

# 酢酸-水-1-Butanol 과 iso-Propyl ether 의 液-液平衡

南 世 宗\*

## Study on Mixed Solvent; Liquid-Liquid Equilibria of Acetic acid-Water-1-Butanol and iso-Propyl ether

\*Sejong Nam

Dept. of Chem. Eng., Inha Univ.

### Abstract

The mutual solubility and the tie-line data were obtained at 25°C and 1 atm. for ternary and quaternary systems of acetic acid (solute), water (diluent), and six different solvents. A good linear relationship of the Fujita-Hirata plot was obtained using those six solvents; 1-butanol, isopropyl ether, and 75 vol %, 50 vol %, 25 vol %, and 10 vol % of 1-butanol in isopropyl ether. The product of the distribution ratio and the selectivity,  $M'_A \times \beta_A$ , was plotted against the volume percent of isopropyl ether to determine the optimum mixing ratio of isopropyl ether which was found to be  $69 \pm 2$  % by volume.

### 1. 緒 論

抽出에 있어서 抽液中의 原溶媒의 溶解度を 減少시키고 溶質의 濃度を 높이기 위하여 即 分配係數와 選擇度を 改善하기 위하여 反溶媒物質을 溶媒에 加한 混合溶媒를 使用하는 境遇가 應用되고 있다.<sup>1),2)</sup> 이런 境遇에는 4成分系가 되나 混合溶媒를 1成分 처럼 看做하여 3成分系로 取扱하는 것이 常例이며 또한 便利하다.<sup>2)</sup> 이러한 系에 對한 tie line data는 單一成分溶媒일 때의 相關方法을 그대로 適用할 수 있는지, 또 抽出을 위한 混合溶媒의 最適混合比는 어떤 方法으로 決定할 것인지 아직 明示되어 있지 않다. 다만 溶媒選擇의 例는 數種이 있으나<sup>3),4),5)</sup> 그 중에서도 잘 引用되는 것은 Skrzec-Murphy의 液-液平衡 data 이다.<sup>4)</sup> 그들은 酢酸-水溶液으로 부터 酢酸을 抽出하는 데 數種의 溶媒 중에서 1-butanol은 分配係數는 最大이지만 選擇도는 大端히

적으며, iso-propyl ether은 選擇도는 最大이지만 分配係數가 적어서 둘다 溶媒로써 適合하지 않음을 指摘하였다. 그러나 著者は 1-butanol과 iso-propyl ether을 여러가지 比率로 混合한 數種의 混合溶媒에 對한 酢酸水の 相互溶解도와 平衡을 測定하여 選擇도와 分配係數의 變化와 平衡 data의 相關方法을 檢討하였고 混合溶媒의 最適混合比를 새로히 決定하였다.

### 2. 實 驗

#### 2-1 試藥

酢酸, 1-butanol, iso-propyl ether은 MERCK社製

Table 1. Density of the Chemicals Used

Density 25°C		
Chemical	Expt.	Lit. <sup>3)</sup>
Acetic acid	1.04352	1.04365
1-Butanol	0.80494	0.80849
iso-propylether	0.72274	0.72274

\* 仁荷大學 化學工學科

特級을 사용했으며 水는 ion 交換水를 蒸溜하여 使用했다. 이들 試藥의 比重을 文獻値와 比較하면 다음 Table 1 과 같다.

## 2-2 實驗裝置 및 實驗方法

相互溶解度의 測定은 既往의 方法에<sup>6)</sup> 다음의 修正을 加하여 實施했다. 卽 實驗誤差의 누적을 避하기 위하여 各點을 獨立의 滴定했으며 滴定中에는 蒸發을 防止하도록 配慮하였다. 裝置는 Fig. 1의 略圖와 같다. 3角 플라스크에 豫備實驗으로 豫知한 大略의

