

Selektivität der Lösungsmittel in flüssigen Modellsystemen I-Hexen—Benzol—Lösungsmittel. II. Selektivität der wasserhaltigen Lösungsmittel

J. DOJČANSKÝ und J. SUROVÝ

Institut für Prozesse und Anlagen der chemischen Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava I

Eingegangen am 23. November 1968

Es wurde die Selektivität und die Kapazität einiger wasserhaltigen Lösungsmittel in Modellsystemen mit dem Kohlenwasserstoffpaar I-Hexen—Benzol untersucht. Diese Eigenschaften der Lösungsmittel wurden aus den gemessenen Angaben des Gleichgewichts Flüssigkeit—Flüssigkeit bei der Temperatur von 25°C berechnet. Folgende sechs Reagenzien bildeten die Gruppe der untersuchten Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid, Sulfolan, *N*-Monomethylformamid, *N*-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid und Morpholin.

The selectivity and capacity of some water containing solvents was examined in model systems with a pair of hydrocarbons 1-hexene—benzene. The solvent properties were calculated on the basis of the measured equilibrium data liquid—liquid at 25°C. The group of solvents under investigation consist of six-reagents: dimethylsulfoxide, sulfolane, *N*-monomethylformamide, *N*-methylpyrrolidone, dimethylformamide and morpholine.

Im ersten Teil dieser Arbeit [1] beschäftigten wir uns mit der Selektivität, der Kapazität und dem Lösungsvermögen von vier wasserfreien Lösungsmitteln, u. zw. Dimethylsulfoxid (DMSO), Sulfolan, Diäthylenglykol (DEG) und *N*-Monomethylformamid (MFA), im Modellgemisch I-Hexen—Benzol—Lösungsmittel. Bei gebräuchlichen Extraktionsprozessen von Aromaten pflegt man die Eigenschaften der Lösungsmittel oft durch einen geeigneten Zusatz von Wasser vorteilhaft abzuwandeln. In der vorliegenden Arbeit fassen wir den Einfluß des Wassers auf die Selektivität und Kapazität einiger Lösungsmittel im System I-Hexen—Benzol—Lösungsmittel ins Auge.

Theoretischer Teil

Die Selektivität eines Lösungsmittels ist durch den folgenden Ausdruck gegeben

$$\beta = \frac{\bar{y}_B/\bar{y}_A}{\bar{x}_B/\bar{x}_A} \quad (1)$$

Für den Vergleich der Kapazität der Lösungsmittel kann man den Verteilungskoeffizienten der extrahierten Komponente verwenden

$$\bar{K}_B = \frac{\bar{y}_B}{\bar{x}_B} \quad (2)$$

Ein Wasserzusatz zu den Lösungsmitteln übt auf deren Eigenschaften einen verschiedenartigen Einfluß aus. Die Selektivität jener Lösungsmittel, die Wasser enthalten, pflegt größer zu sein als die Selektivität der wasserfreien Lösungsmittel. Umgekehrt, mit einer Erhöhung des Wassergehaltes verschlechtert sich deren Lösungsvermögen und Kapazität. (Die Werte \bar{K}_B verkleinern sich.)

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Auswirkung einer Wasserzugabe auf die Selektivität und Kapazität der Lösungsmittel in flüssigen Modellsystemen mit 1-Hexen und Benzol untersuchten wir auf der Grundlage von Gleichgewichtsmessungen bei den folgenden sechs ausgewählten Reagenzien: DMSO, Sulfolan und MFA mit einem 10%igen Wassergehalt im Extrakt, *N*-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid (DMFA) und Morpholin mit einem 20–30 %igen Wassergehalt im Extrakt. Die Wahl des Wassergehaltes in den einzelnen Lösungsmitteln wurde derartig getroffen, daß sich die Kapazität des Lösungsmittels in technisch tragbaren Grenzen bewegte. (So wurde z. B. der Einfluß von Wasser auf die Charakteristik des DEG nicht untersucht, u. zw. wegen der sehr geringen gegenseitigen Löslichkeit dieses Lösungsmittels mit Benzol.)

