

# Über ternäre flüssige Systeme. I

Von E. LEIBNITZ, H.-G. KÖNNECKE und G. LIPFERT

Mit 15 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es wird im folgenden über die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen ternärer flüssiger Systeme berichtet. Die Löslichkeitsisothermen von Benzol/Methanol (75% und 80%)/n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexen wurden bei 20°, 40° und 60° C aufgenommen. Die Konoden und die Selektivitätsdiagramme, die den Flüssigkeits-Dampfgleichgewichtskurven der Destillation entsprechen, sind angegeben. Die Abhängigkeit der Verteilungsquotienten von der Temperatur wurde für alle untersuchten Systeme und von der Alkoholkonzentration für das System Benzol/Methanol/Cyclohexen berechnet.

Die Grundlage zur Bestimmung der Selektivität und der Beladefähigkeit eines Lösungsmittels für eine Komponente ist die Kenntnis des Zustandsdiagrammes.

Wenn es sich bei den beschriebenen Untersuchungen im exakten Sinn auch um quarternäre Systeme (Wasser/Methanol/Benzol/Nichtaromat) handelt, so kann man nach JOHNSON und FRANCIS<sup>1)</sup> jedoch den wäßrigen Alkohol als eine Phase betrachten, so daß für die graphische Darstellung der ermittelten gegenseitigen Löslichkeiten das ternäre Phasendiagramm angewandt werden kann.

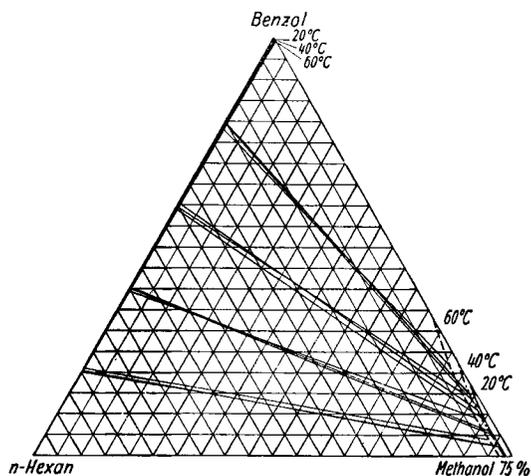


Abb. 1. System n-Hexan—Benzol—Methanol 75% bei 60°, 40° und 20° C

Für die Aufstellung der Binodalkurven ist es erforderlich, die binären Endpunkte der Binodalkurven zu bestimmen, um deren groben Verlauf

<sup>1)</sup> G. C. JOHNSON u. A. W. FRANCIS, Ind. Engng. Chem. **46**, 1662 (1954).

abschätzen zu können. Das geschieht durch die Ermittlung der entsprechenden binären Phasengrenzlinien, aus denen man die gesuchten Werte ablesen kann. Wir wandten zur Ermittlung der Phasengrenzlinien die von ALEXEJEW<sup>2)</sup>, SIEG<sup>3)</sup> und JOHNSON (l. c.) gegebene Methode an, die auf dem Prinzip der Festlegung der Entmischungstemperatur eines binären Gemisches bekannter Konzentration beruht. Die Entmischung zeigt sich durch spontanes Eintreten einer Trübung bei steter Abkühlung binärer Gemische. Aus den auf diese Weise erhaltenen Löslichkeitskurven konnten die für die drei Temperaturen (20, 40 und 60°C) erforderlichen Werte für die Endpunkte der Binodalkurve interpoliert werden. Diese Methode zur Aufstellung binärer Phasengrenzlinien wurde unverändert für ternäre Systeme, die als Meßpunkte auf den Binodalkurven charakterisiert sind, übernommen. In einem Koordinatensystem wurde als Ordinate die Entmischungstemperatur und als Abszisse der Gehalt wäß-

