

i-Propyl Alcohol-Water-Salt 系の 液·液平衡

鹽効果에 의한 共沸混合物의 分離에 關한 研究(II)

都 甲 守 · 朴 元 圭

嶺南工專

嶺南大工大

(접수 74. 5. 17)

The Liquid-Liquid Equilibria for *i*-Propyl Alcohol —Water-Salt Systems

Kap-Soo Do

Yeung-Nam Junior Technical College
Taegu, Korea

Won-Kyu Park

College of Eng., Yeung Nam Univ.,
Taegu, Korea

요 약

i-Propyl alcohol-water 공비혼합물의 액·액평형에 미치는 염효과를 30°C, 대기압하에서 측정하였다. 예비실험으로 K₂CO₃, Na₂CO₃, KCl, NaCl 등의 염을 각각 *i*-propyl alcohol-water 균일상혼합물에 가할 경우 이들 액상이 2 액상으로 분리하며, 특히 K₂CO₃, Na₂CO₃에 있어서는 그 상층액상의 조성이 공비점을 넘어서는 결과를 얻었다. 따라서 이들 염(K₂CO₃, Na₂CO₃, KCl, NaCl)을 포함한 *i*-propyl alcohol-water 3 성분계의 상호용해도 곡선과 tie line data를 30°C, 대기압하에서 측정하였다.

이들 tie line data의 상관성을 전보¹⁾와 같이 고찰하고 plait point도 추정하였다.

염의 농도와 종류에 따른 염효과를 염의 분배율과 water에 대한 염의 선택도를 통하여 고찰한 결과 포화상태에서 KCl, NaCl, Na₂CO₃, K₂CO₃ 순으로 분리효과가 좋았다.

전보¹⁾와 본 실험을 통하여 공비혼합물의 효과적인 분리를 위한 추출—증류연속 조작의 개발이 가능할 것이라는 결론을 얻었다.

Abstract

The salt effect in liquid-liquid equilibrium for *i*-propyl alcohol-water azeotropic mixture was studied at 30°C under atmospheric pressure.

i-propyl alcohol-water homogeneous mixture was separated into two layer by addition of salt such as K₂CO₃, Na₂CO₃, KCl, etc., and especially for K₂CO₃ and Na₂CO₃ the composition of upper layer was moved to beyond the azeotropic composition.

Meanwhile, mutual solubility and tie line data were determined experimentally for the ternary systems of *i*-propyl alcohol-water-salt (K₂CO₃, Na₂CO₃, KCl, NaCl respectively) at 30°C under atmospheric pressure.

The tie line data were successfully correlated by each of five different methods—Hirata, Campbell, Hand, Treybal and Iguchi as in the previous work, and plait points of these ternary systems were located by the methods of Hand-Treybal and Iguchi.

From the results of this work and previous one, it is concluded that the developement of a new effective extraction-distillation continuous process for separating azeotropic mixtures is possible.

1. 서 론

i-propyl alcohol-water 공비혼합물에 대한 열효과와 염을 포함한 2 성분계의 상평형관계를 30°C, 대기압에서 조사하였다.

예비실험으로 임의의 *i*-propyl alcohol-water 균일상 용액에 염을 포화상태까지 첨가하여 상의 변화를 조사하고 상이 두 액상으로 분리될 경우 그 상층액의 조성을 측정하였다. K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCl, NaCl 등의 염은 두 액상으로 분리시켰으며 특히 K_2CO_3 와 Na_2CO_3 는 *i*-propyl alcohol의 농도를 크게 증가시켜 공비점을 넘어서는 상층액을 얻을 수 있었다. 공비혼합물을 분리시키는 새로운 process 설계를 위한 자료로 이들 염을 포함한 *i*-propyl alcohol-water 3 성분계의 상호용해도와 tie line data를 측정하고, 이들 data의 상관성을 여러가지 방법으로 고찰함과 동시에 plait point도 추정하였다. 염의 종류와 농도에 따른 salt effect의 크기는 염의 distribution ratio와 water에 대한 selectivity를 비교함으로써 결정하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 *i*-propyl alcohol은 미국 Mallinckrodt제 analytical reagent로 밀도 (d_{25}^{25}); 0.78250g/cm³, 굴절률 (n_D^{25}); 1.3737이며 이는 문헌치²⁾와 거의 일치하였기때문에 처리없이 사용하였고 water와 salt는 전보¹⁾와 동일한 것을 사용하였다. 예비실험으로 *i*-propyl alcohol-water계에 salt를 첨가할 경우 상변화를 조사하기 위하여 Table 1에 표시된 10종의 염을 사용하여

