

## Methyl ethyl Ketone-Alcohol系의 氣液平衡에 있어서 比揮發度와 液組成과의 關係

朴 元 圭\* · 鄭 百 永\* · 沈 弘 燮\*

### Correlation between Relative Volatility and Liquid Composition in Vapor-Liquid Equilibrium of Methyl ethyl Ketone-Alcohol System

\*Won-Kyu Park · \*Baik-Yong Chung · \*Hong-Seub Shim

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yeung Nam Univ.*

#### Abstract

Vapor-liquid equilibrium data for the binary systems of methanol-methyl ethyl ketone, ethanol-methyl ethyl ketone, methyl ethyl ketone-*n*-propanol and methyl ethyl ketone-*n*-butanol were investigated.

In these systems, vapor-liquid equilibrium data for methyl ethyl ketone-*n*-propanol and methyl ethyl ketone-*n*-butanol system were measured under atmospheric pressure.

In order to confirm the accuracy of experimental results, the *x*-*y* data obtained are thermodynamically analyzed with the Herington's consistency test, and checked with the relations of activity coefficients and *Q*-functions to the liquid phase compositions.

It was shown that the logarithmic value of relative volatility ( $\log \alpha$ ) exhibited a linear function of the liquid composition (*x*) for systems.

And these linear relationships for each of four systems indicate a strong tendency falling into a single point, when each line is extended.

The present study proposed the empirical equations by which *x*-*y* data for each binary system of methyl ethyl ketone-alcohols can be estimated.

And the *x*-*y* data estimated by the proposed equations are compared with the experimental data, and proved to be in a good coincidence with them.

#### 1. 緒 論

大氣壓下에서 Methyl ethyl ketone-Alcohol System의 2成分系의 氣液平衡에 있어서 比揮發度の 對數値와 液組成과의 關係가 2定數의 直線式으로 表示할 수 있음을 알았으며, 이들의 直線을 연장하면 한점에 모이는 경향이 있는 것을 實驗的으로 確認하고 Methyl ethyl ketone-Alcohol System에 있어서 *x*-*y* data를 推

算하기 爲한 實驗式을 求하였다. 그리고 이들의 推算式으로부터 求한 計算値와 實驗値를 比較하여 이들 推算式의 有用性을 立證하였다.

여기서 Methyl ethyl ketone-Alcohol System 중에서 Methyl ethyl ketone-*n*-Propanol System과 Methyl ethyl ketone-*n*-Butanol System의 平衡 data는 大氣壓下에서 直接 測定하였고, Methanol-Methyl ethyl ketone System<sup>1)</sup>과 Ethanol-Methyl ethyl ketone System<sup>2)</sup>은 文獻値를 利用하였다. 그리고 이들의 平衡 data의 健全性을 熱力學的으로 檢討하기 爲해 Hering-

\*嶺南大工大 化學工學科

ton의 Consistency Test<sup>3)</sup>, 活動度係數 및 Q 函數<sup>4)</sup> 등과 液組成과의 關係를 檢討하였다.

## 2. 實 驗

氣液平衡値의 測定에 使用한 裝置는 前報와<sup>5) 6) 7)</sup> 같이 Smith-Bonner type를 使用하였고, 測定法도 같은

고 使用하였다. 여기서 密度測定은 Ostwald-Sprengel pycnometer를, 屈折率測定은 Abbe Refractometer를, 그리고 沸點測定은 Washburn裝置<sup>8)</sup>를 各各 使用하였다.

또 平衡 data의 分析方法은 gas chromatography에 依하여 分析하였으며 操作條件은 Table. 2와 같다.

Table 1. Physical Properties of Material used

Materials	Density $\rho_4^{20}$		Refractive Index $n_D^{20}$		Boiling Point °C.	
	Experimental	Literature (9)	Experimental	Literature (9)	Experimental	Literature (10)
M. E. K	0.8049	0.8047	1.3789	1.3785	79.5	79.6
<i>n</i> -Propanol	0.8031	0.8035	1.3852	1.3855	97.9	97.8
<i>n</i> -Butanol	0.8096	0.8098	1.3993	1.3992	116.8	117.0

方法으로 하였다.