Zur Bestimmung des Gleichgewichts Flüssigkeit–Flüssigkeit in Systemen 1-Hexen—Benzol—Lösungsmittel + Wasser bei $t = 25^\circ\text{C}$ (im System mit Sulfolan bei $t = 30^\circ\text{C}$) wurde die analytische Methode angewendet. Die Gleichgewichtsphasen wurden mittels Durchschüttelns der heterogenen Gemische in temperierten Gefäßen erhalten. Da im allgemeinen Falle die Trennung des Wassers zwischen der Extrakt- und der Raffinatlösung in einem anderen Gewichtsverhältnis vor sich geht als die Trennung des Lösungsmittels, wurde bei den Gleichgewichtsmessungen das möglichst größte Mengenverhältnis der Extrakt- und der Raffinatlösung gewählt (ca. 8 : 1 bis 10 : 1 an Volumen). Es lag dabei in unserer Absicht, daß sich das möglichst meiste Wasser in der Extrakt-

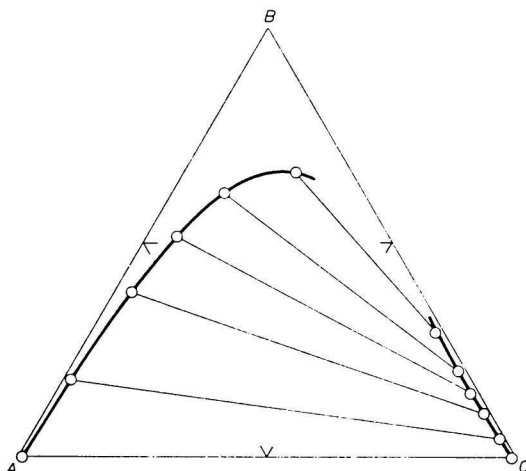


Abb. 1. Dreieckdiagramm des flüssigen Systems 1-Hexen (A)–Benzol (B)–DMSO + 10 Masse% Wasser (C); $t = 25^\circ\text{C}$, Konzentration in Massenbrüchen.

phase ansammelte. Durch Kontrollmessungen des Wassergehaltes in den Hexenlösungen (nach Fischer) wurde bestätigt, daß der Wassergehalt in den Lösungsmittellösungen, berechnet auf das Lösungsmittel, nicht den ursprünglichen Wert um mehr als 0,1 Masse% überschritt. Dann wurde bei der Berechnung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen aus den Angaben der Analyse die Lösungsmittelkonzentration

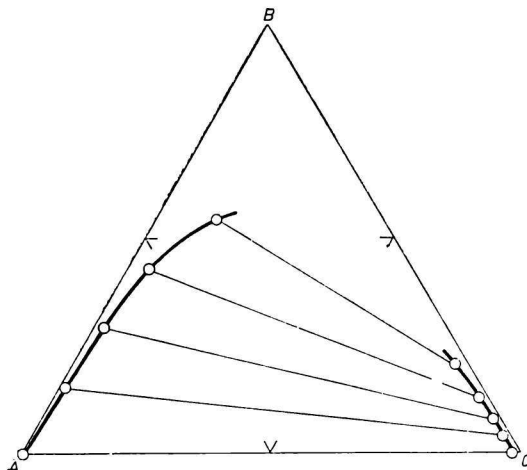


Abb. 2. Dreieckdiagramm des flüssigen Systems 1-Hexen (A)–Benzol (B)–Sulfolan + 10 Masse% Wasser (C); $t = 30^{\circ}\text{C}$, Konzentration in Massenbrüchen.

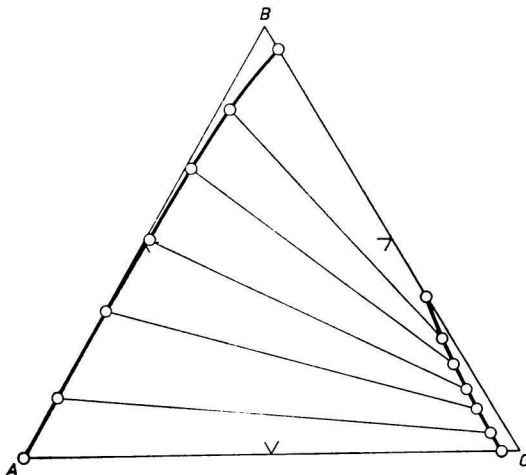


Abb. 3. Dreieckdiagramm des flüssigen Gemisches von 1-Hexen (A)–Benzol (B)–MFA + 10 Masse% Wasser (C); $t = 25^{\circ}\text{C}$, Konzentration in Massenbrüchen.

