

Ester-Alcohol 系の 氣液平衡 (Ⅲ)

朴 元 圭*

Vapor-Liquid Equilibria of Ester-Alcohol Systems(Ⅲ)

*Won-Kyu Park

Dept. of Chem. Eng., Yeung Nam University

Abstract

Vapor-liquid equilibrium data of the binary systems, such as MeOH-*n*-BuAc, EtOH-*n*-BuAc, *n*-PrOH-*n*-BuAc and *n*-BuOH-*n*-BuAc were measured under atmospheric pressure. The consistency of the *x*-*y* data measured was discussed by the same methods used in the previous reports.¹⁾²⁾ The author determined the constants of Van Laar's equation, of Prahl's equation, and the constants of Antoine's equation for *n*-BuAc. At 20°C, the density-composition relations were also suggested for these binary systems.

1. 緒 論

Ester-Alcohol 系の 2成分系 氣液平衡値를 1¹⁾, 2報²⁾에 이어 Methanol-*n*-Butyl acetate, Ethanol-*n*-Butyl acetate, *n*-Propanol-*n*-Butyl acetate, *n*-Butanol-*n*-Butyl acetate 系에 對해서 定壓下에서 測定하고, 이들의 測定値가 熱力學的으로 健全한가를 알기 위하여 2報에서와 같은 方法으로 檢討하였다. 그結果 實驗値가 健全함을 認定하고 本實驗値에 맞는 Van Laar 式과 Prahl 式의 定數를 決定하였으며 共沸組成 等 文獻値의 一部를 修正해야 됨을 알았다.

2. 實 驗

2.1. 實驗裝置 및 方法

實驗裝置는 1報와 같이 Smith-Bonner 型을 使用하

였고 實驗方法도 같은 方法으로 하였다. 特히 文獻値와 差異가 있는 測定値에 對해서는 數回 實驗을 反覆하였다.

2.2. 試 藥

試藥은 MERCK 製의 特級試藥을 使用하였고 MeOH, EtOH, *n*-PrOH, *n*-BuOH 은 1報에서 純度를 試驗한 것을 그대로 使用하였으며, *n*-BuAc 는 純粹한지를 確認하기 위하여 密度 및 屈折率을 測定하고 文獻値와 比較하여 Table 1 과 같이 잘 一致함을 보았다.

Table 1. Properties of Material

Material	Density ($\rho, 20^\circ$)		Refractive Index (n_D^{20})	
	Exp.	Lit. ³⁾	Exp.	Lit. ⁴⁾
<i>n</i> -BuAc	0.8811	0.8820	1.3945	1.3941

2.3. 分析方法

1, 2報와 같은 方法으로 密度와 組成關係로 부터 氣相 및 液相의 組成을 求했으며 이들系에 있어서의 直

*嶺南大工大 化學工學科

接 實驗해서 求한 密度와 組成關係의 檢量曲線은 Fig. 1과 같다.

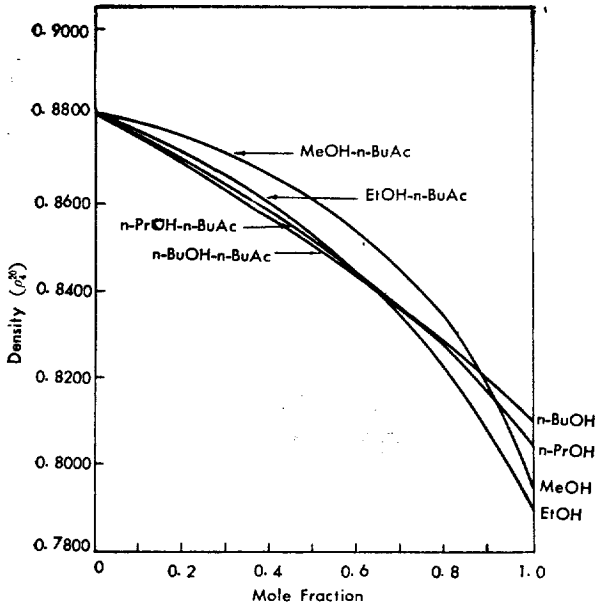


Fig. 1. Relationship between the Composition of Solution and Its Density at 20°C.

3. 實驗 結果

MeOH-*n*-BuAc, EtOH-*n*-BuAc, *n*-PrOH-*n*-BuAc, *n*-BuOH-*n*-BuAc 系의 實驗值로 作成한 各 *x*-*y* diagram

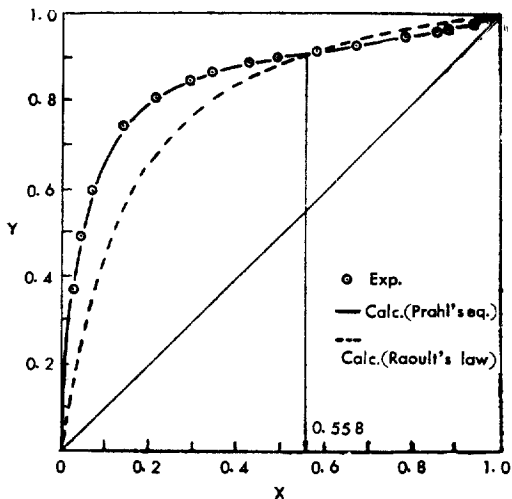


Fig. 2. Equilibrium Diagram for MeOH-*n*-BuAc (1 atm.).

