

# Selektivität der Lösungsmittel in flüssigen Modellsystemen 1-Hexen—Benzol—Lösungsmittel. I. Selektivität der wasserfreien Lösungsmittel

J. DOJČANSKÝ und J. SUROVÝ

*Institut für Prozesse und Anlagen der chemischen Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava 1*

Eingegangen am 23. November 1968

Es werden einige bedeutsamen Eigenschaften von Lösungsmitteln in ternären Modellsystemen 1-Hexen—Benzol—Lösungsmittel untersucht, wie die Selektivität, die Kapazität und das Lösungsvermögen. Für die Berechnung dieser Parameter wurden die experimentellen Angaben des Gleichgewichts Flüssigkeit—Flüssigkeit bei der Temperatur von 25°C benutzt, die ebenfalls nach der Redlich—Kister-Gleichung der 4. Ordnung ohne ternären Konstanten in Korrelation gebracht werden. Die erste Gruppe bildeten folgende vier wasserfreien Reagenzien: Dimethylsulfoxid, Diäthylenglykol, Sulfolan (bei 30°C) und *N*-Monomethylformamid.

Some significant properties solvents in model ternary systems 1-hexene—benzene—solvent (selectivity, capacity, solvent power) were examined. These parameters to be calculated, experimental equilibrium data liquid—liquid at 25°C were used, those being correlated according to Redlich—Kister 4th order equation without ternary constants. Anhydrous dimethylsulfoxide, diethyleneglycol, sulfolane (30°C) and *N*-monomethylformamide were the first group solvents.

Die Darstellung der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe  $C_6$  bis  $C_8$  auf der Basis von Teeren der Koksindustrie genügt bei weitem nicht, den Bedarf an diesen Kohlenwasserstoffen in vielen Zweigen der chemischen Industrie zu decken. Die Hauptquellen der Aromaten wurden so vor allem die Benzine der katalytischen Aromatisierung und Pyrolyse auf der Grundlage von Erdöl. Pyrolysebenzin enthält zum Unterschied von den übrigen Quellen der Aromaten eine verhältnismäßig erhebliche Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Will man deshalb die Aromaten aus Pyrolysebenzin durch Extraktion ohne eine vorhergehende selektive Hydrierung herstellen, dann wird es erforderlich sein, daß das Lösungsmittel (Extraktionsmittel) hinreichend selektiv ist, auch in einem Gemisch von Aromat—Olefin. (Das Lösungsmittel ist am selektivsten im System Aromat—Alkan.) Die grundlegenden Angaben über die Eigenschaften der Lösungsmittel, die vom Standpunkt der Extraktion bedeutungsvoll sind, vermag man an Modellsystemen einem Studium zu unterziehen.

## Theoretischer Teil

Ein wirksames und ökonomisches Extraktionstrennungsverfahren hängt im wesentlichen Maß von den Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels ab, vor allem von dessen Selektivität, Kapazität und Lösungsvermögen.

Die Selektivität (der Separationsfaktor) des Lösungsmittels ist durch den folgenden Ausdruck [1] gegeben

$$\beta = \frac{\bar{y}_B/\bar{y}_A}{\bar{x}_B/\bar{x}_A} = \frac{y_B/y_A}{x_B/x_A}. \quad (1)$$

Für den gegenseitigen Vergleich verschiedener Lösungsmittel kann man mit Vorteil den Grenzwertselektivitätskoeffizienten benutzen

$$\beta^0 = \frac{\gamma_{AC}^0 \gamma_{BA}^0}{\gamma_{BC}^0 \gamma_{AA}^0}. \quad (2)$$

(Der Wert  $\beta^0$  ist identisch mit dem Grenzwert  $\beta$  bei  $x_B \rightarrow 0$ , wenn A und C vollkommen unlöslich sind.)