實驗에 使用한 試藥은 一級試藥을 再蒸溜하고, 純度를 確認하기 爲하여 密度, 屈折率 및 沸點을 測定하여 Table. 1에서와 같이 文獻値와 거의 一致됨을 確認하

Table 2. Operation Conditions of Gas Chromatography

Instrument	Perkin Elmer-900 B
Column	0.4 mm $\phi$ $\times$ 1.5 m st. tube
Packing material	P. E. G —1, 500
Detector	F. I. D.
Column oven temperature	100°C (M. E. K- <i>n</i> -PrOH System) 120°C (M. E. K- <i>n</i> -BuOH System)
Manifold temperature	150°C
Injector temperature	200°C
Carrier gas flow rate	N <sub>2</sub> 75 ml/min.
Chart speed	10 mm/min.

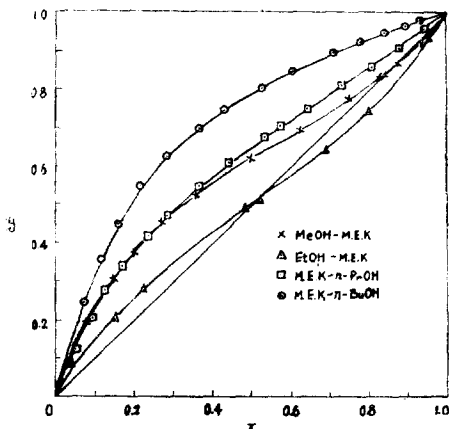


Fig. 1 Equilibrium Diagram for Methyl ethyl ketone-Alcohol Systems (1 atm.)

## 3. 實驗結果

Methanol—Methyl ethyl ketone System<sup>1)</sup>, Ethanol—Methyl ethyl ketone System<sup>2)</sup>, Methyl ethyl ketone—*n*-Propanol System 및 Methyl ethyl ketone—*n*-Butanol System의 *x*-*y* diagram은 Fig. 1과 같고, Methyl ethyl ketone—*n*-Propanol system과 Methyl ethyl ketone—*n*-Butanol System의 測定된 氣液平衡 data는 Table. 3과 같다.

Table 3. Vapor-liquid Equilibrium Data (1 atm.)

M. E. K- <i>n</i> -Pranol System			M. E. K- <i>n</i> -Butanol System		
<i>t</i> °C.	Mole fraction of M. E. K.		<i>t</i> °C.	Mole fraction of M. E. K.	
	<i>x</i>	<i>y</i>		<i>x</i>	<i>y</i>
94.8	0.054	0.125	111.2	0.071	0.246
93.0	0.093	0.206	108.2	0.112	0.356
91.8	0.128	0.271	105.4	0.160	0.447
90.3	0.171	0.337	102.3	0.219	0.541
88.9	0.235	0.413	99.2	0.287	0.620
87.7	0.284	0.469	96.0	0.367	0.698
86.1	0.366	0.547	93.7	0.432	0.745
84.9	0.440	0.605	90.9	0.526	0.805
83.8	0.533	0.677	88.5	0.610	0.847
83.5	0.572	0.701	85.8	0.708	0.894
82.5	0.641	0.748	84.1	0.781	0.922
81.6	0.730	0.810	82.6	0.843	0.947
81.0	0.804	0.859	81.6	0.895	0.965
80.4	0.879	0.909	80.7	0.940	0.981
79.9	0.943	0.957	—	—	—

## 4. 考 察

以上の 結果에서 보는 바와 같이 Methanol—Methyl ethyl ketone System<sup>1)</sup>과 Ethanol—Methyl ethyl ketone

System<sup>2)</sup>은 共沸混合物를 形成하고, Methyl ethyl ketone—*n*-Propanol System과 Methyl ethyl ketone—*n*-Butanol System은 共沸混合物를 形成하지 않는다.

그리고 이들의 平衡 data를 다음과 같이 여러가지 方法으로 檢討해서 data가 健全함을 알았으며, 또 比揮發度의 對數値와 液組成과의 關係를 考察하여 이들 사

다같이  $x_{r1}=r_2$  ( $r_1$ 과  $r_2$ 의 값이 같은 點에서의 液組成)에서 거의 一致한다.