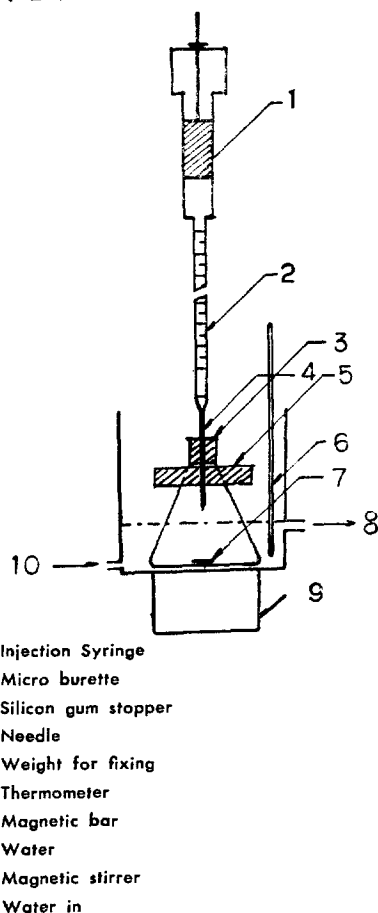


Fig. 1 Schematic View of Titration Apparatus

終末點에 가까운 溶質-原溶媒-溶媒의 混濁液을 넣어 silicon-gum 마개를 하고 magnetic-stirrer로 攪拌하여 가면서 恒溫水를 循環시켜 25.0°C로 維持하였다. 그리고 끝에 注射針을 달아 小液滴을 滴加할 수 있도록 改造한 Micropipet를 고무마개에 插入하고 이로 부터 溶質을 滴加하여 濁點이 없어지는 點에서 滴加를 中止하고 이 溶液을 0.5°C 降下시켜 다시 濁點이 생기면

이를 終末點으로 確定하였다. 이렇게 決定한 終末點은 溶質-原溶媒(혹은 溶媒)의 透明液에 溶媒(혹은 原溶媒)를 滴加하여 濁點이 생기는 點과는 約  $\pm 0.0025$  ml이었으므로 binodal curve의 兩端部分에서는 이 두 方法을 併用하였다. 또한 滴定時에는 플라스크 후면에 적은 光源을 두어 混濁의 生成을 容易하게 觀察할 수 있도록 하였다.

平衡의 測定은 溶質-原溶媒-混合溶媒를 各各計量하여 單은 2相混合物 約 20 ml를 30 ml 試驗管에 넣어 silicon-gum 마개를 한 다음 恒溫槽에 담가서 25.0°C가 되면 激熱히 震盪混合하여 다시 恒溫槽中에 넣어 2液層으로 完全히 分離되면 注射針을 끝에 달은 pipette로 吸取秤量한 다음 0.1N KOH 溶液으로 滴定하여 溶質인 酢酸의 質量分率을 求하였다. 이 값과 binodal curve로 부터 兩液相의 全組成을 求하였다.

## 3. 實驗結果 및 考察

### 3-1 實驗 Data와 平衡相關

酢酸-水에 對하여 溶媒로써 1-butanol과 iso-propyl ether을 各各 썼을 境遇와 이들의 相異한 組成을 갖는 5種의 混合溶媒(1-butanol 對 iso-propyl ether의 容

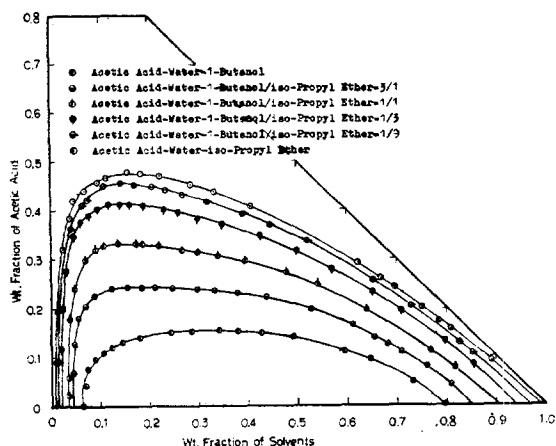


Fig. 2. Binodal Curves for Acetic Acid-Water-Mixed Solvents (1-Butanol/iso-Propyl Ether) Systems

積比가 3:1, 1:1, 1:3, 1:9)를 各各 썼을 境遇에 液-液相互溶解度와 tie-line data는 Table 2에 表示하였으며 그 binodal curve는 Fig. 2에, 分配曲線은 Fig. 3에 比較表示하였다.

