

Grundlagen zur Aromatenextraktion mit Alkylformamiden. III

Phasengleichgewichtsbestimmungen an quaternären Systemen vom Typ Benzol–Nichtaromatischer Kohlenwasserstoff–Alkylformamid–Wasser unter besonderer Berücksichtigung ungesättigter Kohlenwasserstoffe als Nichtaromaten

VON HELLMUT STEIB

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die Phasengleichgewichte von Systemen mit Benzol als Aromaten, n-Hexan, Cyclohexen, Hexen oder Hepten als nichtaromatischer Kohlenwasserstoffkomponente, einem Alkylformamid (Dimethylformamid oder Monomethylformamid) als Extraktionsmittelkomponente und Wasser bei 20 °C dargestellt. Hierbei werden die Systeme mit 14% bzw. 20% Wassergehalten in den Extraktionsmitteln besonders behandelt und an ihnen die Selektivitätsverhältnisse der verschiedenen Extraktionsmittel bei Anwesenheit der genannten Kohlenwasserstoffe gegeneinander abgewogen.

Im Zusammenhang mit Arbeiten von M. SMEYKAL und H. KÖTHNIG¹⁾²⁾ waren in zwei früheren Arbeiten³⁾⁴⁾ Systeme mit Benzol als Aromatenkomponente, n-Heptan als Nichtaromatenkomponente und einem Alkylformamid (Dimethylformamid oder Monomethylformamid) als Extraktionsmittelkomponente (mit und ohne Wasserzusätze) dargestellt worden. Nun ist n-Heptan zwar ein für solche Systemarten sehr charakteristischer Kohlenwasserstoff. Es wird auch in der Mehrzahl der Arbeiten anderer Autoren über Aromatenextraktion aus Kohlenwasserstoffgemischen als wesentliches Beispiel für das Verhalten eines Nichtaromaten in solchen Gemischen berücksichtigt. Da aber praktische Gemische stets auch andere nichtaromatische Kohlenwasserstoffe enthalten werden, wurden Variationen in den

1) M. SMEYKAL u. H. KÖTHNIG, Chem. Techn. **13**, 403 (1961).

2) H. KÖTHNIG, Chem. Ztg. **85**, 672 (1961).

3) H. STEIB, J. prakt. Chem. [4], **28**, 252 (1965).

4) H. STEIB, J. prakt. chem. [4], **30**, 39 (1965).

Gleichgewichtsverhältnissen bzw. in den Löslichkeiten untersucht, die sich bei Anwesenheit einzelner anderer Nichtaromatenkomponenten ergeben.

Über Dimethylformamid als Extraktionsmittel sind in der Literatur bereits verschiedene Arbeiten vorhanden. Zur Extraktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen durch Dimethylformamid geben TAKAHASCHI und YAMAMOTO⁵⁾ einige Daten zu Systemen mit n-Hexan und Cyclohexan an. Diese beziehen sich jedoch nur auf Gemische mit 90proz. und 95proz. Dimethylformamid und auf Versuche, die bei höheren Temperaturen (50 °C und 70 °C) ausgeführt wurden.

In der sowjetischen Arbeit von PROKOPETZ und SELISNI⁶⁾ sind einige Angaben über n-Hexan und n-Heptan enthalten, die unter den gleichen Bedingungen wie den eigenen erzielt wurden. Nach Umrechnung in Vol.-% ergab sich, daß unsere Zahlenwerte mit den sowjetischen gut übereinstimmen. Auch gegenüber der japanischen Arbeit⁵⁾ sind keine Widersprüche feststellbar.

Nachstehend werden Systeme mit n-Hexan, Hexen, Hepten und Cyclohexen als nichtaromatischen Komponenten behandelt. Es sollen also insbesondere auch die Löslichkeits- und Selektivitätsverschiebungen deutlich werden, die sich ergeben, wenn olefinische Kohlenwasserstoffe in den zu extrahierenden Ausgangsgemischen vorhanden sind.

Zuerst wurden wieder die Binodalkurven der Systeme nach den früher beschriebenen³⁾⁴⁾ bzw. dort genannten⁷⁾⁸⁾⁹⁾ Verfahren ausgemessen. Es erfolgte dies über die Aufstellung sogenannter $t-x$ -Diagramme¹⁰⁾¹¹⁾, aus denen dann die Werte für die Binodalkurven bei bestimmten Temperaturen abgelesen werden können.

Die Darstellung der Binodalkurven (bei 20 °, 40 °, 60 °C) erfolgt in dieser Arbeit nur in Diagrammform durch GLIBSSche Dreiecke, da sich bei Angabe aller Einzeldaten eine sehr große Anzahl umfangreicher Tabellen ergeben würde. Eine solche Darstellungsform kann naturgemäß nur einen allgemein orientierenden Charakter haben¹²⁾.

⁵⁾ T. TAKAHASHI u. T. YAMAMOTO, J. of Chem. Soc. Japan **59**, 517 (1956).

⁶⁾ M. PROKOPETZ u. A. SELISNI, Iswest, Wyssh. Uzved. Sawd. Neft i Gas (sowjet) 1962, Heft 7, 51.

⁷⁾ E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE u. M. LIPPERT, J. prakt. Chem. [4] **3**, 311 (1956).

⁸⁾ E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE, R. OTTO u. G. OELKE, J. prakt. Chem. [4] **4**, 105 (1957).

⁹⁾ H. STEIB, A. DRECHSLER u. G. WERNER, J. prakt. Chem. [4] **24**, 1 (1964).

¹⁰⁾ R. E. TREYBAL, Liquid-Extraktion McGraw-Hill Book Comp. New York 1951.

¹¹⁾ L. ALDERS, Liquid-liquid-Extraktion Elsevier Publ. Comp. Amsterdam/New York 1955, 1959.

¹²⁾ Falls die differenzierten Zahlenangaben für genauere Berechnungen benötigt werden, können sie vom Autor angefordert werden.

Einige der GIBBSschen Dreiecke können in analoger Form wie in den vorhergehenden Arbeiten so zusammengestellt werden, daß sich für die Vierstoffsysteme reguläre Tetraeder als Darstellungsform ergeben. Teilweise erfolgt die Darstellung so, daß die Summe zweier Komponenten als eine Komponente eines Dreistoffsystems behandelt wird.

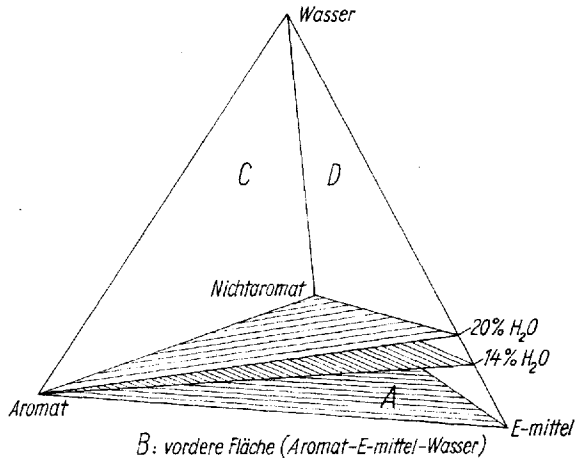


Abb. 1. Schema für Koordinatentetraeder

Abb. 1 zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines solchen quaternären Systems:

Grundfläche A stellt das wasserfreie System dar. Die anderen drei dreikomponentigen Teilsysteme (die wasserhaltigen) werden durch die Seitenflächen des Tetraeders B, C und D veranschaulicht und zwar zeigt die vordere Seitenfläche B den Aromaten und das Extraktionsmittel, Seitenfläche C die beiden Kohlenwasserstoffe (Aromaten und Nichtaromaten) und Seitenfläche D den Nichtaromaten und das Extraktionsmittel in Wechselwirkung mit Wasser.

Bei den in Abb. 1 gestrichelt gezeichneten dreieckigen Flächen handelt es sich um die Flächen, die die geometrischen Orte für Mischungen darstellen, bei denen das Verhältnis des Extraktionsmittels zu Wasser 86:14 bzw. 80:20 beträgt.

Ein vollständiger Tetraeder wurde nur für das System mit n-Hexan als Nichtaromaten und Monomethylformamid als Extraktionsmittel ausgemessen.