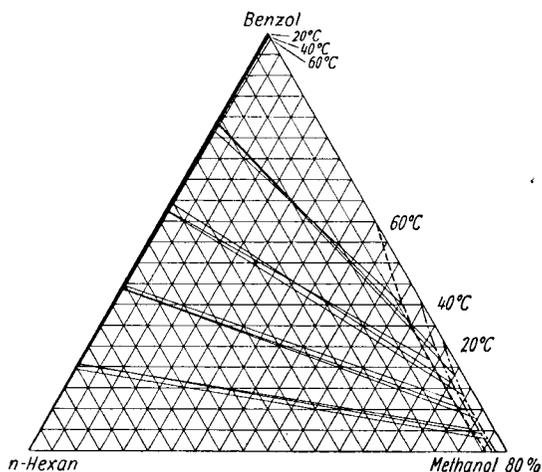


Abb. 2. System n-Hexan—Benzol—Methanol 80% bei 60°, 40° und 20° C

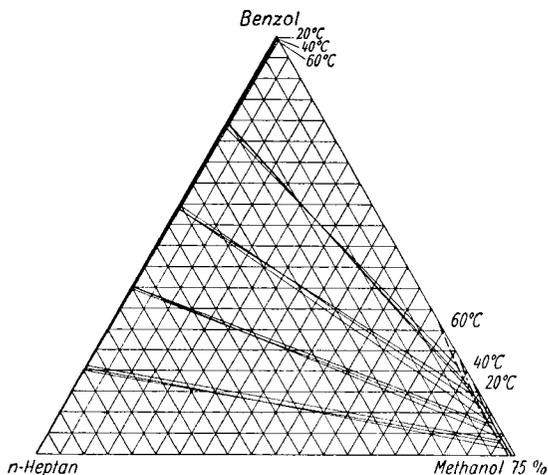


Abb. 3. System n-Heptan—Benzol—Methanol 75% bei 60°, 40° und 20° C

rigen Alkohols (in Gew.-%) aufgetragen. Aus den erhaltenen Diagrammen konnten dann die Alkoholgehalte ternärer Systeme bei 20, 40 und

<sup>2)</sup> W. ALEXEJEW, Ann. Physik **28**, 305 (1886).

<sup>3)</sup> L. SIEG, Chem. Ing. Techn. **23**, 112 (1951).

linien die von ALEXEJEW<sup>2)</sup>, SIEG<sup>3)</sup> und JOHNSON (l. c.) gegebene Methode an, die auf dem Prinzip der Festlegung der Entmischungstemperatur eines binären Gemisches bekannter Konzentration beruht. Die Entmischung zeigt sich durch spontanes Eintreten einer Trübung bei steter Abkühlung binärer Gemische. Aus den auf diese Weise erhaltenen Löslichkeitskurven konnten die für die drei Temperaturen (20, 40 und 60°C) erforderlichen Werte für die Endpunkte der Binodalkurve interpoliert werden. Diese Methode zur Aufstellung binärer Phasengrenzlinien wurde unverändert für ternäre Systeme, die als Meßpunkte auf den Binodalkurven charakterisiert sind, übernommen. In einem Koordinatensystem wurde als Ordinate die Entmischungstemperatur und als Abszisse der Gehalt wäß-

60° C interpoliert werden. Aus der Differenz zu 100 ließ sich dann bei zuvor bekanntem Verhältnis Benzol/Nichtaromat die Konzentration jeder einzelnen Komponente berechnen. Über die eingehende Betrachtung ternärer Systeme, dargestellt in Dreieckskordinaten, sei auf die Arbeiten von GROB<sup>4)</sup> und UMSTÄTTER<sup>5)</sup> verwiesen.

In den Abb. 1—8 sind die Meßergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Nach NERNST verteilt sich ein Stoff zwischen zwei Phasen, die miteinander nicht oder nur ganz begrenzt mischbar sind in einem festen, von der Konzentration unabhängigen Verhältnis. Voraussetzung für die Gültigkeit des Verteilungsgesetzes ist unter anderem das Vorliegen kleiner Konzentrationen sowie die Abwesenheit stark polarer Lösungsmittel. Bedeuten  $c$  die Konzentration von  $a$  Gramm Benzol in 100 g wäßrigen Methanol und  $c_1$  die Konzentration von  $b$  Gramm Benzol in 100 g nicht aromatischen Kohlenwasserstoff, so gilt:

$$q = \frac{c}{c_1} .$$

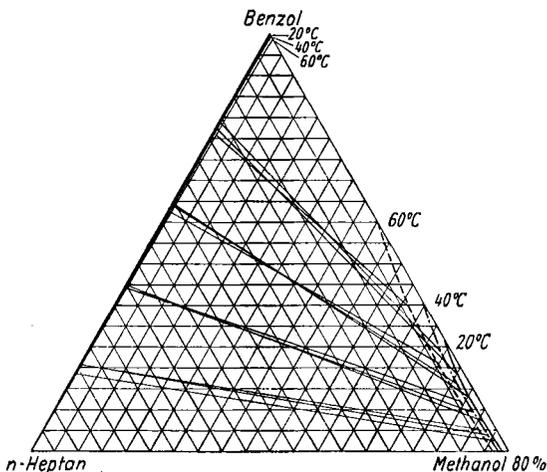


Abb. 4. System n-Heptan—Benzol—Methanol 80% bei 60°, 40° und 20° C

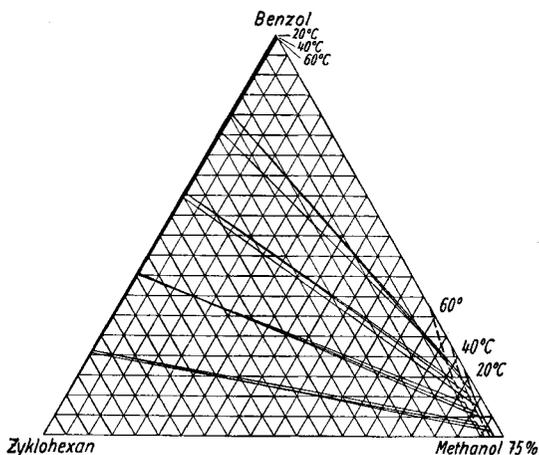


Abb. 5. System Cyclohexan—Benzol—Methanol 75% bei 60°, 40° und 20° C

<sup>4)</sup> K. GROB, Dechema Erfahrungsaustausch Flüssig-Flüssigextraktion, 1954.

<sup>5)</sup> H. UMSTÄTTER, Der Petroleumingenieur, Springer 1951.

Tabelle 1  
Verteilungsquotienten ternärer Systeme

System	20°		40°		60°	
	Gew.-% Benzol	q · 10 <sup>2</sup>	Gew.-% Benzol	q · 10 <sup>2</sup>	Gew.-% Benzol	q · 10 <sup>2</sup>
n-Hexan- Benzol- Methanol 80%	11,9	14,0	13,1	19,5	13,3	25,4
	25,3	14,2	26,7	17,8	27,8	23,8
	42,7	12,1	44,7	13,9	44,0	22,2
	65,6	6,4	66,0	9,0	64,6	18,3
n-Hexan- Benzol- Methanol 75%	12,2	9,2	12,1	11,3	13,0	16,6
	26,3	8,0	26,7	10,0	26,9	15,2
	43,3	6,8	44,9	8,5	44,7	12,8
	66,7	3,5	67,0	4,5	65,8	8,0
n-Heptan- Benzol- Methanol 80%	11,2	13,6	13,0	17,4	13,6	23,3
	26,8	12,7	26,9	16,6	27,7	22,5
	44,3	10,8	44,4	14,1	44,0	21,2
	64,2	6,8	66,3	8,7	64,4	17,3
n-Heptan- Benzol- Methanol 75%	12,0	7,4	12,2	13,3	13,2	15,0
	26,2	6,7	26,6	11,5	27,2	12,8
	43,0	5,7	44,3	9,3	44,1	12,4
	66,7	3,4	66,7	5,0	66,0	7,7
Cyclohexan- Benzol- Methanol 80%	11,2	14,6	13,3	19,2	13,5	23,5
	27,8	12,0	27,2	16,6	28,1	22,6
	44,7	9,9	44,9	13,7	44,6	20,0
	66,1	5,5	66,8	8,8	65,6	15,9
Cyclohexan- Benzol- Methanol 75%	12,1	6,9	12,3	11,8	13,0	16,4
	26,5	7,7	26,9	10,4	27,1	15,3
	43,6	5,8	44,9	8,3	45,2	11,5
	67,6	3,4	68,0	4,8	62,3	8,5
Cyclohexen- Benzol- Methanol 80%	15,4	14,4	13,1	19,3	13,5	26,8
	34,8	10,3	27,8	17,3	28,1	24,5
	55,3	7,3	45,1	14,1	44,6	22,2
	76,8	4,2	70,0	7,9	66,0	15,4
Cyclohexen- Benzol- Methanol 75%	11,9	8,8	12,2	12,4	12,9	16,6
	26,5	7,8	28,6	10,2	27,3	14,8
	43,9	6,0	45,3	8,0	45,7	11,7

