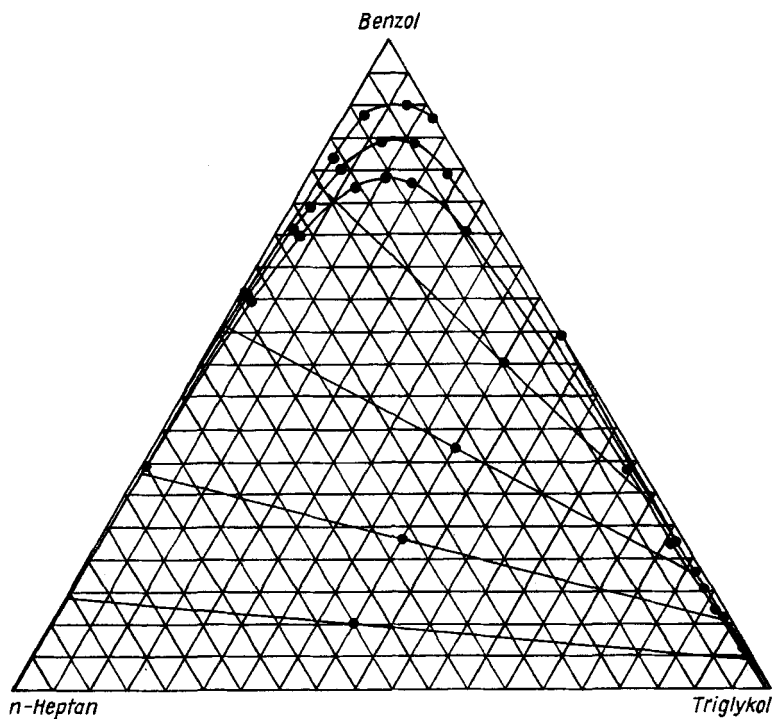


Abb. 1. System Benzol—n-Heptan—Triglykol

risch dargestellt. Es zeigt sich, daß die Konoden für die angegebenen drei Temperaturen aufeinanderfallen.

Bei unseren Untersuchungen haben wir uns im allgemeinen derselben Methodik bedient, wie sie von LEIBNITZ und Mitarbeitern angewandt wurde und von diesen in einer früheren Arbeit¹¹⁾ genauer erläutert und belegt worden ist. Diese Methodik beruht in der Hauptsache darauf, daß für die einzelnen Systeme die Löslichkeitsgrenzen für bestimmte Temperaturen mittels der dort beschriebenen Trübungspunktmethode bestimmt werden und diese als Binodalkurven in einem GIBBSSchen Dreieckskoordinatensystem eingetragen werden. Anschließend werden für einige Gemische des bearbeiteten Mehrstoffsystems, welche bei der angenommenen Temperatur zwei Phasen bilden, die Zusammensetzungen der beiden gebildeten Phasen bestimmt.

Diese Bestimmung der Phasenpunkte kann bei reinen Dreistoffsystemen mit verhältnismäßig geringen experimentellen Aufwendungen erfolgen. Es genügt dabei, in nur einer der Phasen das Verhältnis zwischen Aromat und Nichtaromat experimentell zu bestimmen (etwa mit Hilfe des Brechungs-exponenten), um dann durch zeichnerische Konstruktion in den für das System nach obiger Methode mit Binodalkurven versehenen GIBBSSchen Dreieckskoordinatenblättern die Gesamtzusammensetzung beider Phasen eines Systems zu erhalten¹²⁻¹⁵⁾.

Die Ergebnisse der Tab. 2 und 3 stimmen nicht genau mit den in der bereits erwähnten Arbeit von GUREVIC⁸⁾ gebrachten Daten überein. GUREVIC gibt die Binodalkurven nur als Zeichnung, so daß leider ein genauer Vergleich dieser Werte nicht möglich ist; immerhin ist erkennbar, daß bei der von ihm gezeigten Zeichnung die Mischungslücke des binären Systems Benzol—Triäthylenglykol sich bei 20 °C von 88,0% bis mindestens 53,0% erstreckt, während aus Tab. 2 sich eine Mischungslücke von 88,0% Benzol bis nur 54,5% ergibt. Es wurden deshalb diese Werte bei 20 °C mehrmals vermessen, mit dem Ergebnis, daß einmal nur eine Mischungslücke von 77,8% Benzol bis 76,3% gefunden wurde und schließlich bei einer Messung gar keine Mischungslücke festgestellt werden konnte. Die Werte dieser Messungen enthält Tab. 4 in Teil A und Teil B (Teil C enthält Konodenwerte dazu mit n-Heptan). Eine Nachprüfung ergab als Ursache dieser Schwankungen eine außerordentlich große Empfindlichkeit gegenüber sehr geringen Schwankungen im Wassergehalt des Extraktionsmittels. Es konnte

¹¹⁾ E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE u. M. LIPPERT, J. prakt. Chem. [4] **3**, 311 (1956).

¹²⁾ L. ALDERS, Liquid-liquid Extraction, Elsevier Publ. Comp., S. 60, 1955.

¹³⁾ K. GROB, Dechema-Erfahrungsaustausch Flüssig-Flüssigextraktion 1954.

¹⁴⁾ R. E. TREYBAL, Liquid-Extraction, McGraw-Hill Book Comp., New York 1951.

¹⁵⁾ ULLMANN, Enzyklopädie für techn. Chemie, 3. Aufl., Bd. 4, S. 301.

Tabelle 4
Wassereinfluß auf Binodalkurven bei 20°C

Teil A			Teil B		
System mit 0,08% H ₂ O			System mit 0,06% H ₂ O		
Benzol Gew.-%	n-Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%	Benzol Gew.-%	n-Hexan Gew.-%	TÄG Gew.-%
0,00	100,00	0,00	0,00	100,00	0,00
—	—	—	24,99	74,96	0,05
49,92	49,91	0,17	49,89	49,89	0,22
69,38	29,73	0,89	—	—	—
—	—	—	74,06	24,69	1,25
—	—	—	81,56	15,54	2,40
86,06	9,56	4,38	86,36	2,97	10,67
87,57	4,61	7,82	—	—	—
77,80	0,00	22,20	79,76	0,30	19,94
76,26	0,00	23,74	70,96	0,05	28,99
—	—	—	54,84	0,30	44,86
—	—	—	39,60	1,00	59,40
23,08	1,22	75,70	24,63	1,48	73,89
7,42	0,83	91,75	9,88	1,15	88,97
2,76	0,69	96,55	—	—	—
1,68	0,72	97,60	—	—	—
0,00	0,70	99,30	0,00	0,80	99,20

Anmerkung: Die Verschiedenheit der Nichtaromaten-Komponenten kann auf die Mischungslücke des binären Systems Benzol—Triäthylenglykol keinen Einfluß haben, so daß sich also aus obiger Aufstellung das Verschwinden der Mischungslücke bei einer Veränderung des Wassergehaltes von nur 0,02% ergibt.

Tabelle 4, Teil C
Phasengleichgewichte des Systems Benzol-n-Heptan-Triäthylenglykol
(0,08% H₂O) (entsprechend dem System unter Teil A) bei 20°C

Raffinatphasen			Extraktphasen		
Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%	Benzol Gew.-%	Heptan Gew.-%	TÄG Gew.-%
16,0	84,0	0,0	4,8	0,7	94,5
36,4	63,1	0,5	10,5	1,0	88,5
56,2	42,7	1,1	16,4	1,1	82,5
76,8	19,9	3,3	26,0	1,2	72,8

festgestellt werden, daß das Triäthylenglykol, mit dem die Werte der Tab. 2 gewonnen wurden, 0,26% H₂O, das der Werte der Tab. 4, Teil A 0,08% H₂O und schließlich das der Werte der Tab. 4, Teil B nur 0,06% H₂O enthielt.