Abb. 2 und Abb. 3 zeigen von diesem System die Flächen A und D. Die Fläche B des Tetraeders ist die gleiche wie die in dem System mit n-Heptan als Nichtaromaten, welches schon früher beschrieben wurde⁴⁾. Die Darstel-

lung der Fläche C unterbleibt, da sich bei ihr ebenso wie bei dem entsprechenden System mit n-Heptan nur zwei ganz schmale homogene Gebiete ergeben, die nur Wassermengen unter 0,1% enthalten und die deshalb im hier verwendeten Maßstab gar nicht darstellbar wären. In der Tetraederdarstellung ist Fläche C also ein leeres Dreieck.

Als Ausgangsmaterialien wurden die in den vorgenannten Arbeiten³⁾⁴⁾ angegeben und ein n-Hexan verwendet, das bei 68,9 °C siedete und nach mehrfacher Destillation in seinen Fraktionen Brechungsindices n_D^{20} von 1,3750 bis 1,3752 aufwies. (Theoretisch 1,3750¹³⁾).

Systeme mit n-Hexan (Vergleiche mit n-Heptan)

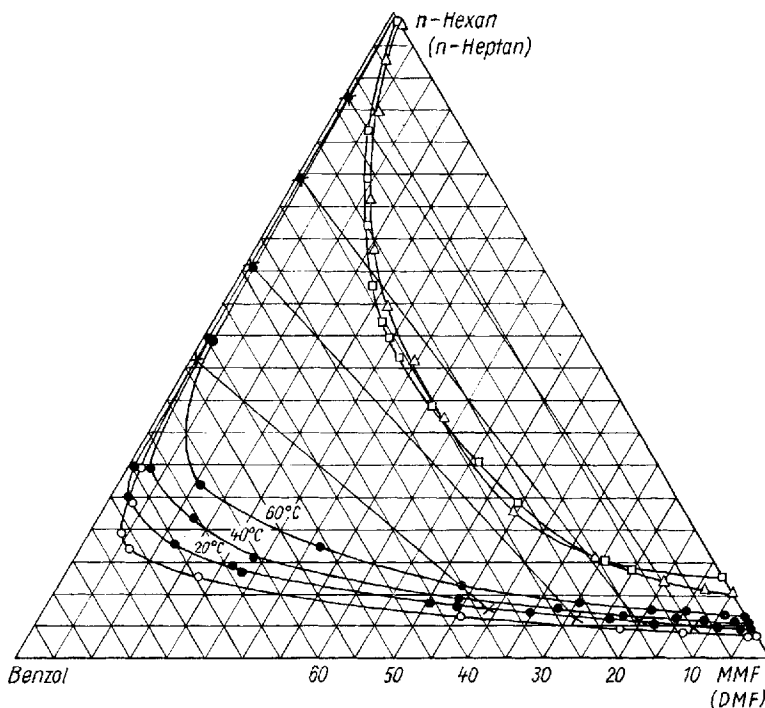


Abb. 2. Grundflächen A. Binodalkurven und Konnoden von wassrefreien Systemen. ●—●—● Binodalkurven des Systems, Benzol—n-Hexan—Monomethylformamid bei 20, 40 und 60 °C; ○—○—○ Binodalkurve des Systems, Benzol—n-Heptan—Monomethylformamid bei 20 °C¹⁴⁾; □—□—□ Binodalkurve des Systems, Benzol—n-Hexan—Dimethylformamid bei 20 °C [Werte in Gew.-% errechnet aus⁶⁾]; △—△—△ Binodalkurven des Systems, Benzol—n-Heptan—Dimethylformamid bei 20 °C¹⁴⁾; ×—× Konnoden des Systems, Benzol—n-Hexan—MMF bei 20 °C

¹³⁾ Chemikerkalender 1956.

¹⁴⁾ Die Werte für n-Heptan wurden den unter³⁾ und ⁴⁾ erwähnten Arbeiten entnommen.

Für das gesamte quaternäre System Benzol—n-Hexan—Monomethylformamid—Wasser ergeben sich in dem räumlichen Koordinatensystem gemäß Abb. 1 homogene und heterogene Gebiete, die denen des Systems mit n-Heptan⁴⁾ sehr ähnlich sind. Die zum Vergleich in Abb. 2 (Grundfläche A) für n-Heptan bei 20 °C eingezeichnete Kurve zeigt, daß bereits auf dieser Fläche das homogene Gebiet beim System mit n-Heptan etwas kleiner ist als das mit n-Hexan. Dies gilt auch für die anderen Temperaturen.

In Abb. 2 sind außerdem noch zusätzlich die Kurven bei 20 °C für die beiden Systeme mit n-Heptan eingetragen worden.

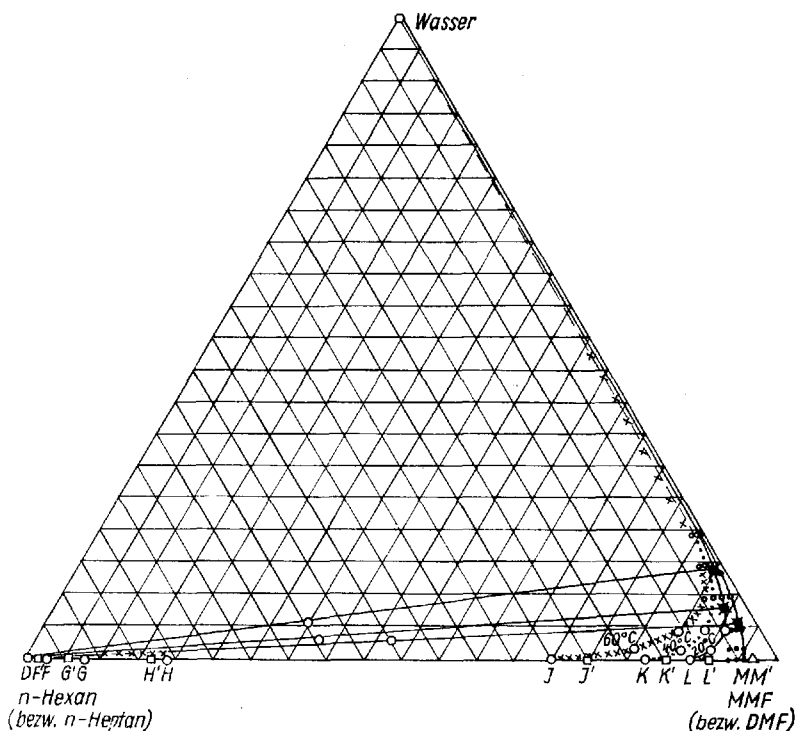


Abb. 3. Seitenflächen D (von innen gesehen). Binodalkurven und Konoden. ●●● Systeme mit MMF und n-Hexan; ○○○ Systeme mit DMF und n-Hexan; ○—○—○—○ Kurve für 20 °C, ○····○····○ Kurve für 40 °C, ○×○×○ Kurve für 60 °C; □□□ Systeme mit DMF und n-Heptan¹⁴⁾; △△△ Systeme mit MMF und n-Heptan¹⁴⁾.
Buchstabenmarkierungen an der unteren Seite gemäß Angaben in Tab. 1

In Abb. 3 (Seitenflächen D) sind außer den Binodalkurven vom n-Hexan-System mit Monomethylformamid auch die von dem mit Dimethylformamid eingetragen. Die Binodalkurven des Systems mit Monomethylformamid liegen rechts am Rande Wasser—Monomethylformamid. Sie sind dort nur

durch Punkte markiert. Links ergibt sich nur ein punktförmiges homogenes Gebiet, da sowohl die Löslichkeit von n-Hexan in Monomethylformamid wie in Wasser außerordentlich gering ist. Die Binodalkurven des Systems mit Dimethylformamid sind ausführlicher in Abb. 3 eingetragen. Durch die zusätzlichen Angaben der Kurven für das System mit n-Heptan sollen die recht merkbaren Unterschiede der Einflüsse dieser zwei nur wenig voneinander verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe auf die Löslichkeiten dieser ternären Systeme und vor allem auf die wasserfreien binären mit Dimethylformamid gezeigt werden. Die Grenzen der Mischungslücken sind durch Buchstaben markiert. Tab. 1 enthält die genauen Zahlenwerte dazu.

Es wurden auch einige Konoden bei 20 °C für diese Systeme bestimmt (Tab. 2). Beim System für Dimethylformamid ergeben sich kleine Differenzen zu Tab. 1, die offenbar von Spuren von Wasser im Dimethylformamid der Trübungspunktbestimmungen herrühren.