Table 1 Results of primary experiment

Salt	phase state*	wt% of <i>i</i> -PrOH in upper phase (salt free)
LiCl	○	69.20
NaCl	○	75.25
KCl	○	71.20
NH ₄ Cl	×	—
Na ₂ CO ₃	○	88.50
K ₂ CO ₃	○	94.15
CaCO ₃	×	—
(NH ₄) ₂ CO ₃	×	—
CaCl ₂	○	75.00
BaCl ₂	×	—

Original composition of *i*-PrOH-water system : 43.60 wt% *i*-PrOH

* ○ Heterogeneous phase

× Homogeneous phase

43.60 wt% *i*-propyl alcohol의 *i*-propyl alcohol-water

용액에 완전 포화가 되고 바닥에 약간 남을 때까지 가하여 30°C의 항온조내에서 4시간 유지시킨 후 상의 변화를 조사하고, 상의 변화가 일어날 경우 상층액상의 조성을 측정하였다. 그 결과 NH₄Cl, CaCl₂ 및 BaCl₂를 제외한 다른 염은 두상으로 분리가 일어났고 특히 K₂CO₃, Na₂CO₃는 이들 상층액상의 조성이 공비점 (37.4 wt% *i*-PrOH)을 넘어서는 것을 확인하였다.

K₂CO₃, Na₂CO₃, KCl 및 NaCl 염에 대하여는 이들 각각의 염을 포함한 *i*-propyl alcohol-water-salt 3 성분계의 상호용해도와 tie line data를 측정하였다. 상호용해도 data는 water-salt 일정량을 30°C의 항온조내에서 *i*-propyl alcohol로 적정하여 백탁점까지의 상호용해량을 3회 측정하고 그 평균값으로 각각 중량%로 환산하였고, 액·액평형 data는 임의조성의 *i*-propyl alcohol-water 혼합액 약 50ml에 salt를 가하여 두 액상으로 분리시킨후 30°C의 항온조에서 약 4시간 정치시켜 상층액상과 하층액상에서 micro pipet로 각각 약 10ml를 30ml 용량의 평량병에 채취하여 전체무게를 달고 용해한 salt의 조성을 carbonate는 HCl 표준용액으로, halide는 AgNO₃ 표준용액으로 적정하여 중량%로 구하여 solubility curve상의 점에서 각 액상의 조성 (wt. %)을 구하였다. solubility curve에서 구한 조성과 별도로 구한 조성의 값이 일치한다는 사실을 전보¹⁾에서 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

i-propyl alcohol-water-salt (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCl 및 NaCl) 3 성분계에 대한 상호용해도와 tie line data를 Table 2~5와 Fig. 1~4에 표시하였다. Fig. 3과 4에서는 tie line data의 값의 차이가 작아 전 tie line을

Table 2. Mutual solubility and tie-line data for *i*-Propyl alcohol-water-potassium carbonate at 30°C

Mutual solubility (wt%) at 30°C

Run No.	<i>i</i> -PrOH	H ₂ O	K ₂ CO ₃
1	0.00	40.45	59.55
2	1.88	71.80	26.32
3	4.59	73.45	21.96
4	6.35	75.93	17.72
5	12.23	75.20	12.57
6	16.71	73.49	9.80
7	26.01	67.26	6.73
8	35.23	60.72	4.05
9	37.03	59.47	3.50
10	40.32	56.84	2.84
11	41.60	55.86	2.54
12	45.78	52.13	2.09
13	45.94	52.32	1.74
14	65.44	33.72	0.84
15	69.76	29.65	0.59
16	99.99	0.00	0.01

Tie-line (wt%) at 30°C

Run No.	i-Propyl alcohol phase			Water phase		
	i-PrOH	H ₂ O	K ₂ CO ₃	i-PrOH	H ₂ O	K ₂ CO ₃
1	72.60	26.90	0.500	5.20	74.90	19.90
2	74.00	25.59	0.410	4.00	73.90	22.10
3	76.70	23.00	0.301	2.50	72.40	25.10
4	89.20	13.73	0.107	1.02	57.18	41.70