Die Kapazität und das Lösungsvermögen sind Eigenschaften des Lösungsmittels, von denen der Verbrauch an Lösungsmittel bei der Extraktion abhängig ist. Als Maß der Kapazität der Lösungsmittel kann man den Verteilungskoeffizienten der extrahierten Komponente verwenden

$$\bar{K}_B = \frac{\bar{y}_B}{\bar{x}_B} \quad \text{resp.} \quad K_B = \frac{y_B}{x_B} \quad (3)$$

bei einem bestimmten Gehalt der extrahierten Komponente in der Raffinatlösung [2], oder den Grenzwertverteilungskoeffizienten der extrahierten Komponente unter der Voraussetzung der gegenseitigen Unlöslichkeit der nichtextrahierten Komponente und des Lösungsmittels [3, 4]. Der Grenzwertverteilungskoeffizient kann mit Hilfe der binären Grenzwertaktivitätskoeffizienten ausgedrückt werden:

$$K_B^0 = \frac{\gamma_{BA}^0}{\gamma_{BC}^0}. \quad (4)$$

(Der Wert  $K_B^0$  ist identisch mit dem Grenzwert  $K_B$  bei  $x_B \rightarrow 0$ , wenn A und C vollkommen unlöslich sind.) Beim Vergleich der Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel in Modellsystemen mit dem gleichen Kohlenwasserstoffpaar und unter den gleichen Bedingungen (der Wert  $\gamma_{BA}^0$  ist konstant), wird das Maß der Kapazität der Lösungsmittel der Wert  $1/\gamma_{BC}^0$  sein, der das Lösungsvermögen des Lösungsmittels gegenüber der extrahierten Komponente genannt wird [5]. (Bei einer geringen Löslichkeit gleicht  $1/\gamma_{ij}^0$  annähernd der Löslichkeit der Komponente  $i$  in  $j$ , ausgedrückt in Molenbrüchen.)

Für das Studium dieser Eigenschaften der Lösungsmittel in aromatisch-monoolefinischen Gemischen benutzten wir die Angaben des Gleichgewichts Flüssigkeit—Flüssigkeit im Modellsystem 1-Hexen—Benzol mit folgenden Lösungsmitteln: Dimethylsulfoxid (DMSO), Sulfolan, Diäthylenglykol (DEG) und *N*-Monomethylformamid (MFA).

### Experimenteller Teil und Ergebnisse

Das Gleichgewicht Flüssigkeit—Flüssigkeit in Modellgemischen 1-Hexen—Benzol—Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 25°C bestimmt (im System mit Sulfolan bei 30°C). Die Binodalkurven und Konnoden wurden selbständig festgestellt. Der Verlauf der Binodalkurven wurde durch eine isothermische Titration [6] ermittelt und

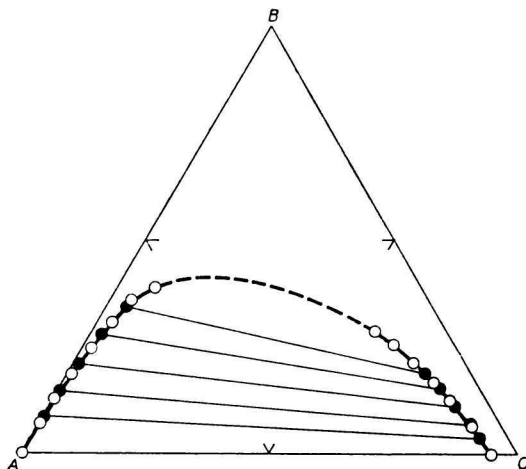


Abb. 1. Dreieckdiagramm des Systems 1-Hexen (A)–Benzol (B)–Dimethylsulfoxid (C) bei  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , Konzentrationen in Masse%.

gleichzeitig wurden auch die Brechungsindizes der Lösungen längs des Raffinatweigs der Binodalkurve gemessen. Der Verlauf der Konnoden wurde in temperierten Gefäßen festgestellt, in denen unter Durchschütteln des heterogenen Gemisches von bekannter Zusammensetzung zwei Gleichgewichtsphasen erhalten wurden. Nach der Phasentrennung wurde die Zusammensetzung der Raffinat-(1-Hexen-)lösungen durch Messung deren Brechungsindex und durch deren Vergleich mit bekannten Brechungsindizes längs des Raffinatweigs der Binodalkurve bestimmt, die Zusammensetzung der Extrakt-