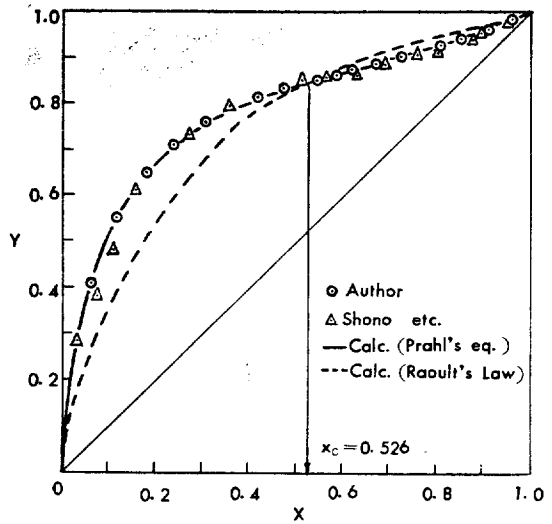


Fig. 3. Equilibrium Diagram for EtOH-*n*-BuAc System (1 atm.).

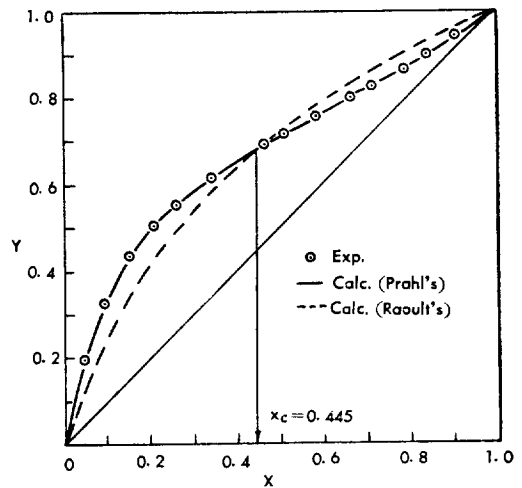


Fig. 4. Equilibrium Diagram for *n*-PrOH-*n*-BuAc System (1 atm.).

및 b. p diagram 은 Fig. 2~5 및 Fig. 6~9와 같다. 여기서 EtOH-*n*-BuAc¹³⁾ 및 *n*-BuOH-*n*-BuAc¹⁴⁾系는 文獻值와 *x*-*y* diagram 및 b. p diagram 가 다같이 若干의 差異를 나타내었다.

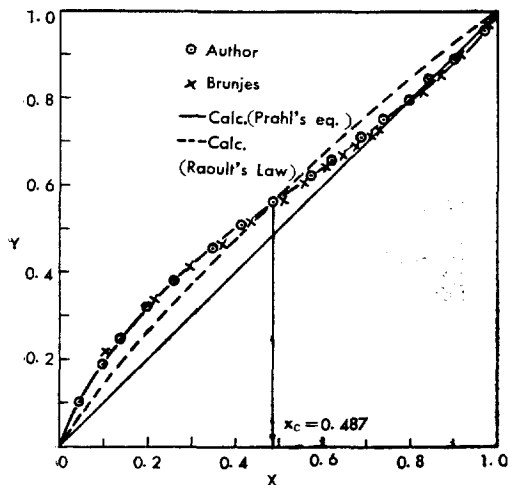


Fig. 5. Equilibrium Diagram for *n*-BuOH-*n*-BuAc System (1 atm.)

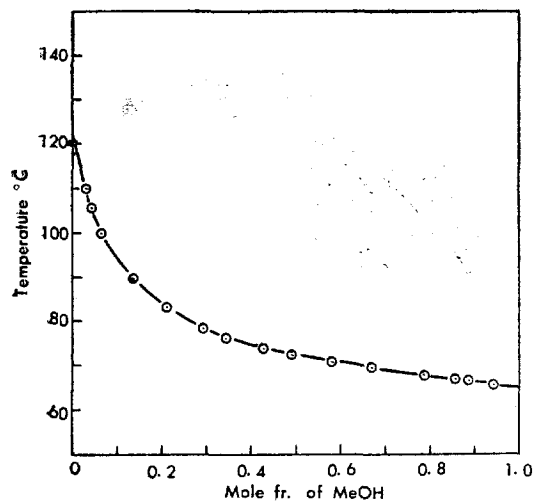


Fig. 6. Boiling Point vs Composition (MeOH-*n*-BuAc).

그리고 *n*-BuOH-*n*-BuAc 계는 Fig. 5 및 Fig. 9에서와 같이 最低共沸混合物을 形成하며 共沸點은 Table 2와 같다.

Table 2. Properties of Azeotropic mixture

System	Azeotropic Temp. (°C.)		Azeotropic composition	
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
<i>n</i> -BuOH- <i>n</i> -BuAc	116.6	116.6 ⁵⁾ 116.2 ⁶⁾⁷⁾	0.757	0.788 ⁶⁾ 0.729 ⁷⁾

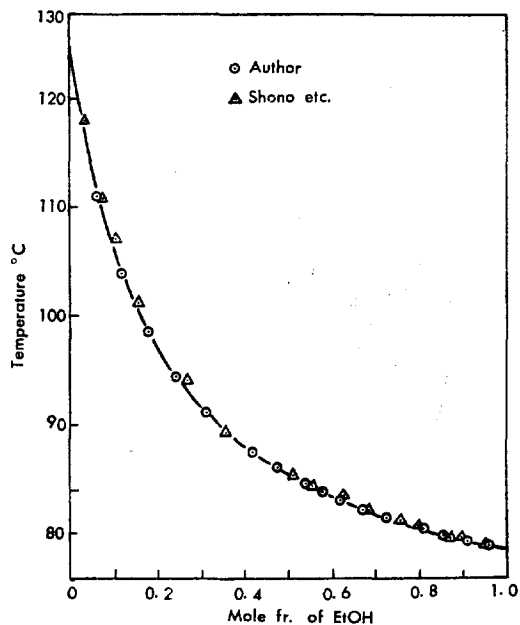


Fig. 7. Boiling Point vs. Composition (EtOH-*n*-BuAc).