本平衡 data를 Othmer<sup>7)</sup>, Hand<sup>8)</sup>, Bachman<sup>9)</sup>, Hirata-Fujita<sup>11)</sup> 등의 plot를하여 보았으나 Hirata-Fujita의 plot가 제일 直線性이 좋았다. (Fig. 4)

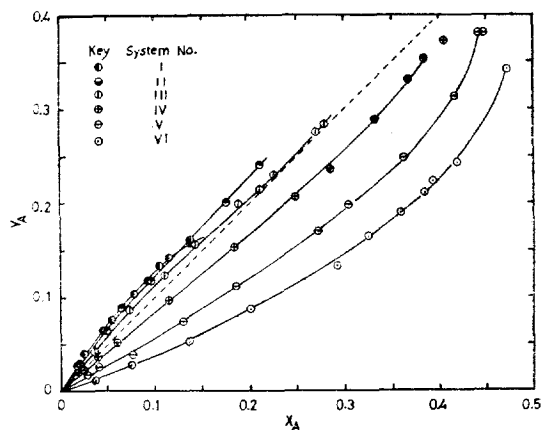


Fig. 3. Distribution of Acetic Acid Between Water and Solvent

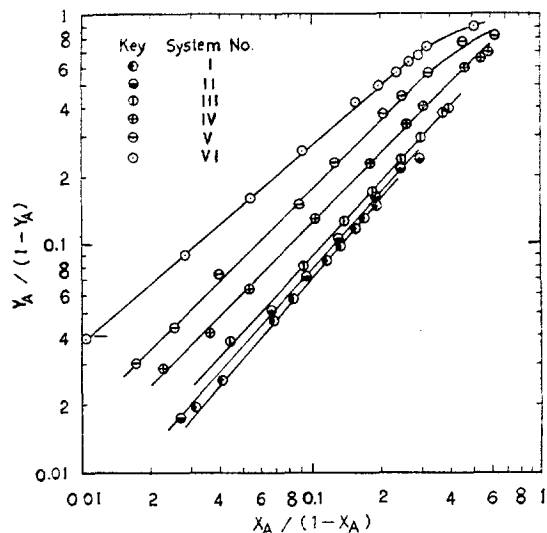


Fig. 4. Log Plot of  $Y_A/(1-Y_A)$  against  $X_A/(1-X_A)$

Table 2. Mutual Solubility and Tie-Line Data at 25°C.,

Wt. Fraction

System I. Acetic acid-Water-1-Butanol

Mutual Solubility

Acetic acid	Water	Solvent
0.050	0.218	0.732
0.096	0.258	0.646
0.112	0.295	0.593
0.143	0.366	0.491
0.150	0.424	0.426
0.154	0.469	0.377
0.155	0.505	0.340
0.153	0.562	0.285

0.150	0.606	0.244
0.140	0.680	0.180
0.131	0.724	0.145
0.120	0.758	0.122
0.110	0.785	0.105
0.096	0.816	0.088
0.077	0.850	0.073
0.042	0.887	0.071

Tie-Line Data

Solvent Layer			Water Layer		
$Y_A$	$Y_B$	$Y_C$	$X_A$	$X_B$	$X_C$
0.029	0.205	0.766	0.018	0.910	0.072
0.039	0.212	0.749	0.025	0.904	0.071
0.063	0.231	0.706	0.045	0.883	0.072
0.075	0.242	0.683	0.055	0.871	0.074
0.103	0.276	0.621	0.078	0.842	0.080
0.118	0.302	0.580	0.091	0.817	0.088
0.134	0.345	0.521	0.105	0.792	0.104
0.142	0.370	0.488	0.115	0.764	0.116
0.156	0.454	0.390	0.138	0.694	0.168

System II. Acetic acid-Water-Mixed Solvent of 1-Butanol and iso-Propyl ether (volume ratio of 3 : 1)

Mutual Solubility Data

Acetic acid	Water	Solvent
0.042	0.148	0.810
0.080	0.160	0.760
0.108	0.183	0.709
0.125	0.192	0.683
0.141	0.204	0.655
0.166	0.222	0.612
0.197	0.275	0.523
0.224	0.339	0.437
0.232	0.391	0.377
0.237	0.431	0.332
0.240	0.463	0.297
0.243	0.511	0.246
0.242	0.574	0.184
0.242	0.635	0.123
0.227	0.685	0.088
0.206	0.724	0.070
0.180	0.760	0.060
0.126	0.825	0.049
0.069	0.885	0.046