In der Abb. 4 sind Binodalkurven (für drei verschiedene Temperaturen) und Konoden (bei 20 °C) einiger Systeme mit wasserhaltigem Monomethylformamid oder Dimethylformamid und mit n-Hexan als nichtaromatischer Komponente angegeben. Mit Monomethylformamid wird ein System gezeigt, bei dem dieses mit 14% Wasser versetzt ist. Mit Dimethylformamid werden Systeme mit 14% und mit 20% Wasser im Extraktionsmittel angeführt. Die genannten Wasserkonzentrationen wurden gewählt, weil sich bei Tastversuchen ein Zusatz von 14% Wasser zum Monomethylformamid als ziemlich optimal für die Extraktion von Benzol aus Kohlenwasserstoffgemischen erwiesen hatte. Die Wasserzusätze bei Dimethylformamid sollten einen zahlenmäßig möglichst genauen Vergleich ergeben, wobei nach ähnlichen Tastversuchen angenommen wurde, daß die Selektivitätsverhältnisse bei Dimethylformamid mit 20proz. Wasserzusatz etwa denen des bei Monomethylformamid mit 14% Wasserzusatz entsprechen würden. Die Einwa-

Tabelle 1
Mischungslücken der binären Systeme vom Typ Kohlenwasserstoff-Extraktionsmittel

KWSt	Temp. °C	in Dimethylformamid			in Monomethylformamid		
		Strecke in Abb. 3	% KWSt von bis		Strecke in Abb. 3	% KWSt von bis	
n-Hexan	20	F—L	97,80	11,60	D—M	99,91	4,40
	40	G—K	92,50	17,58	—	99,90	5,50
	60	H—J	81,10	30,12	—	99,81	6,65
n-Heptan ¹⁴⁾	20	F'—L'	98,40	9,60	D—M'	99,98	3,50
	40	G'—K'	94,80	15,00	D—M	99,93	4,40
	60	H'—J'	83,80	25,40	—	99,83	5,40

Tabelle 2. Konodenwerte von Systemen mit n-Hexan als Nichtaromaten bei 20°C (in Gew.-%)

1. Grundfläche A mit Monomethylformamid									
Einwaage			Raffinatphase			Extraktphase			
Benzol	n-Hexan	MMF	Benzol	n-Hexan	MMF	Benzol	n-Hexan	MMF	
40,0	20,0	40,0	53,1	46,1	0,8	33,7	7,4	58,9	
32,0	38,0	30,0	38,5	61,3	0,2	22,9	6,1	71,0	
30,0	30,0	40,0	38,7	61,0	0,3	23,1	6,0	70,9	
19,9	40,0	40,1	25,4	73,7	0,9	14,3	5,8	79,9	
19,1	49,9	40,0	12,5	87,43	0,07	7,1	4,8	88,1	

2. Seitenfläche D mit Monomethylformamid								
n-Hexan	MMF	H ₂ O	n-Hexan	MMF	H ₂ O	n-Hexan	MMF	H ₂ O
50,0	47,0	3,0	99,9	0,1	0,01	2,3	91,7	6,0
50,0	50,0	0,0	99,7	0,3	0,0	4,4	95,6	0,0

3. Seitenfläche D mit Dimethylformamid								
n-Hexan	DMF	H ₂ O	n-Hexan	DMF	H ₂ O	n-Hexan	DMF	H ₂ O
50,0	49,9	0,1	96,3	3,7	0,01	10,2	89,7	0,1
59,9	37,1	3,0	97,7	2,3	0,01	2,7	89,5	7,8
59,7	34,7	5,6	98,0	2,0	0,01	1,5	84,0	14,5

4. System mit 86proz. Monomethylformamid										
Benzol	n-Hexan	MMF + H ₂ O	Benz.	Hex.	MMF	H ₂ O	Benz.	Hex.	MMF	H ₂ O
60,0	0,0	40,0	96,9	0,0	3,0	0,1	23,3	0,0	65,3	11,4
60,0	5,0	35,0	89,5	8,1	2,37	0,03	20,6	0,5	67,6	11,4
53,3	12,0	34,7	79,3	19,5	1,16	0,04	17,9	1,4	69,3	11,4
37,6	23,9	38,5	56,9	42,1	0,93	0,07	14,2	1,0	72,5	12,2
21,3	33,9	44,8	33,8	65,3	0,81	0,09	8,1	1,0	78,0	12,9
11,0	46,6	42,4	15,4	84,0	0,49	0,11	3,7	0,8	82,4	13,1
0,0	65,0	35,0	0,0	100,0	0,00	0,00	0,0	1,3	84,6	14,1
0,0	59,8	40,2	0,0	100,0	0,00	0,00	0,0	0,9	85,5	13,6

5. System mit 86proz. Dimethylformamid										
Benzol	n-Hexan	DMF + H ₂ O	Benz.	Hex.	DMF	H ₂ O	Benz.	Hex.	DMF	H ₂ O
60,0	0,0	40,0	65,3	0,0	31,0	3,7	15,0	0,0	61,1	23,9
50,1	10,0	39,9	58,8	12,8	26,4	2,0	17,6	0,6	63,6	18,2
50,0	10,0	40,0	59,7	12,0	25,7	2,6	16,6	0,6	64,5	18,3
45,1	15,0	39,9	56,2	20,6	21,8	1,4	19,3	0,9	63,8	16,0
30,0	30,0	40,0	39,2	51,1	9,5	0,2	18,2	2,4	66,6	12,8
23,1	37,0	39,9	30,5	63,2	6,2	0,1	14,0	1,7	71,3	13,0
15,0	45,0	40,0	19,2	76,9	3,9	0,02	8,8	1,5	76,3	13,4
5,0	55,0	40,0	6,2	91,4	2,4	0,02	3,2	1,2	81,6	14,0
0,0	60,1	39,9	0,0	98,2	1,8	0,01	0,0	1,3	84,5	14,2

Tabelle 2 (Fortsetzung)

6. System mit 80proz. Dimethylformamid

Benzol	Einwaage		Raffinatphase				Extraktphase			
	n-Hexan	DMF + H ₂ O	Benz.	Hex.	DMF	H ₂ O	Benz.	Hex.	DMF	H ₂ O
60,0	0,0	40,0	74,1	0,0	23,9	2,0	8,7	0,0	61,0	30,3
55,0	5,0	40,0	70,5	6,6	21,3	1,6	8,8	0,1	63,7	27,4
50,0	9,9	40,1	66,2	13,8	18,9	1,1	11,3	0,3	63,4	25,0
45,0	15,0	40,0	61,3	22,0	15,9	0,8	11,3	0,3	65,2	23,2
29,9	29,9	40,0	42,8	49,4	7,6	0,2	12,2	0,8	67,1	19,9
14,9	45,1	40,0	21,4	75,7	2,9	0,04	5,5	0,7	74,2	19,6
14,9	45,0	40,0	21,0	75,3	3,7	0,04	5,8	0,7	73,9	19,6
4,9	55,1	40,0	7,3	90,9	1,8	0,01	1,3	0,6	77,7	20,4
5,0	54,9	40,1	7,4	90,7	1,9	0,02	1,7	0,7	77,4	20,2
0,0	60,0	40,0	0,0	98,7	1,3	0,01	0,0	0,5	79,1	20,4

gen der Konoden dieser Systeme liegen auf einer der in Abb. 1 gestrichelt gezeichneten Flächen innerhalb des Tetraeders.

Binodalkurven sind in der Abb. 4 nur für das System Benzol—n-Hexan—Monomethylformamid (mit 14% H₂O) gezeichnet. Diese Kurven liegen im Raum des Koordinatentetraeders auf der in Abb. 1 gestrichelt gezeichneten Fläche mit Spitze „14%“. Diese Kurven liegen auch auf der räumlichen Binodalfläche des quaternären Systems Benzol—n-Hexan—Dimethylformamid—Wasser.

Für die anderen Systeme mit n-Hexan und zu Vergleichszwecken auch für das System Benzol—n-Heptan—Monomethylformamid (mit 14% Wasser) sind nur die Konodenendpunkte angegeben (siehe auch Tab. 2). Die Raffinatphasenpunkte der Systeme mit Dimethylformamid sind durch Linien verbunden, die die Projektionen der im Raume des Koordinatentetraeders verlaufenden Binodalkurven dieser Systeme darstellen. Sie verlaufen beide in einem größeren Abstand von den Raffinatphasenendpunkten der Systeme mit Monomethylformamid. Die Löslichkeit des Extraktionsmittels im Raffinat ist also bei den Systemen mit Dimethylformamid ziemlich beachtlich. Einige Konoden der Systeme mit 86proz. Alkylformamid sind vollständig gezeichnet.