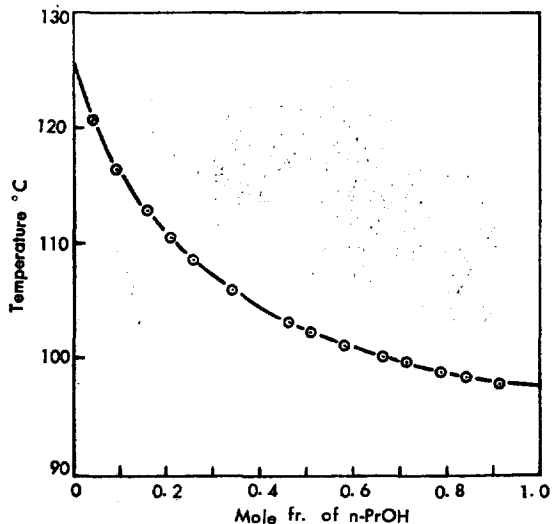


Fig. 8. Boiling Point vs. Composition (*n*-PrOH-*n*-BuAc).

여기서 *n*-BuOH-*n*-BuAc 계에서의 共沸組成은 著者の 實驗値와 文獻値中の Brunjes 의 값과는 相當한 差異가 있으나 다음 考察에서 보는 바와 같이 本實驗値가 正當함을 알 수 있었다.

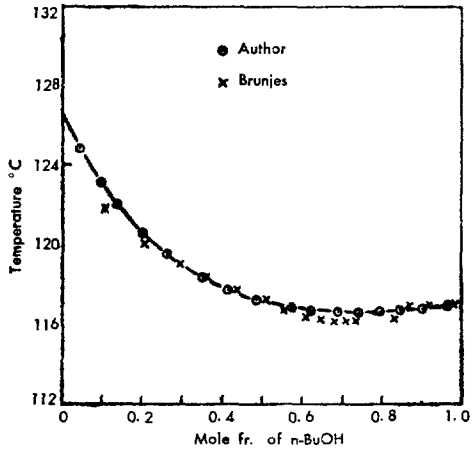


Fig. 9. Boiling Point vs. Composition (*n*-BuOH-*n*-BuAc).

다음으로 이들의 實驗値에서 求한 Smoothed data는 Table 3~6 과 같다.

Table 3. Smoothed Data for MeOH-*n*-BuAc System (1 atm.).

Boiling Temp. °C	Mole fr. of MeOH	
	<i>x</i>	<i>y</i>
126.5	0.000	0.000
106.0	0.050	0.505
94.0	0.100	0.675
88.1	0.150	0.753
83.8	0.200	0.797
80.6	0.250	0.829
78.0	0.300	0.851
76.1	0.350	0.867
74.5	0.400	0.880
73.2	0.450	0.891
72.0	0.500	0.901
71.0	0.550	0.910
70.2	0.600	0.918
69.5	0.650	0.927
68.9	0.700	0.936
68.2	0.750	0.943
67.5	0.800	0.952
66.8	0.850	0.962
66.2	0.900	0.972
65.4	0.950	0.985
64.7	1.000	1.000

Table 4. Smoothed Data for EtOH-*n*-BuAc System (1 atm.).

Boiling Temp. °C	Mole fr. of EtOH	
	<i>x</i>	<i>y</i>
126.5	0.000	0.000
113.0	0.050	0.374
105.6	0.100	0.520
100.8	0.150	0.612
96.9	0.200	0.674
93.8	0.250	0.719
91.6	0.300	0.754
89.6	0.350	0.783
88.0	0.400	0.806
86.7	0.450	0.825
85.7	0.500	0.842
84.4	0.550	0.856
83.6	0.600	0.870
82.6	0.650	0.884
81.8	0.700	0.898
81.1	0.750	0.911
80.6	0.800	0.925
79.9	0.850	0.942
79.5	0.900	0.960
79.1	0.950	0.978
78.4	1.000	

Table 5. Smoothed Data for *n*-PrOH-*n*-BuAc System (1 atm.).

Boiling Temp. °C	Mole fr. of <i>n</i> -PrOH	
	<i>x</i>	<i>y</i>
126.5	0.000	0.000
120.0	0.050	0.220
116.0	0.100	0.341
113.2	0.150	0.428
110.8	0.200	0.495
108.9	0.250	0.546
107.3	0.300	0.585
105.8	0.350	0.621
104.5	0.400	0.652
103.4	0.450	0.681
102.6	0.500	0.710
101.8	0.550	0.737
101.1	0.600	0.763
100.5	0.650	0.790
99.9	0.700	0.817
99.4	0.750	0.845
98.9	0.800	0.875
98.5	0.850	0.900
98.1	0.900	0.935
97.9	0.950	0.970
97.8	1.000	1.000

Table 6. Smoothed Data for *n*-BuOH-*n*-BuAc System (1 atm.).

Boiling Temp. °C	Mole fr. of <i>n</i> -BuOH	
	<i>x</i>	<i>y</i>
126.5	0.000	0.000
124.7	0.050	0.110
123.0	0.100	0.195
121.7	0.150	0.265
120.6	0.200	0.321
119.7	0.250	0.346
118.9	0.300	0.416
118.4	0.350	0.457
117.9	0.400	0.498
117.5	0.450	0.535
117.2	0.500	0.570
116.9	0.550	0.605
116.8	0.600	0.640
116.7	0.650	0.676
116.6	0.700	0.714
116.6	0.750	0.755
116.6	0.800	0.794
116.7	0.850	0.836
116.8	0.900	0.884
116.9	0.950	0.935
117.0	1.000	1.000

4. 考 察

4. 1. x_c 와 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 와의 關係

2報에서 論한 바와 같이 x - y diagram 上에서 實測 値의 x - y curve 와 Raoult의 法則에 適用시켜 計算한 x - y curve 와의 交點에서의 第1成分의 液組成을 x_c , 兩成分의 活動度係數(γ)가 같게되는 液組成을 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 라 하던 定壓下에서는 液組成의 中間點($x=0.5$) 附近에서 거의 兩液組成이 같은 값을 가진다. 卽 $x_c \approx x_{\tau_1-\tau_2}$ 이 라는 事實이 Ohe 等에 의해서 알려져 있다⁹⁾.