Es ist demnach anzunehmen, daß GUREVIC und Mitarbeiter mit einem Triglykol gearbeitet haben, dessen Wassergehalt noch etwas größer als 0,26% war.

Es war nicht möglich, mit vollkommen wasserfreiem Triäthylenglykol zu arbeiten.

Die weiteren Arbeiten mit Triäthylenglykol wurden mit der nahezu wasserfreien Substanz fortgesetzt. Es wurden die Binodalkurven für die

Tabelle 5
Binodalkurvenwerte der Systeme mit nahezu wasserfreiem Triäthylenglykol
(nur 0,06% H₂O)
(alle Angaben in Gew.-%)

Benzol—n-Hexan—TÄG					
40 °C			60 °C		
Bzl	Hexan	TÄG	Bzl	Hexan	TÄG
0,00	99,96	0,04	0,00	99,83	0,17
24,96	74,86	0,18	24,88	74,64	0,48
49,65	49,65	0,70	49,28	49,28	1,44
73,09	24,36	2,55	71,47	23,83	4,70
79,72	15,18	5,10	76,57	14,58	8,90
82,50	7,30	10,20	—	—	—
77,28	3,40	19,32	73,90	7,60	18,50
69,30	2,40	28,30	67,02	5,60	27,38
54,07	1,70	44,23	53,02	3,60	43,38
39,32	1,70	58,98	38,93	2,68	58,39
24,54	1,85	73,61	24,44	2,38	73,21
9,85	1,50	88,65	9,80	1,93	88,27
0,00	1,10	98,90	0,00	1,42	98,58

Werte für 20 °C siehe Tab. 4, Teil B

Benzol—Cyclohexan—TÄG								
20 °C			40 °C			60 °C		
Bzl	Cyclan	TÄG	Bzl	Cyclan	TÄG	Bzl	Cyclan	TÄG
0,00	100,00	0,00	0,00	99,95	0,05	0,00	99,80	0,20
—	—	—	24,95	74,83	0,22	24,82	74,46	0,72
49,95	49,95	0,10	49,58	49,58	0,84	48,99	48,99	2,02
74,03	24,67	1,30	72,19	24,06	3,75	69,75	23,25	7,00
81,06	15,44	3,50	78,62	14,98	6,40	73,33	13,97	12,70
85,53	3,90	10,57	79,83	10,30	9,87	—	—	—
79,84	0,20	19,96	76,16	4,80	19,04	71,28	10,90	17,82
70,86	0,20	28,94	68,52	3,50	27,98	65,25	8,10	26,65
54,70	0,55	44,75	53,54	2,65	43,81	51,86	5,70	42,44
39,38	1,56	59,06	38,90	2,76	58,34	38,22	4,44	57,34
19,45	2,75	77,80	19,30	3,50	77,20	23,44	4,46	72,10
14,70	2,80	82,50	18,56	3,54	77,90	19,11	4,45	76,44
6,60	2,20	91,20	9,98	3,32	86,70	13,05	4,35	82,60
2,15	2,15	95,70	2,85	2,85	94,30	3,75	3,75	92,50
0,00	2,12	97,88	0,00	2,62	97,38	0,00	3,37	96,63

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Benzol—Cyclohexen—TÄG								
20 °C			40 °C			60 °C		
Bzl	Cycen	TÄG	Bzl	Cycen	TÄG	Bzl	Cycen	TÄG
0,00	100,00	0,00	0,00	99,72	0,28	0,00	99,48	0,52
24,81	74,44	0,75	24,65	73,95	1,40	24,35	73,05	2,60
49,38	49,37	1,25	48,60	48,60	2,80	47,58	47,57	4,85
72,11	24,04	3,85	69,83	23,27	6,90	65,40	21,80	12,80
79,04	15,06	5,90	75,18	14,32	10,50	—	—	—
83,14	6,26	10,60	—	—	—	—	—	—
79,44	0,70	19,86	74,24	7,20	18,56	66,08	17,40	16,52
70,82	0,25	28,93	67,38	5,10	27,52	62,13	12,50	25,37
54,59	0,75	44,66	52,80	4,00	43,20	50,05	9,00	40,95
39,06	2,35	58,59	38,28	4,30	57,42	37,12	7,20	55,68
23,92	4,30	71,78	23,61	5,55	70,84	23,12	7,50	69,38
9,47	5,25	85,28	9,35	6,52	84,13	9,20	8,00	82,80
0,00	5,20	94,80	0,00	6,20	93,80	0,00	7,65	92,35

Systeme mit Benzol und n-Hexan, Benzol und Cyclohexan und Benzol und Cyclohexen bei 20, 40 und 60 °C ausgemessen und in jedem der Systeme für jede Temperatur je vier Konoden bestimmt (Tab. 5 und 6; Abb. 2, 3 und 4).