Da in Abb. 4 die Lage der Extraktphasenpunkte und die ihrer Verbindungslinien in dem kleinen Abschnitt rechts unten nicht genügend deutlich erkennbar sind, wurden diese in Abb. 5 in vergrößertem Maßstab dargestellt. Hierbei wird nun deutlich, daß die Verbindung der Extraktphasenpunkte der Systeme mit Dimethylformamid schleifenartige Linien ergibt. Es könnten infolgedessen auch Konoden ein und desselben Systems sich in

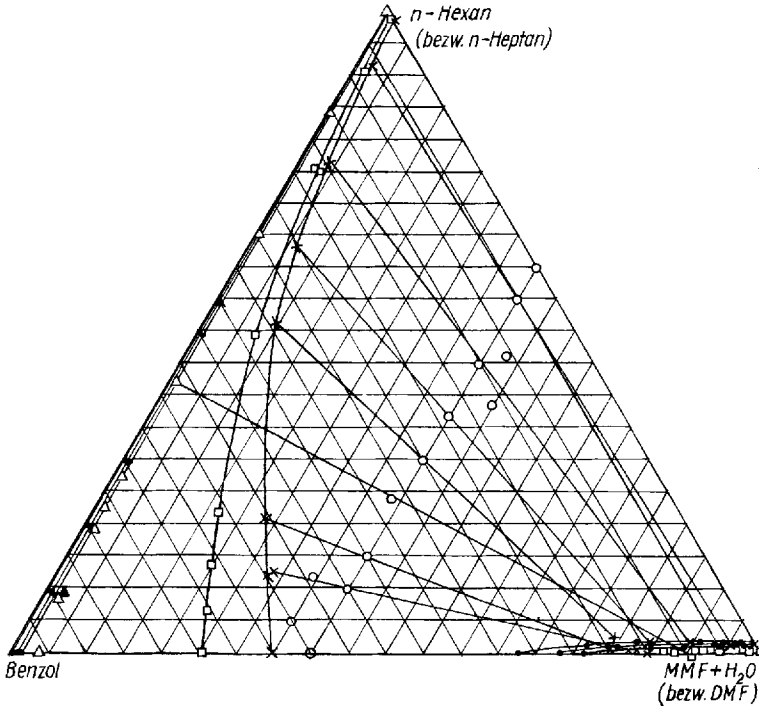


Abb. 4. Systeme mit wasserhaltigem Alkylformamid, Binodalkurven und Konoden ¹⁵⁾.
 Binodalkurven 20, 40 und 60°C für Systeme mit Monomethylformamid,
 △—△ Konoden (für 20°C) Systeme Hexan-MMF (86%); ▲—▲ Konoden (für 20°C)
 Systeme Heptan—MMF (86%)¹⁴⁾; ×—× Konoden für (20°C) Systeme Hexan—DMF
 (86%); □—□ Konoden (für 20°C) Systeme Hexan—DMF (80%); ○ Einwaagepunkte
 der Konoden

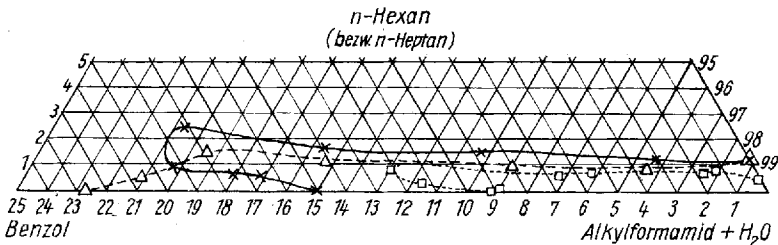


Abb. 5: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 4 mit Extraktphasenpunkten und deren Verbindungs-
 linien. ×—× System mit Hexan und DMF (86%); △—△ System mit
 Hexan und MMF (86%); □—□ System mit Hexan und DMF (80%)

¹⁵⁾ Um die Abb. 4 nicht unübersichtlich zu machen, wurde nur ein Teil der Konoden zwischen den Endpunkten voll ausgezogen.

Abb. 4 oder 5 schneiden. Dies würde dem Wesen der Konoden widersprechen. Es ist also zu beachten, daß es sich auch bei dieser Darstellung um Projektionen der im Raum verlaufenden Binodalkurven dieser Systeme handelt, die infolge des wechselnden Verhältnisses zwischen Alkylformamid und Wasser¹⁶⁾ nicht in einer Ebene, sondern in einer unregelmäßigen Kurve auf der Binodalfläche des jeweiligen quaternären Gesamtsystems verlaufen.

Aus Tab. 4 und Abb. 9 (s. S. 196 und 197) wird ersichtlich, wie sich die genannten Unterschiede hinsichtlich der Verteilungskoeffizienten und der Selektivität auswirken. Bei einem quaternären System können sie mit Vergleichen in einem planimetrischen Dreieck aber nur dann etwas über die Wirkungsverhältnisse verschiedener Extraktionsmittel aussagen, wenn das Verhältnis zwischen der Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisches und der Menge des Extraktionsmittelgemisches bei allen Systemen, die miteinander verglichen werden, dasselbe ist. Wie in den vorhergehenden Arbeiten³⁾⁴⁾ wurde das Verhältnis 60:40 gewählt.

Systeme mit Olefinen

Die verwendeten olefinischen Ausgangsmaterialien wurden auf die nachstehende Art und Weise gewonnen:

Cyclohexen. Das nach bekanntem Verfahren mit Schwefelsäure aus Cyclohexanol¹⁷⁾ gewonnene Rohcyclohexen wurde durch Destillation über eine Füllkörperkolonne mit großem Rücklauf gereinigt. Das gewonnene Cyclohexen war durch folgende Daten gekennzeichnet:

Kp.:	82,6—82,9 °C	(theor.: 82,9 °C) ¹³⁾
Dichte:	0,8110	(theor.: 0,8109) ¹⁸⁾
n_D^{20} :	1,4469	(theor.: 1,4467)
Bromzahl:	194,5	(theor.: 195,5)

Hexen und Hepten. Die zwei bei den Versuchen eingesetzten aliphatischen Olefine wurden durch Destillation von hochprozentig olefinhaltigen Spaltprodukten gewonnen, die in einer institutseigenen Spaltanlage aus Schwarzheider Mittelparaffin bei einer Spalttemperatur von 550 °C erhalten worden waren.

Nach mehrfacher destillativer Behandlung über Füllkörperkolonnen wurden Produkte erhalten, die als Hexen und Hepten bei den Versuchen verwendet werden konnten. Bei der beschriebenen Art der Gewinnung war allerdings nicht zu erwarten, daß reine Substanzen anfallen würden. Es ergaben sich Fraktionen mit nachstehenden Daten:

¹⁶⁾ Das Verhältnis Wasser:Alkylformamid ist in den Phasen anders als in den Einwaagen, und zwar ist in den Raffinatphasen das Verhältnis Wasser:Alkylformamid kleiner und in den Extraktphasen größer als in der Einwaage. In Abb. 1 liegen also die Raffinatpunkte unter, die Extraktpunkte über der zugehörigen gestrichelten Fläche.

¹⁷⁾ Organic Synthesis Vol. I, Bd. 2, S. 183. John Wiley and Sons, Inc. New York 1948.

¹⁸⁾ In der dritten Auflage der Enzyklopädie von ULLMANN Bd. 10 (1958) werden davon etwas abweichende Daten angegeben.

	Hexen	theor. ¹³⁾¹⁸⁾ für n-Hexen-(1)	Hepten	theor. ¹³⁾¹⁸⁾ für n-Hepten-(1)
Kp.:	63,0—63,7 °C	63,48	90,5—93,6	93,64
n_D^{20} :	1,3908 bis 1,3915	1,3821	1,4038	1,3999
Bromzahl:	191—193	194	171	164
Olefingehalt:	~100%		~100%	

Die gaschromatographische Untersuchung ergab, daß die Hexen-Fraktion neben Hexen-Isomeren (z. B. Methylpentenen) noch ganz geringe Mengen an Cyclopenten, Cyclopentan und Methylpentan enthielt. Die Heptenfraktion enthielt neben Spuren von Benzol und Hexen noch etwa 4% Heptan¹⁹⁾.