이 事實을 本實驗의 各系에 對해서 調査하여 보면 Fig. 2~5 및 Fig. 14~17 에서 보는 바와 같이 이들 各系에 있어서의 x_c 는 $x=0.5$ 附近에서 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 와 거의 같은 값을 가지는 것을 알 수 있다.

4. 2. $\gamma_1=P_{1i}/P_1^0$, $\gamma_2=P_{2i}/P_2^0$ 때의 液組成과 x_c 와의 關係

2報에서 論한 바와 같이 活動度係數는 理想溶液으로 假定하였을 때의 純粹成分의 蒸氣壓(P_i)과 實際溶液에서의 純粹成分의 蒸氣壓(P_i^0)의 比와 液組成 x_c 에서 같아진다⁸⁾.

卽 x_c 에서 第1成分에 對해서

$$\gamma_1 = \frac{P_{1i}}{P_1^0} \quad (1)$$

第2成分에 對해서는

$$\gamma_2 = \frac{P_{2i}}{P_2^0} \quad (2)$$

가 成立된다.

本實驗結果에서 各系에 對해서 이 關係를 보면 Fig. 10~13에서와 같이 γ_1 線과 P_{1i}/P_1^0 線의 交點 및 γ_2 線과 P_{2i}/P_2^0 線과의 交點이 다같이 液組成 x_c 에서 一致함을 보였다. 그러나 EtOH-*n*-BuAc, *n*-BuOH-*n*-BuAc系에서 文獻值로 計算한 結果는 一致하지 않음을 알았다.

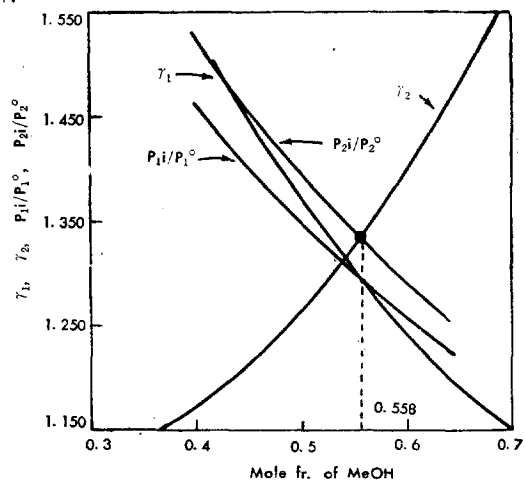


Fig. 10. Relation between γ_1, γ_2 and $P_{1i}/P_1^0, P_{2i}/P_2^0$ for MeOH-*n*-BuAc.

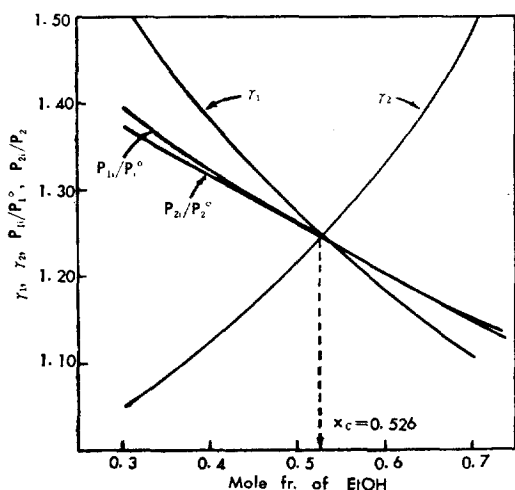


Fig. 11. Relation between γ_1, γ_2 and $P_{1i}/P_1^0, P_{2i}/P_2^0$ for EtOH-*n*-BuAc System.

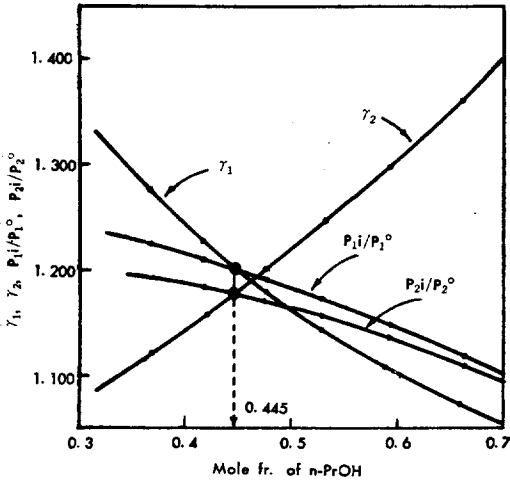


Fig. 12. Relation between γ_1 , γ_2 and P_{1i}/P_1^0 , P_{2i}/P_2^0 for *n*-PrOH-*n*-BuAc.