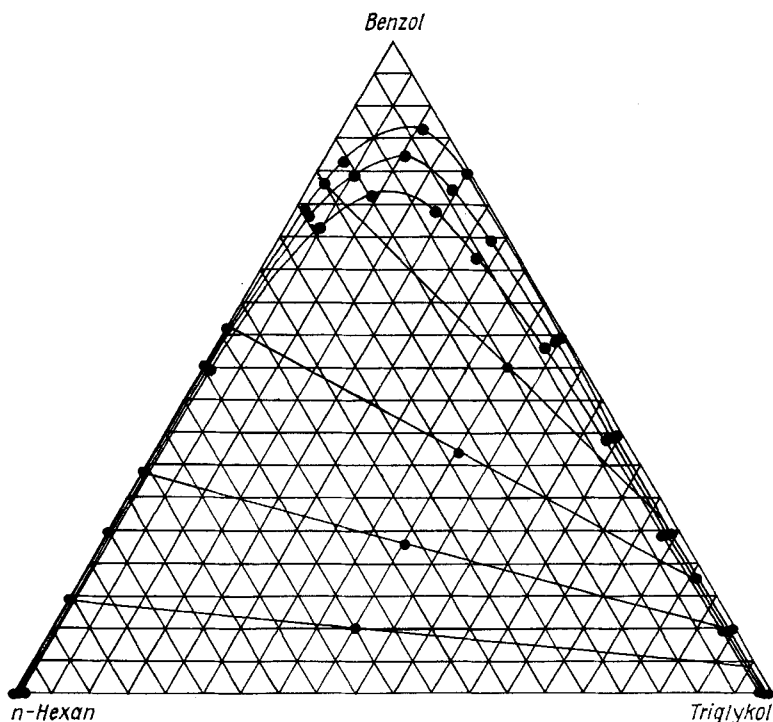


Abb. 2. System Benzol—n-Hexan—Triglykol

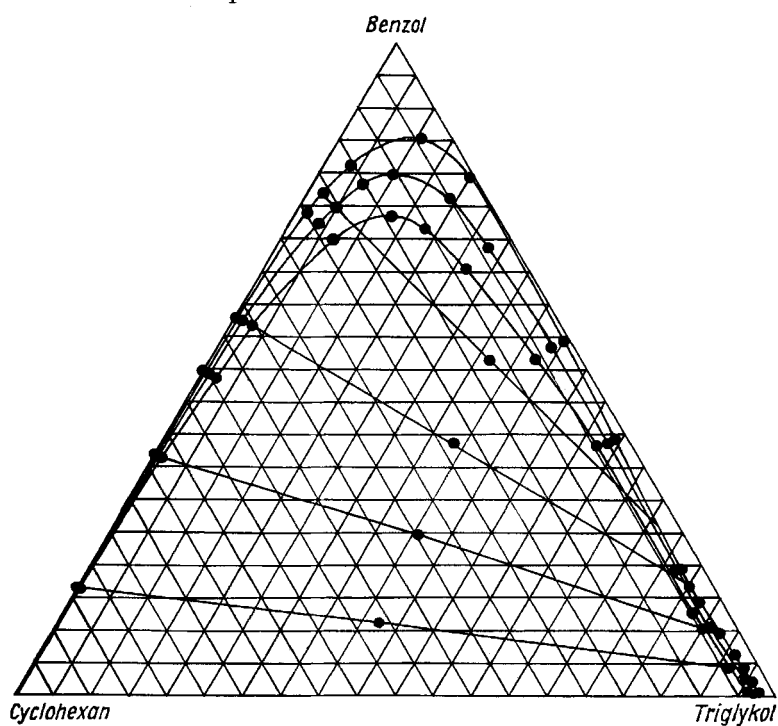


Abb. 3. System Benzol—Cyclohexan—Triglykol

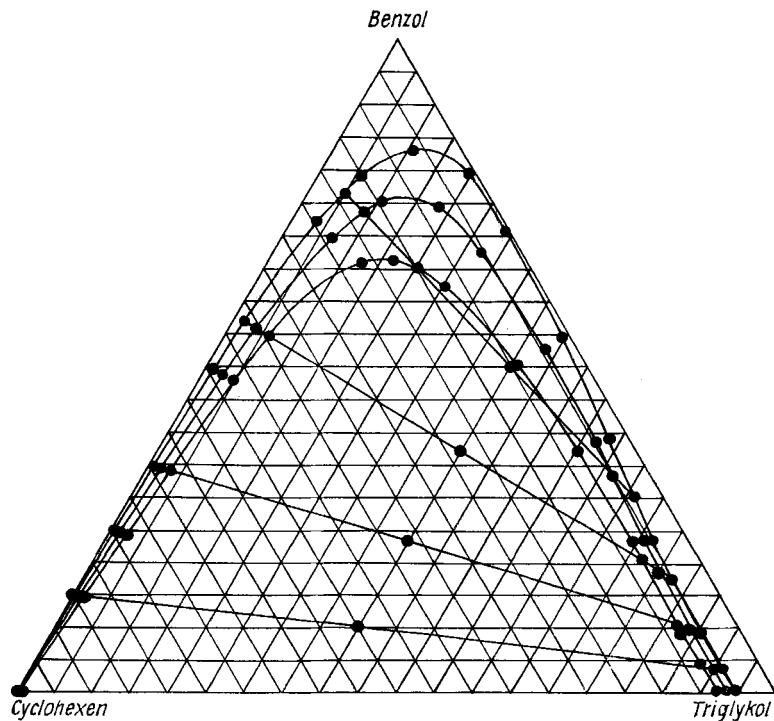


Abb. 4. System Benzol—Cyclohexen—Triglykol

Tabelle 6
Phasengleichgewichte (Konodenwerte) der Systeme mit nahezu wasserfreiem Triäthylenglykol (0,06% H₂O)
(alle Angaben in Gew.-%)

Nicht aromaten- komponente	Raffinatphasen						Extraktphasen											
	20 °C			40 °C			60 °C			20 °C			40 °C			60 °C		
	Bzl	Na	TÄG	Bzl	NA	TÄG	Bzl	NA	TÄG	Bzl	NA	TÄG	Bzl	NA	TÄG	Bzl	NA	TÄG
n-Hexan	14,2	85,8	0,0	14,2	85,7	0,1	14,2	85,4	0,4	4,3	1,0	94,7	4,3	1,4	94,3	4,4	1,8	93,8
	33,6	66,3	0,1	33,5	66,2	0,3	33,5	65,5	1,0	9,8	1,2	89,0	10,0	1,5	88,5	10,2	1,9	87,9
	56,3	43,4	0,3	56,1	43,0	0,9	56,7	42,4	1,9	16,4	1,3	82,3	16,8	1,7	81,5	17,4	2,1	80,5
	78,2	19,8	2,0	77,0	19,4	3,6	74,7	18,8	6,5	25,7	1,5	72,8	26,5	1,8	71,7	28,2	2,4	69,4
Cyclohexan	16,6	83,4	0,0	16,6	83,3	0,1	16,4	83,1	0,5	4,1	2,2	93,7	4,3	3,0	92,7	4,6	3,8	91,6
	36,6	63,3	0,1	36,5	63,1	0,4	36,3	62,5	1,2	9,8	2,5	87,7	10,3	3,4	86,3	10,6	4,3	85,1
	57,8	42,0	0,2	57,4	41,3	1,3	56,6	40,4	3,0	16,9	2,8	80,3	17,8	3,5	78,7	18,8	4,4	76,8
	77,0	21,1	1,9	74,8	20,5	4,7	71,8	19,6	8,6	25,7	2,5	71,8	28,3	3,2	68,5	31,6	4,4	64,0
Cyclohexen	14,8	84,8	0,4	14,8	84,3	0,9	14,8	83,6	1,6	3,8	5,2	91,0	3,9	6,4	89,7	4,2	7,8	88,0
	34,8	64,3	0,9	34,5	63,7	1,8	34,0	62,6	3,4	9,3	5,2	85,5	9,8	6,5	83,7	10,4	8,0	81,6
	56,8	41,5	1,7	55,8	40,6	3,6	54,4	39,5	6,1	17,3	5,0	77,7	18,6	6,1	75,3	20,5	7,7	71,8
	76,5	18,5	5,0	73,8	17,3	8,9	65,1	14,9	20,0	30,0	3,7	66,3	33,2	4,7	62,1	42,0	7,7	50,3

Tabelle 7
Binodalkurvenwerte der Systeme mit wasserhaltigem Triäthylenglykol
(alle Angaben in Gew.-%)

