

Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte in einem weiten Temperaturbereich, I

## Die Zusammensetzung des Wasser-Phenol-Azeotrops in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0 und 275 °C

Von H. ARING und U. v. WEBER

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die Veränderung der azeotropen Zusammensetzung im System  $H_2O$ -Phenol wurde zwischen 0° und 275 °C experimentell ermittelt. Unterhalb 24 °C ist kein Azeotrop nachzuweisen. Zwischen 160° und 170 °C wurde ein maximaler Phenolgehalt von 10,9 Gew.-% gefunden, oberhalb 170 °C wieder Verringerung des Phenolgehalts.

Das Mischungssystem Wasser-Phenol mit starken positiven Abweichungen vom idealen Verhalten zeigt beim atmosphärischen Siedepunkt 99,6 °C ein Azeotrop mit 90,8 Gewichtsprozent (= 98,1 Mol-%) Wasser<sup>1)</sup>. Im Druck-Temperatur-Bereich darunter gibt es mehrere verstreute und zum Teil weit zurückliegende Beobachtungen der Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte oder des Destillationsverhaltens<sup>2)3)4)</sup>. Sie gestatten nicht, die Funktion  $x_{Az}(T)$  aufzustellen; die Mitteilungen von SCHREINEMAKERS stehen im Widerspruch zu anderen und die von RHODES, wonach bei 38 Torr (33 °C) das Azeotrop verschwindet, verlangen eine unwahrscheinliche Extrapolation der Daten anderer Autoren. Oberhalb 100 °C haben BOGART und BRUNJES bei 4,06 Atm mit einem Kreislaufapparat nach OTHMER die Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte wasserreicher Mischungen und dadurch einen Punkt  $x_{Az} = 89,2$  Gew.-% bei 144 °C bestimmt.  $x_{Az}(T)$  zwischen 99,6 und 144 °C linear zu interpolieren oder gar darüber hinaus zu extrapolieren ist man nicht

<sup>1)</sup> H. BRUSSET u. J. GAYNES, Compt. rend. **236**, 1563 (1953).

<sup>2)</sup> F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. phys. Chem. **35**, 461 (1900).

<sup>3)</sup> E. O. RHODES, U. S. Dep. Interior. Bur. Mines, Inform. Circ. 7490 (1949), zitiert in : A. DIERICHS u. R. KUBICKA, Phenole u. Basen, Berlin 1958, S. 280.

<sup>4)</sup> M. J. P. BOGART u. A. S. BRUNJES, Chem. Eng. Progress **44**, 95 (1948).

berechtigt. Die Erwägung des großen Dampfdruckverhältnisses  $p_1^0/p_2^0$  der Komponenten in Verbindung mit der Erfahrung, daß die Exzeßgrößen mit der Temperatur abzunehmen pflegen, ließ uns vermuten, daß  $x_{AZ}(T)$  oberhalb  $144^\circ\text{C}$  einen Extremwert haben und bei noch höheren Temperaturen wieder phenolärmer werden könnte.

BOGART und BRUNJES, die ihre Untersuchungen auf salzhaltige Lösungen erstreckten, haben das technische Interesse am azeotropen Punkt und seiner Verschiebung hervorgehoben. Es besteht auch noch heute.

Wenn die Angaben von RHODES richtig sind, könnte man durch Destillation bei niedrigen Drucken Wasser entphenolisieren mit dem Vorteil, zugleich die durch die bekannten Extraktionsverfahren nicht faßbaren mehrwertigen Phenole zu entfernen. Wäßrige Phenollösungen bei hohem Druck zu destillieren kommt in Betracht, wenn sie durch Heißextraktion anfallen. Das Phenol mit Wasser bei genügend hohen Temperaturen herauszulösen, ist das wünschenswerteste Verfahren der Gewinnung aus Teerölen. BEMMANN<sup>5)</sup>, der über solche Versuche berichtet, die vor 1945 im Leuna-Werk ausgeführt wurden, erklärt wegen des für die Weiterverarbeitung unzulässig großen in die wäßrige Phase verschleppten Anteils Neutralöl „dies so elegant anmutende Verfahren für gescheitert“. Wir halten den Schluß nicht für gerechtfertigt, denn BEMMANN diskutiert nicht und zeigt in seinem Fließ-