Die beiden ternären Phasen sind also auf die zugehörigen binären Mischungen zurückgeführt. Im GIBBSschen Phasendiagramm (Abb. 9) erzielt man es dadurch, daß man durch die beiden Schnittpunkte der Konode mit den Binodal-kurven je eine Gerade l zieht, die durch den Nullpunkt der jeweils 3. Komponente (Alkohol bzw. Nichtaromat) läuft, die durch den Nullpunkt der jeweils 3. Komponente (Alkohol bzw. Nichtaromat) läuft. Auf dieser Arbeitslinie ist das Verhältnis von s/r oder u/t stets und von der Konzentration der 3. Komponente unabhängig konstant. Die von ZELLNER<sup>6)</sup> angegebene Methode zur Berechnung des Verteilungsquotienten aus den Phasendiagrammen läßt sich nicht anwenden. Nach ihm kann man das ternäre System durch Verlängerung der Konode auf die dazugehörigen binären Systeme zurückführen und aus den Verhältnissen, die sich durch die Konodenverlängerungslinie in den Schnittpunkten mit den GIBBSschen Phasen-Diagramm-Begrenzungslinien ergeben, die Verteilungsquotienten berechnen. Wie aus unserer zuvor gegebenen Erklärung hervorgeht, ist nur auf den Hilfsarbeitslinien I das Verhältnis Aromat/Nichtaromat oder Aromat/Alkohol unabhängig von der Konzentration der 3. Komponente konstant.

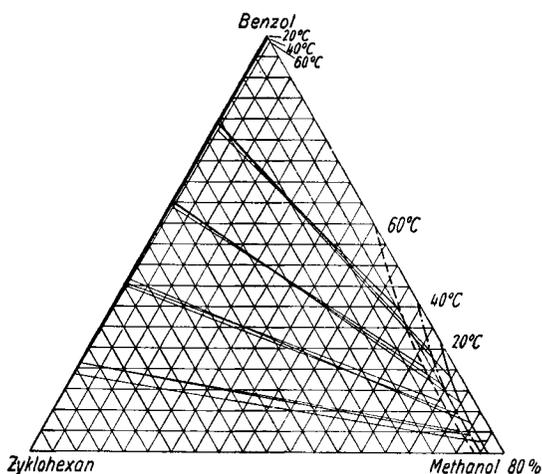


Abb. 6. System Cyclohexan—Benzol—Methanol 80% bei 60°, 40° und 20° C

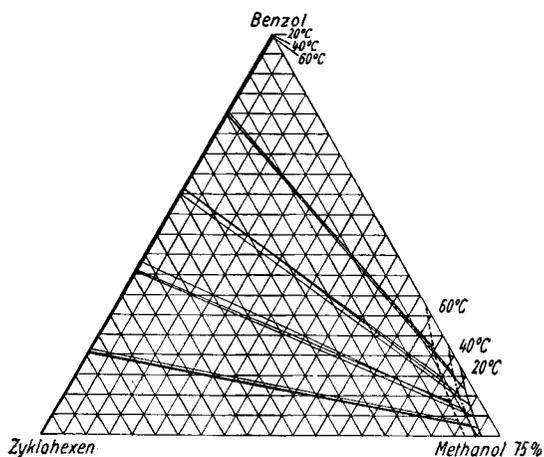


Abb. 7. System Cyclohexan—Benzol—Methanol 75% bei 60°, 40° und 20° C

<sup>6)</sup> H. ZELLNER, Z. analyt. Ch. **129**, 372 (1949).

Jedes Verhältnis a : 100 läßt sich als r : s und jedes Verhältnis b : 100 als t : u angeben, woraus für den Verteilungsquotient

$$q = \frac{c}{c_1} = \frac{r/s}{t/u} = \frac{r \cdot u}{s \cdot t}$$

folgt.

Um Vergleiche zu ermöglichen, wurden bei der Berechnung der Verteilungsquotienten stets die auf den Konoden liegenden Mischungen betrachtet, die Alkohol und Nichtaromat im Verhältnis 1 : 1 enthalten, jedoch sehr unterschiedliche Benzolkonzentrationen besitzen. Wenn also in der Tabelle der Verteilungsquotient für eine Benzolkonzentration von 20 % angegeben ist, so ist die Differenz zu 100 % der Anteil der im Verhältnis 1 : 1 vorliegenden Mischung von Alkohol und Nichtaromat.