Um die Brauchbarkeit dieser Fraktionen für die Extraktionsversuche zu prüfen, wurden auch mit reinem n-Hexen(1), das aus Propyl- und Allylbromid nach der GRIGNARD-Methode hergestellt war, Löslichkeitsbestimmungen mittels der hochempfindlichen Ampullen-trübungspunktmethode⁹⁾ durchgeführt²⁰⁾.

Gleichartige Bestimmungen mit den aus den Spaltprodukten durch Destillation gewonnenen Olefinfraktionen ergaben keine erkennbaren Unterschiede in den Löslichkeitsgrenzen mit wasserhaltigem Dimethylformamid oder Monomethylformamid. Während also die behandelten Gemische sich in ihrem Lösungsverhältnis als außerordentlich empfindlich gegen auch nur spurenweise Beimengungen von Wasser erwiesen hatten, zeigten sie gegenüber Beimischungen artähnlicher Kohlenwasserstoffe eine große Unempfindlichkeit.

Als Teilbereiche von quaternären Systemen mit olefinischen nichtaromatischen Komponenten wurden die Seitenflächen D einiger Systeme ausgemessen. Es sind dies die ternären Systeme

Hexen — Dimethylformamid — Wasser

Hepten — Dimethylformamid — Wasser

und

Hexen — Monomethylformamid — Wasser.

Aus diesen ternären Systemen ergaben sich auch die Werte der darin enthaltenen binären Systeme. Von den angegebenen Olefin-Alkylformamid-Systemen weist in dem Temperaturintervall 20 °C bis 60 °C, nur das System Hexen — Monomethylformamid eine Mischungslücke auf. Die beiden anderen binären Systeme Olefin — Dimethylformamid, sind unter den angegebenen Bedingungen in jedem Verhältnis miteinander mischbar.

Die Mischungslücken für Hexen — Monomethylformamid sind:

bei 20 °C: 10,70—99,99 Gew.-%

bei 40 °C: 12,78—99,98 Gew.-%

bei 60 °C: 14,81—99,97 Gew.-%

¹⁹⁾ Zur Beseitigung von Dienen waren die Fraktionen vorher noch mit Dimethylformamid extrahiert worden.

²⁰⁾ Eine Herstellung der gesamten für die geplanten Versuche benötigten Menge an Olefin wäre nach der GRIGNARD-Methode nur mit sehr hohem Zeit- und Kostenaufwand möglich gewesen und konnte deshalb nicht in Frage kommen.

Tabelle 3
Konoden der olefinhaltigen Systeme bei 20°C

I. Seitenflächen D

1. Hexen—DMF—Wasser

Einwaage			Raffinatphase			Extraktphase		
Olef.	AF	H ₂ O	Olef.	AF	H ₂ O	Olef.	AF	H ₂ O
49,8	49,6	0,6	68,9	30,8	0,3	42,4	56,8	0,7
55,0	39,9	5,1	93,3	6,6	0,1	6,5	82,2	11,3
60,0	32,0	8,0	96,3	3,5	0,2	1,7	77,8	20,5
45,0	39,2	15,8	97,7	2,2	0,1	0,9	71,7	27,4
35,0	39,9	25,1	97,9	2,0	0,1	1,0	60,4	38,6
25,0	39,8	35,2	98,7	1,1	0,2	0,4	52,5	47,1

2. Hepten—DMF—Wasser

49,9	49,8	0,3	74,7	25,2	0,1	38,3	61,3	0,4
55,1	39,9	5,0	94,7	5,2	0,1	3,8	84,9	11,3
45,1	39,7	15,2	98,0	1,9	0,1	1,0	70,9	28,1
35,0	40,0	25,0	98,7	1,2	0,1	0,1	61,0	38,9
25,0	39,9	35,1	99,6	0,3	0,1	0,1	53,1	46,8

3. Hexen—MMF—Wasser

50,0	49,9	0,1	99,8	0,2	0,01	11,8	88,0	0,2
55,1	39,9	5,0	99,8	0,2	0,01	3,2	85,9	10,9
50,0	40,0	10,0	99,8	0,2	0,01	1,8	78,6	19,6
35,0	39,9	25,1	99,9	0,1	0,01	0,1	61,5	38,5

II. Quaternäre Systeme mit wasserhaltigem Alkylformamid

1. Benzol—Hexen—80proz. DMF

Benzol	Olef.	AF + H ₂ O	Benz.	Olef.	AF	H ₂ O	Benz.	Olef.	AF	H ₂ O
0,0	60,0	40,0	0,0	96,3	3,5	0,2	0,0	1,7	77,8	20,5
15,0	45,0	40,0	21,4	71,6	6,6	0,4	4,5	1,4	73,9	20,2
30,0	30,0	40,0	41,5	45,6	12,2	0,7	9,3	1,2	68,4	21,1
50,0	10,0	40,0	64,9	13,5	20,2	1,4	10,9	0,4	62,6	26,1
55,2	4,8	40,0	70,4	6,4	21,5	1,7	9,7	0,2	62,4	27,7
60,0	0,0	40,0	74,1	0,0	23,9	2,0	8,7	0,0	61,0	30,3

2. Benzol—Hepten—80proz. DMF

0,0	60,1	39,9	0,0	96,7	3,2	0,1	0,0	1,0	78,2	20,8
15,0	55,0	40,0	21,1	73,2	5,6	0,1	5,5	1,1	72,8	20,6
30,0	30,0	40,0	41,8	47,2	10,7	0,3	9,2	1,0	68,4	21,4
45,1	14,9	40,0	60,0	21,2	17,8	1,0	10,1	0,5	64,9	24,5
50,0	10,0	40,0	65,0	13,9	19,8	1,3	9,0	0,3	64,7	26,0
55,0	5,0	40,0	70,3	6,6	21,4	1,7	7,3	0,2	64,7	27,8

Tabelle 3 (Fortsetzung)

3. Benzol—Cyclohexen—80proz. DMF

Einwaage		Raffinatphase					Extraktphase			
Benzol	Olef.	AF + H ₂ O	Benz.	Olef.	AF	H ₂ O	Benz.	Olef.	AF	H ₂ O
0,0	60,0	40,0	0,0	96,6	3,3	0,1	0,0	3,6	76,3	20,1
9,9	50,2	39,9	14,2	78,9	6,8	0,1	2,7	1,9	74,6	20,8
30,0	30,0	40,0	42,0	44,0	13,6	0,4	7,4	2,2	68,0	22,4
50,0	10,0	40,0	64,4	13,6	20,6	1,4	8,2	0,6	64,1	27,1
54,9	5,0	40,1	70,2	6,5	21,6	1,7	6,8	0,3	65,3	27,6

4. Benzol—Hexen—86proz. MMF

0,0	60,0	40,0	0,0	99,8	0,2	0,01	0,0	3,0	83,2	13,8
14,9	45,3	39,8	22,2	77,7	0,1	0,01	5,2	2,6	78,9	13,3
30,4	30,0	39,6	47,0	52,7	0,3	0,02	12,1	2,5	73,0	12,4
45,0	15,0	40,0	71,5	27,7	0,8	0,04	15,9	1,5	70,9	11,7
55,0	5,0	40,0	89,0	9,2	1,7	0,05	20,2	0,7	67,6	11,5
60,0	0,0	40,0	96,9	0,0	3,0	0,09	23,3	0,0	65,3	11,4

5. Benzol—Hepten—86proz. MMF

0,0	60,0	40,0	0,0	99,7	0,3	0,00	0,0	1,6	84,5	13,9
30,0	29,9	40,1	46,3	53,1	0,5	0,01	9,8	1,7	76,0	12,5
45,0	15,0	40,0	71,4	27,6	1,0	0,03	15,0	1,2	71,9	11,9
50,0	10,0	40,0	79,3	19,1	1,6	0,04	18,5	0,9	69,0	11,6
54,5	5,8	39,7	87,1	11,0	1,8	0,06	19,8	0,6	68,3	11,3

Für die quaternären Gesamtsysteme bedeutet dies, daß bei den beiden Systemen mit Dimethylformamid auch die Komponenten der die Grundflächen A der Systeme darstellenden ternären Systeme in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind. Die Grundflächen A dieser Systeme gehören also vollständig zum homogenen Gebiet, da auch die beiden anderen binären Systeme dieser Flächen (Aromat—Dimethylformamid und Aromat—Nichtaromat) unbegrenzt miteinander mischbar sind.