schema nicht das wirksamste Hilfsmittel, die Anwendung des Gegenstroms in der Extraktion. Eine Variante, die den Gegenstromaustausch leicht ausführbar macht, könnte die extractive Gegenstrom-Wasserdampfdestillation sein, bei der in die mit Wasser betriebene Rektifizierkolonne seitlich die geeignet geschnittene Teerölfraktion eingespeist wird. Vorbedingung, um solche Überlegungen zu konkretisieren, ist die Kenntnis von  $x_{AZ}(T)$  in dem fraglichen Temperaturbereich, mindestens bis  $250^\circ\text{C}$ . Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, die azeotrope Zusammensetzung im ganzen Bereich zu ermitteln.

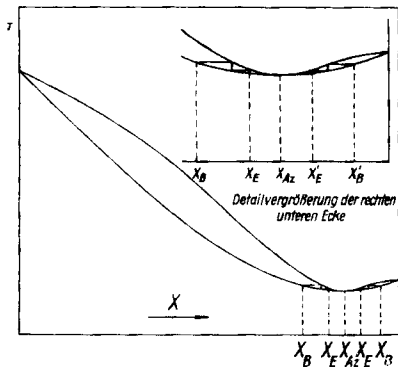


Abb. 1. Siede- und Taulinien eines binären Gemisches mit Siedepunktminimum mit 2 Trennstufen, schematisch

Unsere Methode war die Intervallschachtelung des azeotropen Punktes von beiden Seiten her, indem wir in die Blase eines Rektifizierapparates

<sup>5)</sup> R. BEMMANN, Die technische u. wirtschaftl. Bedeutung des Phenols, Berlin 1954, S. 43ff.

nacheinander Gemische einbrachten, die wasserreicher, und solche, die wasserärmer als das vermutete Azeotrop waren, sie bei gleichem Druck und bei totalem Rückfluß rektifizierten und, nachdem der stationäre Zustand erreicht war, die Zusammensetzung der Probedestillate und der Blaseninhalte bestimmten. Abb. 1, in der für ein Mischungssystem mit Siedepunktminimum die Siedelinie, die Taulinie und die Trennstufen für zwei Rektifikationen bei totalem Rückfluß gezeichnet sind, erläutert das Verfahren. Die Trennstufenzahlen und der Verlauf der Siedelinie und der Taulinie konnte nicht genau geschätzt werden, die Qualität jedoch, die Berührung beider Linien im gemeinsamen Extremum, dem azeotropen Punkt ist durch die Sätze von GIBBS-KONOWALOW und KONOWALOW<sup>6)</sup> gesichert und erlaubt die Aussagen: Wird eine binäre Mischung rektifiziert und in der Blasenflüssigkeit die Zusammensetzung  $x_B$ , im Kolonnenkopf die Zusammensetzung  $x_E$  gefunden, so kann im Intervall  $x_B$   $x_E$  kein azeotroper Punkt sein. Werden zwei verschiedene Mischungen des Systems bei gleichem Druck rektifiziert und die Zusammensetzungen  $x_E$  und  $x'_E$  sowie  $x'_B$  und  $x_B$  so gefunden, daß die Differenzen  $x_E - x_B$  und  $x'_E - x'_B$  entgegengesetztes Vorzeichen haben, so liegt im Intervall  $x_B$   $x'_B$  ein azeotroper Punkt. Befinden sich die Punkte  $x_E$  und  $x'_E$  innerhalb des Intervalls  $x_B$   $x'_B$ , so hat das System positive Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz und der azeotrope Punkt liegt in dem engeren Intervall.