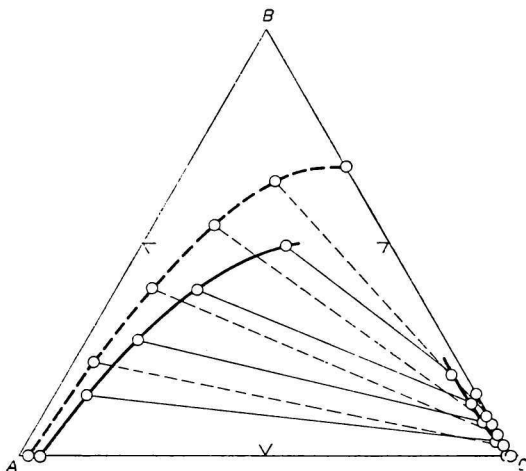


Abb. 4. Dreieckdiagramm des flüssigen Gemisches von 1-Hexen (A)–Benzol (B)–
–*N*-Methylpyrrolidon + Wasser (C).
—— 20 Masse% Wasser; - - - 30 Masse% Wasser; $t = 25^{\circ}\text{C}$, Konzentration in
Massenbrüchen.

in der Raffinatlösung als Lösungsmittel, das kein Wasser enthält, und in der Extraktlösung als Lösungsmittel mit dem ursprünglichen Wassergehalt berechnet. Die Zusammensetzung der Extraktlösung wurde nach dem Abtrennen der Kohlenwasserstoffe vom Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation auf Grund des Volumens, der Dichte

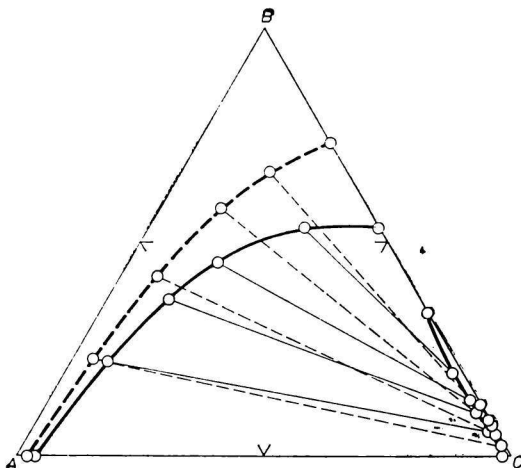


Abb. 5. Dreieckdiagramm des flüssigen Gemisches von 1-Hexen (A)–Benzol (B)–DMFA +
+ Wasser (C).
—— 20 Masse% Wasser; - - - 30 Masse% Wasser; $t = 25^{\circ}\text{C}$, Konzentration in
Massenbrüchen.

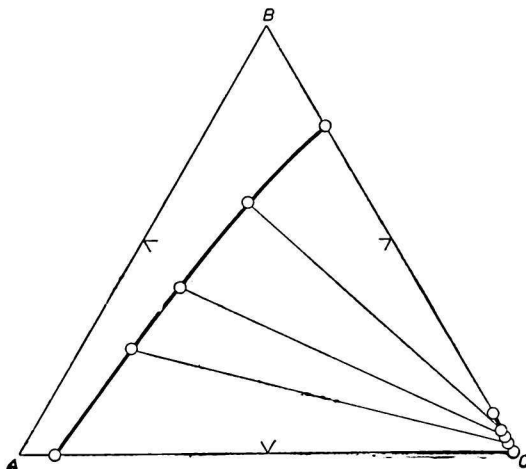


Abb. 6. Dreieckdiagramm des flüssigen Gemisches von 1-Hexen (A)–Benzol (B)–Morpholin + 30 Masse% Wasser (C); $t = 25^{\circ}\text{C}$, Konzentration in Massenbrüchen.