그리고 Herington Consistency의 Test<sup>3)</sup>를 本實驗 data에 對해서 前報<sup>5)6)</sup>와 같이 적용하여 各系에 對한 液組成과  $\log r_1/r_2$ 를 plot 하면 Fig. 4와 같고, 그 結果는 Table. 4와 같다.

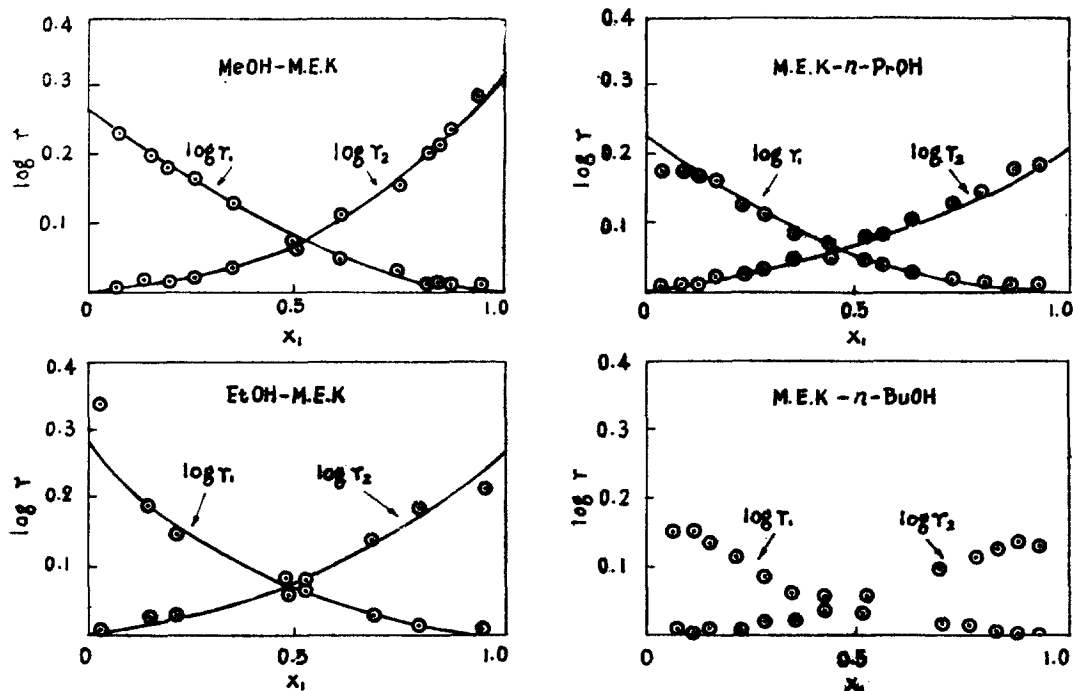


Fig. 2 Activity Coefficient vs. Composition for Methyl ethyl ketone-Alcohol Systems

이의 關係式을 求하였다.

#### 4-1 x-y data의 健全性의 檢討

活動度係數와 液組成과의 關係에 있어서 液組成( $x$ )에 對한 活動度係數( $\gamma$ )를 前報<sup>5)6)</sup>와 같이 計算하여 plot 하면 Fig. 2와 같고, 各點이 거의 Smooth한 Curve 상에 있음을 알 수 있다. 여기에서 증기압계산에 使用한 Antoine定數 A, B, C는 文獻值<sup>11)12)</sup>를 利用하였다. 또 液組成과 Q函數<sup>4)</sup>와의 關係를 前報<sup>5)6)</sup>와 같은 方法으로 plot 하면 Fig. 3과 같고, 液組成 0.5 부근을 중심으로한 거의 Smooth한 對稱型의 曲線을 나타내고 있으며, 또 Ohe<sup>13)</sup>의 結果와 마찬가지로 各系에서 Q函數의 最大值가 Fig. 2에서  $\log r_1 = \log r_2$ 인 값 卽  $\log \gamma$ 가

Table 4. Results of Herington's Consistency Test

Systems	D	J	b. p. Range °C
MeOH—M. E. K	1.41	6.95	15.6
EtOH—M. E. K	1.85	0.51	5.6
M. E. K— <i>n</i> -PrOH	3.09	7.74	19.4
M. E. K— <i>n</i> -BuOH	2.45	15.90	37.4

여기에서 4個의 系中에서 Ethanol—Methyl ethyl ketone系에서는  $D < (J+10)$ , 나머지 系는  $D < J$ 가 成立된다.