Die erwähnten Seitenflächen D werden durch Abb. 6 anschaulich gemacht. Dort sind für alle drei genannten ternären Systeme die Binodalkurven bei 20 °C gezeichnet. Für das System mit Hexen und Dimethylformamid ist auch die Binodalkurve für 60 °C eingezeichnet. Für das System mit Hexen und Monomethylformamid sind zusätzlich die Grenzpunkte der Mischungslücken des binären Systems mit Monomethylformamid für 40 °C und 60 °C angegeben. Außerdem wurden auch die Mischungslückengrenzpunkte der binären Systeme mit gesättigten Kohlenwasserstoffen markiert.

Für die Seitenflächen D der beiden Systeme mit Hexen wurden auch die Konoden mit den in Tab. 3 enthaltenen Werten eingetragen. Die Konoden

dieser beiden Systeme sind nur im Bereich geringen Wassergehaltes etwas voneinander verschieden.

Wenn auch bei dem ternären System mit Dimethylformamid das binäre System Kohlenwasserstoff-Extraktionsmittel keine Mischungslücke ausweist, so wird doch deutlich, daß bei 20 °C ein ganz geringer Zusatz von Was-

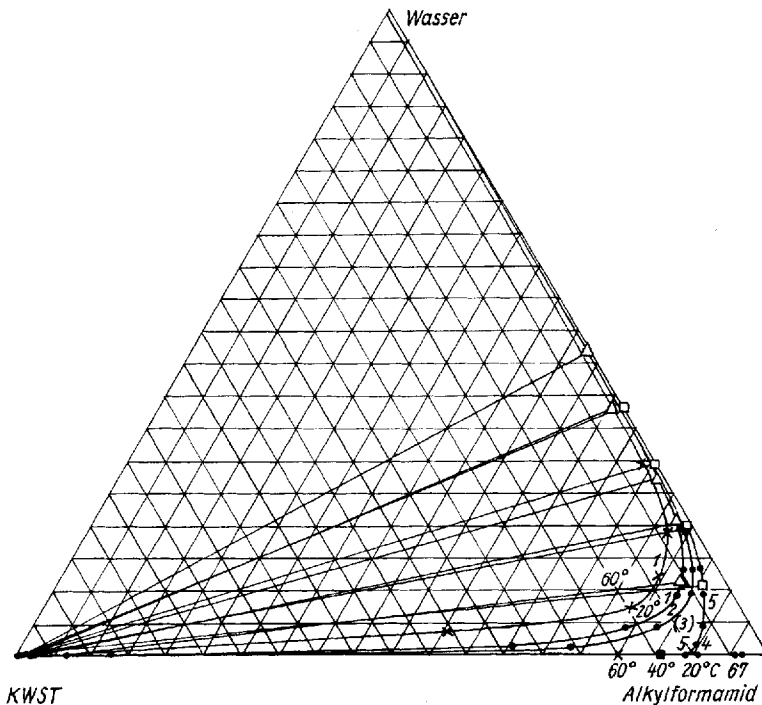


Abb. 6. Seitenflächen D der olefinhaltigen Systeme (Binodalkurven und Konoden).
 ● 1 Binodalkurve System Hexen—DMF—Wasser bei 20 °C; x 1 Binodalkurve System Hexen—DMF—Wasser bei 60 °C; ● 2 Binodalkurve System Hepten—DMF—Wasser bei 20 °C;
 ● 5 Binodalkurve System Hexen—MMF—Wasser bei 20 °C; △ Konoden (Tab. 4) System Hexen—DMF—Wasser bei 20 °C; □ Konoden (Tab. 4) System Hexen—MMF—Wasser bei 20 °C
 An unterer Kante: rechte Begrenzungspunkte der binären Mischungslücken: x Hexen—MMF bei 60 °C; ■ Hexen—MMF bei 40 °C; ● 5 Hexen—MMF bei 20 °C (s. S. 189); ● (3) (= ● 5 Hexan—DMF bei 20 °C (Tab. 1); ● 4 Heptan—DMF bei 20 °C (Tab. 1); ● 6 Hexan—MMF bei 20 °C (Tab. 1); ● 7 Heptan—MMF bei 20 °C (Tab. 1)

ser zum Dimethylformamid genügt, um auch mit den beiden olefinischen nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen ein heterogenes Gebiet zu erreichen. In den Tetraedern der olefinischen quaternären Systeme mit Dimethylformamid ergeben sich also oberhalb der Grundflächen nur ganz dünne zum homogenen Gebiet gehörende Schichten.

Wie für die Systeme mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wurden auch für die mit olefinischen Kohlenwasserstoffen noch Teilsysteme mit größeren konstanten Wassergehalten in den eingesetzten Alkylformamiden ausgemessen. (Dimethylformamid mit 20% Wasser und Monomethylformamid mit 14% Wasser).

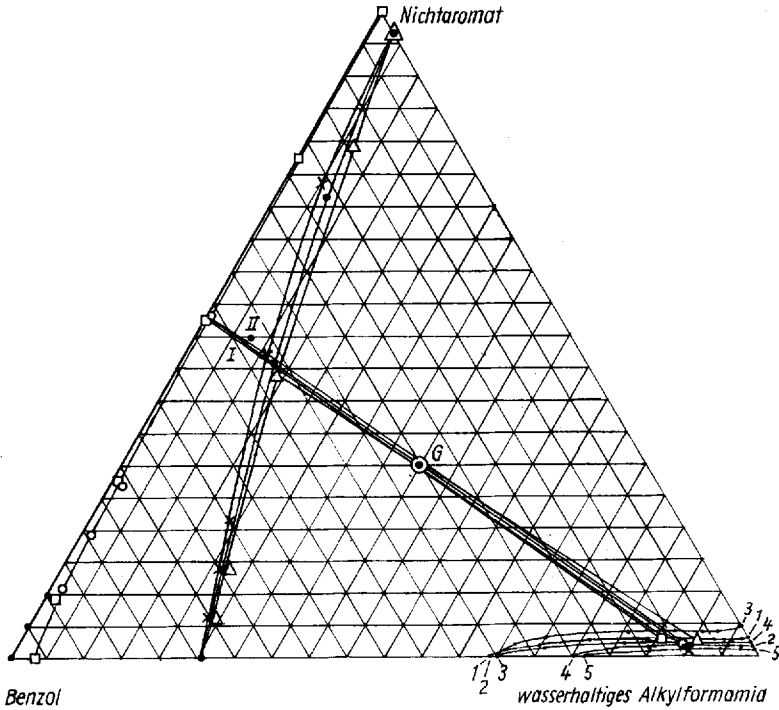


Abb. 7. Olefinhaltige Systeme mit wasserhaltigem Alkylformamid.

Kennzeichnung der Binodalkurven	System	Kennzeichnung der Projektionen von Phasenpunkten
1 — ··· · 1	Benzol - Hexen - 80proz. DMF	●
2 — ··· · 2	Benzol - Hepten - 80proz. DMF	x
3 — ··· · 3	Benzol - Cyclohexen - 80proz. DMF	△
4 — ··· · 4	Benzol - Hexen - 86proz. MMF	□
keine	Benzol - Hepten - 86proz. MMF	○
5 — ··· · 5	Benzol - n-Hexan - 86proz. MMF	keine
keine	Benzol - n-Hexan - 80proz. DMF	I.
keine	Benzol - Heptan - 80proz. DMF ³⁾	II.
Projektion der Einwaagepunkte der ganz gezeichneten Konoden		G ○

(nur für diese Konoden sind in Abb. 7 auch die Extraktphasenpunkte markiert, für die anderen nur in Abb. 8)

Zur Abgrenzung wurde auch noch ein Dimethylformamidssystem mit einem cyclischen Olefin (Cyclohexen) untersucht.

Die Abb. 7 und 8 zeigen die Ergebnisse für diese wasserhaltigen Systeme. Die Werte der für diese olefinischen Systeme untersuchten Konoden sind auch in Tab. 3 enthalten. In Abb. 7 sind Binodalkurven der wasserhaltigen Systeme gezeichnet. Sie entsprechen den Schnittlinien der Binodalfläche des quaternären Gesamtsystems mit der Schräglfläche, die dem Verhältnis Wasser:Alkylformamid in der Einwaage entspricht (14% oder 20%). Die Punkte, die den Zusammensetzungen der Phasen entsprechen, liegen nicht auf dieser Schräglfläche^{1b}). In den Abb. 7 und 8 handelt es sich also wieder um Projektionen dieser Punkte auf die dargestellte Ebene.