Table 3. Mutual solubility and tie-line data for i-propyl alcohol-water-sodium carbonate System at 30°C
Mutual solubility (wt%) at 30°C

Run No.	i-PrOH	H ₂ O	Na ₂ CO ₃
1	0.00	68.62	31.38
2	1.97	75.41	22.62
3	2.68	78.91	18.41
4	8.03	78.83	13.14
5	10.89	78.63	10.48
6	18.10	74.46	7.44
7	26.35	69.05	4.60
8	28.92	67.24	3.84
9	29.89	66.42	3.69
10	31.14	65.42	3.44
11	31.12	65.60	3.28
12	35.43	62.09	2.48
13	39.49	58.56	1.95
14	50.32	48.71	0.97
15	99.99	0.00	0.01

Tie-line data (wt%) at 30°C

Run No.	i-Propyl alcohol phase			Water phase		
	i-PrOH	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	i-PrOH	H ₂ O	Na ₂ CO ₃
1	50.03	48.98	0.99	3.72	79.02	17.26
2	57.21	42.00	0.79	1.80	73.30	24.90
3	60.27	39.00	0.73	0.88	71.02	28.10
4	61.41	37.90	0.69	0.50	69.50	30.00

Table 4. Mutual solubility and tie-line data for i-propyl alcohol-water-potassium chloride system at 30°C
Mutual solubility (wt%) at 30°C

Run No.	i-PrOH	H ₂ O	KCl
1	0.00	74.14	25.86
2	9.30	69.77	20.93
3	12.80	67.10	20.10
4	25.78	66.10	18.12
5	22.37	62.94	14.69

6	32.66	56.28	11.06
7	37.04	53.98	8.98
8	43.67	50.07	6.26
9	55.50	42.30	2.20
10	63.45	34.73	1.82
11	73.91	25.25	0.84
12	84.79	15.01	0.20
13	99.97	0.00	0.03

Tie-line data (wt%) at 30°C

Run No.	i-Propyl alcohol phase			Water phase		
	i-PrOH	H ₂ O	KCl	i-PrOH	H ₂ O	KCl
1	42.75	50.95	6.30	24.97	61.00	14.03
2	47.50	47.05	5.45	19.86	63.99	16.15
3	49.00	46.10	4.90	15.41	66.30	18.29
4	51.50	44.00	4.50	11.60	68.40	20.00

Table 5. Mutual solubility and tie-line data for i-propyl alcohol-water-sodium chloride system at 30°C
Mutual solubility (wt%) at 30°C

Run No.	i-PrOH	H ₂ O	NaCl
1	0.00	73.76	26.24
2	3.32	73.11	23.57
3	9.35	71.57	19.08
4	12.92	70.61	16.47
5	16.24	69.80	13.96
6	24.52	64.70	10.78
7	43.51	49.84	6.65
8	48.10	46.34	5.56
9	55.64	39.92	4.44
10	63.59	33.10	3.31
11	70.68	29.15	2.17
12	71.71	26.32	1.97
13	75.31	23.15	1.54
14	77.26	21.66	1.08
15	99.99	0.00	0.01

Tie-line data (wt%) at 30°C

Run No.	i-Propyl alcohol phase			Water phase		
	i-PrOH	H ₂ O	NaCl	i-PrOH	H ₂ O	NaCl
1	71.47	26.52	2.01	8.85	72.00	19.15
2	72.06	26.00	1.94	7.10	72.50	20.40
3	73.05	25.10	1.85	6.00	72.80	21.20
4	73.61	24.60	1.79	5.10	73.00	21.90