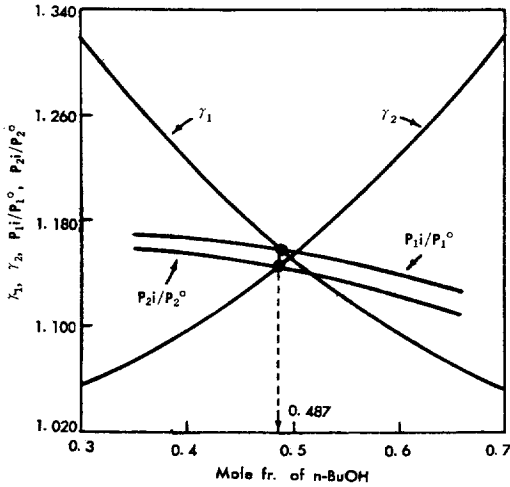


Fig. 13. Relation between γ_1 , γ_2 and P_{1i}/P_1^0 , P_{2i}/P_2^0 for *n*-BuOH-*n*-BuAc.

4.3. $x_{\gamma_1=\gamma_2}$ 에 있어서의 Q 函數와 活動度係數와의 關係

液組成에 對한 活動度係數는 1 報에서와 같은 方法으로 求했으며 *n*-BuAc의 蒸氣壓 data는 文獻值⁹⁾¹⁰⁾들이 너무나 差異가 甚해 著者가 測定한 蒸氣壓을 使用하였고 이에 따라 決定한 Antoine 式의 定數는 Table 8과 같다.

Table 8. Constants in Antoine's Equation.

Component	A	B	C
<i>n</i> -BuAc	7.8198	1919.4	262.1

活動度係數와 液組成과의 關係를 plot 하면 Fig. 14~17과 같다.

本實驗值를 基準으로 計算한 것과 文獻值를 基準으로 計算한 結果를 比較하면 EtOH-*n*-BuAc 系에서는 文獻值¹³⁾가 相當히 random 함을 보였으며 *n*-BuOH-*n*-BuAc 系에서도 相當한 差異를 나타내었다.

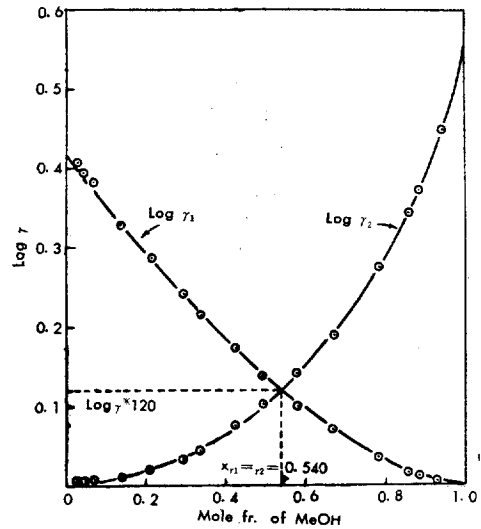


Fig. 14. Activity Coefficient vs. Composition (MeOH-*n*-BuAc).

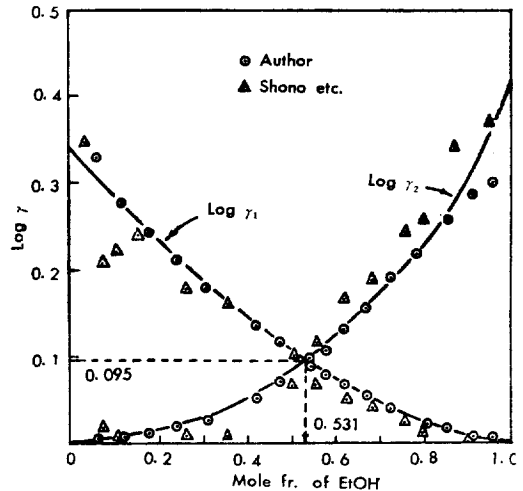


Fig. 15. Activity Coefficient vs. Composition (EtOH-*n*-BuAc).

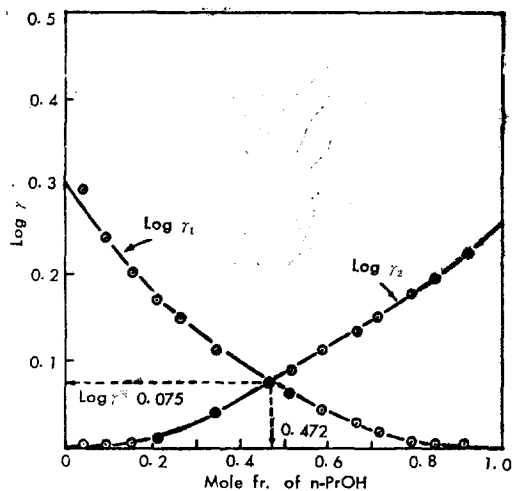


Fig. 16. Activity Coefficient vs. Composition (*n*-PrOH-*n*-BuAc).

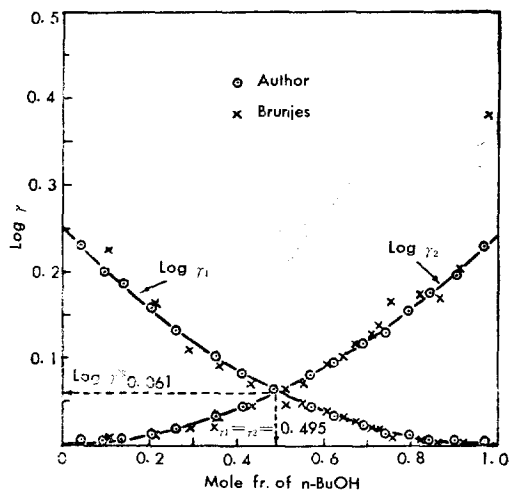


Fig. 17. Activity Coefficient vs. Composition (*n*-BuOH-*n*-BuAc).