Tie-Line Data

Solvent Layer			Water Layer		
$Y_A$	$Y_B$	$Y_C$	$X_A$	$X_B$	$X_C$
0.023	0.144	0.836	0.017	0.938	0.045
0.063	0.158	0.779	0.049	0.907	0.044
0.088	0.168	0.744	0.066	0.890	0.044
0.117	0.184	0.699	0.094	0.860	0.046
0.162	0.224	0.614	0.137	0.811	0.052
0.200	0.286	0.514	0.175	0.764	0.061
0.230	0.369	0.401	0.211	0.713	0.076

System III. Acetic acid-Water-Mixed Solvent of 1-Butanol and iso-Propyl ether (volume ratio of 1 : 1)

Mutual Solubility Data

Acetic acid	Water	Solvent
0.077	0.106	0.817
0.113	0.119	0.769
0.196	0.166	0.638
0.250	0.210	0.540
0.275	0.248	0.477
0.298	0.308	0.394
0.307	0.353	0.340
0.314	0.388	0.298
0.320	0.414	0.266
0.327	0.454	0.219
0.332	0.495	0.173
0.333	0.531	0.136
0.328	0.565	0.107
0.322	0.586	0.092
0.300	0.630	0.070
0.241	0.712	0.047
0.180	0.782	0.038
0.066	0.896	0.039
0.024	0.940	0.036

Tie-Line Data

Solvent Layer			Water Layer		
$Y_A$	$Y_B$	$Y_C$	$X_A$	$X_B$	$X_C$
0.042	0.099	0.859	0.036	0.928	0.036
0.085	0.109	0.806	0.073	0.890	0.037
0.123	0.123	0.754	0.110	0.852	0.038
0.156	0.141	0.703	0.143	0.817	0.040
0.198	0.167	0.635	0.188	0.770	0.042
0.214	0.181	0.605	0.211	0.745	0.044
0.229	0.193	0.578	0.226	0.730	0.044
0.272	0.247	0.481	0.271	0.674	0.055
0.283	0.273	0.445	0.280	0.662	0.058

System IV. Acetic acid-Water-Mixed Solvent of 1-Butanol and iso-Propyl ether (volume ratio of 1 : 3)

Mutual Solubility Data

Acetic acid	Water	Solvent
0.085	0.057	0.860
0.132	0.071	0.797
0.195	0.095	0.710
0.233	0.116	0.651
0.280	0.152	0.568
0.316	0.186	0.498
0.349	0.226	0.425
0.375	0.278	0.348
0.398	0.344	0.258
0.411	0.401	0.188
0.412	0.428	0.160
0.415	0.468	0.117
0.405	0.502	0.093
0.379	0.561	0.060
0.349	0.605	0.046
0.280	0.689	0.031
0.202	0.775	0.023
0.117	0.865	0.018
0.051	0.932	0.017

Tie-Line Data

Solvent Layer			Water Layer		
$Y_A$	$Y_B$	$Y_C$	$X_A$	$X_B$	$X_C$
0.022	0.050	0.928	0.025	0.959	0.016
0.051	0.054	0.895	0.060	0.922	0.018
0.096	0.060	0.844	0.115	0.866	0.019
0.515	0.078	0.767	0.183	0.794	0.028
0.206	0.100	0.694	0.249	0.723	0.028
0.235	0.116	0.649	0.285	0.683	0.032
0.288	0.153	0.559	0.333	0.625	0.042
0.320	0.184	0.496	0.370	0.572	0.058
0.373	0.378	0.349	0.408	0.492	0.100

System V. Acetic acid-Water-Mixed Solvent of 1-Butanol and iso-Propyl ether (volume ratio of 1 : 9)

Mutual Solubility Data

Acetic acid	Water	Solvent
0.108	0.039	0.853
0.127	0.045	0.828
0.205	0.066	0.729
0.257	0.089	0.654
0.339	0.142	0.519
0.372	0.182	0.446
0.394	0.214	0.392