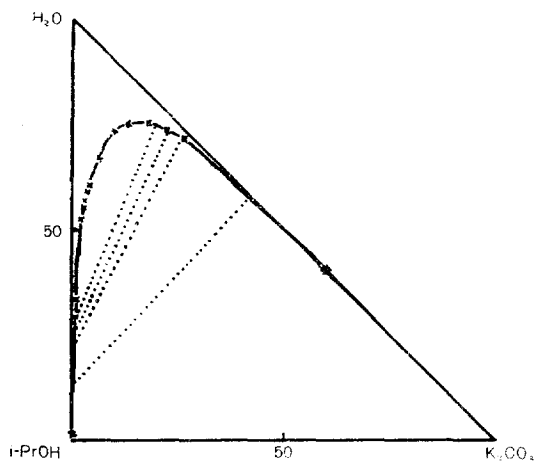


Fig. 1 Mutual solubility curve and tie lines for *i*-propyl alcohol-water-potassium carbonate system at 30°C

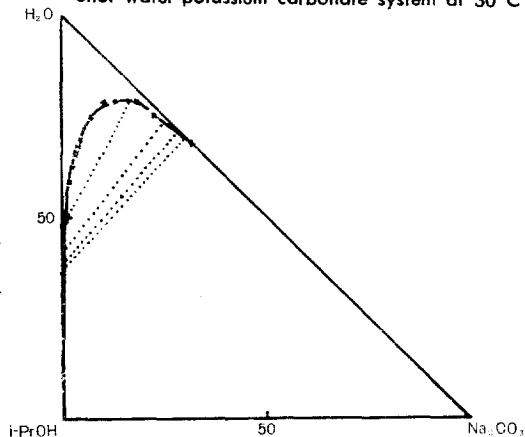


Fig. 2 Mutual solubility curve and tie lines, for *i*-propyl alcohol-water-sodium carbonate system at 30°C

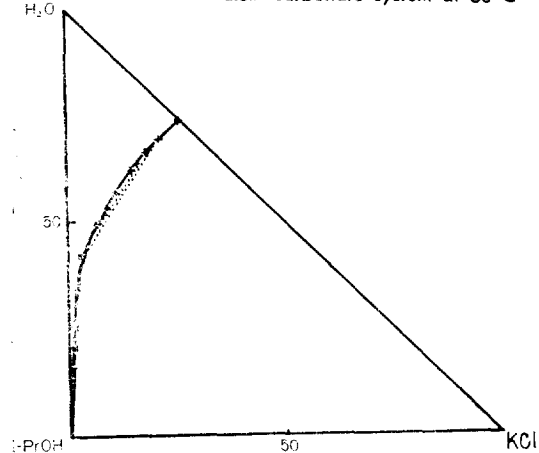


Fig. 3 Mutual solubility curve and tie lines for *i*-propyl alcohol-water-potassium chloride system at 30°C

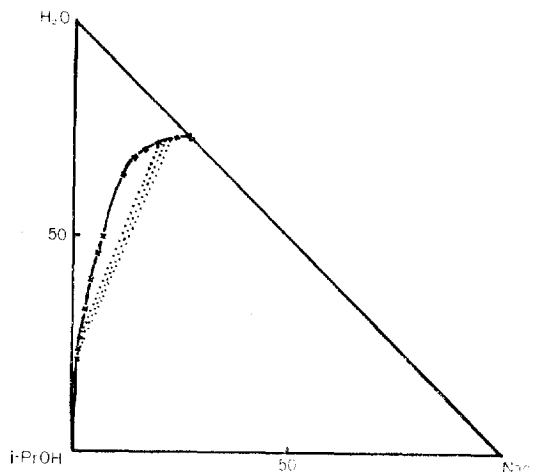


Fig. 4 Mutual solubility curve and tie lines for *i*-propyl alcohol-water-sodium chloride system at 30°C

작은 graph 상에 모두 나타내지 못하였다. (Table 4, 5 참조)

3-2. Tie line data의 상관관계

Tie line data의 상관관계로 액체로서 이루어진 액상 3 성분관계에 대하여는 Hirata³⁾, Campbell⁴⁾, Hand⁵⁾, Treybal⁶⁾, Iguchi^{7)~10)} 등^{11)~13)}의 plot가 있었다. 전보¹⁾에서 salt를 포함한 액상 3 성분계에 대하여도 이들 상관관계가 적용됨을 확인하였다. *i*-propyl alcohol-water-salt 계에서도 이들 관계를 Fig. 5~8에 plot하였다.