Benzol—n-Heptan—wasserhalt. TÄG (5% H ₂ O)									Benzol—n-Heptan—wasserhalt. TÄG (10% H ₂ O)								
20 °C			40 °C			60 °C			20 °C			40 °C			60 °C		
Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O
0,00	99,99	0,01	0,00	99,95	0,05	0,00	99,87	0,13	0,00	99,98	0,02	0,00	99,94	0,06	0,00	99,86	0,14
44,31	55,63	0,06	44,25	55,55	0,20	44,11	55,37	0,52	42,97	56,96	0,07	42,92	56,89	0,19	42,82	56,76	0,42
74,84	24,98	0,18	74,44	24,84	0,72	73,73	24,61	1,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—
83,96	15,77	0,27	83,36	15,66	0,98	82,42	15,48	2,10	83,82	15,96	0,22	83,52	15,91	0,57	82,98	15,80	1,22
90,76	8,92	0,32	89,99	8,85	1,16	88,68	8,72	2,60	90,77	8,97	0,26	90,37	8,94	0,69	89,69	8,87	1,44
96,56	3,00	0,44	95,56	2,96	1,48	93,77	2,91	3,32	96,67	3,02	0,31	96,21	3,01	0,78	95,25	2,97	1,78
99,45	0,00	0,55	98,40	0,00	1,60	96,20	0,00	3,80	99,80	0,00	0,20	99,10	0,00	0,90	98,10	0,00	1,90
24,50	0,00	75,50	27,00	0,00	73,00	31,60	0,00	68,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18,04	0,38	81,58	18,01	0,56	81,43	17,96	0,83	81,21	14,20	0,00	85,80	15,90	0,00	84,10	18,60	0,00	81,40
9,00	0,45	90,55	8,98	0,61	90,41	8,97	0,83	90,20	10,03	0,18	89,79	10,02	0,30	89,68	10,01	0,43	89,56
0,00	0,37	99,63	0,00	0,51	99,49	0,00	0,68	99,32	5,00	0,21	94,79	4,99	0,30	94,71	4,99	0,42	94,59
									0,00	0,22	99,78	0,00	0,30	99,70	0,00	0,43	99,57

Um den Einfluß etwas größerer Wassergehalte im Extraktionsmittel festzustellen, wurden Systeme mit einem Triglykol, das 5% und 10% Wasser enthielt und mit Benzol und n-Heptan als Kohlenwasserstoffkomponenten ausgemessen (Tab. 7 und 8, Abb. 5 und 6).

Bei diesen Systemen ergaben sich für die pseudobinären Systeme Benzol—E-mittel-Gemisch erheblich größere Mischungslücken, sogar noch bei 60 °C (bei 20 °C: von 99,45% bis 24,50% Benzol und von 99,80% bis 14,20% Benzol).

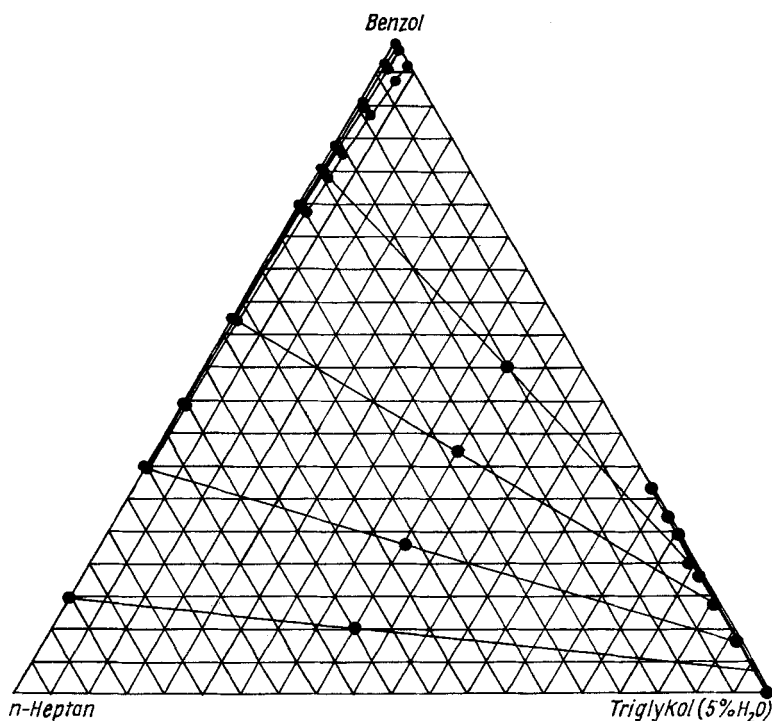


Abb. 5. System Benzol—n-Heptan—Triglykol (5% H₂O)

Für alle vermessenen Systeme wurden die Verteilungskoeffizienten des Benzols und die des Nichtaromaten errechnet. Der Quotient aus diesen Koeffizienten der gleichen Phase ergibt als Maß für die Selektivität die in der Literatur mehrfach beschriebene relative Verteilung $\beta^{16)17)18)}$. Unter

¹⁶⁾ W. L. BADGER u. a., Introduction to Chemical Engineering, S. 252 u. 356, McGraw-Hill Book, New York 1955.

¹⁷⁾ T. BROOKS u. a., The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons Vol. 1, S. 213, Reinhold Publ. Corp., New York 1954.

¹⁸⁾ J. M. COULSON, Chemical Engineering Vol. II, S. 751, Pergamon Press, London 1955.

Verteilungskoeffizient wird dabei verstanden, der Quotient aus

$$\frac{\text{Gehalt an Benzol in E-Phase in Gew.-%}}{\text{Gehalt an Benzol in R-Phase in Gew.-%}} (K_{\text{Benzol}})$$

bzw. der aus

$$\frac{\text{Gehalt an Nichtaromat in E-Phase in Gew.-%}}{\text{Gehalt an Nichtaromat in R-Phase in Gew.-%}} (K_{\text{Nichtaromat}}).$$

Dann ist

$$\frac{K_{\text{Benzol}}}{K_{\text{Nichtaromat}}} = \text{rel. Verteilung } \beta.$$

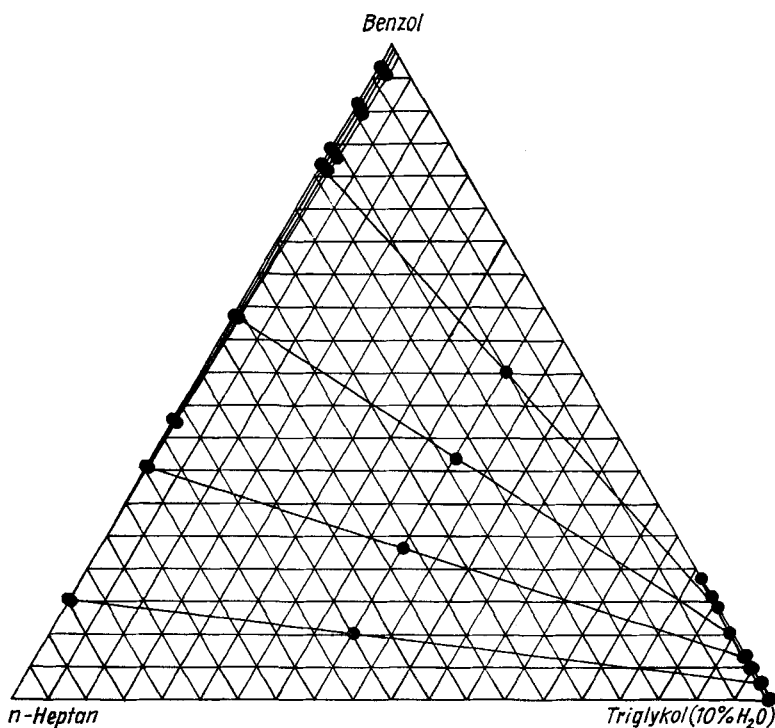


Abb. 6. System Benzol—n-Heptan-Triglykol (10% H₂O)

Tab. 9 bringt diese Werte für alle Systeme. (Bei den Verteilungskoeffizienten der Nichtaromaten ist aus redaktionellen Gründen der hundertfache Betrag angegeben worden.)