이상과 같이 x-y data를 檢討한 結果 本實驗値가 健全한 값을 나타냄을 알 수 있다.

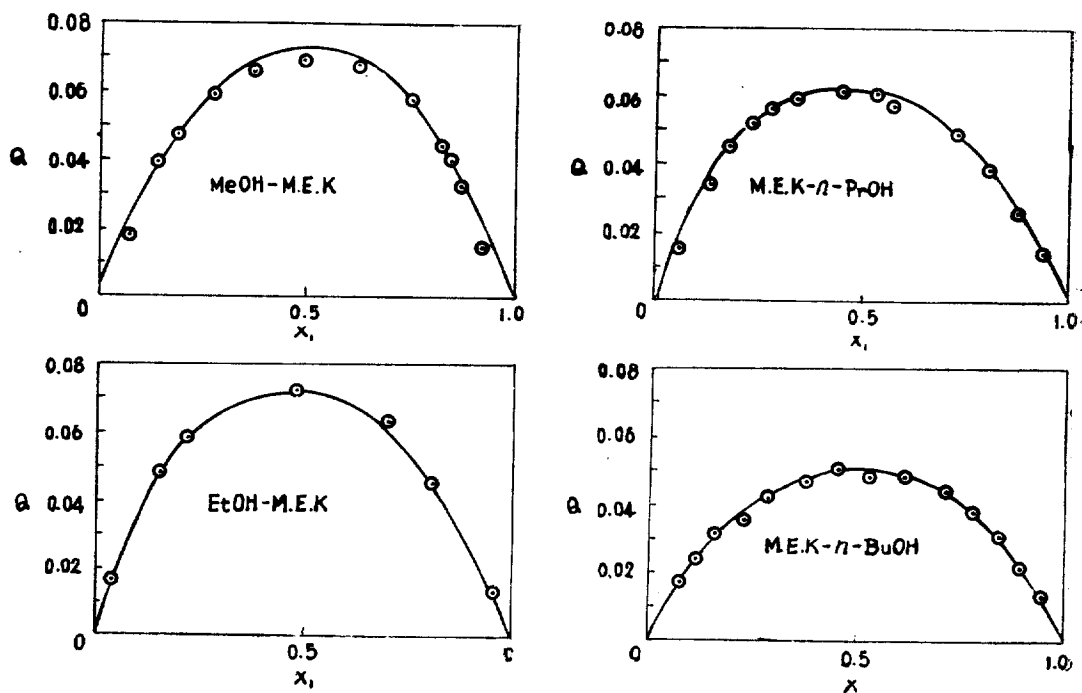


Fig. 3 Q-function vs. Composition for Methyl ethyl ketone-Alcohol Systems.