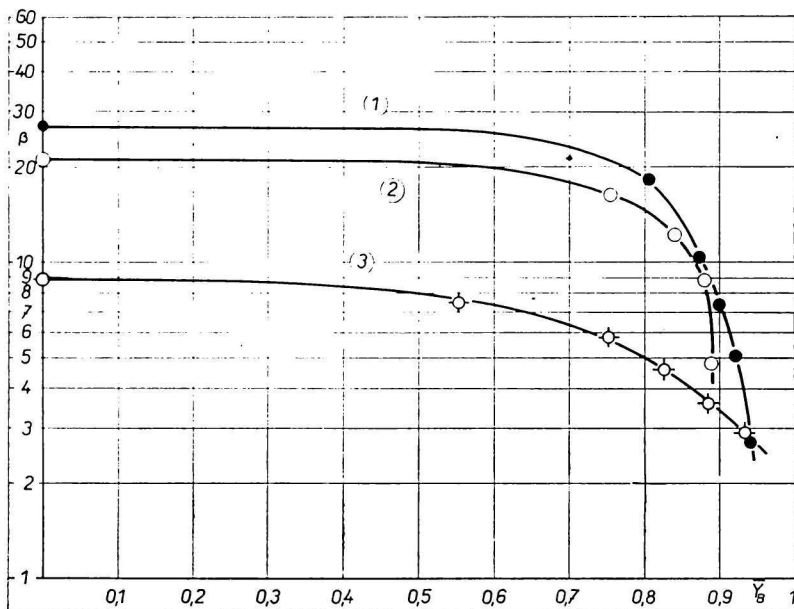


Abb. 7. Abhängigkeit der Selektivität der Lösungsmittel, enthaltend 10 Masse% Wasser, von der Konzentration des Benzols im Extrakt für die Systeme 1-Hexen–Benzol–Lösungsmittel + 10 Masse% Wasser bei $t = 25^{\circ}\text{C}$.

1. DMSO; 2. Sulfolan (bei $t = 30^{\circ}\text{C}$); 3. MFA.

und des Brechungsindex der Mischung von Hexen und Benzol und mit Hilfe der Materialbilanz ermittelt. Die Zusammensetzung der Raffinatlösungen wurde nach der Beseitigung des Lösungsmittels durch Ausschütteln mit Wasser auf Grund des Brechungsindex des Kohlenwasserstoffgemisches und des Brechungsindex des wäßrigen Auszugs des Lösungsmittels bestimmt. (Der Messung des Brechungsindex der wäßrigen Schicht geht die Beseitigung kleiner Anteile der Kohlenwasserstoffe durch Extraktion mit *n*-Heptan voraus.) Die Genauigkeit der auf diese Weise ermittelten Konzentrationen der Komponenten betrug $\pm 0,1$ – $0,2$ Masse%, und bei der Konzentration des Lösungsmittels in der Hexenlösung $\pm 0,01$ Masse%. Die Angaben der Gleichgewichtskonzentrationen werden in der Originalarbeit [2] angeführt.

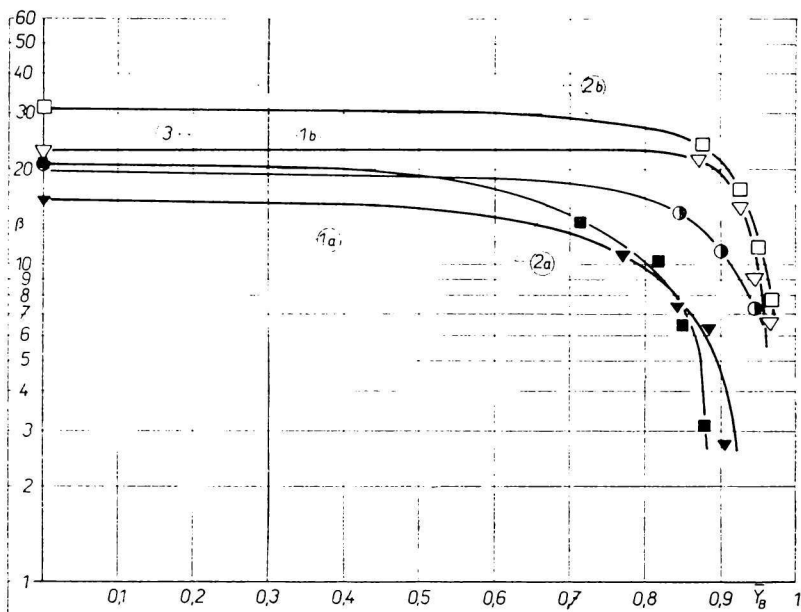


Abb. 8. Abhängigkeit der Selektivität der Lösungsmittel, enthaltend 20 und 30 Masse% Wasser, von der Konzentration des Benzols im Extrakt für die Systeme 1-Hexen–Benzol–Lösungsmittel + Wasser bei $t = 25^{\circ}\text{C}$.