Die Abb. 7 bis 9 zeigen Selektivitätsvergleiche in Form von Selektivitätsdiagrammen, bei denen die Benzolgehalte der zusammengehörenden Phasen, bezogen auf deren extraktionsmittelfreien Teil, gegeneinander aufgetragen sind (s. ebenfalls Tab. 9). Aus diesen Abb. sind die Verschiebun-

Tabelle 8
Phasengleichgewichte (Konodenwerte) der Systeme mit wasserhaltigem Triäthylenglykol (alle Angaben in Gew.-%)

System mit	Raffinatphasen						Extraktphasen					
	20 °C			40 °C			60 °C			20 °C		
	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O	Bzl	Hept.	TÄG + H ₂ O
n-Heptan u. 5% Wasser im TÄG	14,6 34,7 57,6 80,7	85,40 65,29 42,97 19,20	0,00 0,01 0,03 0,10	14,6 34,6 57,4 80,0	85,34 65,30 42,25 19,15	0,06 0,10 0,35 0,85	14,5 34,5 57,0 79,0	85,3 65,1 42,2 19,1	0,2 0,4 0,8 1,9	3,4 8,0 13,3 19,2	0,40 0,44 0,40 0,35	96,20 91,56 86,30 80,45
n-Heptan u. 10% Wasser im TÄG	15,1 35,5 58,7 81,7	84,87 64,45 41,20 18,10	0,03 0,05 0,10 0,20	15,1 35,5 58,6 81,4	84,82 64,35 41,05 18,10	0,08 0,15 0,35 0,50	15,0 35,4 58,4 80,5	84,8 64,2 41,1 18,4	0,2 0,4 0,5 1,1	2,6 6,0 9,6 13,0	0,22 0,21 0,18 0,10	97,18 93,79 90,22 86,90
										2,6 6,2 9,8 13,2	0,30 0,30 0,30 0,18	97,10 93,50 89,90 86,62
										3,5 8,2 13,6 20,2	0,75 0,80 0,83 0,80	95,75 91,00 85,57 79,00
										2,7 6,4 10,1 14,0	0,42 0,42 0,42 0,30	96,88 93,18 89,48 85,70

Tabelle 9
Verteilungswerte der Systeme mit Triäthylenglykol

System	20 °C				40 °C				60 °C			
	Vert. K. Bzl	Vert. K. NA · 10 ²	rel. Benzol		Vert. K. Bzl	Vert. K. NA · 10 ²	rel. Benzol		Vert. K. Bzl	Vert. K. NA · 10 ²	rel. Benzol	
			R	E			R	E			R	E
Bzl n-Heptan TÄG	0,30 0,31 0,31 0,34	0,98 1,52 2,65 4,88	30,6 20,4 11,7 7,0	83,5 91,1 93,7 96,4	0,30 0,31 0,31 0,36	1,27 1,89 3,22 7,46	23,6 16,4 9,6 4,8	14,2 33,6 56,2 79,2	0,30 0,32 0,32 0,39	1,74 2,60 4,35 10,58	17,3 12,3 7,4 3,7	14,2 33,6 56,1 79,2
Bzl n-Hexan TÄG	0,30 0,29 0,29 0,33	0,15 1,80 2,99 7,60	26,0 16,1 9,7 4,3	81,1 89,1 92,6 94,5	0,30 0,30 0,30 0,34	1,62 2,27 3,95 9,16	18,5 13,2 7,6 3,7	14,2 33,6 56,6 79,8	0,31 0,30 0,31 0,38	2,08 2,85 4,91 12,81	14,9 10,5 6,3 3,0	14,2 33,8 56,8 79,9
Bzl Cyclohexan TÄG	0,25 0,27 0,29 0,33	2,67 3,98 6,61 11,70	9,4 6,8 4,4 2,8	65,1 79,7 85,8 91,1	0,26 0,28 0,31 0,38	3,62 5,35 8,44 15,67	7,2 5,2 3,7 2,4	16,6 36,6 58,2 78,5	0,28 0,29 0,33 0,44	4,57 6,84 10,84 22,46	6,1 4,2 3,1 2,0	16,5 36,7 58,3 78,6
Bzl Cyclohexen TÄG	0,26 0,27 0,30 0,39	6,20 8,30 11,86 19,99	4,2 3,3 2,5 2,0	42,2 63,8 77,6 89,0	0,26 0,28 0,33 0,45	7,51 10,07 14,90 27,15	3,5 2,8 2,2 1,7	14,9 35,1 57,9 81,0	0,28 0,31 0,38 0,64	9,21 12,95 19,70 51,41	3,0 2,4 1,9 1,3	15,0 35,2 57,9 81,4
Bzl n-Heptan TÄG (5% H ₂ O)	0,23 0,23 0,23 0,24	0,46 0,67 0,94 1,84	49,7 34,2 24,5 13,1	89,5 94,8 97,1 98,2	0,23 0,23 0,23 0,24	0,64 0,90 1,35 2,57	36,1 25,5 17,0 9,3	14,6 34,6 57,6 80,7	0,24 0,24 0,24 0,26	0,87 1,24 1,98 4,25	27,4 19,3 12,1 6,1	14,5 34,6 57,5 80,5
Bzl n-Heptan TÄG (10 % H ₂ O)	0,17 0,17 0,16 0,16	0,26 0,33 0,43 0,55	66,4 51,9 37,4 28,8	92,2 96,6 98,2 99,2	0,17 0,17 0,17 0,16	0,33 0,48 0,70 0,98	48,7 37,5 22,9 16,3	15,1 35,5 58,8 81,8	0,18 0,18 0,17 0,17	0,49 0,65 1,01 1,59	36,4 27,6 16,9 10,7	15,0 35,5 58,7 81,4

gen der Selektivitäten ersichtlich, die sich bei den einzelnen Variationen der nichtaromatischen Komponenten unter jeweiliger Beibehaltung einer bestimmten Temperatur ergeben. (Teilweise bereits veröffentlicht durch KÖNNECKE¹⁹⁾²⁰⁾.)

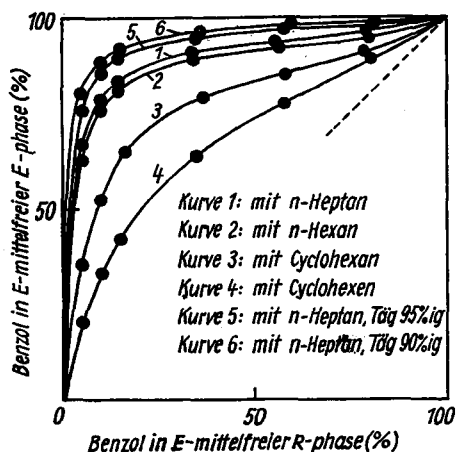


Abb. 7. Selektivitätsdiagramme der Systeme mit Triäthylenglykol bei 20 °C

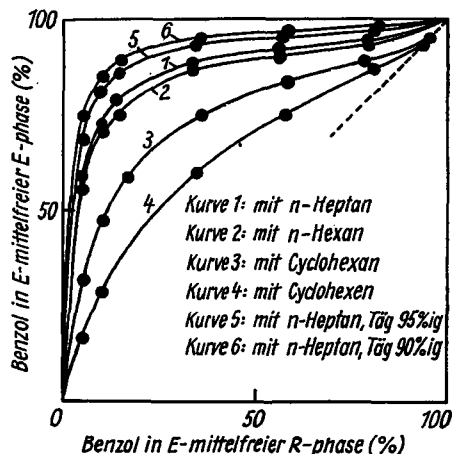


Abb. 8. Selektivitätsdiagramme der Systeme mit Triäthylenglykol bei 40 °C

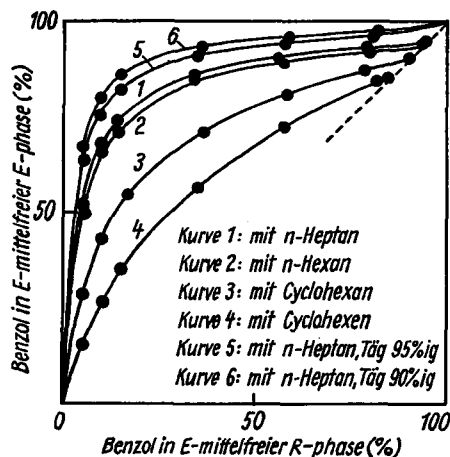


Abb. 9. Selektivitätsdiagramme der Systeme mit Triäthylenglykol bei 60 °C

Die Selektivität für Benzol gegenüber den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffkomponenten sinkt in der Reihenfolge n-Heptan, n-Hexan, Cyclohexan, Cyclohexen (Kurven 1, 2, 3, 4).