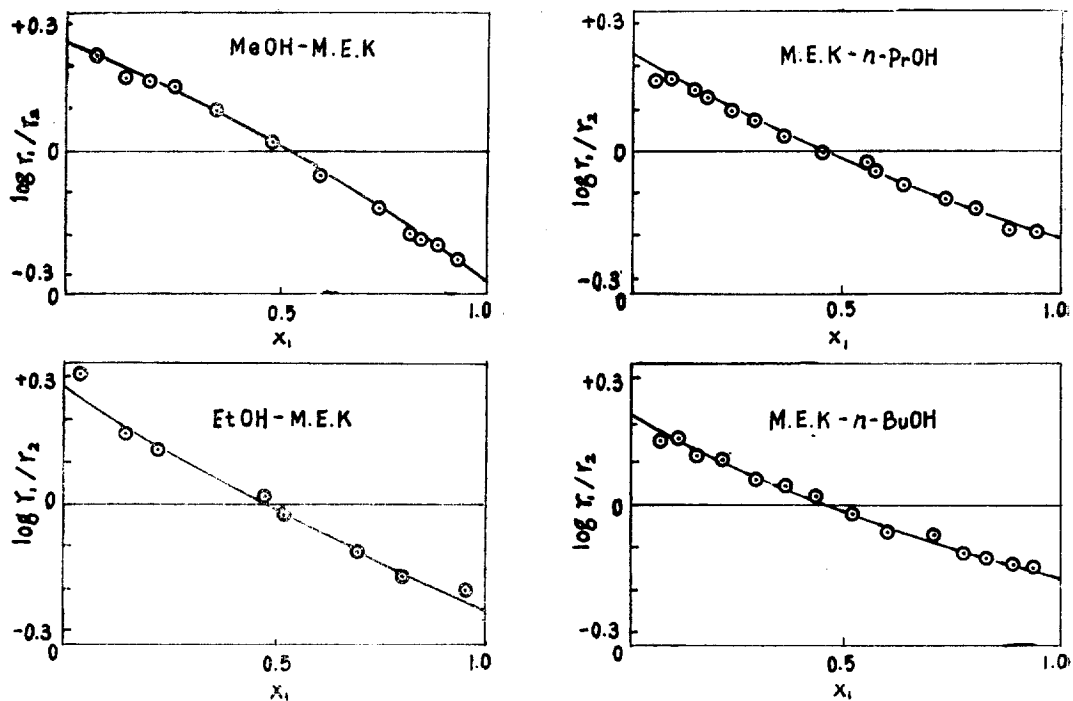


Fig. 4 Herington Test for Methyl ethyl ketone-Alcohol Systems

#### 4-2 比揮發度の對數値와 液組成과의 關係

氣液平衡 data를 推算하는 方法은 여러가지로 檢討되고 있으나, 아직 모든 系를 만족시키는 보편성이 있는 推算式은 발견되지 않고 있다.

比揮發도와 液組成의 關係로부터 Prahl<sup>14)</sup>과 Kretschmer<sup>5)</sup>는 3 定數推算式을 發表한바 있고, 또朴<sup>16)</sup>은 2 定數推算式을 發表한바 있다. 本研究에서도 2 成分系氣液平衡値를 測定해서 이를 系에서 전 조성에 적용하는 氣液平衡値를 求할 수 있는 2 定數推算式을 決定하였다.

比揮發도는 다음의 (1) 式으로 定義되며,

$$\alpha = y_1/x_1 \cdot x_2/y_2 \quad (1)$$

Komatsu<sup>17)</sup>는 比揮發도의 對數値와 液組成과의 사이에 직선관계가 성립되는 경우에 대해서 半理論적으로 증명했다.

本研究에서는 Methyl ethyl ketone—Alcohol 系에서 比揮發도의 對數値와 液組成과의 關係를 plot 하면 Fig. 5 와 같이 직선관계가 성립되고, 이들을 least

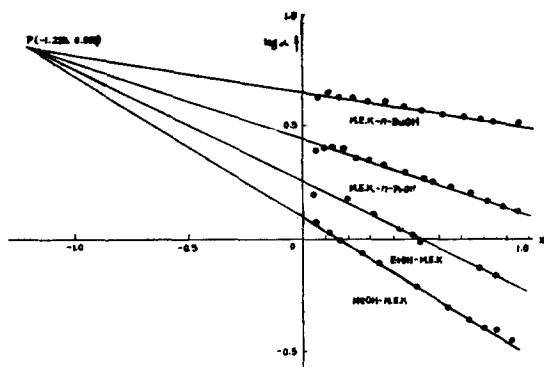


Fig. 5  $\log \alpha$  vs.  $x$  for Methyl ethyl ketone-Alcohol Systems

square method에 依해서 求한 4 個의 직선이 平均오차  $\pm 0.021$ 의 범위에서 좌표  $(-1.225, 0.868)$ 에서 한 점에 모이는 사실을 발견하고, 다음과 같은 2 定數의 推算式을 求하였다.