1a. DMFA + 20 Masse% Wasser; 1b. DMFA + 30 Masse% Wasser; 2a. *N*-Methylpyrrolidon + 20 Masse% Wasser; 2b. *N*-Methylpyrrolidon + 30 Masse% Wasser; 3. Morpholin + 30 Masse% Wasser.

Mit Hilfe der gemessenen Angaben des Gleichgewichts Flüssigkeit–Flüssigkeit wurden Dreieckdiagramme der folgenden Modellsysteme konstruiert: 1-Hexen–Benzol–DMSO + 10 Masse% Wasser, 1-Hexen–Benzol–Sulfolan + 10 Masse% Wasser, 1-Hexen–Benzol–MFA + 10 Masse% Wasser, 1-Hexen–Benzol–*N*-Methylpyrrolidon + 20 und 30 Masse% Wasser, 1-Hexen–Benzol–DMFA + 20 und 30 Masse% Wasser, und 1-Hexen–Benzol–Morpholin + 30 Masse% Wasser, die in Abb. 1 bis 6 veranschaulicht werden.

Auf den Abb. 7 bis 10 werden graphisch die Abhängigkeiten der Selektivität der Lösungsmittel, berechnet gemäß der Beziehung (1), von der Konzentration des Benzols im Extrakt \bar{Y}_B , und die Abhängigkeiten der Verteilungskoeffizienten des Benzols gemäß der Beziehung (2) vom Massenbruch des Benzols in der Raffinatlösung \bar{x}_B verbildlicht.

Aus den Kurven in Abb. 7 geht hervor, daß aus der Gruppe der Lösungsmittel mit einem 10%igen Wasserzusatz das DMSO im Gemisch mit Hexen und Benzol die höchste Selektivität aufweist ($\beta^0 \doteq 27$), hierauf folgt Sulfolan ($\beta^0 \doteq 21$), und mit der niedrigsten Selektivität MFA ($\beta^0 \doteq 9$). Die Selektivität dieser wasserhaltigen Lösungsmittel wuchs im Vergleich mit der Selektivität der wasserfreien Lösungsmittel [1] beim DMSO

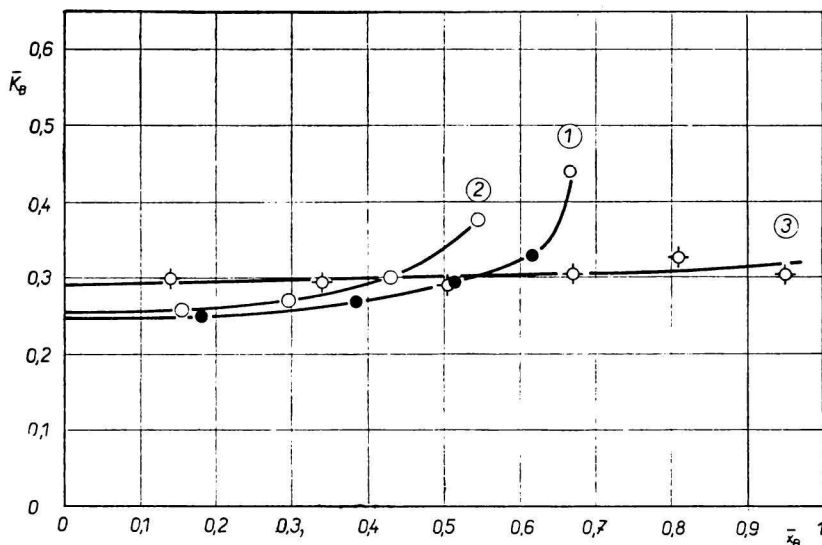


Abb. 9. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Benzols vom Massenbruch des Benzols im Raffinat für die Systeme 1-Hexen-Benzol-Lösungsmittel + 10 Masse% Wasser bei $t = 25^\circ\text{C}$.