다음에 Q 函數($=\Delta F^E/2.303RT$)¹¹⁾와 液組成과의 關係를 plot 하면 Fig. 18~21 과 같으며 本實驗値에서 求한 曲線은 1, 2 報에서와 같이 炭化水素 등을 包含한 系에서 一般으로 볼 수 있는 바와 같이¹²⁾ 이 系에서도 液組成 0.5 附近을 中心으로 한 smooth 한 對稱型 曲線을 나타내고 있음을 알았다. 또 EtOH-*n*-BuAc 및 *n*-BuOH-*n*-BuAc 系에서는 文獻値에서 求한 曲線은 Fig. 19 및 Fig. 21 에서와 같이 相當히 random 하였다.

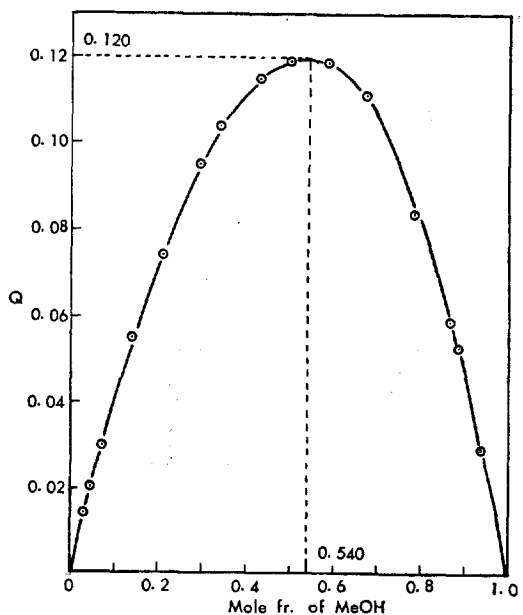


Fig. 18. Q Function vs. Composition (MeOH-*n*-BuAc).

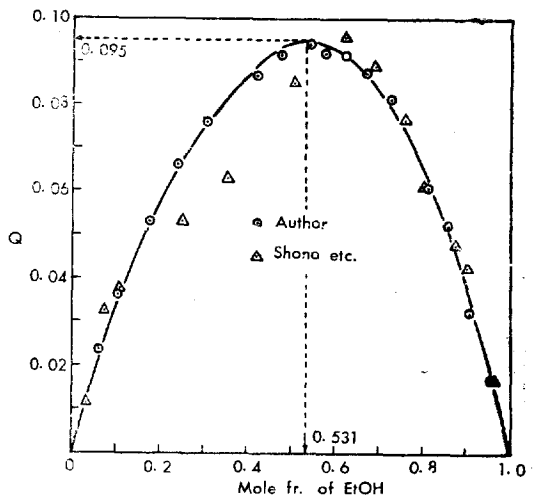


Fig. 19. Q Function vs. Composition (EtOH-*n*-BuAc).

여기서 液組成에 對한 Q 函數와 活動度係數와의 關係는 2 報에서 論한 바와 같이 液組成이 $x_{r_1} \sim r_2$ 에서 Q 函數가 最大値(Q_{max})를 가진다. 이때 Q 函數와 活動度係數와의 關係는 Q 函數의 定義¹¹⁾에 의해서

$$Q = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2 \quad (3)$$

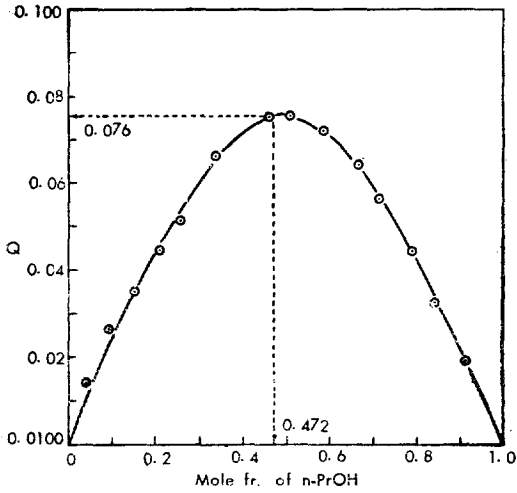


Fig. 20 Q Function vs. Composition(n-PrOH-n-BuAc).

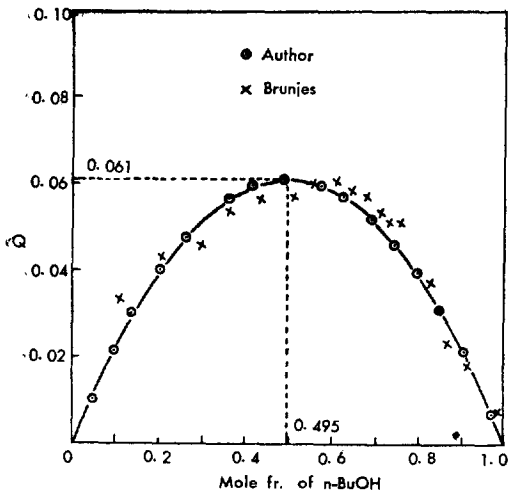


Fig. 21. Q Function vs. Composition(n-BuOH-n-BuAc).

또 $x_{\tau_1=\tau_2}$ 에서 $\log \gamma_1 = \log \gamma_2 (= \log \gamma^*)$ 이므로

$$Q_{max} = \log \gamma^* \quad (4)$$

그러므로 Fig. 14~17에서 얻은 $x_{\tau_1=\tau_2}$ 에서의 $\log \gamma^*$ 와 Fig. 18~21에서 얻은 Q_{max} 과를 比較하여 보면 $\log \gamma^*$ 와 Q_{max} 가 거의 一致하여 本實驗의 4系에서는 (4)式의 關係와 實驗結果가 잘 一致함을 알 수 있다.