0.418	0.263	0.319
0.433	0.296	0.271
0.443	0.321	0.236
0.449	0.342	0.209
0.453	0.375	0.172
0.459	0.396	0.145
0.450	0.442	0.108
0.423	0.503	0.074
0.412	0.524	0.064
0.365	0.592	0.043
0.205	0.774	0.021
0.092	0.895	0.013

Tie-Line Data

Solvent Layer			Water Layer		
$Y_A$	$Y_B$	$Y_C$	$X_A$	$X_B$	$X_C$
0.015	0.022	0.963	0.030	0.921	0.050
0.038	0.026	0.936	0.071	0.917	0.012
0.073	0.031	0.896	0.130	0.856	0.014
0.112	0.140	0.848	0.186	0.794	0.020
0.169	0.053	0.778	0.272	0.701	0.027
0.198	0.063	0.739	0.305	0.664	0.031
0.248	0.084	0.668	0.362	0.596	0.042
0.313	0.120	0.567	0.420	0.509	0.079
0.382	0.192	0.426	0.446	0.446	0.108

## System VI. Acetic acid-Water-iso-Propyl ether

Mutual Solubility Data

Acetic acid	Water	Solvent
0.092	0.016	0.892
0.155	0.037	0.808
0.172	0.043	0.785
0.200	0.050	0.750
0.241	0.064	0.695
0.291	0.086	0.623
0.408	0.187	0.405
0.437	0.230	0.333
0.453	0.262	0.285
0.470	0.307	0.223
0.476	0.340	0.184
0.466	0.420	0.114
0.458	0.445	0.097
0.441	0.488	0.071
0.423	0.520	0.057
0.383	0.575	0.042
0.321	0.651	0.028
0.196	0.787	0.017
0.093	0.894	0.013

Tie-Line Data

Solvent Layer			Water Layer		
$Y_A$	$Y_B$	$Y_C$	$X_A$	$X_B$	$X_C$
0.010	0.010	0.980	0.038	0.953	0.009
0.028	0.011	0.963	0.081	0.906	0.013
0.052	0.016	0.932	0.136	0.848	0.016
0.084	0.021	0.895	0.201	0.778	0.021
0.134	0.030	0.836	0.292	0.682	0.026
0.164	0.038	0.798	0.326	0.646	0.028
0.189	0.045	0.766	0.360	0.605	0.035
0.242	0.064	0.694	0.420	0.522	0.058
0.342	0.120	0.538	0.473	0.387	0.140

## 3-2 溶媒의 最適混合比

抽出에 있어서 溶媒의 選擇에는 여러가지 要求되는 特性이 있지만 가장 重要な 性質은 溶質을 많이 溶解함과 同時에 原溶媒를 可能な 限 少量溶解하여야 함으로 分配係數가 커야하며 同時에 溶質과 原溶媒의 分離能力을 表示하는 選擇度가 커야한다. 따라서 從來에는 適合한 溶媒를 選擇하기 위하여는 豫想되는 溶媒에 對한 分配係數와 選擇度를 各各 比較하여 이것들이 둘다 크다고 생각되는 溶媒를 最適溶媒로 選擇하였다.<sup>12)</sup>

그러나 混合溶媒의 境遇에는 分配係數는 Fig. 5와 같이 混合溶媒中 1-butanol의 增加에 따라 增加하나 選擇度는 Fig. 6과 같이 混合溶媒中 iso-propyl ether

