

減壓下에서의 Methyl alcohol-Ethyl acetate 系の 氣液平衡

朴 元 圭* · 都 甲 守* · 沈 弘 燮* · 鄭 百 永*

Vapor-Liquid Equilibrium of Methyl alcohol-Ethyl acetate system at Subatmospheric Pressures

*Won-Kyu Park · *Kap-Soo Do · *Hong-Seub Shim · *Baik-Young Chung

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

Abstract

The vapor-liquid equilibrium data for methyl alcohol-ethyl acetate system measured under subatmospheric pressures are presented in this paper.

In order to confirm the accuracy of the experimental results, the x-y data measured are thermodynamically analyzed by the method applied in the previous studies.¹⁾⁻³⁾

It is shown that the plot between logarithmic value of relative volatility and liquid phase composition is linear and the pressure variation does not change the slope of the plot.

An empirical x-y relation is proposed and the pressure effect on the azeotropic composition is discussed in this paper.

1. 緒 論

蒸溜은 一般의 常壓下에서 行하여지고 있으나, 特殊한 境遇에는 高壓 또는 減壓下에서 行하여지는 수가 있다. 지금까지 大氣壓下에서 蒸溜하는 데 基礎資料가 되는 氣液平衡値와 推算式⁴⁾⁻⁶⁾은 많이 發表되어 있지만 減壓下에서의 氣液平衡値와 推算式은 別로 發表되어 있지 않다.

工業의 應用되는 減壓蒸溜의 目的은 主로 蒸溜裝置內의 壓力을 減少 시켜서 蒸溜하려는 物質의 沸點을 낮추므로써 蒸發速度를 크게하고 혹은 高溫에서 重合 또는 蒸分解를 일으키는 物質을 蒸溜하는데 使用되어지고 있다. 또 共沸混合物에는 共沸點이 蒸溜裝置內의 壓力의 變化에 따라 移動하므로 適當한 壓力을 選定하므로써 有利하게 蒸溜를 할 수 있는 境遇가 있고

어떤 系에서는 共沸點의 消去로 可能할 境遇가 있다. 本研究에서는 Methyl alcohol-Ethyl acetate 系の 氣液平衡値를 500 mm Hg, 200 mm Hg, 100 mm Hg 下에서 測定하여 이 測定値의 健全性을 檢討하고 減壓下에서 比揮發度의 對數値와 液組成과의 關係를 考察하여 이系에서 減壓下의 어떤 壓力에서도 平衡値를 求할 수 있는 推算式을 定하였다. 그리고 減壓下에서의 共沸組成에 대한 壓力의 影響에 對하여 考察하였다.

2. 實 驗

2-1. 實驗裝置 및 方法

減壓下에서의 氣液平衡値를 얻기 위하여 本實驗에 使用한 裝置를 Fig. 1 에 圖示했다. 여기에 使用한 蒸溜裝置는 Smith-Bonner 型⁷⁾에 減壓裝置를 連結하였다.

實驗方法은 미리 調製한 Methyl alcohol-Ethyl acetate 溶液 約 200 ml 를 Cock ①로 부터 供給한 後 Cock ①

*嶺南大工大 化學工學科

을 잠구고 Cock 10을 열어 Vacuum pump 14를 작동시킨다. 동시에 Hot magnetic stirrer 4로서 液相을過熱이 되지 않도록 교반하면서 Transformer 15으로加熱을調節하였다. Mercury Manometer 9가設定壓力을 나타내고 液相이 끓어서 裝置內의 壓力이 固定된것을 確認한 後 Cock 10을 잠근다. 蒸發된 液體가 Condenser에 완전히 넘어오기 前에 생기기 쉬운 Partial Condensation을 防止하기 위하여 피복된 Ni-Cr wire로 still의 上部를 保溫하고 蒸氣相의 溫度가 液相의 溫度보다 항상 3~5°C가 높도록 Transformer 15로써 蒸氣相의 加熱을 調節하였다. 液相과 蒸氣相이 一定한 溫度를 維持하고 난 後 約 一時間 동안 더 蒸溜를 계속하여 충분히 平衡狀態에 到達시킨 後 加熱을 中止시키고, Cock 10을 서서히 열고 Cock 13을 열어서 裝置內의 壓力을 常壓으로 한 다음 Cock 2, 3에서 各 試料를 約 5ml씩 取하여 液相側과 蒸氣相側의 組成을 分析하였다. 設定壓力은 500 mm Hg, 200 mm Hg, 100 mm Hg를 設定하였으며 各壓力마다 約 20個의 組成에 對한 平衡值를 測定하였다.