4.4. Herington의 consistency test⁽¹²⁾

本實驗值에 對해서 Herington의 健全性 檢討法을 1報에서와 같은 方法으로 適用시켰다. 各系에 對해서 $\log \gamma_1/\gamma_2$ 와 液組成의 關係를 plot 하면 Fig. 22~25와 같으며 그 結果는 Table 10과 같다.

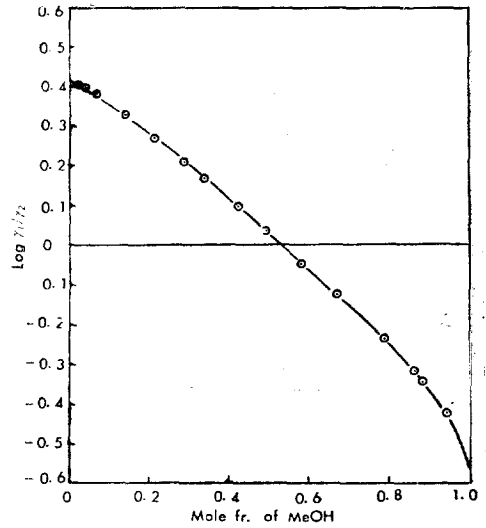


Fig. 22. Log γ_1/γ_2 vs. Composition (MeOH-n-BuAc).

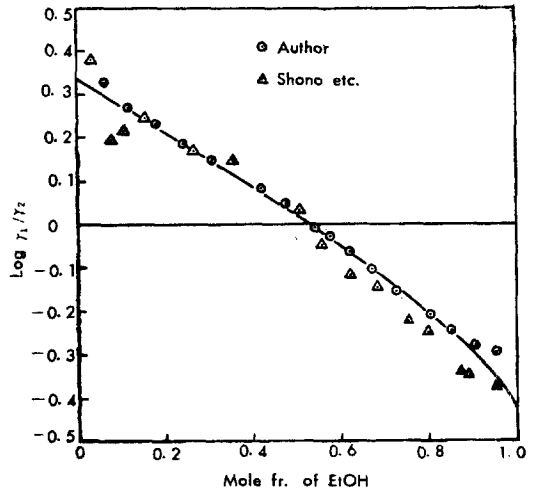


Fig. 23. Log γ_1/γ_2 vs. Composition (EtOH-n-BuAc).

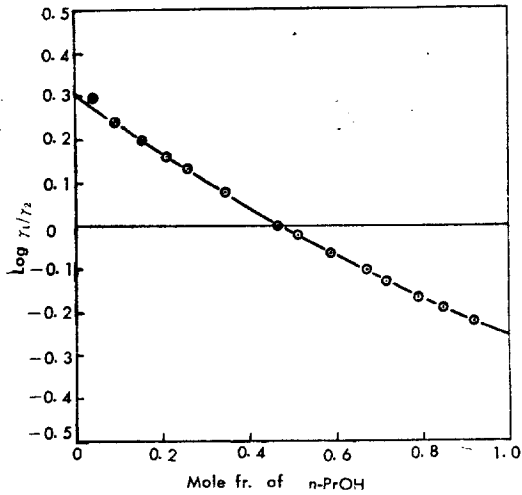


Fig. 24. Log τ_1/τ_2 vs. Composition (*n*-PrOH-*n*-BuAc).

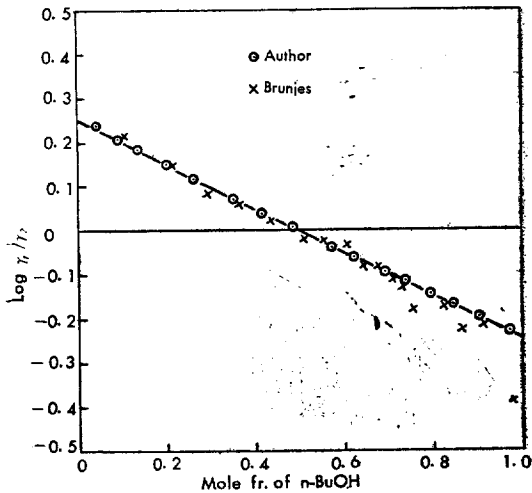


Fig. 25. Log τ_1/τ_2 vs. Composition (*n*-BuOH-*n*-BuAc).

Table 10. Results of Herington's Consistency Test.

Systems	D	J	D < J	Temp. range (°C)
MeOH- <i>n</i> -BuAc	5.84	27.44	Yes	61.8
EtOH- <i>n</i> -BuAc	1.61	20.53	Yes	48.1
<i>n</i> -PrOH- <i>n</i> -BuAc	3.79	11.63	Yes	28.7
<i>n</i> -BuOH- <i>n</i> -BuAc	2.04	3.81	Yes	9.9

Table 10에서 보는 바와 같이 본 실험값들이 본 검정 J. KICHE. Vol. 9, No. 4, Dec. 1971

법에 적용됨을 알 수 있고 EtOH-*n*-BuAc, *n*-BuOH-*n*-BuAc 계에서의 문헌값도 본 검정법의 적용 범위 내에 있음도 알았다.

4.5. Van Laar 定數의 決定

活動度係數와 液組成關係를 表示하는 Van Laar 式에 본 실험값들이 맞는가를 2 報에서의 같은 방법으로 試圖하여 Van Laar 式에 適用됨을 알았다. 여기서 Van Laar 定數 A, B 를 2 報와 같은 順序로 確正하였다. 그 結果는 Table 11 과 같다.

Table 11. Constants of Van Laar's Equation.