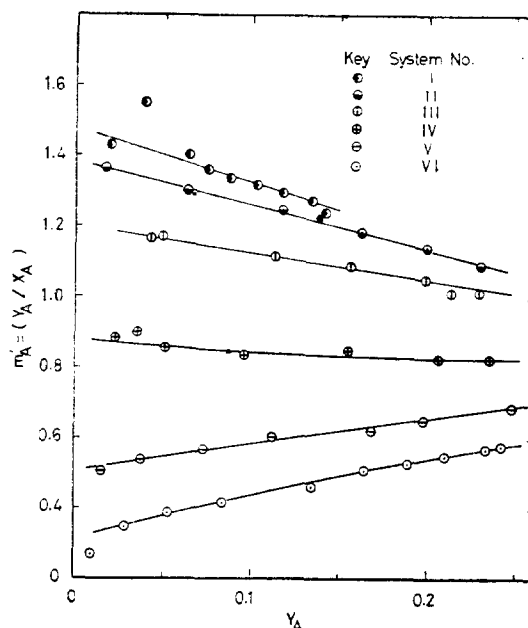


Fig. 5. Distribution Coefficient of Acetic Acid Between Water and Solvent

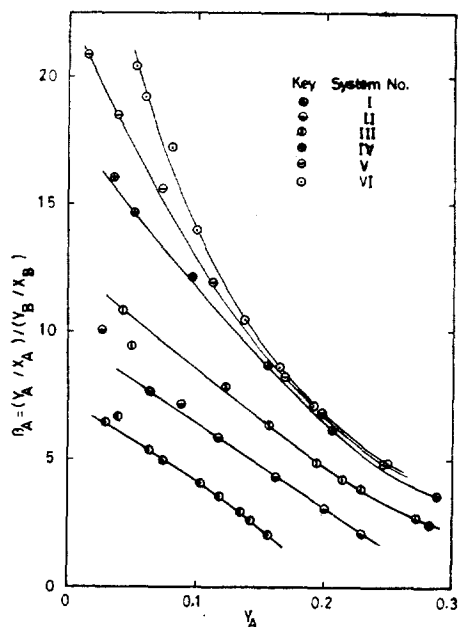


Fig. 6. Selectivity of Solvents for Acetic Acid

의 증가에 따라 증가함으로 兩圖만으로는 最適混合比를 決定할 수 없다. 그래서 著者는 다음과 같은 새로운 方法을 案出했다. 卽 分配係數와 選擇度가 同時에 크면 分配係數와 選擇度の 積( $m_A' \times \beta_A$ )도 큰 값을 나타낼 것임으로  $m_A' \times \beta_A$ 의 값이 最大가 되는 混合溶媒의 混合比를 最適混合比로 하였다. 本研究에서는 實驗 data의 內插에서 얻은 溶質濃度  $y_A$ 에 대한  $m_A' \times \beta_A$

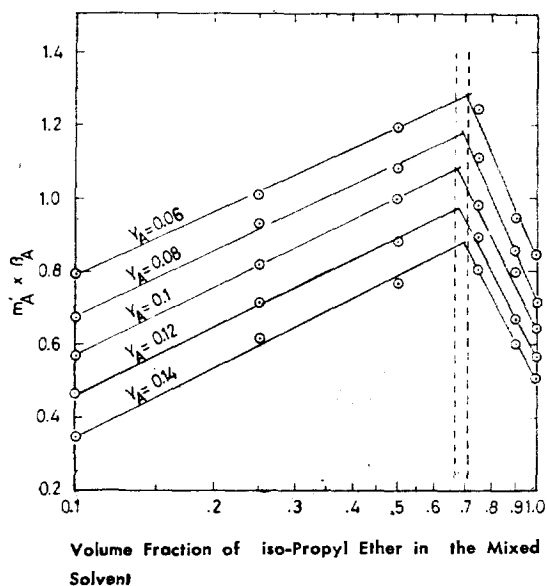


Fig. 7. Product of Distribution Coefficient and Selectivity

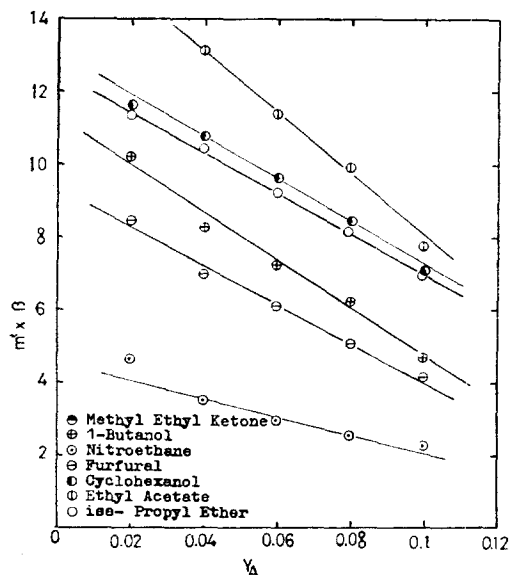


Fig. 8. Product of the Distribution Coefficient and the Selectivity

對 混合比를 Fig. 7과 같이 plot 하면 모든  $y_A$ 에 對하여  $m_A' \times \beta_A$ 의 最高値를 갖는 混合比의 값이 iso-propyl ether 69  $\pm$  2 vol %에서 最高値를 나타내므로 이 값은 最適混合組成이다.