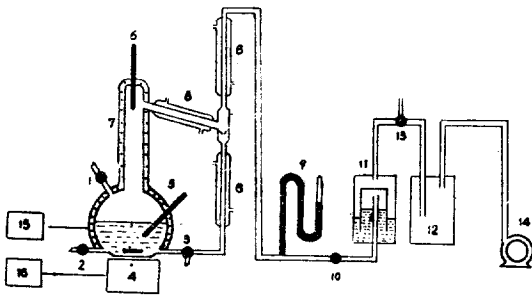


Fig. 1 Apparatus for Measuring Vapor-Liquid Equilibrium Data

1. Raw material inlet
2. Liquid phase outlet
3. Vapor phase outlet
4. Hot magnetic Stirrer
5. Thermometer in liquid phase
6. Thermometer in vapor phase
7. Ni-Cr wire
8. Condenser
9. Manometer
10. Cock
11. Manostat
12. Trap
13. Cock
14. Vacuum pump
15. Transformer
16. Transformer

2-2. 試 藥

Methyl alcohol은 特級試藥을 使用하였고 Ethyl acetate는 一級試藥을 再蒸溜하여 使用하였으며 純度를 確認하기 위하여 密度, 屈折率 및 沸點을 測定하여 文獻値와 比較하여 Table 1과 같이 거의 一致됨을 確認하였다.

Table 1. Physical Properties of Reagents used

Reagents used	Density (ρ_4^{20})		Refractive Index (n_D^{20})		Boiling Point ($^{\circ}\text{C}$)	
	Exp.	Lit. (8)	Exp.	Lit. (9)	Exp.	Lit. (10)
Methyl alcohol	0.7926	0.7928	1.3288	1.3286	64.6	64.7
Ethyl acetate	0.9005	0.9005	1.3723	1.3724	77.0	77.1

2-3. 分析方法

蒸氣相 및 液相側에서 取한 試料를 分析하는 몇가지 方法이 있으나 本實驗에 使用한 두 物質의 屈折率은 相當한 差異를 나타내므로 屈折率과 組成關係를 利用하여 分析하였다. 그러나 Methyl alcohol-Ethyl acetate系의 屈折率과 組成關係는 아직 알려져 있지 않으므로 먼저 알고 있는 組成에서 屈折率을 測定하여 檢量曲線을 作成 (Fig. 2) 하고 平衡實驗에서 取한 試料의 屈折率을 測定하므로써 組成을 알 수 있었다.

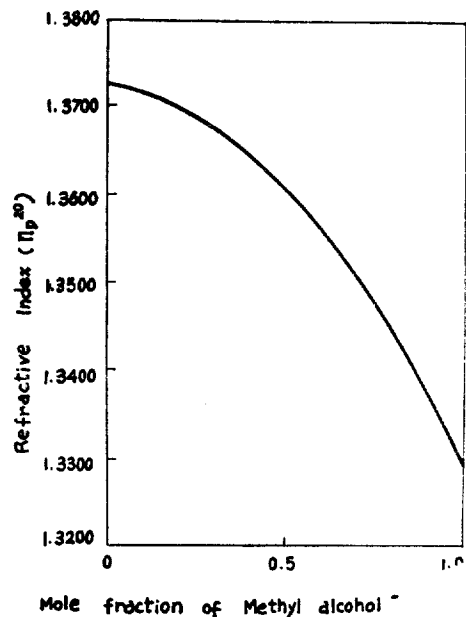


Fig. 2 Relation between Refractive Index and Composition

3. 實驗結果

本實驗에서 測定한 Methyl alcohol-Ethyl acetate 系의 500 mm Hg, 200 mm Hg, 100 mm Hg 下에서의 氣液平衡値는 Table 2, 3, 4 와 같으며 Fig. 3 에 壓力의 변화에 따른 x-y diagram 을 表示했으며 Fig. 4 에는 平衡溫度의 變化를 나타내었다. 또 各 壓力에 따른 共沸點은 Table 5 와 같다.

여기에 表示된 760 mm Hg 下에서의 氣液平衡値는 文獻值²⁾를 引用했다.