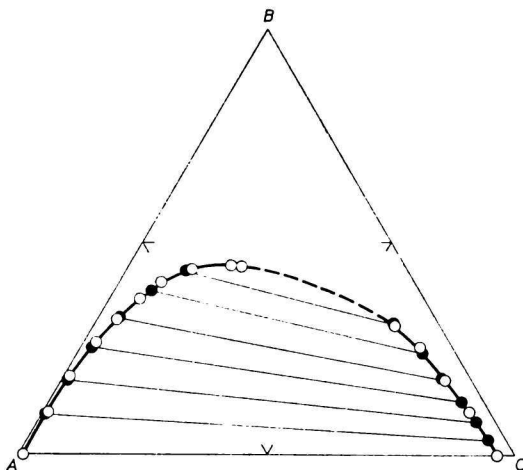


Abb. 2. Dreieckdiagramm des Systems 1-Hexen (A)–Benzol (B)–Sulfolan (C) bei  $t = 30^{\circ}\text{C}$ , Konzentrationen in Masse%.

-(Lösungsmittel-)lösungen wurde in einem Dreieckdiagramm nach dem Einzeichnen der entsprechenden Konnoden abgelesen. Die Genauigkeit der auf diese Weise erhaltenen Konzentrationen betrug im Durchschnitt  $\pm 0,2$  Masse%.

Die Eigenschaften der untersuchten Lösungsmittel stimmten mit den Angaben in der Literatur überein, u. zw. bei der Dichte im Umfang  $\pm 0,0009$  g/cm<sup>3</sup>, beim Brechungsindex maximal  $\pm 0,0004$ . Der Wassergehalt in den Lösungsmitteln (nach Fischer) war kleiner als 0,1 Masse%. Die Eigenschaften des 1-Hexens und des Benzols wurden in der vorhergehenden Arbeit angeführt [7].

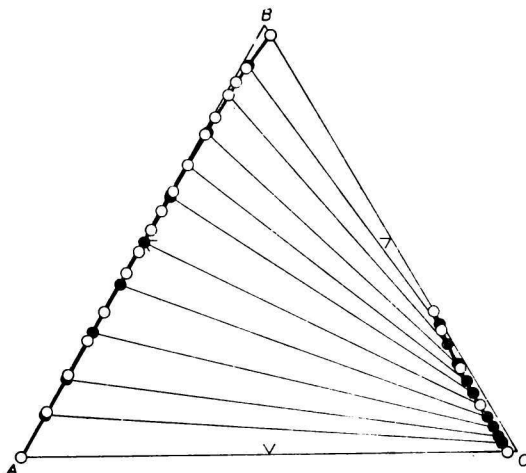


Abb. 3. Dreieckdiagramm des Systems 1-Hexen (A)—Benzol (B)—Diäthylenglykol (C) bei  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , Konzentrationen in Masse%.

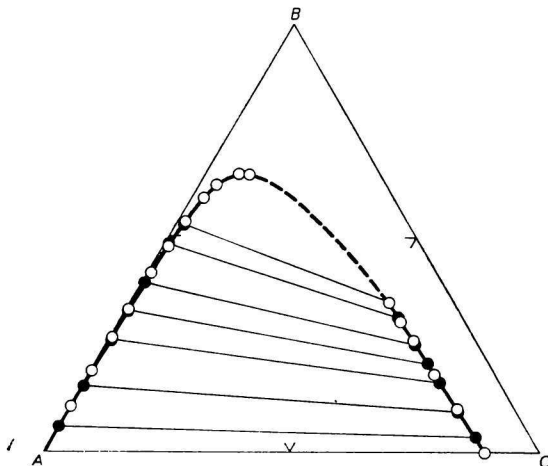


Abb. 4. Dreieckdiagramm des Systems 1-Hexen (A)—Benzol (B)—*N*-Monomethylformamid (C) bei  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , Konzentrationen in Masse%.

Gemäß den gemessenen Angaben des Gleichgewichts Flüssigkeit—Flüssigkeit [8] wurden Dreieckdiagramme der Systeme 1-Hexen—Benzol—Lösungsmittel (Abb. 1 bis 4) konstruiert.