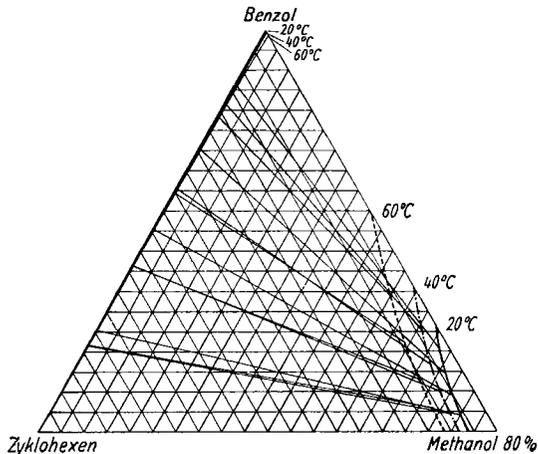


Abb. 8. System Cyclohexen—Benzol—Methanol 80% bei 60°, 40° und 20° C

Im folgenden wird die Abhängigkeit des Verteilungsquotienten von der Lösungsmittelmenge für das System Benzol/Cyclohexen/Methanol (80 %) gegeben.

Aus den berechneten Verteilungsquotienten ergeben sich folgende Zusammenhänge:

1. In jedem untersuchten System sinkt  $q$  mit steigendem Benzolgehalt und ist der Temperatur direkt proportional.

2. Bei Erhöhung des Wassergehaltes des Extraktionsmittels nimmt  $q$  in einem System bei gleichem Benzolgehalt und gleicher Temperatur ab.

3. Bei gleicher Temperatur, gleichem Benzolgehalt der Ausgangsmischung und gleichem Wassergehalt des Extraktionsmittels sinkt  $q$  in der Reihenfolge n-Heptan, n-Hexan, Cyclohexan, Cyclohexen.

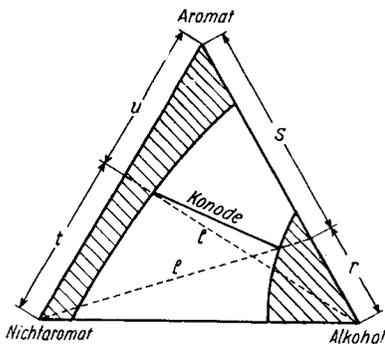


Abb. 9. GIBBS'sches Phasendiagramm

Tabelle 2  
System Cyclohexen—Benzol—Methanol 80% bei 60° C

Gew.-% Benzol	Gew.-% Methanol	Gew.-% Cyclohexen	Methanol Cyclohexen	$q \cdot 10^2$
50	5	45	10:90	22,7
50	15	35	30:70	21,3
50	25	25	50:50	20,2
50	35	15	70:30	17,5
50	45	5	90:10	10,6

4. In einem System sinkt  $q$  bei gleichbleibendem Gewichtsverhältnis Benzol: Alkohol + Nichtaromat, wenn der Alkoholanteil, also die Extraktionsmittelmenge, zunimmt.

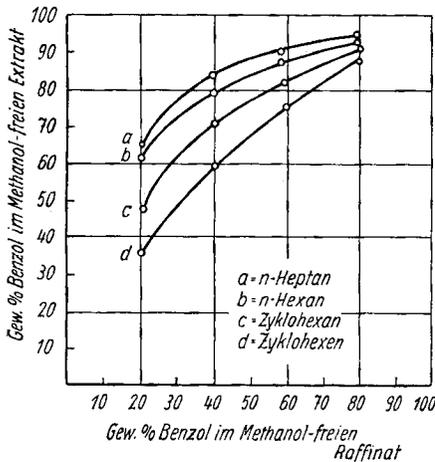


Abb. 10. Systeme mit Methanol (75%) bei 20° C

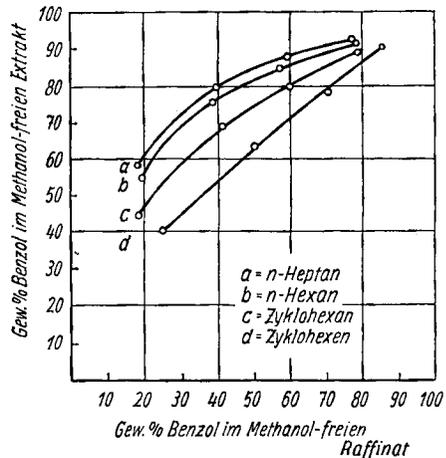


Abb. 11. Systeme mit Methanol (80%) bei 20° C

Die Ermittlung der Selektivität eines Lösungsmittels, in dem Fall von wäßrigem Methanol, gegenüber Kohlenwasserstoffen kann nur bei Kenntnis von Binodalkurve und Konoden erfolgen. Bei der Bestimmung der Konoden ternärer Systeme bei den angegebenen Versuchstemperaturen wurde eine Extrakt- und eine Raffinatphase erhalten. Die Benzolkonzentration in jeder der beiden Phasen ist das Maß der Selektivität. Die Anhängigkeit ist in den Abb. 10–15 dargestellt. Aus den Selektivitätsdiagrammen ergibt sich:

Die Selektivität des Methanols in bezug auf das Lösevermögen für Benzol steigt bei Erhöhung des Wassergehaltes vom Extraktionsmittel

und in der Reihenfolge Cyclohexen, Cyclohexan, n-Heptan, n-Heptan, d. h. aus dem Gemisch Benzol/n-Heptan ist der Aromat am leichtesten extraktiv abzutrennen. Dabei sinkt die Selektivität mit steigender Temperatur.

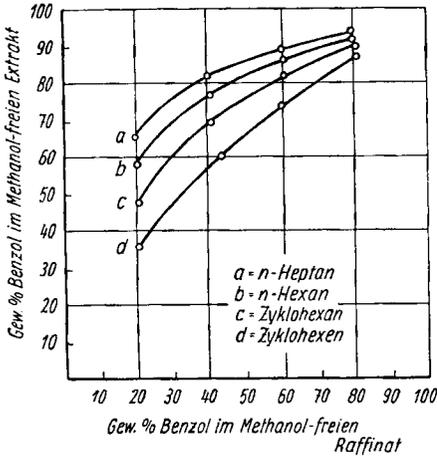


Abb. 12. Systeme mit Methanol (75%) bei 40° C

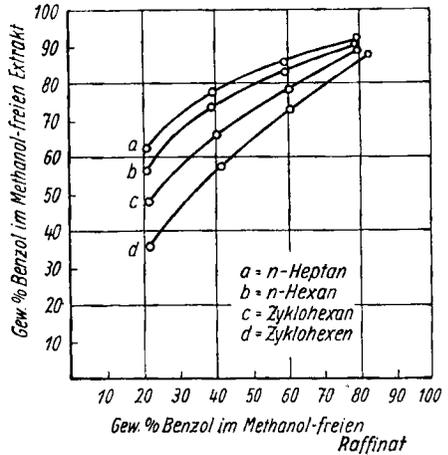


Abb. 13. Systeme mit Methanol (80%) bei 40° C

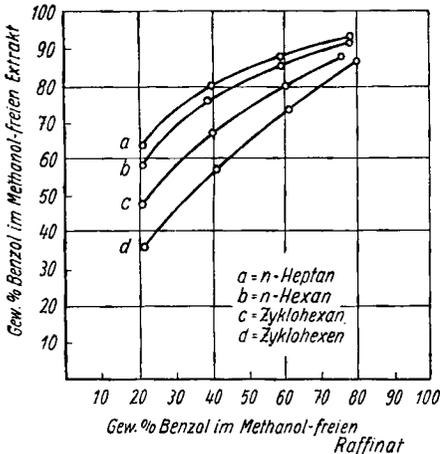


Abb. 14. Systeme mit Methanol (75%) bei 60° C

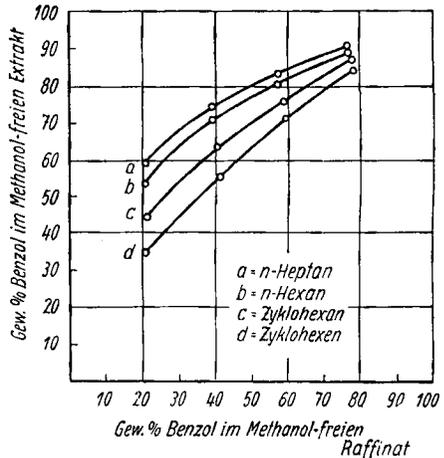


Abb. 15. Systeme mit Methanol (80%) bei 60° C

### Zusammenfassung

Es werden die Phasendiagramme für 4 ternäre Systeme (Benzol/wäß. Methanol/n-Hexan/n-Heptan/Cyclohexan/Cyclohexen) bei 3 Versuchstemperaturen gegeben. An Hand der berechneten Verteilungsquotienten ergeben sich eindeutige Zusammenhänge zwischen Versuchstemperatur und Wassergehalt des Methanols in bezug auf sein Lösevermögen für Benzol in Gegenwart von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese Tatsache wird durch die Aufnahme der Selektivitätsdiagramme bestätigt.

*Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1956.