Zur Rektifikation diente oberhalb 1 Atm eine Kolonne mit 30 mm Innen- $\varnothing$  aus Stahl mit 120 cm Füllkörperschicht (Porzellansattelkörper  $3 \times 3$  mm). Die Kolonne war mit 5 cm starken Schalen aus Glaswolle wärmeisoliert und zur Kompensation des Wärmeabflusses mit einer elektrischen Heizung versehen. In die etwa 3 l fassende Destillierblase wurden etwa 1,5 l Gemisch eingefüllt. Am Kolonnenkopf und an der Destillierblase waren je ein Ventil angebracht, aus denen nach Erreichen des stationären Zustandes mehrmals Proben vom 5–8 ml Gemisch entnommen wurden. Um Druckschwankungen während der Rektifikation auszuschalten, war die Apparatur an ein Puffervolumen von 40 l angeschlossen.

Bei Drücken unterhalb 1 Atm wurde eine Glasapparatur verwendet, deren Maße annähernd die gleichen waren wie bei der Überdruckkolonne<sup>7)</sup>.

Die Temperatur wurde in einem Thermometereinzug in der Höhe des oberen Ventils gegen Rückfluß aus dem Kondensator geschützt und in der Blase gemessen. Analysiert wurden die Phenol-Wasser-Gemische durch Tribromphenol-Titration nach KOPPE-SCHARR in der Ausführung nach BAUER-MOLL<sup>8)</sup>.

Der mit der Rektifizierung verbundene Strömungsüberdruck bewirkt einen Unterschied der Temperaturen und der zugehörigen Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte zwischen dem oberen und dem unteren Ende der Kolonne. Oben kann sich eine Verschiebung der Zusammensetzung nur in der

<sup>6)</sup> Zitiert in: G. KORTÜM u. H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER, Die Theorie der Destillation u. Extraktion von Flüssigkeiten, Berlin 1952.

<sup>7)</sup> G. FRANK, Dipl.-Arbeit, Rostock 1963.

<sup>8)</sup> BAUER-MOLL, Die organische Analyse, Leipzig 1954, S. 120.

Richtung aufbauen, in welche die Überschußkomponente aus der Bilanz des unten eintretenden Dampfes und des unten austretenden Rückflusses wirkt. Dadurch wird die zu der unten gegebenen Druck-Temperatur-Bedingung gehörige azeotrope Zusammensetzung für die Zusammensetzung oben bestimmend. Solange der Strömungsüberdruck – in unserem Fall 5–10 Torr – klein gegenüber den Dampfdrücken ist, bleibt der Fehler unmerklich. Wir bemerkten bei 40° beginnende und bei niedrigeren Temperaturen zunehmende Abweichungen vom erwarteten Verlauf, so daß sich ein bei 40° liegender Wendepunkt von  $x_{Az}(T)$  zu ergeben schien. Um den Einfluß des Strömungsüberdrucks auszuschalten, wurde zur Kontrolle die einfache Destillation versucht, jedoch nicht mit Analyse des Destillats, welche die sehr geringen Verschiebungen im Phenolgehalt nicht mehr hätte nachweisen lassen, sondern als RAYLEIGH-Destillation mit Analyse des Blasenrückstands. Jeweils 600 g Wasser-Phenol-Mischung wurden unter vermindertem Druck mit Temperaturkontrolle in der Siedeflüssigkeit bis auf etwa 15 g abdestilliert und die Zusammensetzungen des Blaseninhaltes am Anfang und am Ende der Destillation bestimmt. Sie seien für eine Destillation mit  $x_{B0}$  und  $x_{B1}$ , für eine andere entsprechend mit  $x'_{B0}$  und  $x'_{B1}$ , bezeichnet. Werden zwei Differenzen  $x_{B1} - x_{B0}$  und  $x'_{B1} - x'_{B0}$  der gleichen Isotherme mit entgegengesetztem Vorzeichen gefunden, so befindet sich zwischen den gestrichenen und den ungestrichenen Zusammensetzungen die eines Azeotrops. Wenn es wie in unserem Fall ein positives ist, macht die Einschachtelung mehr Mühe als beim Verfahren der Rektifikation, weil das Intervall der anfänglichen Zusammensetzungen  $x_{B0} - x'_{B0}$  bereits das engste ist. Obwohl der Betrag der durch das Abdestillieren auf 1/40 erzielten Verschiebung der Zusammensetzung etwa der 5fache der Differenz zwischen Flüssigkeit und koexistierendem Dampf ist, vgl. <sup>9)</sup>, so bleibt er in der Nachbarschaft des Azeotrops, das in unserem Fall bereits am Rande liegt und in ein sogenanntes „Zeotrop“ übergeht<sup>10)</sup>, so klein, daß die Verschiebung analytisch nicht mehr sicher faßbar ist. Die Methode der RAYLEIGH-Destillation bringt keine systematischen Fehler, aber größere Intervalle der Unbestimmtheit als die Rektifikation.