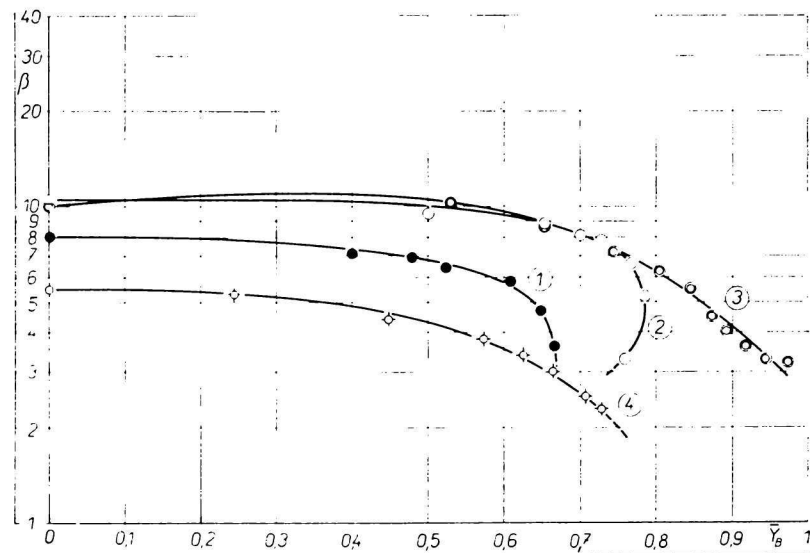


Abb. 5. Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten  $\beta$  von der Benzolkonzentration im Extrakt  $\bar{Y}_B$  in Systemen 1-Hexen (A)—Benzol (B)—Lösungsmittel (C) bei  $t = 25^\circ\text{C}$ . Lösungsmittel (C): 1. Dimethylsulfoxid; 2. Sulfolan (bei  $30^\circ\text{C}$ ); 3. Diäthylenglykol; 4. *N*-Monomethylformamid.

In Abb. 5 und Abb. 6 wird die Abhängigkeit der Selektivität der untersuchten Lösungsmittel, berechnet nach (1), von der Benzolkonzentration im Extrakt ( $\bar{Y}_B$ ), und die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Benzols  $\bar{K}_B$  nach (3) vom Massenbruch des Benzols in der Raffinatlösung auf Grund der Angaben des Gleichgewichts Flüssigkeit—Flüssigkeit [8] veranschaulicht.

Die Gleichgewichtsangaben der ternären Gemische wurden mit Hilfe der Redlich—Kister-Gleichung der 4. Ordnung [9] in eine Korrelation gebracht (es wurden die Glieder mit ternären Konstanten weggelassen):

$$\begin{aligned} \log \frac{\gamma_{BR}}{\gamma_{BE}} = & B_{AB}[x_A(1-x_B) - y_A(1-y_B)] + \\ & + B_{BC}[x_C(1-x_B) - y_C(1-y_B)] - B_{CA}(x_Cx_A - y_Cy_A) + \\ & + C_{AB}\{[2x_A(1-x_B)(x_A-x_B) - x_A^2] - [2y_A(1-y_B)(y_A-y_B) - y_A^2]\} + \\ & + D_{AB}\{[3x_A(1-x_B)(x_A-x_B)^2 - 2x_A^2(x_A-x_B)] - [3y_A(1-y_B)(y_A-y_B)^2 - 2y_A^2(y_A-y_B)]\} + \\ & + C_{BC}\{[2x_C(1-x_B)(x_B-x_C) + x_C^2] - [2y_C(1-y_B)(y_B-y_C) + y_C^2]\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ D_{BC}\{[3x_C(1-x_B)(x_B-x_C)^2 + 2x_C^2(x_B-x_C)] - \\
 &- [3y_C(1-y_B)(y_B-y_C)^2 + 2y_C^2(y_B-y_C)]\} - \\
 &- C_{CA}[2x_Cx_A(x_C-x_A) - 2y_Cy_A(y_C-y_A)] - \\
 &- D_{CA}[3x_Cx_A(x_C-x_A)^2 - 3y_Cy_A(y_C-y_A)^2].
 \end{aligned} \tag{5a}$$

Die weiteren zwei Gleichungen (5b, 5c) für die C und A Komponente erhält man durch cyclischen Austausch der Indizes gemäß Schema  $A \rightarrow B$ .