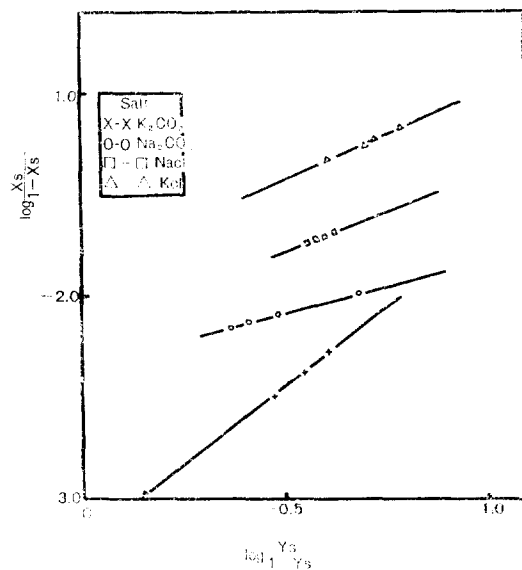


Fig. 5 Plots of $\log \frac{x_s}{1-x_s}$ vs. $\log \frac{y_s}{1-y_s}$ for *i*-propyl alcohol-water-salt systems

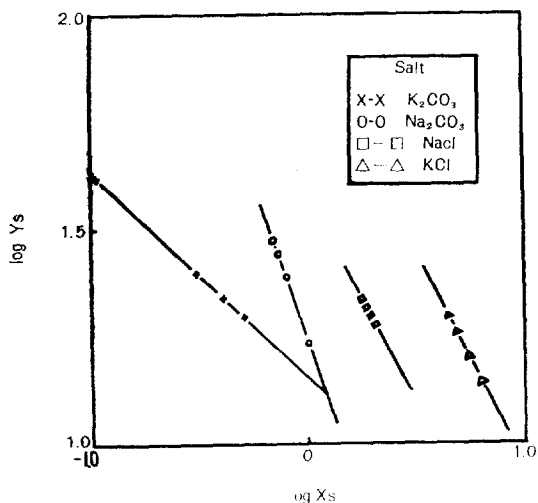


Fig. 6 Plots of $\log x_s$ vs. $\log y_s$ for *i*-propyl alcohol-water-salt systems

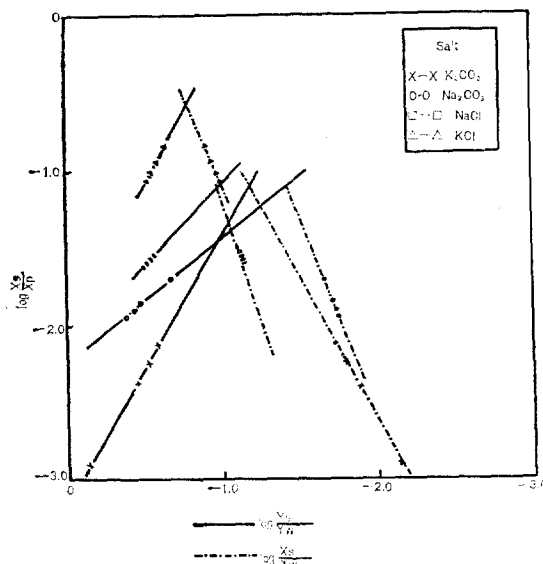


Fig. 7 Correlation lines for *i*-propyl alcohol-water-salt systems.

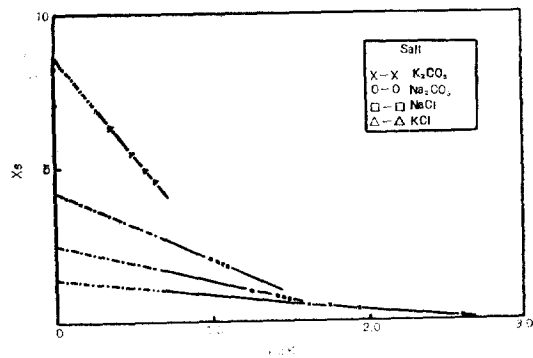


Fig. 8 Plots of $\log K$ vs. x_s for *i*-propyl alcohol-water-salt systems.

도표상에서 x 는 alcohol phase의 조성, y 는 water phase의 조성이고 첨자로 s 는 salt, p 는 *i*-propyl alcohol, w 는 water를 나타내고, K 는 salt의 distribution ratio이다.