Table 2. Experimental Data for Methyl alcohol-Ethyl acetate system at 500 mm Hg

$t^{\circ}\text{C}$	x	y
59.0	0.095	0.250
56.8	0.157	0.343
55.2	0.220	0.410
53.0	0.350	0.508
52.0	0.468	0.575
52.0	0.498	0.591
51.6	0.610	0.648
51.2	0.672	0.682
51.5	0.694	0.695
51.5	0.767	0.741
52.1	0.827	0.790
52.3	0.866	0.822
52.5	0.872	0.829
52.8	0.906	0.865
53.3	0.942	0.908

Table 3. Experimental Data for Methyl alcohol-Ethyl acetate system at 200 mm Hg

$t^{\circ}\text{C}$	x	y
36.8	0.114	0.265
34.5	0.202	0.372
33.6	0.268	0.428
32.8	0.307	0.456
32.3	0.362	0.492
32.0	0.412	0.521
31.6	0.501	0.563
31.5	0.587	0.612
31.5	0.686	0.667
31.8	0.731	0.696
31.6	0.778	0.731
32.0	0.845	0.785
32.7	0.924	0.880

Table 4. Experimental Data for Methyl alcohol-Ethyl acetate system at 100 mm Hg

$t^{\circ}\text{C}$	x	y
21.9	0.125	0.265
20.2	0.210	0.361
19.0	0.298	0.436
19.0	0.313	0.445
18.4	0.405	0.500
18.2	0.422	0.510
18.0	0.445	0.524
18.0	0.498	0.550
17.9	0.572	0.588
17.9	0.620	0.618
18.0	0.710	0.669
18.3	0.782	0.720
18.5	0.824	0.759
19.2	0.905	0.824

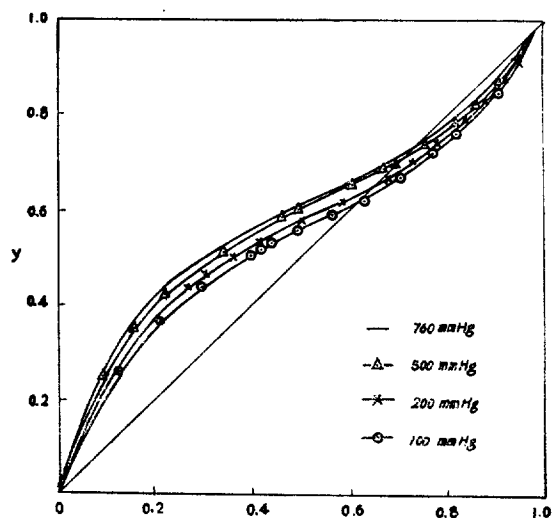


Fig. 3 Equilibrium Diagram for Methyl alcohol-Ethyl acetate System

Table 5. Azeotropic points at subatmospheric Pressures

Pressures	Azeotropic Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Azeotropic Composition (Mole fraction of Methyl alcohol)
760 mm Hg	62.3	0.718
500 mm Hg	51.3	0.694
200 mm Hg	31.5	0.643
100 mm Hg	17.9	0.608