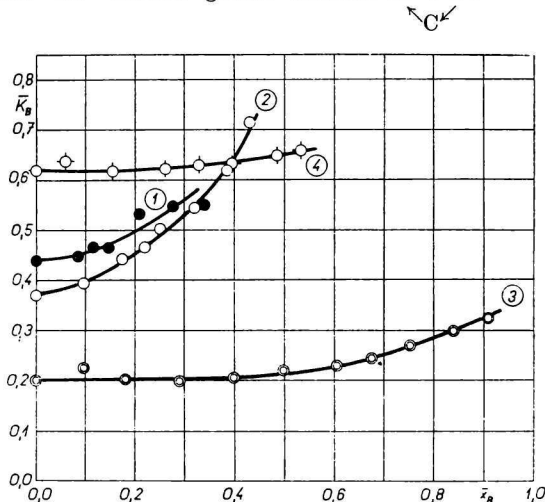


Abb. 6. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Benzols  $\bar{K}_B$  vom Massenbruch des Benzols in der Raffinatlösung  $\bar{x}_B$  in Systemen 1-Hexen (A)–Benzol (B)–Lösungsmittel (C) bei  $t = 25^\circ\text{C}$ .

Lösungsmittel (C): 1. Dimethylsulfoxid; 2. Sulfolan (bei  $30^\circ\text{C}$ ); 3. Diäthylenglykol; 4. *N*-Monomethylformamid.

In den Gleichungen (5) treten im ganzen 9 binäre Konstanten auf, von denen man 3 für das Kohlenwasserstoffpaar 1-Hexen–Benzol kennt. Es wurden aus den Angaben des isothermischen Gleichgewichts Flüssigkeit–Dampf im System 1-Hexen–Benzol bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  [7] ( $B_{AB} = 0,1817$ ,  $C_{AB} = -0,0185$ ,  $D_{AB} = 0,0184$ ) berechnet. Die restlichen 6 Konstanten wurden durch Lösung des Systems der sechs unabhängigen Gleichungen nach dem Einsetzen der Gleichgewichtsangaben des geeignetsten Konnodenpaares berechnet. Unter den möglichen Kombinationen der Konnoden eines jeden ternären Systems wurde jenes Paar als die geeignetste Kombination erachtet, mit dessen Hilfe die Summe der Quadrate des Unterschieds der berechneten und der gemessenen Werte  $\log(\gamma_{BR}/\gamma_{BE})$  eines gegebenen Systems am kleinsten war. Die Berechnung erfolgte auf einem Digitalrechner und die Werte der berechneten Redlich–Kister-Konstanten werden in Tabelle 1 angeführt.

Gemäß der Beziehung (2) wurden die Werte der Grenzwertsselektivitätskoeffizienten berechnet. Die erforderlichen binären Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{AC}^0$  und  $\gamma_{BC}^0$  wurden mit Hilfe der Redlich–Kister-Konstanten berechnet, die aus den Angaben der beiden Konnoden mit dem niedrigsten Gehalt an extrahierter Komponente bestimmt wurden. Die berechneten Werte  $\beta^0$  und  $\gamma^0$  der Kohlenwasserstoffe werden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Binäre Konstanten der Redlich—Kister-Gleichung der 4. Ordnung für ternäre Systeme  
1-Hexen (A)—Benzol (B)—Lösungsmittel (C)

System ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )	$B_{BC}$	$C_{BC}$	$D_{BC}$	$B_{CA}$	$C_{CA}$	$D_{CA}$
1-Hexen—Benzol—DMSO	0,619	—0,011	0,053	1,633	—0,506	0,373
1-Hexen—Benzol—Sulfolan (bei $30^{\circ}\text{C}$ )	0,453	—0,076	—0,006	1,898	—0,447	—0,147
1-Hexen—Benzol—DEG	0,943	0,571	0,547	2,406	—0,992	0,261
1-Hexen—Benzol—MFA	0,846	0,338	0,272	1,804	—1,324	1,110

Konstanten der Redlich—Kister-Gleichung (5) ( $B_{AB} = 0,1817$ ,  $C_{AB} = -0,0185$ ,  
 $D_{AB} = 0,0184$ ).

Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß aus der Gruppe der untersuchten Lösungsmittel im System Aromat—Monoolefin die selektivsten Lösungsmittel Sulfolan, DEG und DMSO sind. Die Selektivität des MFA ist im Vergleich mit den vorhergehenden drei Lösungsmitteln ausgeprägt niedriger. Die höchsten Werte  $\bar{K}_B$  bei MFA im Vergleich mit den Werten  $\bar{K}_B$  der übrigen Lösungsmittel sprechen wiederum von dessen besserer Kapazität. Das gleiche kann man nicht vom DEG sagen, das die niedrigsten Werte  $\bar{K}_B$  aufweist. Wenn man in Erwägung zieht, daß die Extraktionsprozesse mit DEG und Sulfolan bei höheren Temperaturen als  $100^{\circ}\text{C}$  vor sich gehen, so kann man eine bestimmte Verbesserung deren Kapazität erwarten, zugleich aber auch eine Erniedrigung der Selektivität dieser Lösungsmittel. Der Vorzug des Sulfolans vor dem DEG, bei der Extraktion der Aromate in Gegenwart von Olefinen wird vor allem auf einer

Tabelle 2

Binäre Grenzwertaktivitätskoeffizienten des Benzols und des 1-Hexens im Lösungsmittel, und Grenzwertselektivitätskoeffizienten des Lösungsmittels (2) in Systemen 1-Hexen (A)—Benzol (B)—Lösungsmittel (C)

System ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )	$\gamma_{BC}^0$	$\gamma_{AC}^0$	$\beta^0$
1-Hexen—Benzol—DMSO	4,1	21,4	7,9
1-Hexen—Benzol—Sulfolan (bei $30^{\circ}\text{C}$ )	3,5	20,3	8,8
1-Hexen—Benzol—DEG	6,9	38,3	8,4
1-Hexen—Benzol—MFA	4,8	17,9	5,7

besseren Kapazität oder einem besseren Lösungsvermögen (niedrigerer Wert  $\gamma_{AC}^0$ ) dieses Lösungsmittels beruhen. Aus der Gruppe dieser vier Lösungsmittel kann man als das geeignetste für die Extraktion von Grundaromaten in Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe (z. B. aus Pyrolysebenzin) DMSO und Sulfolan erachten.

## Symbole

$\bar{y}_i, y_i$	Massen-, resp. Molenbruch der Komponente $i$ in der Extraktlösung
$\bar{x}_i, x_i$	Massen-, resp. Molenbruch der Komponente $i$ in der Raffinatlösung
$\bar{Y}_B$	$\frac{\bar{y}_B}{\bar{y}_A + \bar{y}_B}$
$\bar{K}_B, K_B$	Verteilungskoeffizient der extrahierten Komponente
$K_B^0$	Grenzwertverteilungskoeffizient
$\gamma_{ij}$	binärer Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\gamma_{ij}^0$	Grenzwertaktivitätskoeffizient der Komponente $i$ bei $x_i \rightarrow 0$
$\gamma_{iR}, \gamma_{iE}$	ternärer Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$ in der Raffinat-, resp. Extraktlösung
$\beta$	Selektivitätskoeffizient (Selektivität, Separationsfaktor)
$\beta^0$	Grenzwertselektivitätskoeffizient
$B_{ij}, C_{ij}, D_{ij}$	binäre Konstanten der Redlich—Kister-Gleichung der 4. Ordnung
Indizes	A nichtextrahierte Komponente (1-Hexen) B extrahierte Komponente (Benzol) C Lösungsmittel R Raffinat-(Hexen-)lösung E Extrakt-(Lösungsmittel-)lösung

## Literatur

1. Verteressian K. A., Fenske M. R., *Ind. Eng. Chem.* **29**, 270 (1937).
2. Skinner D. A., *Ind. Eng. Chem.* **47**, 222 (1955).
3. Pierotti G. J., Deal C. H., Derr E. L., *Ind. Eng. Chem.* **51**, 95 (1959).
4. Treybal R. E., *Ind. Eng. Chem.* **36**, 875 (1944).
5. Deal C. H., Derr E. L., *Selectivity and Solvency in Aromatics Recovery*. Amer. Chem. Soc. Meeting, September 1962.
6. Heinrich J., Ilavský J., Surový J., *Ropa a uhlie* **2**, 167 (1960).
7. Dojčanský J., Heinrich J., Surový J., *Chem. Zvesti* **21**, 713 (1967).
8. Dojčanský J., *Kandidatur-Dissertation*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1968.
9. Redlich O., Kister A. T., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).

Übersetzt von K. Ullrich