이들 결과에 따르면 *i*-propyl alcohol-water-salt 계에도 전 상관관계를 잘 만족하여 salt를 포함한 3 성분 계에도 이들 관계가 잘 적용됨을 재확인하였다.

3-3. Plait point의 추정

앞 상관관계중 Fig. 7에서 두 직선의 교점의 좌표를 구하고 이를 연립하여 풀면 plait point에서의 x_w , x_p 를 구할수 있고, 또 Fig. 8에서 $\log K (= \log \frac{y_s}{x_s})$ 의 값을 0으로 외삽하여 plait point에서의 x_s 의 값을 구하고 solubility curve에서 x_p , x_w 를 구할 수 있다. Table 6에 표시한 이들 두 가지 방법으로 구한 값은 서로 근사하였다.

3-4. 염효과

i-propyl alcohol-water 계에 salt를 가하므로 일어나는 상분리효과를 salt를 solute, water를 solvent로 취하여 salt의 distribution ratio와 water에 대한 salt의 selectivity를 비교하므로 고찰하였다. salt의 distribu-

Table 6. Plait point determined from correlation line

System	Method	Hand and Treybal			Iguchi		
	Composition (wt%)	x_{i-PrOH}	x_{H_2O}	x_{salt}	x_{i-PrOH}	x_{H_2O}	x_{salt}
<i>i</i> -PrOH-H ₂ O-K ₂ CO ₃		47.83	49.87	2.30	47.90	50.70	1.40
<i>i</i> -PrOH-H ₂ O-Na ₂ CO ₃		31.60	66.00	2.40	33.52	63.98	2.50
<i>i</i> -PrOH-H ₂ O-KCl		36.25	54.75	9.00	37.30	54.10	8.60
<i>i</i> -PrOH-H ₂ O-NaCl		55.60	40.18	4.22	54.90	40.90	4.20

tion ratio가 증가하는 현상은 water phase에 salt의 농도 증가와 *i*-propyl alcohol phase에 salt의 농도 감소를 일으켜 *i*-propyl alcohol의 농도가 큰 *i*-propyl alcohol 상으로 분리되는 결과를 준다. water에 대한 salt의

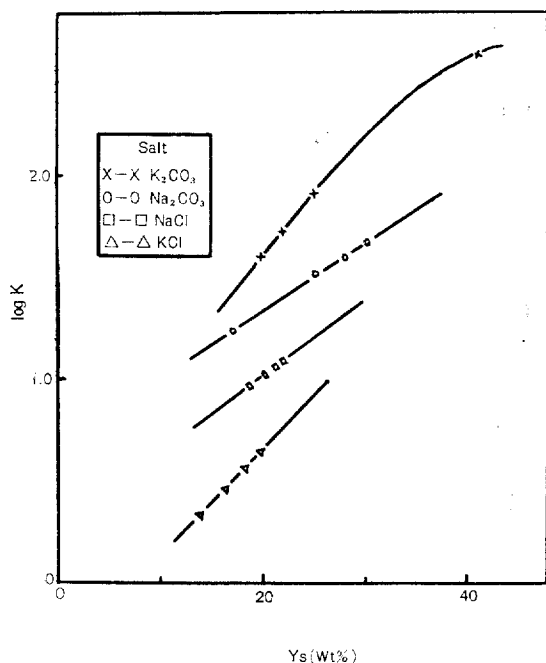


Fig. 9 Plots of Y_i vs $\log K$ for *i*-propyl alcohol-water-salt systems.

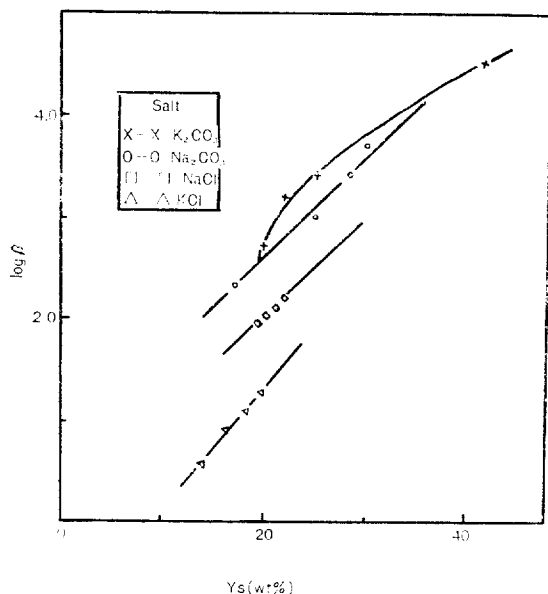


Fig. 10 Plots of Y_i vs $\log \beta$ for *i*-propyl alcohol-water-salt systems.