### Ergebnisse und Diskussion

In Abb 2 ist als ausgezogene Kurve  $x_{Az}(T)$  in Gewichtsprozenten Phenol gegen die Temperatur aufgetragen. Die Endpunkte  $x_E$  der einzelnen Rektifikationen oberhalb 100° sind eingezeichnet und als linksseitige oder rechtsseitige Schranken kenntlich gemacht, die zugehörigen Anfangspunkte  $x_B$  wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Mehrfach fallen linksseitige

<sup>9)</sup> U. v. WEBER, Z. phys. Chem. N. F. **38**, 9 (1963).

<sup>10)</sup> W. SWIETOSLAWSKI, Przemysl chem. **7** (30), 363 (1951).

und rechtsseitige Schranken in einem Punkt zusammen, der bei der höchsten Meßtemperatur 275 °C mit 5,40 Gew.-% Phenol, auf der Kurve liegende Punkt ergab sich durch Gleichheit  $x_E = x_B$ . Nichtüberschreiten ist das Konsistenzkriterium in den Isothermen; aber auch die Änderung mit der Temperatur verlangt Konsistenz aus der Bedingung des glatten Verlaufs der Funktion, denn Ausbuchtungen würden unsinnige Schwankungen anderer thermodynamischer Funktionen mit sich führen. Dadurch ließen sich auch Schranken, deren Gegenschranke bei einer benachbarten Temperatur liegt, zur Ermittlung von  $x_{Az}(T)$  heranziehen. Die Teilung des Feldes durch die glatte, wendepunktfreie ausgezogene Kurve ist eindeutig.

In Abb. 3 sind im Bereich 100 bis 0 °C die Punkte  $x_E$  der Rektifikatione und die  $x_{B0}$  der RAYLEIGH-Destillationen eingetragen. Die beiden Meßreihen sind nicht konsistent; aus den Rektifikationen würde die gestrichelte bei etwa 0 °C endende Kurve folgen, sie ist aber als systematisch fehlerhaft zu verwerfen. Die ausgezogene Kurve entspricht den RAYLEIGH-Destillationen; sie währt den Charakter der Gesamtkurve und endet bei 24 °C mit der Unsicherheit  $\pm 3^\circ$ , die hier wie dargelegt, größer ist als bei den höheren Temperaturen. Von den Literaturdaten stimmen die von BOGART und BRUNJES gut mit unseren überein, ebenso die von BRUSSET und GAYNES. Der Widerspruch in den Angaben über die Temperatur, bzw. den Sättigungsdruck des Auswanderns erklärt sich aus der Schwierigkeit solcher Messungen. Den charakteristischen und überraschenden Verlauf von  $x_{Az}(T)$  hat erst unsere systematische Untersuchung aufgedeckt. Zwischen 160 und 170 °C hat  $x_{Az}$  mit 10,9 Gewichtsprozent, bzw. 2,28 Molprozent ein Maximum, bei 275° ist der Phenolgehalt bereits wieder auf 5,40 Gew.-% (= 1,08 Mol.-%) zurückgegangen.

Wenn kein Wendepunkt vorkommt, wandert das Azeotrop noch unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers 374 °C aus. Nach einer Bemerkung