1. DMSO; 2. Sulfolan (bei $t = 30^\circ\text{C}$); 3. MFA.

beiläufig um 250%, beim Sulfolan um 100%, und beim MFA um 70% an. Die Kapazität sinkt dabei ungefähr auf die Hälfte der Kapazität der wasserfreien Lösungsmittel ab. Unter den Lösungsmitteln, die 20–30 Masse% Wasser enthalten, bestehen die günstigsten Verhältnisse beim *N*-Methylpyrrolidon, das ein selektiveres Lösungsmittel ist als DMFA und Morpholin (Abb. 8). Vergleicht man die Lösungsmittel bei beiläufig gleicher Kapazität (die Werte \bar{K}_B^0 sind 0,24–0,25), dann kann man als die selektivsten Lösungsmittel im System mit Hexen und Benzol die folgenden erachten: DMSO + 10 Masse% Wasser ($\beta^0 \doteq 27$), Sulfolan + 10 Masse% Wasser und *N*-Methylpyrrolidon + 20 Masse% Wasser ($\beta^0 \doteq 21$), und DMFA + 20 Masse% Wasser ($\beta^0 \doteq 16$).

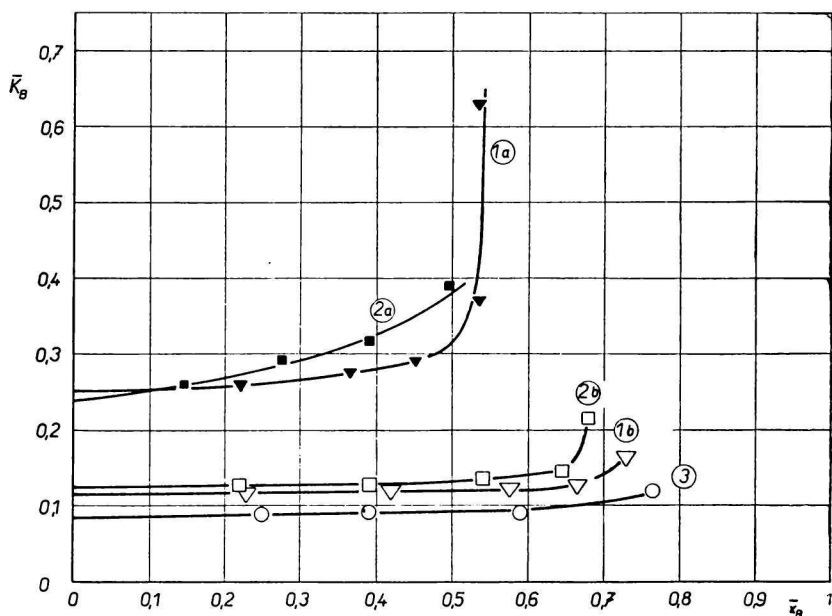


Abb. 10. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Benzols vom Massenbruch des Benzols im Raffinat für die Systeme 1-Hexen—Benzol—Lösungsmittel + Wasser bei $t = 25^\circ\text{C}$.

1a. DMFA + 20 Masse% Wasser; 1b. DMFA + 30 Masse% Wasser; 2a. *N*-Methylpyrrolidon + 20 Masse% Wasser; 2b. *N*-Methylpyrrolidon + 30 Masse% Wasser; 3. Morpholin + 30 Masse% Wasser.

Symbole

\bar{y}_i Massenbruch der Komponente i in der Extraktlösung

\bar{x}_i Massenbruch der Komponente i in der Raffinatlösung

$$\bar{Y}_B = \frac{\bar{y}_B}{\bar{y}_A + \bar{y}_B}$$

\bar{K}_B Verteilungskoeffizient der extrahierten Komponente

β Selektivitätskoeffizient

β^0 Grenzwertselektivitätskoeffizient

Indizes A nichtextrahierte Komponente, 1-Hexen

B extrahierte Komponente, Benzol

C Lösungsmittel

Literatur

1. Dojčanský J., Surový J., *Chem. Zvesti* **23**, 254 (1969).

2. Dojčanský J., *Kandidatur-Dissertation*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1968.

Übersetzt von K. Ullrich