本 方法은 單一溶媒의 選擇에도 適用할 수 있다. 그 例로써 Skrzec-Murphy<sup>4)</sup>와 Othmer-White<sup>5)</sup>의 data를 使用하여 各溶媒에 對한  $y_A$  對  $m_A' \times \beta_A$ 를 plot 하면 Fig. 8에 表示한 바와 같이 ethyl acetate의  $m_A' \times \beta_A$ 가 最高값을 나타내므로 이중에서 最適溶媒는 ethyl acetate이다. 이 結果는 Fujita-Dohata<sup>12)</sup>가 같은 data를 利用하여  $m_A'$  對  $y_A$ 와  $\beta_A$  對  $y_A$ 圖를 各各 比較하여 ethyl-acetate의  $m_A'$ 와  $\beta_A$ 가 各各 크기 때문에 ethyl acetate가 最適溶媒라고 判定한 것과 一致한다. 이로써 分配係數와 選擇度を 各各 比較하는것 보다 오히려  $m_A' \times \beta_A$ 를 比較하여 溶媒를 選擇하는것이 더 便利함을 알았다.

#### 4. 結 言

酢酸-水에 對하여 1-butanol과 iso-propyl ether를 各 各 溶媒로 設을 境遇와 이 溶媒들의 混合物을 溶媒로 設을 境遇에 液液相互溶解度와 平衡 data를 25.0°C에서 測定하였다.

本 tie-line data를 混合溶媒도 1成分처럼 看做하여 Fujita-Hirata의 plot를 하면 直線性이 良好했다. 混合溶媒에 있어서 그 最適比는  $m_A' \times \beta_A$  對 混合比를

plot 하여  $m_A' \times \beta_A$  값이 最高値를 나타내는 混合比로 定하는 새로운 方法을 提案했다. 本實驗에서 이 方法으로 求한 最適混合比는 1-butanol-iso-propyl ether의 混合溶媒에서 iso-propyl ether 이  $69 \pm 2$  vol. % 일때 이다. 또 이 方法은 單一溶媒를 選擇하는 境遇에도 適用할 수 있다.

#### 後記

本研究는 仁荷産業科學技術研究所의 研究費에 의하여 이루어졌기에 이에 謝意를 表하며, 이 實驗에 助力해준 金在雄 君에게 感謝한다.

#### Nomenclature

X=Weight fraction in the raffinate phase (water layer)

Y=Weight fraction in the extract phase (solvent layer)

$m'$ =Distribution coefficient

B=Selectivity

#### Subscript

A=Solvent (acetic acid)

B=Diluent (water)

C=Solvent (organic acid)

#### Literature Cited

1) Treybal, R. E.; "Liquid Extraction", 2nd, p546,

McGraw-Hill. New York, 1963.

2) Yosita, M. T., Y. R. Mori; "Unit Operation", Vol. II, P354, Asakura, Tokyo, 1967.

3) Riddick, J. A., E. E. Toops, Jr.; "Organic Solvents", 2nd, p45-95, Interscience Publishers, Inc., New York, 1955.

4) Skrzec, A. E., N. F. Murphy; *Ind. Eng. Chem.*, **46** 2245(1954).

5) Othmer, D. F., R. E. White and E. Trueger; *Ind. Eng. Chem.*: **33** 1241(1941).

6) Weiser, R. B., C. J. Geanhoplis; *Ind. Eng. Chem.*, **47** 858 (1955).

7) Treybal, R. E.; "Liquid Extraction", 2nd, P26 McGraw-Hill, New York, 1963.

8) Othmer, D. F., P. E. Tobias; *Ind. Eng. Chem.*, **34** 693(1942).

9) Hand, D. B.; *J. Phys. Chem.*, **34** 1961 (1930).

10) Bachman, I.; *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., **12** 38 (1940).

11) Hirata, M., S. Fujita; *Kagaku Kogaku*: **21** 201 (1957).

12) Fujita, S., H. Dohata; "Chemical Engineering", Vol. 3, p198, Tokyokagaku Tugin, Tokyo, 1967.