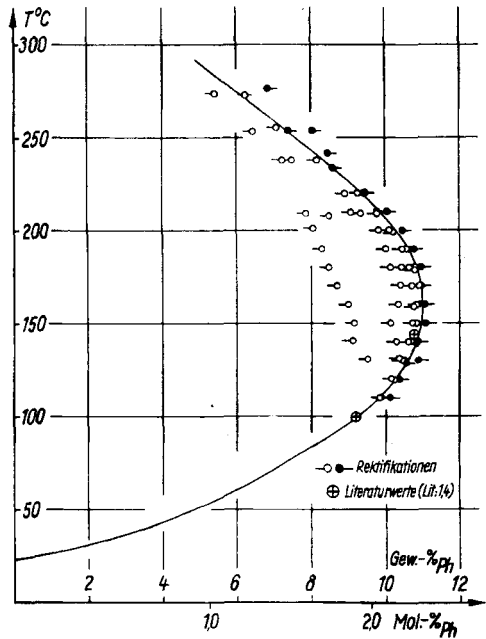


Abb. 2. Die Abhängigkeit der azeotropen Zusammensetzung des Wasser-Phenol-Systems oberhalb 100 °C

kung von ROWLINSON<sup>11)</sup> und unserer Kenntnis der neuesten Literatur würde Wasser-Phenol das erste Beispiel eines solchen Systems sein. Die thermodynamische Analyse des Sachverhalts behalten wir einer späteren Studie vor und besprechen noch kurz die Folgerungen aus unseren Messungen für die Technologie.

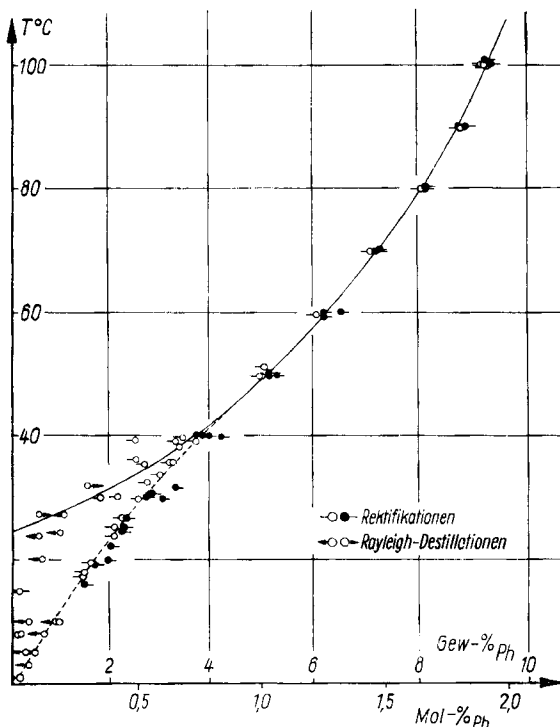


Abb. 3. Die Abhängigkeit der azeotropen Zusammensetzung des Wasser-Phenol-Systems unterhalb 100 °C

Wäßrige Phenolextrakte, die bei 250 °C anfallen, werden im Kolonnen-sumpf angereichert, wenn sie dort mit mindestens 7,57 Gew.-% Phenol eintreten. Bei noch höheren Temperaturen erniedrigt sich die Mindestgrenze, doch bleibt die Frage, ob die korrodierende Aggressivität solcher Lösungen sich bewältigen läßt.

Nachdem die Gewinnung von reinem Wasser aus Meerwasser durch Destillationsverfahren technische Tatsache geworden, ist die Diskussion analoger Verfahren für phenolhaltige Wässer nicht abwegig. Durch unseren Nachweis, daß reines Wasser nicht schon unterhalb 33°, sondern erst unterhalb ungefähr 24 °C gewinnbar ist, wo die zu bewältigenden Dampfvolumina

<sup>11)</sup> J. S. ROWLINSON, Liquids and Liquid Mixtures, London 1959, S. 200.

schon sehr groß sind, werden die Aussichten der Entphenolung durch Destillation heruntergedrückt und es bleibt weiter zu berücksichtigen, daß die relative Flüchtigkeit bezüglich der Meeressalze nahezu unendlich, hinsichtlich des Phenols aber nahezu 1 ist. Oberhalb Raumtemperatur lassen sich aus phenolarmen Wässern phenolreichere Destillate gewinnen. Im Bereich der Abwärme sind solche Destillationen ohne besonderen Aufwand ausführbar, doch würden sie nur einen kleinen Teil des Phenols überführen, wenn man nicht zu der aufwendigeren Rektifikation greifen wollte.

Rostock, Institut für Physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1964.