Systems	Exp.		Lit. ⁷⁾	
	A	B	A	B
MeOH- <i>n</i> -BuAc	0.415	0.557	—	—
EtOH- <i>n</i> -BuAc	0.336	0.415	—	—
<i>n</i> -PrOH- <i>n</i> -BuAc	0.304	0.259	—	—
<i>n</i> -BuOH- <i>n</i> -BuAc	0.250	0.241	0.22	0.24

여기서 *n*-BuOH-*n*-BuAc 계에서는 定數 A의 값이 文獻値와 差異가 있으나 文獻値의 定數를 代入하여 計算한 結果는 Fig. 5 및 Fig. 17의 著者 및 Brunjes 等의 이 結果와도 一致하지 않음을 알았다.

또 본 실험에서 決定한 Van Laar 定數는 2 報에서와 같이 大體로 Margules 式에도 適用됨을 알았다.

4.5. Prahl 式에의 適用

以上과 같이 考察한 結果, 본 실험값들은 健全한 data 임을 알 수 있다. 그러므로 본 실험값로 作成한 *x-y* curve 들을 Prahl 의 式에 適用시켜 各系에서 Prahl 式의 定數 *a*, *b*, *c* 를 求하면 Table 12 와 같다.

이들의 定數를 使用해서 計算한 *x-y* curve 는 Fig. 2~5에서 實線으로 나타내었으며 實驗値와 잘 一致하고 있음을 알 수 있다.

Table 12. Constants of Prahl's Equation.

Systems	a	b	c
MeOH- <i>n</i> -BuAc	-0.7333	0.0466	0.0459
EtOH- <i>n</i> -BuAc	-0.8113	0.0984	0.0219
<i>n</i> -PrOH- <i>n</i> -BuAc	-0.0963	0.1578	0.4622
<i>n</i> -BuOH- <i>n</i> -BuAc	-0.3181	0.4009	0.4632

5. 結 論

MeOH-*n*-BuAc, EtOH-*n*-BuAc, *n*-PrOH-*n*-BuAc 및

n-BuOH-*n*-BuAc 系の 2成分系에 對한 定壓氣液平衡 實驗結果를 綜合하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 本實驗에서 測定한 *x*-*y* data 를 여러가지 方法으로 檢討한 結果 一部 文獻値보다 더욱 健全함을 알 수 있었고 測定値는 Fig. 2~5 및 Fig. 6~9 와 같으며 그의 smoothed data 는 Table 3~6 과 같다.

(2) 本實驗에서 取扱한 4系는 Van Laar 式에 適用됨을 알았으며 決定된 Van Laar 定數는 Table 11 과 같다.

(3) 本實驗値의 *x*-*y* curve 를 잘 表現해 주는 Prahl 式의 定數를 決定한 結果 Table 11 과 같다.

(4) 本實驗에서 測定한 4系의 密度와 液組成과의 關係는 Fig. 1 과 같다.

(5) *n*-BuAc 에서의 Antoine 式의 定數를 Table 8 과 같이 決定하였다.

Nomenclature

MeOH	: Methanol	EtOH	: Ethanol
<i>n</i> -PrOH	: <i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -BuOH	: <i>n</i> -Butanol
<i>n</i> -BuAc	: <i>n</i> -Butyl acetate		
<i>x</i>	: Mole fraction in liquid		
<i>y</i>	: Mole fraction in vapor		
γ	: Liquid phase activity coefficient		
x_c	: Mole fraction in liquid where <i>x</i> - <i>y</i> curve observed and <i>x</i> - <i>y</i> curve calculated from Raoult's law crosses.		
$x_{\tau_1=\tau_2}$: Mole fraction in liquid where γ_1 is equal to γ_2 .		
P_i	: Vapor pressure of pure components at temperature at which the mixture would boil, if Raoult's law holds.		
P^0	: Vapor pressure of pure components corresponding to observed boiling point.		
ΔF^E	: Excess free energy per mole		
R	: Gas constant		
T	: Absolute temperature		
Q_{\max}	: Maximum value of Q function		

$\log \gamma^*$: $\log \gamma$ where $\log \gamma_1$ is equal to $\log \gamma_2$

D : $100|I|/\Sigma$

J : $150|\Delta T|/T_{\min}$.

T_{\min} : Minimum boiling point of a system [$^{\circ}$ K]

$\Delta T, I, \Sigma$: Designated term in the Herington test

A, B : Van Laar's constants

a, b, c : Prahl's constants

Subscripts:

1, 2: Represent components 1, 2, respectively

References

- 1) Park, W. K. and H. K. Bae, *J. K. I. Ch. E.*, **8**, 221(1970).
- 2) Park, W. K., *ibid.*, **9**, 121 (1971).
- 3) Perry, J. H., "Chemical Engineers' Handbook", 4th, Ed. p. 3-26, McGraw-Hill, New York.
- 4) 火田, 杉山, 小林 et al, "化學實驗法" p. 50, 東京化學同人(株), (1965).
- 5) Horsley, L. H. "Azeotropic Data" No. II, *Am. Chem. Soc.* (1966).
- 6) 日本化學會編, "化學便覽", p. 565, 日本丸善, (1958).
- 7) Brunjes, A. S. and C. Furnas, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 396 (1935).
- 8) Ohe, S. and M. Hirata, *Chem. Eng. (Japan)*, **29**, 96 (1965).
- 9) 佐藤, "物性定數推算法", p. 207, 日本丸善, (1960).
- 10) Gallant, R. W. *Hydrocarbon Processing*, **47**, (10) 116 (1968).
- 11) Redlich, O. and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
- 12) Herington, EFG., *J. Inst. Petrol.*, **37**, 457 (1951).
- 13) Shcno, H. et al., *J. Ind. Chem. (Japan)*, **72**, 817 (1969).
- 14) Kcmatu, H. et al, *ibid.* **7**, 2178 (1969).