Fig. 6 에서와 같이  $\log \alpha$  를 세로축 變조성을 가로축으로 하고  $\log \alpha$  vs.  $x$  의 직선이 한 점에 모인다면,

$$\begin{aligned} \tan \theta &= m \quad m < 0 \\ -m &= \frac{H - \log \alpha}{x + L} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\therefore \log \alpha = H + m(x + L) \quad (3)$$

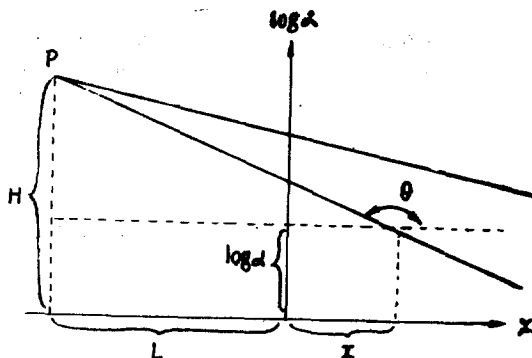


Fig. 6  $\log \alpha$  vs.  $x$

(3) 식과 같은 결과를 얻게 된다.

Methyl ethyl ketone—Alcohol System 에 대해서 Fig. 5 에서 求한  $H$ 와  $L$ 의 값을 (3)식에 代入하면 다음의 (4)식과 같은 Methyl ethyl ketone—Alcohol System 의 一般式을 얻을 수 있다.

$$\log \alpha = 0.868 + m(x + 1.225) \quad (4)$$

即 같은 Methyl ethyl ketone과 다른 Alcohol 類들로 이루어지는 binary system 에서는 直線의 slope ( $m$ )만 決定되면  $\log \alpha$  와  $x$  와의 關係式을 얻을 수 있다.

各系에 對해서 Fig. 5 에서 求한 slope 를 (4)식에 代入해서 정리하면 다음의 (5) (6) (7) 및 (8)식과 같이 2 定數直線式을 얻게 된다. 但 여기서 液組成 ( $x$ )은 Methyl ethyl ketone을 나타내고,  $\alpha$ 는 alcohol에 對한 Methyl ethyl ketone의 比揮發度이다.

Methyl ethyl ketone—Methanol system;

$$\log \alpha = -0.628x + 0.099 \quad (5)$$

Methyl ethyl ketone—Ethanol system;

$$\log \alpha = -0.501x + 0.254 \quad (6)$$

Methyl ethyl ketone—*n*-Propanol system;

$$\log \alpha = -0.345x + 0.445 \quad (7)$$

Methyl ethyl ketone—*n*-Butanol system;

$$\log \alpha = -0.170x + 0.660 \quad (8)$$

여기서 slope 를 求하기 爲해서는 P 點이 決定되어 있으므로 다른 한點의 精確한 氣液平衡 data만 測定하면 된다.

다음에 任意의 液組成에 對해서 (5) (6) (7) 및 (8)

式에서 求한  $\alpha$  값을 (1) 式을 재정리해서 얻은 다음의 (9) 式에 代入해서 任意의 液組成에 對한  $y$  값을 求할 수 있다.

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (9)$$

Table 5 에서와 같이 測定値와 推算式 (7) 과 (8) 式에

data 를 推算할 수 있는 一般式을 求했다. 그리고 推算式으로 부터 計算한 計算値와 測定値를 比較하여 이들의 平均오차 범위가  $\pm 0.002$  以內임을 確認했다.

## Nomenclature

$P^\circ$  : Vapor pressure of pure component corresponding

Table 5. Comparison with Empirical Equation

M. E. K— <i>n</i> -Propanol System				M. E. K— <i>n</i> -Butanol System			
$x$	$y$ obs.	$y$ calc.	Deviation	$x$	$y$ obs.	$y$ calc.	Deviation
0.054	0.125	0.132	-0.007	0.071	0.246	0.253	-0.007
0.093	0.206	0.209	-0.003	0.112	0.356	0.356	0.000
0.128	0.271	0.270	+0.001	0.160	0.447	0.449	-0.002
0.171	0.337	0.334	+0.003	0.219	0.541	0.541	0.000
0.235	0.413	0.415	-0.002	0.287	0.620	0.622	-0.002
0.284	0.469	0.469	0.000	0.367	0.698	0.696	+0.002
0.366	0.547	0.546	+0.001	0.432	0.745	0.746	-0.001
0.440	0.605	0.606	-0.001	0.526	0.805	0.805	0.000
0.533	0.677	0.676	+0.001	0.610	0.847	0.849	-0.002
0.572	0.701	0.702	-0.001	0.708	0.894	0.894	0.000
0.641	0.748	0.749	-0.001	0.781	0.922	0.923	-0.001
0.730	0.810	0.808	+0.002	0.843	0.947	0.946	+0.001
0.804	0.859	0.858	+0.001	0.895	0.965	0.965	0.000
0.879	0.909	0.909	0.000	0.940	0.981	0.980	+0.001
0.943	0.957	0.956	+0.001				
Mean Deviation				Mean Deviation			
$\pm 0.002$				$\pm 0.002$			