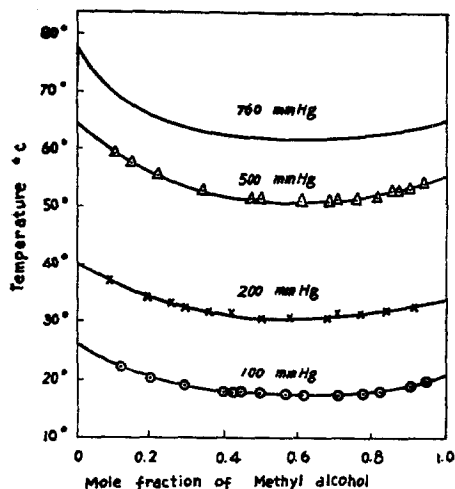


Fig. 4 Boiling point vs. Composition

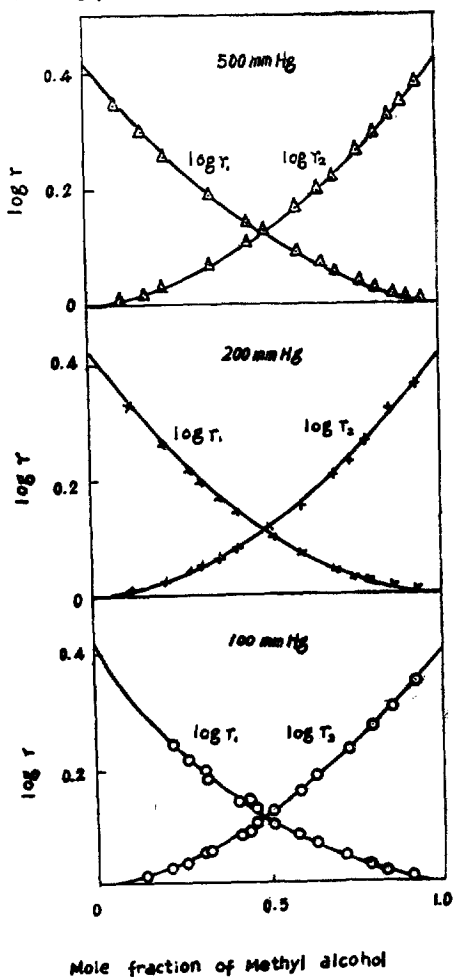


Fig. 5 Activity Coefficient vs. Composition

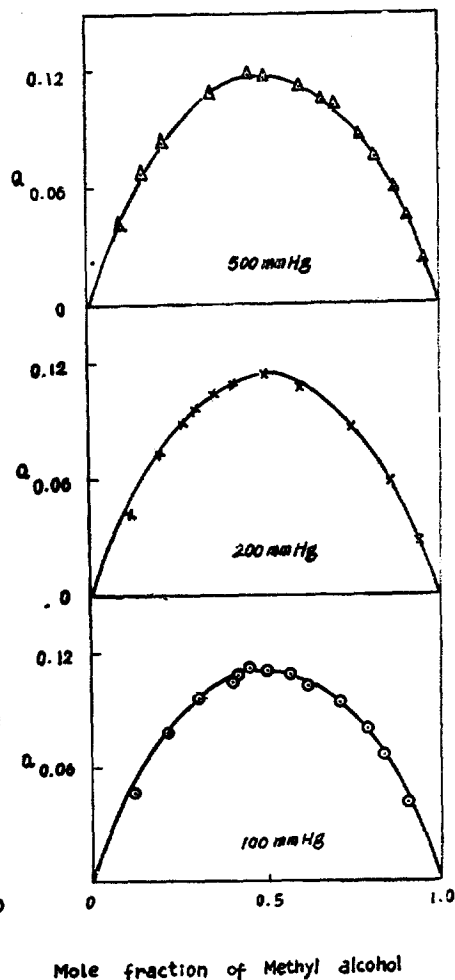


Fig. 6 Q function vs. Composition

4. 考 察

4-1. 測定値의 健全性 檢討

本實驗에서 測定한 氣液平衡値가 健全한가를 確認하기 위하여 前報¹⁾⁻³⁾와 같은 方法으로 活動度係數와 液組成과의 關係(Fig. 5), Q 函數와 液組成과의 關係(Fig. 6) 그리고 Herington의 Consistency Test (Fig. 7, Table 6)에 依하여 檢定한 結果 本測定値들이 健全하다는 것을 알 수 있었다.