¹⁹⁾ H. G. KÖNNECKE, Wissenschaftl. Z. Karl-Marx-Universität Leipzig 10, 41 (1961).

²⁰⁾ H. G. KÖNNECKE, Chem. Techn. 14, 209 (1962).

Die Kurven 5 und 6 lassen die Erhöhung der Selektivität durch steigende Wasserzusätze erkennen. In den Abb. 7 bis 9 wurden die Selektivitätsdiagramme durch extrapolierte Werte ergänzt, die mittels des sogenannten Konjugatlinienverfahrens gefunden wurden²¹⁾²²⁾²³⁾.

Mit Tetra-Äthylenglykol wurden nur zwei Systeme bearbeitet. Die Binodalkurven wurden für die Systeme Benzol—n-Heptan—Tetra-Äthylenglykol und Benzol—n-Hexan—Tetra-Äthylenglykol für die Temperaturen 20, 40 und 60 °C ausgemessen. Diese Werte enthält Tab. 10.

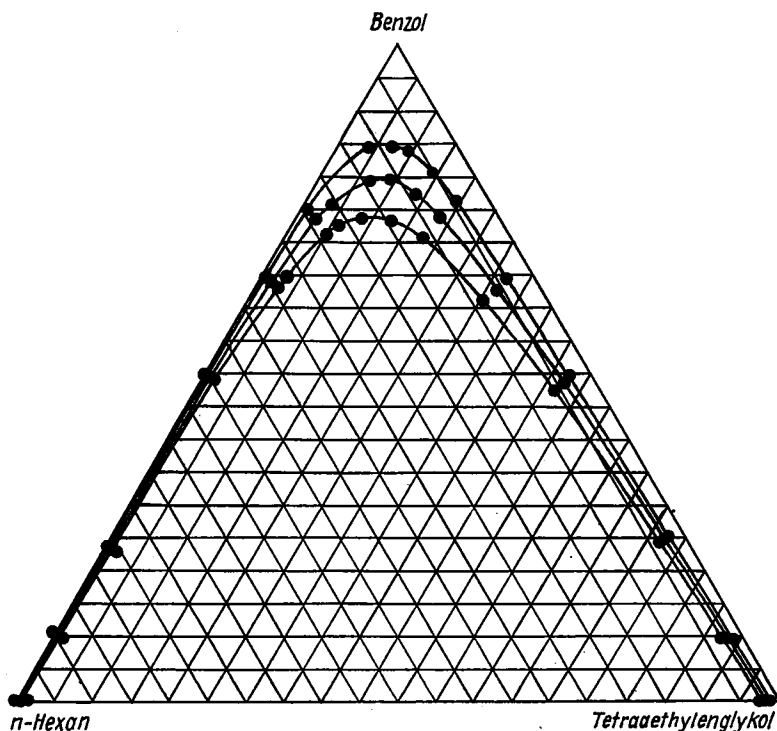


Abb. 10. System Benzol—n-Hexan—Tetraäthylenglykol bei 20 °C

Abb. 10 und 11 zeigen diese Kurven im Rahmen von Dreieckskoordinaten. Tab. 11 enthält einige Konodenwerte des Systems Benzol—n-Heptan—Tetra-Äthylenglykol für 20 °C. Diese Konoden sind in Abb. 11 eingetragen worden.

²¹⁾ Y. L. GLADEL u. I. DURANDET, Rev. de l'Institut Français du Pétrole **9**, 221. (1954).

²²⁾ Internat. Crit. Tables Vol. III, S. 393, McGraw-Hill Book Co., New York 1928.

²³⁾ T. R. SHERWOOD u. R. L. PIGFORD, Absorption and Extraction, S. 402 McGraw-Hill Book Co., New York 1952.

In Tab. 12 sind die Verteilungskoeffizienten und die rel. Verteilungen β für diese Konoden enthalten.

Leider war es anfangs auch nicht möglich gewesen, mit ausreichend wasserfreiem Tetra-Äthylenglykol zu arbeiten. Die Werte der Tab. 12 beziehen

Tabelle 10
Binodalkurvenwerte zweier Systeme mit Tetraäthylenglykol¹
A. System Benzol—n-Heptan—Tetraäthylenglykol (in Gewichtsprozenten)

20 °C			40 °C			60 °C		
Benzol	Nicht-Aromat	Tetra-glykol	Benzol	Nicht-Aromat	Tetra-glykol	Benzol	Nicht-Aromat	Tetra-glykol
0,00	99,94	0,06	0,00	99,95	0,05	0,00	99,82	0,18
4,99	94,88	0,13	5,03	94,90	0,07	4,96	94,84	0,20
19,90	80,00	0,10	19,90	80,00	0,10	19,86	79,82	0,32
49,39	50,41	0,20	49,29	50,30	0,41	48,96	49,99	1,05
69,00	29,97	1,03	68,53	29,77	1,70	58,47	39,70	1,83
83,72	14,93	1,35	72,24	25,50	2,26	67,28	29,22	3,50
85,38	9,52	5,10	79,84	13,40	6,76	73,66	20,10	6,24
85,67	7,25	7,08	80,02	11,00	8,98	74,36	17,30	8,34
84,52	6,00	9,48	77,55	8,65	13,80	73,56	13,25	13,19
80,56	5,00	14,44	77,72	8,35	13,93	70,53	10,85	18,62
75,95	4,00	20,05	73,77	7,00	19,43	56,80	6,80	36,40
59,30	2,70	38,00	58,17	4,55	37,28	51,82	5,78	42,40
10,80	1,20	88,00	16,64	1,86	81,50	26,27	2,93	70,80
0,80	0,80	98,40	1,12	1,14	97,74	1,78	1,82	96,94
0,04	0,80	99,16	0,06	1,13	98,81	0,08	1,52	98,40
0,00	0,79	99,21	0,00	1,13	98,87	0,00	1,52	98,48