서 求한 計算値를 比較하여, 全組成範圍에서 平均오차  $\pm 0.002$  以內에서 一致됨을 보았다. 그러나 일반적으로 binary system 에서 各 成分의 稀薄溶液部分에서는 平衡 data 를 正確하게 測定하기가 困難하다.

本實驗에서도 稀薄溶液部分의 값은 Fig. 5 에서 보는 바와같이 直線으로 부터 若干 벗어남을 免치 못하였다.

## 5. 結 論

以上の Methanol—Methyl ethyl ketone, Ethanol—Methyl ethyl ketone, Methyl ethyl ketone—*n*-Propanol 및 Methyl ethyl ketone—*n*-Butanol system 의 4 個의 定壓氣液平衡實驗에 對해서 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 이들의 氣液平衡 data 를 Herington 의 consistency test 등 여러가지 方法으로 檢討한 結果, 平衡 data 가 健全함을 알았다.

(2) 또 이들 system 에 있어서 比揮發度の 對數値와 液組成과의 사이에는 直線關係가 成立되고 이들 直線의 연장선이 한點에 모이는 것을 발견하고 이 關係로 부터 Methyl ethyl ketone—Alcohol system 의 氣液平衡

to observed boiling point

$x$  : Mole fraction in liquid phase

$y$  : Mole fraction in vapor phase

$\alpha$  : Relative volatility

$\gamma$  : Activity coefficient in liquid phase ( $=\pi y/P^\circ x$ )

$\pi$  : Total pressure of system

MeOH : Methanol, EtOH ; Ethanol

*n*-PrOH : *n*-Propanol, *n*-BuOH ; *n*-Butanol

M. E. K : Methyl ethyl ketone

## Subscripts

1, 2 : Component identity

## References

- 1) Privott, W. J., Paul, D. R., Jolls K. R., Schoenborn, E. M.; *J. Chem. Eng. Data.* 11 (3), 331 (1966).
- 2) Hellwig, L. R. and Winkle, M. V.; *Ind. Eng. Chem.* 45, 625 (1953).
- 3) Herington, E. F. G.; *J. Inst. Petrol.* 37, 457

- (1951).
- 4) Redlich, O. and Kister, A.T.; *Ind. Eng. Chem.* 40, 345 (1948).
  - 5) Park, W.K., Bae, H.K.; *J. KIChE.* 8, 221 (1970).
  - 6) Park, W.K.; *J. KIChE.* 9, 121 (1971).
  - 7) Park, W.K.; *J. KIChE.* 9, 181 (1971).
  - 8) Washburn, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 41, 729 (1919).
  - 9) 火田, 杉山, 小林, et. al. ; “化學實驗法” 東京化學同人 (1965).
  - 10) Perry, J.H.; “Chemical Engineer’s Handbook” 4th. Ed. section 3. McGraw-Mill Book Co. New York (1963).
  - 11) 日本化學工學協會編; 物性定數 3集 p 5~7 日本丸善 (1965).
  - 12) Holmes, M.J. and Winkle, M.V.; *Ind. Eng. Chem.* 62, 21 (1970).
  - 13) Ohe, S.; *Chem. Eng. Japan.* 31, 293 (1967).
  - 14) Prahl, W.M; *Ind. Eng. Chem.* 43, 1767 (1951).
  - 15) Kretschmer, C.B.; *J. Am. Chem. Soc.* 71(5) 1795 (1949).
  - 16) Park, W.K.; Ph.D. Thesis. Inha Univ. (1972).
  - 17) Komatsu, H. and Hirata, M.; *Kogyo Kagaku Zasshi.* 72, 1419 (1969).