In Abb. 7 sind weiterhin Verbindungslinien dieser Projektionen der Raffinatphasenpunkte gezeichnet. Die Verbindungslinien der beiden Systeme mit Monomethylformamid sind nahezu identisch und haben fast den gleichen Verlauf wie die Binodalkurven.

Die Konoden der verschiedenen Systeme, die dem Einwaagepunkt G entsprechen, sind vollständig gezeichnet. Die Unterschiede in deren Lage zueinander entsprechen den Wirkungen der verschiedenen Einflüsse der einzelnen Extraktionsmittel und der verschiedenen nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe auf Verteilungen und Selektivität. Um auch die Differenzen zu den Systemen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen zu zeigen, wurden auch noch die Raffinatphasenpunkte der Systeme mit Dimethylformamid und n-Hexan bzw. n-Heptan markiert.

Die Verbindungslinien der Projektionen der Extraktphasenpunkte der Systeme mit Olefin sind nur in der Abb. 8 gezeichnet, die eine in vergrößertem Maßstab gezeichnete Ergänzung der Abb. 7 darstellt. In ihr sind

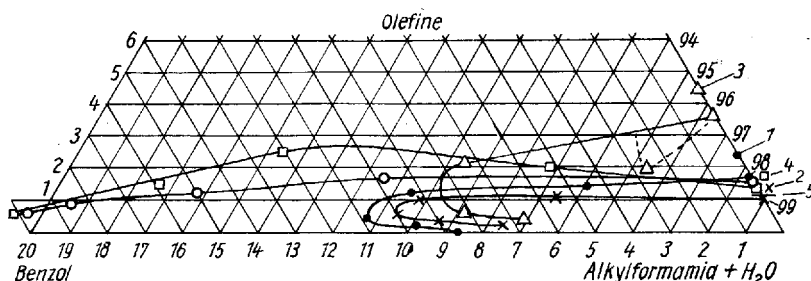


Abb. 8. Verbindungslinien der Projektionen der olefinischen Extraktphasenpunkte (vergrößerter Teil der Abb. 7). Die Zahlen rechts bezeichnen die pseudobinären Binodal-kurvenendpunkte (untere Grenzen der Mischungslücken) Olefin—E-mittelgemisch.

1 mit Hexen und DMF 80 ●, 2 mit Hepten und DMF 80 x, 3 mit Cyclohexen und DMF 80 △, 4 mit Hexen und MMF 86 □, — mit Hepten und MMF 86 ○, 5 mit n-Hexan und MMF 86 — (nur binärer Punkt)

die Unterschiede in den Zusammensetzungen deutlich erkennbar gemacht. Die Verbindungslinien der Extraktphasenpunkte der Systeme mit Dimethylformamid haben wieder die aus der unterschiedlichen Lage dieser Punkte im Raume des Tetraeders erklärable Schleifenform. An der rechten Seite der Abb. 8 sind auch noch die Endpunkte der Binodalkurven der pseudo-binären Systeme angezeigt, die infolge anderer Wassergehalte nicht mit den Projektionen der Konodenendpunkte identisch sind.

Verteilungs- und Selektivitätswerte

Aus den für die Konoden erhaltenen Werten wurden für alle behandelten Systeme die Verteilungswerte berechnet. Tab. 4 enthält die Werte für die Verteilungskoeffizienten der Kohlenwasserstoffe (K_{Benzol} und $K_{\text{Nichtaromat}}$), die Selektivitätswerte „rel. β “ und die relativen Gewichtsbrüche von Benzol in jeder der beiden Phasen (Benzolgehalte in den extraktionsmittelfreien Phasen in Gew.-%). Diese Werte sind in Abb. 9 als Selektivitätskurven der verschiedenen Systeme dargestellt und mit Werten aus früheren Arbeiten³⁾⁴⁾⁶⁾ verglichen worden. Es sind insgesamt 16 Kurven eingezeichnet.

Hinsichtlich der Selektivität ergaben sich die schon von anderen Autoren festgestellten Beziehungen⁶⁾²¹⁾. Die Selektivität des Benzols ist gegenüber den verschiedenen Klassen von Nichtaromaten verschieden. Sie steigt in der Reihenfolge Cycloolefine, Olefine, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Innerhalb dieser Klassen ist sie abhängig von den Molekulargewichten bzw. von der Anzahl der C-Atome der nichtaromatischen Komponente. Aus Abb. 9 geht aber weiterhin hervor, daß auch der Einfluß der Art des Extraktionsmittels und die Wirkung der verschiedenen Wassergehalte in den Extraktionsmittelgemischen die gleiche Tendenz zeigen. Das Ausmaß der Tendenz ist aber verschieden, so daß Überlappungen auftreten. Während die Selektivitäten der Systeme mit den beiden verschiedenen wasserfreien Extraktionsmitteln sowohl bei n-Hexan wie bei n-Heptan sehr weit auseinander liegen, fallen die Kurven beider Systeme mit Alkylformamid, bei dem jedes 14% Wasser enthält, und dem Nichtaromaten n-Hexan fast aufeinander, wobei das Dimethylformamid beinahe eine etwas höhere Selektivität aufweist als das Monomethylformamid. Bei den gleichen Extraktionsmittelgemischen mit n-Heptan als Nichtaromat überwiegt die Selektivität des Systems mit Monomethylformamid in eindeutiger Weise.

Für die Olefine als Nichtaromaten können aus den vorliegenden Daten nur Vergleiche zwischen Systemen mit einem E-mittelgemisch aus Dimethylformamid mit 20% Wassergehalt und Monomethylformamid mit 14% Was-

²¹⁾ A. W. FRANCIS, Liquid-liquid Equilibria, John Wiley and Sons, New York 1963.

Tabelle 4²²⁾. Verteilungswerte bei 20°C

K _{Benzol}	K _{NA} ·10 ²	rel. Benzol		rel. β	K _{Benzol}	K _{NA} ·10 ²	rel. Benzol		re. β
		R	E				R	E	
I. System ohne Wassergehalt					III. Wasserhaltige Systeme mit Olefinen				
Benzol—n-Hexan—Monomethylformamid					a) Benzol—Hexen—80proz. Dimethylformamid				
0,635	16,06	53,4	82,0	3,95	—	1,74	0,0	—	—
0,595	9,94	38,6	79,0	5,98	0,212	1,94	22,8	76,3	10,90
0,597	9,84	38,7	79,1	6,07	0,224	2,52	47,6	88,6	8,89
0,563	7,87	25,6	71,2	7,16	0,167	3,11	70,0	91,5	5,39
0,568	5,48	12,5	60,0	10,36	0,139	2,83	91,7	98,0	4,91
II. Wasserhaltige Systeme mit Hexan					b) Benzol—Hepten—80proz. Dimethylformamid				
a) Benzol—n-Hexan—86proz. Monomethylformamid					—				
0,241	—	100,0	100,0	—	—	0,62	0,0	0,0	—
0,231	5,56	91,7	97,8	4,16	0,261	1,56	22,4	83,4	16,77
0,250	2,45	58,1	93,4	10,22	0,220	2,12	47,0	90,1	10,40
0,240	1,47	34,5	89,4	16,28	0,168	2,60	73,9	95,3	6,45
0,227	0,95	15,5	82,1	23,95	0,139	1,78	82,4	96,8	6,21
—	1,27	0,0	0,0	—	0,104	2,26	91,4	97,4	4,62
b) Benzol—n-Hexan—86proz. Dimethylformamid					c) Benzol—Cyclohexen—80proz. Dimethylformamid				
0,230	—	100,0	100,0	—	—	3,70	0,0	0,0	—
0,299	4,69	82,1	96,7	6,36	0,191	2,43	15,2	58,6	7,84
0,278	5,00	83,2	96,5	5,53	0,177	5,00	48,8	77,2	3,52
0,343	4,86	73,2	95,6	7,05	0,128	4,20	82,7	93,6	3,05
0,465	4,70	41,4	88,4	9,89	0,097	3,90	91,6	96,7	2,52
0,459	2,68	32,5	89,2	17,11	d) Benzol—Hexen—86proz. Monomethylformamid				
0,458	1,95	20,0	85,4	23,50	—	1,42	0,0	0,0	—
0,516	1,31	6,4	72,8	39,33	0,234	2,57	22,2	72,2	8,67
—	1,32	0,0	0,0	—	0,257	4,74	47,1	82,9	5,42
c) Benzol—n-Hexan—80proz. Dimethylformamid					0,222	5,42	72,1	91,3	4,10
0,123	—	100,0	100,0	—	0,227	7,61	90,5	97,6	2,98
0,124	1,84	91,4	99,0	6,73	e) Benzol—Hepten—86proz. Monomethylformamid				
0,171	2,17	82,8	97,4	7,88	—	1,64	0,0	0,0	—
0,185	1,36	73,6	97,4	13,60	0,212	3,20	46,6	85,3	6,62
0,288	1,62	46,4	93,8	17,78	0,210	4,35	71,7	92,9	4,83
0,255	0,93	22,2	88,8	27,40	0,233	4,71	80,6	95,1	4,95
0,275	0,93	21,8	89,1	29,31	0,227	5,46	88,8	97,3	4,16
0,179	0,62	7,4	68,3	28,86					
0,230	0,77	7,5	70,8	29,83					
—	0,51	0,0	0,0	—					