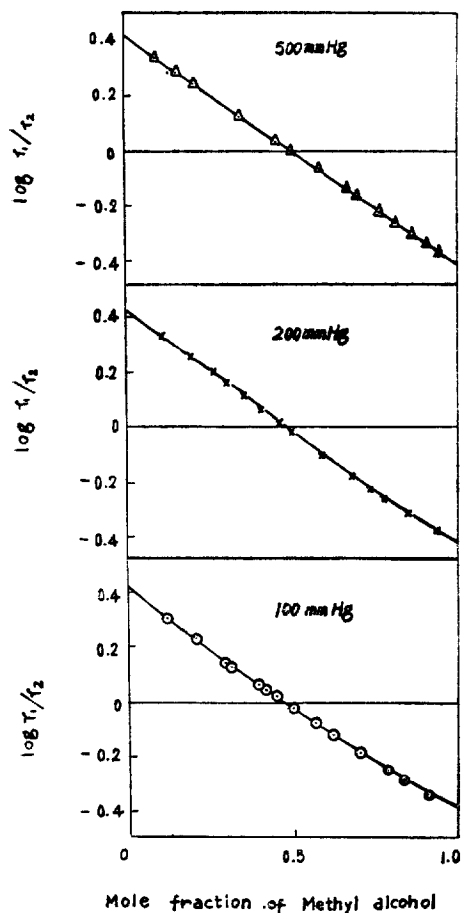


Fig. 7 Herington Test

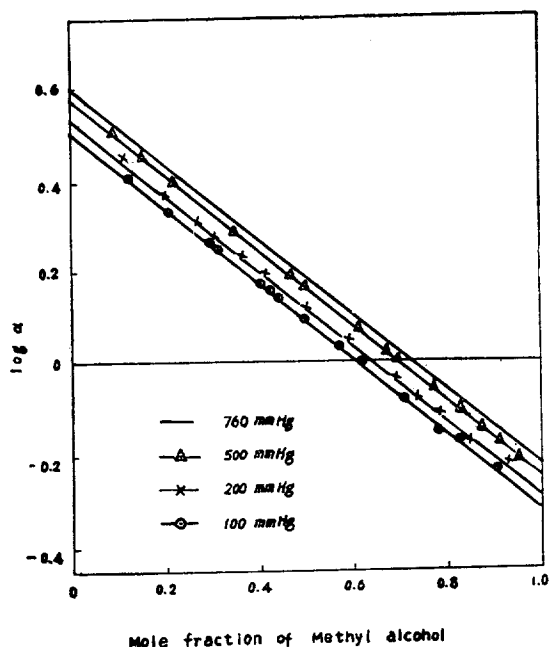
Table 6 Results of Herington's Consistency Test

Pressures	D	J	Temp. range
760 mm Hg	2.41	6.62	14.8
500 mm Hg	2.21	6.10	13.2
200 mm Hg	2.10	4.77	9.7
100 mm Hg	2.32	4.17	8.1

4-2. 比揮發度の對數値와 液組成과의 關係

檢定된 測定値를 利用하여 減壓下에서의 液組成에 對한 蒸氣組成을 求하는 推算式을 얻기 위하여 比揮發度の 對數値와 液組成 關係를 考察하였다.

減壓下에서 二成分系의 氣液平衡値를 推算하는 方法에는 熱力學的으로 유도된 半理論式¹¹⁾ 및 實驗式¹²⁾ 등이 一部 發表된 바 있다. Hirata¹¹⁾ 등은 減壓下에서의 氣液平衡値의 液組成을 比揮發度の 對數値와 plot 하면 各 等壓線은 서로 平行線임을 究明하였다. 本實驗에서 測定하여 計算한 Methyl alcohol-Ethyl acetate 系의 比揮發度の 對數値와 液組成의 關係를 plot 하면 Fig. 8 와 같이 平行線이 된다.

Fig. 8 Relation between Log α and Composition

여기서 各 壓力下의 直線의 式을 最少自乘法에 依하여 求하면 slope 는 -0.830 이 되고 이렇게 求한 比揮發度の 對數値와 液組成과의 關係式들은 各 壓力下에서 다음과 같은 式으로 表示된다.

$$760 \text{ mm Hg; } \log \alpha = -0.830x + 0.596 \quad (1)$$

$$500 \text{ mm Hg; } \log \alpha = -0.830x + 0.576 \quad (2)$$

$$200 \text{ mm Hg; } \log \alpha = -0.830x + 0.534 \quad (3)$$

$$100 \text{ mm Hg; } \log \alpha = -0.830x + 0.505 \quad (4)$$

(1)~(4)식을 하나의 식으로 만들기 위하여 各 直線의 Intercept(B)와 全壓(π)을 log-log paper 上에서 plot 한 結果 直線이 成立되었다. (Fig. 9)

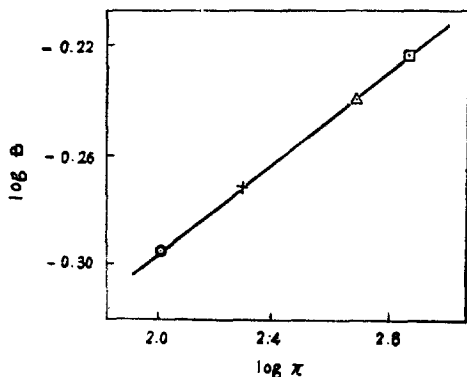


Fig. 9 $\log \pi$ vs. $\log B$

여기서 Intercept(B)와 全壓(π) 사이에는 다음 식이 얻어진다.

$$\log B = 0.082 \log \pi - 0.461 \quad (5)$$

즉

$$B = 0.346 \cdot \pi^{0.082} \quad (6)$$

(6)식과 (1)~(4)식을 綜合하여 다음 식을 얻었다.

$$\log \alpha = -0.830x + 0.346 \cdot \pi^{0.082} \quad (7)$$

또 二成分系 氣液平衡에서 比揮發도와 $x-y$ 關係는 다음 식으로 表示된다.

$$y = \frac{\alpha x}{1 - x(1 - \alpha)} \quad (8)$$

그러므로 減壓下의 모든 壓力에서의 Methyl alcohol-Ethyl acetate 系의 $x-y$ data 는 (7), (8)식을 使用하여 計算値와 實驗値를 比較한 結果 平均誤差 $\pm 0.4\%$ 內에서 推算할 수 있음을 알았다.