selectivity의 증가도 같은 결과를 준다. water phase에서의 salt의 조성에 대하여 salt의 distribution ratio (K)와 water에 대한 salt의 selectivity (β)를 Fig. 9, 10에 plot하였다. 이들 Fig에 의하면 salt의 농도가 증가하면 distribution ratio와 selectivity의 값이 커져서 분리효과가 좋아진다. 그러나 salt의 농도는 포화농도 이상은 불가능하므로 포화농도에서 분리효과가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 염의 종류에 따른 분리효과는 포화상태에서 K_2CO_3 가 가장크고 Na_2CO_3 , NaCl, KCl 순으로 된다는 것을 알았다. 이는 물에 대한 각 염의 용해도크기 순과 일치하였다. (Table 2~5)

4. 결 론

공비혼합물의 분리를 위한 새로운 process 개발을 위하여 전보¹⁾에 이어 *i*-propyl alcohol-water 공비혼합물에 대하여 염을 첨가할 경우 phase equilibrium과 salt effect를 조사하였다. K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCl 및 NaCl를 포함한 *i*-propyl alcohol-water-salt 3 성분관계의 상호용해도와 tie line data를 30°C, 대기압에서 측정하였고 tie line data의 상관성을 Hirata, Campbell, Hand, Treybal 및 Iguchi plot에 적용시켜 이들 관계가 본 실험계와 같이 salt를 포함한 3 성분계에도 타당함을 재확인하였으며, Hand-Treybal plot과 Iguchi plot에 의하여 plait point를 측정하였다. salt effect의 크기는 salt의 distribution ratio와 water에 대한 salt의 selectivity를 비교한 결과 모든 salt에 대하여 포화상태에서 가장 크고 염의 종류에 따라서는 포화상태에서 KCl, NaCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3 순으로 큰 결론을 얻었다. 이는 water에 대한 salt의 용해도순과 일치하였다. 전보¹⁾와 본 실험을 통하여 공비혼합물의 효과적인 분리방법으로 "extraction-distillation continuous process" 개발이 가능하다는 결론을 얻었으며 이 process 설계에 따른 여러가지 문제는 다음에 보고하겠다.

알 립

본 연구는 1974년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 이루어진 것으로 이에 사의를 표하는 바이다.

Nomenclatures

β : Selectivity of water for salt to *i*-propyl alcohol
($= (y_i/y_p)/(x_i/x_p)$)

K : Distribution ratio of salt ($= \frac{Y_s}{x_s}$)

x_i : Weight percent of *i*-component in the *i*-propyl alcohol layer

y_i : Weight percent of *i*-component in the water layer

i-PrOH: *i*-Propyl alcohol

*Subscripts**P* : *i*-propyl alcohol*S* : Salt such as K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCl, NaCl*W* : Water**References**

- 1) K.S.Do, W.K. Park, *J. KICHE*, **12**, 57(1974)
- 2) 東京化学同人 “化学実験法” p30 (1960)
- 3) M., Hirata, S. Fujita, *Chemical Engineering, Japan*, **21**, 201(1957)
- 4) J. A., Campbell *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 1158(1944)
- 5) D.B., Hand, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961(1930)
- 6) R.E., Treybal, L.D. Weber and J.F. Daley, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817(1946)
- 7) A., Iguchi, *Chemical Engineering, Japan*, **34**, 41(1970)
- 8) A., Iguchi, K. Fuse, *ibid*, **35** 1035(1971)
- 9) A., Iguchi, K. Fuse, *ibid*, **36**, 321(1972)
- 10) A., Iguchi, *ibid*, **37**, 47(1973)
- 11) A.V., Brancker, T.G. Hunter and A.W. Nash. *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 880(1941)
- 12) C.J. Mayor, O.J. Swendon, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 834(1946)
- 13) I., Bachman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **12**, 38(1940)