²²⁾ Die Werte der Tabelle 4 sind aus den Journalwerten errechnet, nicht aus den abgerundeten Werten der Tabellen 2 und 3.

sergehalt aufgestellt werden. Hierbei ist die Selektivität der Systeme mit Monomethylformamid (86%) eindeutig geringer als bei denen mit Dimethylformamid (80%). Bei dem System mit Dimethylformamid (80%) ist außer-

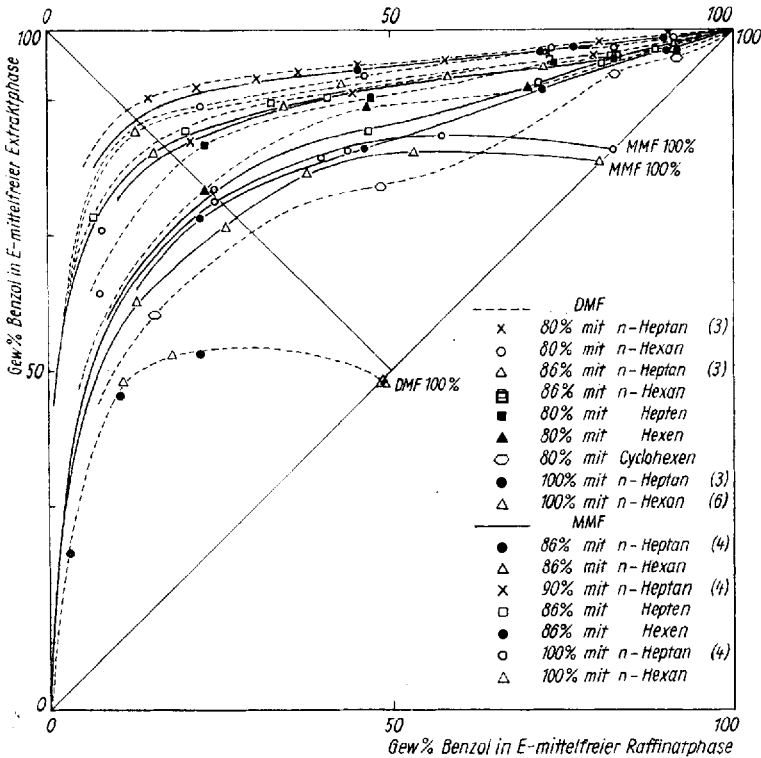


Abb. 9. Selektivitätskurven

dem der Unterschied in der Selektivität gegenüber den beiden Arten von Olefinen wesentlich größer als bei den Systemen mit Monomethylformamid (86%).

Ein Maß zum Vergleich der mittleren bzw. der wirksamen Selektivitäten kann man in den Abschnitten sehen, die die einzelnen Kurven als Schnittpunkte mit der von links oben bis zur Mitte des Diagramms verlaufenden Diagonale bilden, wobei allerdings gewisse Ungenauigkeiten in Kauf genommen werden müssen, da sich diese Schnittpunkte teilweise aus Extrapolationen der Selektivitätskurven ergeben. Diese Abschnitte können in beliebigen Längeneinheiten gemessen werden (Tab. 5).

Bei den Systemen mit 86proz. Extraktionsmittel ist bei n-Hexan als Nichtaromat der Wert bei Dimethylformamid mit 120 Längeneinheiten eine

Tabelle 5
 Vergleich der Selektivitäten (Abschnitte auf Diagonale der Abb. 9)
 (Zahlenangaben in Längeneinheiten) Mittelpunkt bis Ecke = 180

Nichtaromat	Dimethylformamid			Monomethylformamid		
	100%	86%	80%	100%	90%	86%
n-Heptan	kein Abschnitt	127	136	90	114,5	131
n-Hexan	kein Abschnitt	120	130	80	—	116
Hepten	—	—	108	—	—	92
Hexen	—	—	95	—	—	87,5
Cyclohexen	—	—	72	—	—	—

Kleinigkeit höher als bei Monomethylformamid mit 116, während die Kurven beider Systeme mit n-Hexan im sonstigen Verlauf nahezu identisch aufeinanderfallen. Bei n-Heptan ist das Verhältnis umgekehrt: bei Monomethylformamid 131, bei Dimethylformamid 127. Deren Kurven behalten in ihrem ganzen Verlauf einen deutlichen Abstand voneinander. Der bei reinen 100proz. Extraktionsmitteln vorhandene große Unterschied (die Werte für Monomethylformamid sind 80 und 90, während die Kurven für Dimethylformamid die Diagonale überhaupt nicht schneiden) wird also bei gleichartigen Mischungen mit Wasser verringert bzw. in ihrer Tendenz umgekehrt. Bei 86proz. Monomethylformamid ist der Unterschied zwischen den Abschnitten der Systeme mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen n-Hexan und n-Heptan größer als bei denen mit Dimethylformamid (15 gegen 7), während bei den Olefinen Hexen und Hepten das Verhältnis umgekehrt ist (4,5 gegen 13). Außerdem fällt der große Abstand zwischen dem Cycloolefin und den aliphatischen Olefinen auf.

Zusammenfassung

Es wurden die Phasengleichgewichte von Systemen mit Benzol als Aromaten, n-Hexan, Cyclohexen, Hexen oder Hepten als Nichtaromaten und Monomethylformamid oder Dimethylformamid als Extraktionsmittel bestimmt, sowie der Einfluß von Wasserzugaben in solche Systeme untersucht. Sie wurden untereinander und mit den bekannten Systemen dieser Extraktionsmittel mit n-Heptan verglichen. Als Ergebnisse liegen vor:

1. Auch bei diesen Systemen wurde unter gleichartigen Bedingungen eine Abnahme der Löslichkeit der Nichtaromaten und infolgedessen eine Zunahme der Selektivität für Benzol mit steigendem Molekulargewicht gleichartiger Nichtaromaten und in der Reihenfolge der Arten Cycloolefin, Olefin, gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff festgestellt.

2. Die Selektivität für Benzol ist bei reinem Monomethylformamid größer als bei reinem Dimethylformamid.

3. Bei Zugaben von Wasser zu den Alkylformamiden verschieben sich die Selektivitätsverhältnisse. Bei 14% Wassergehalt ist die Selektivität für Benzol gegenüber Hexan bei Monomethylformamid fast die gleiche wie bei Dimethylformamid. Gegenüber n-Heptan liegt die Selektivität bei Monomethylformamid mit 14% Wassergehalt etwa in der Mitte zwischen den bei Dimethylformamid mit 20% und mit 14% Wassergehalt festgestellten Selektivitäten.

4. Dimethylformamid löst sich auch bei wasserhaltigen Systemen in erheblichem Maße in der Raffinatphase. Bei der Trennung in die Phasen tritt eine starke Verschiebung im Verhältnis des Dimethylformamid zum Wasser ein. Die Raffinatphasen enthalten sehr wenig Wasser.

5. Monomethylformamid löst sich auch bei wasserhaltigen Systemen nur in geringem Maße in der Raffinatphase, das Verhältnis zwischen Monomethylformamid und Wasser ist in beiden Phasen nahezu das gleiche wie in der Ausgangsmischung.

6. Die Selektivität für Benzol ist bei Auftreten von Olefin als Nichtaromaten bei beiden Extraktionsmitteln wesentlich schlechter als gegenüber den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen.

7. Es wurde versucht, diese Unterschiede durch einfache zahlenmäßige Beziehungen, die aus den Selektivitätsdiagrammen abgeleitet wurden, auszudrücken, da die bekannten Vergleichsrechnungen für quaternäre System noch nicht anwendbar sind.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1964.