B. System Benzol—n-Hexan—Tetraäthylenglykol

0,00	99,99	0,01	0,00	99,94	0,06	0,00	99,81	0,19
10,01	89,98	0,01	10,00	89,91	0,09	9,99	89,79	0,22
23,76	76,23	0,01	23,73	76,14	0,13	23,67	75,96	0,37
49,75	50,09	0,16	49,60	49,94	0,46	49,28	49,61	1,11
64,61	34,88	0,41	64,01	34,65	1,34	63,02	34,12	2,86
75,10	24,45	0,45	73,70	23,99	2,31	64,90	32,20	2,90
84,50	11,60	3,80	75,80	20,80	3,40	71,60	23,30	5,10
84,55	8,40	7,05	79,20	14,20	6,60	72,40	21,60	6,00
83,90	6,60	9,50	79,70	11,30	9,00	73,80	17,85	8,35
80,80	5,20	14,00	77,55	9,00	13,45	73,30	14,00	12,70
76,34	4,40	19,26	73,94	7,40	18,66	70,90	11,20	17,90
64,25	3,48	32,27	62,84	5,60	31,56	61,10	8,22	30,68
48,97	2,62	48,41	48,39	3,78	47,83	47,52	5,46	47,02
25,00	2,07	72,93	24,85	2,65	72,50	24,68	3,34	71,98
9,74	1,44	88,72	9,69	1,97	88,34	9,63	2,55	87,82
0,00	1,10	98,90	0,00	1,57	98,43	0,00	2,12	97,88

Tabelle 11.
Phasengleichgewichte (Konodenwerte) des Systems Benzol—n-Heptan—
Tetraäthylenglykol bei 20°C

Wassergehalt im Tetra- glykol der Einwaage Gew.-%		Raffinatphase in Gew.-%			Extraktphase in Gew.-%		
		Benzol	Heptan	Tetra- äthylen- glykol (+ H ₂ O)	Benzol	Heptan	Tetra- äthylen- glykol (+ H ₂ O)
0,05	0,07	14,02	85,63	0,35	4,51	0,95	94,54
	0,07	33,05	66,17	0,78	10,66	1,06	88,28
	0,07	54,78	43,90	1,32	19,00	1,50	79,50
	0,57	68,11	28,64	3,25	24,57	1,68	73,75
		70,96	20,37	8,67	35,63	2,96	61,41
	0,07	71,88	19,69	8,43	33,25	2,53	64,22
	0,10	73,38	20,10	6,52	32,15	2,26	65,59
		74,74	19,10	6,16	31,61	1,82	66,57
	0,57	75,31	20,14	4,55	30,39	1,83	67,78

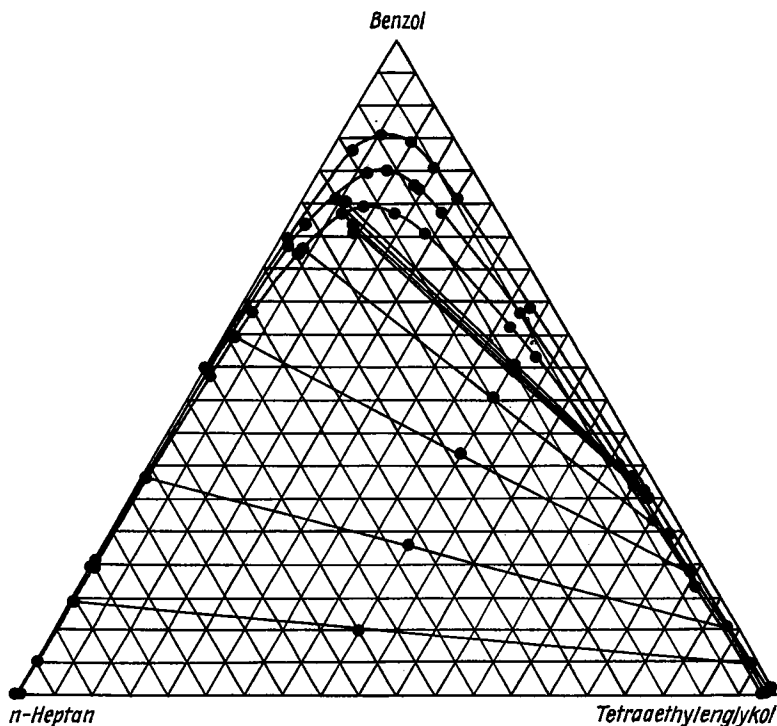


Abb. 11. System Benzol—n-Heptan—Tetraäthylenglykol bei 20°C

Tabelle 12
Verteilungswerte des Systems Benzol—n-Heptan—Tetraäthylenglykol bei 20°C

Wassergehalt im Tetra- glykol der Einwaage Gew.-% Mol.-%		Verteilungs- koeffizient Benzol	Verteilungs- koeffizient n-Heptan	rel. Verteilung β
0,07	0,73	0,322	0,011	29,0
0,07	0,73	0,323	0,016	20,1
0,07	0,73	0,347	0,034	10,1
0,05	0,57	0,360	0,059	6,1
	0,53	0,502	0,145	3,5
0,07	0,73	0,463	0,129	3,6
	1,07	0,438	0,112	3,9
0,10	0,57	0,423	0,096	4,4
	0,57	0,401	0,091	4,4

sich deshalb auf ein Tetra-Äthylenglykol, in dem nachträglich 0,57 Gew.-% (= 5,82 Mol.-%) Wasser festgestellt wurden (KARL-FISCHER-Methode). In den Tab. 11 und 12 sind Werte für Konoden enthalten, die unterschiedliche Mengen Wasser im Tetra-Äthylenglykol aufweisen. Die Auswirkungen der Unterschiede in den Wassergehalten des Tetra-Äthylenglykols (0,57; 0,10; 0,07; 0,05 Gew.-% H_2O) kommen in den Werten der Tab. 11 und 12 deutlich zum Ausdruck. Besonders deutlich zeigen sie sich bei den letzten fünf Konoden, bei denen es sich um Konoden mit nahezu gleichen Einwaagen handelt. Mit steigendem Wassergehalt im Glykol nehmen die Verteilungskoeffizienten beider Kohlenwasserstoffkomponenten ab. Da jedoch die Verteilungskoeffizienten des Nichtaromaten n-Heptan mit steigender Wasserbeimengung in stärkerem Maße abnehmen als die des Benzols, steigt das Maß für die Selektivität, wie aus den Werten für die rel. Verteilung β zu erkennen ist, mit zunehmendem Wassergehalt an.

In Abb. 11 liegen die Konodenpunkte nicht auf der zugehörigen Binodal-kurve (20°C). Dies hängt damit zusammen, daß Wasser als vierte Komponente im System auftritt. Die Konodenpunkte wurden auf eine andere Weise bestimmt, als es vorstehend beschrieben wurde.

Die Beschreibung dieser Bestimmungsmethoden sowie eine ausführliche Erklärung und Deutung der Abweichungen soll in einer späteren Arbeit im Zusammenhang mit einem anderen Vierstoffsystem erfolgen.

Abb. 12 bringt einen Vergleich der Selektivitätsverschiedenheiten der vier Glykolpolymeren. In dieser Abbildung sind die Selektivitätsdiagramme für Systeme mit Benzol und n-Heptan als aromatische und nichtaromatische Komponenten in den jeweiligen Systemen mit Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Äthylenglykol aufgezeigt. Es zeigt sich, daß die Unterschiede in der Selektivität

Tabelle 13

Benzolgehalte in den extraktionsmittelfreien Phasen der Systeme Benzol—
n-Heptan—E-mittel (Glykol) 20°C [ohne H₂O!]