4-3. 共沸組成에 對한 壓力의 影響

共沸組成에 對한 壓力의 影響에 關하여 Vrevskii¹³⁾는 最低共沸混合物이 沸點에서 二相을 이루지 않을 境遇에 壓力이 增加하면 (沸點이 上昇됨) 蒸發潛熱이 큰 成分의 含量이 相對的으로 增加한다고 하였다. 本研究

에서도 壓力이 大氣壓 以下로 減少함에 따라서 蒸發潛熱이 큰 成分인 Methyl alcohol의 組成으로 表示한 共沸組成이 減少하였다.

(Table 5 참조) 여기서 沸點에 對한 蒸發潛熱은 Methyl alcohol이 8.419 kcal/mole, Ethyl acetate가 7.354 kcal/mole 이다. 또 Othmer¹⁴⁾ 등은 Clausius-Clapeyron 式에 依하여 全壓과 共沸組成은 log-log paper 上에서 直線關係가 있음을 밝혔다. 本研究에서도 全壓과 共沸組成 사이의 關係를 考察한 結果 直線關係가 成立되었다. (Fig. 10)

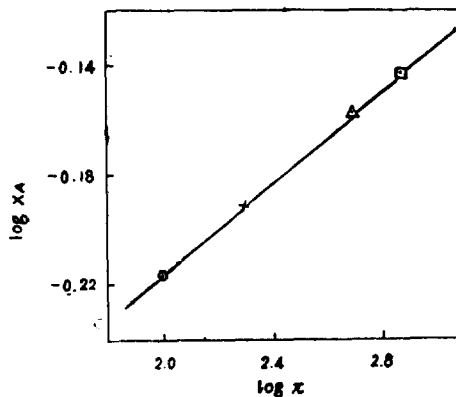


Fig. 10 Effect of Pressure on the change of Azeotropic Composition.

5. 結 論

500 mm Hg, 200 mm Hg, 100 mm Hg 下에서 Methyl alcohol-Ethyl acetate 系의 氣液平衡實驗値와 760 mm Hg 下에서의 文獻値를 檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 이들 測定値의 健全性を 確認하고 $x-y$ data 를 提示했다.

(2) 이 系에 있어서 比揮發도의 對數値와 液組成과 의 關係로 부터 減壓下의 어떤 壓力에서도 이 系의 $x-y$ data 를 求할 수 있는 推算式을 決定하고 이 式은 平均誤差 $\pm 0.4\%$ 범위내에서 使用이 可能한 것을 確認하였다.

(3) 이 系에 있어서도 共沸組成은 壓力 減少에 따라 減少하였으며 이들 사이에는 規則性이 있음을 確認하였다.

Nomenclature

B =Intercept

x =Mole fraction of Methyl alcohol in liquid phase

y =Mole fraction of Methyl alcohol in vapor phase

α =Relative volatility

γ =Liquid phase activity Coefficient

π =Total pressure in isobaric equilibrium

Subscripts

1, 2; Represent component 1 or 2, respectively

A; Azeotropic point

References

- (1) 朴元圭, 裴考廣: *KICChE* 8, 221 (1970).
- (2) 朴元圭: *KICChE* 9, 121 (1971).
- (3) 朴元圭: *KICChE* 9, 181 (1971).
- (4) K. Wohl; *Trans. A.I.Ch.E.*, 42, 215 (1946),
- (5) O. Redlich and A. T. Kister; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 (1948).
- (6) W. H. Prahl; *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1767 (1951).
- (7) Smith T. E. and Bonner R. F.; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2867 (1949).
- (8) 日本化學會編: “化學便覽” 日本丸善 (1958).
- (9) 火田, 杉山, 小林 et al.; “化學實驗法” 東京化學同人 (1965).
- (10) J. H. Perry; “Chemical Engineer's Handbook” 4th ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1963).
- (11) H. Komatsu and M. Hirata; *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1419 (1969).
- (12) H. Komatsu and I. Suzuki; *Kogyo Kagaku Zasshi* 72, 811 (1969).
- (13) Kogan V. B.; “共沸蒸留斗 抽出蒸留” pp. 110, GNTI, Leningrad (1967).
- (14) Othmer D. F., E. H. Ten Eyck; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2897 (1944).