Monoglykol		Diglykol		Triglykol		Tetraglykol	
R-Phase	E-Phase	R-Phase	E-Phase	R-Phase	E-Phase	R-Phase	E-Phase
17,8	81,1	17,0	85,0	14,2	83,5	14,1	83,5
35,8	92,3	36,5	92,0	33,5	91,1	33,1	91,0
56,2	96,5	57,5	95,5	56,1	93,7	55,5	92,3
72,6	97,9	77,5	97,0	79,2	96,4	78,6	93,0

tivität dieser vier Glykolpolymeren sehr gering sind. Sie wechseln mit Zunahme des Aromatengehaltes in den Einwaagen die Vorzeichen. Die Werte hierzu (Tab. 13) sind zum Teil den Originalarbeiten entnommen^{8) 24) 4)}.

Eine deutlich steigende Tendenz weisen jedoch die Verteilungskoeffizienten auf, die von den Molekulargewichten der Glykolpolymeren abhängt, wie dies in Abb. 13 gezeigt wird. Aus dieser Abbildung ergibt sich, daß die

Tabelle 14

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Molekulargewicht der Glykolkomponenten

Angaben jeweils für Konoden gleicher Höhenlage im Koordinatendreieck

Glykole Molgewicht	Mono 62,07	Di 106,17	Tri 150,17	Tetra 192,22
K _{Benzol} gegen Heptan	0,10	0,26	0,30	0,34
	0,09	0,24	0,31	0,33
	0,06	0,26	0,31	0,35
	0,07	0,29	0,34	0,46
K _{Benzol} gegen Hexan	0,06	0,21	0,30	—
	0,07	0,22	0,29	—
	0,06	0,24	0,29	—
	0,07	0,25	0,33	—
K _{Heptan}	0,0017	0,006	0,009	0,011
	0,0020	0,011	0,014	0,016
	0,0035	0,017	0,026	0,035
	0,0045	0,027	0,051	0,125
K _{Hexan}	0,003	0,011	0,012	—
	0,004	0,016	0,018	—
	0,005	0,022	0,030	—
	0,008	0,030	0,076	—

²⁴⁾ C. G. JOHNSON u. A. W. FRANCIS, Ind. Engng. Chem. **46**, 1662 (1954).

Verteilungskoeffizienten etwa proportional den Logarithmen der Molekulargewichte der Glykolpolymeren ansteigen. Die Werte zu dieser Abbildung enthält Tab. 14.

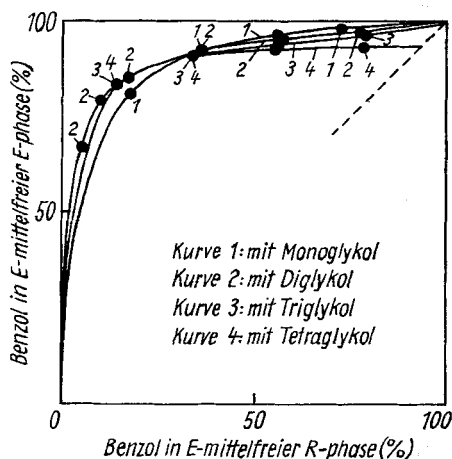


Abb. 12. Vergleich der Selektivitäten von Mono-, Di-, Tri- und Tetraäthylenglykol bei 20°C (am System mit n-Heptan)

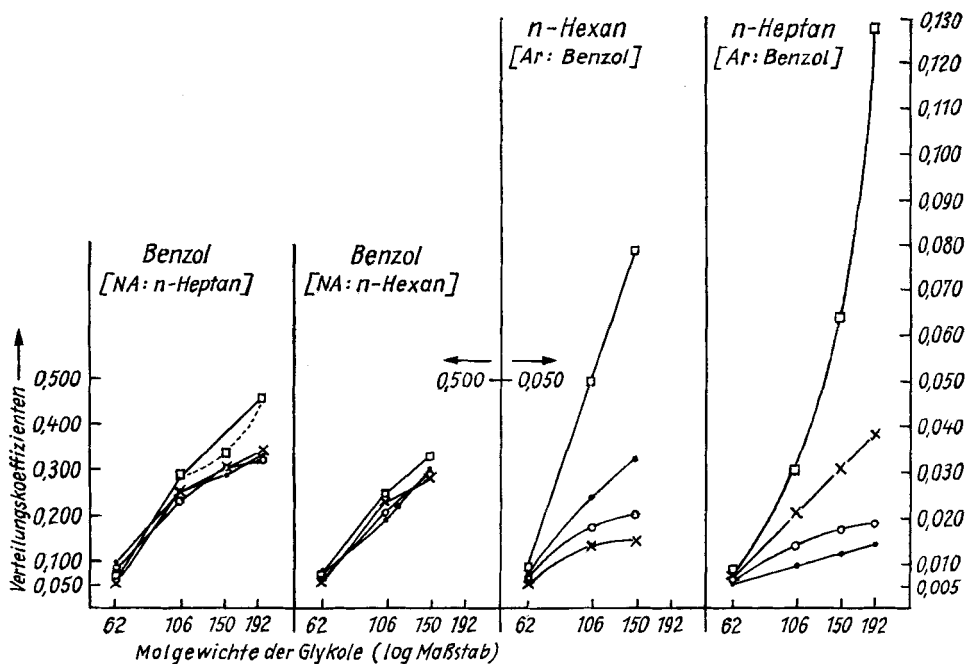


Abb. 13. Abhängigkeiten der Verteilungskoeffizienten vom Molekulargewicht des Glykolpolymeren

Zusammenfassung

1. In Systemen, die neben Benzol und einem nichtaromatischen Kohlenwasserstoff Triäthylenglykol als Extraktionskomponente enthalten, konnten die gleichen Tendenzen wie in den Systemen mit Mono- und Diäthylenglykol festgestellt werden.

a) Die Selektivität für Benzol hängt im wesentlichen Maße von der Art des Nichtaromaten ab; sie sinkt in der Reihenfolge n-Heptan, n-Hexan, Cyclohexan, Cyclohexen.

b) Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit für beide Kohlenwasserstoffkomponenten zu, und zwar die des Nichtaromaten in stärkerem Maße, wodurch die Selektivität mit steigender Temperatur sinkt.

2. Die Löslichkeiten der Kohlenwasserstoffe in Triäthylenglykol und Tetraäthylenglykol werden schon durch sehr geringe Beimengungen von Wasser merkbar beeinflusst.

3. Wie bei Mono- und Diäthylenglykol steigt auch bei Tri- und Tetraäthylenglykol die Selektivität mit steigendem Wassergehalt. Es sinken jedoch die Löslichkeiten und demzufolge die Verteilungskoeffizienten.

4. Ein Vergleich aller vier bisher näher untersuchten Glykolpolymeren zeigt, daß mit steigenden Molekulargewichten die Löslichkeit für Kohlenwasserstoffe zunimmt.

5. Das gegenseitige Verhältnis der Selektivitäten bei den verschiedenen Glykolen ist auf verschiedenen Stufen unterschiedlich. Im Durchschnitt nimmt die Selektivität bei gleicher Temperatur mit steigendem Molekulargewicht der Extraktionsmittel in geringem Maße ab.

6. Verfahrenstechnisch bieten die höhermolekularen Glykole trotz einer geringen Abnahme der Selektivität infolge ihres stärkeren Lösungsvermögens für die Kohlenwasserstoffkomponenten gewisse Vorteile. Da diese Zunahmen des Lösungsvermögens aber einer logarithmischen Funktion der Molekulargewichte entsprechen, dürfte das Optimum beim Glykoltetrameren erreicht sein.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1963.