

## **n-Propylalcohol-n-Propylacetate 계의 기액평형에 있어서의 첨가물 효과**

박 원 규\* · 도 갑 수\*\* · 박 영 태\*\*

\*영남대학교 공과대학 화학공학과

\*\*경북공업전문학교 화학공학과

(접수 1978. 4. 20)

## **Effect of Additives on Vapor-Liquid Equilibrium of n-Propylalcohol-n-Propylacetate System**

\*Won-Kyu Park, \*\*Kap-Soo Doh and \*\*Young-Tae Park

\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
Yeung Nam University, Kyung San 632, Korea

\*\*Department of Chemical Industry

Kyung Fook Technical Junior College, Taegu 632, Korea

(Received April 20, 1978)

### **요 약**

비수용액계 공비혼합물인 *n*-propylalcohol-*n*-propylacetate 계의 기액평형에 미치는 첨가물 효과를 조사하기 위하여 무기염인 LiCl, CaCl<sub>2</sub>, 와 유기물인 Urea 를 사용하여 각 첨가물이 혼합액의 비점에서 포화했을 때의 기액평형치를 측정하고, 또 혼합액의 비점에서 각 첨가물의 용해도를 측정하였다. 실험결과에 의하면 세가지 첨가물 모두 공비점이 없어지지는 않았으나 공비점이 많이 이동하였다. 그 효과는 무기염인 LiCl 이 가장 좋고 그 다음이 CaCl<sub>2</sub>, 유기물인 Urea 가 가장 나쁘다. 수용액계에서 적용되는 Furter 의 실험식에서 Salt effect parameter( $k_s$ )와 Salting out parameter( $k_{s1}$ ,  $k_{s2}$ )를 구하여 이들 사이의 상호관계( $k_s = k_{s1} - k_{s2}$ )가 잘 일치하여 수용액계에서 적용되는 Furter 의 실험식이 비수용액계에서도 성립함을 확인하였으며, 이들 Parameter 의 크기로 LiCl, CaCl<sub>2</sub>, Urea 의 순으로 되어, 본 실험결과와 분리효과와 일치함을 알았다.

### **Abstract**

The vapor-liquid equilibrium data of *n*-propyl alcohol (1)-*n*-propyl acetate(2) system having

similar physical properties and showing the azeotropic composition  $x_1=0.63$  mol. fraction at  $94.2^\circ\text{C}$  were experimentally measured under atmospheric pressure. The experimental data were proved to be correct by the Herington test method. In order to eliminate or shift the azeotropic composition of the system, three kinds of additives such as LiCl,  $\text{CaCl}_2$  and Urea were added into the system in the extent of saturation and then the new vapor-liquid equilibrium data were obtained, and the effect of each additive was investigated. By adding additive the azeotropic points were shifted to some extent, but not disappeared in any case. For the case of LiCl the salt effect shows remarkably large, the next of  $\text{CaCl}_2$ , and Urea shows the smallest effect. In addition of the measurement, the solubility of LiCl,  $\text{CaCl}_2$  and Urea in the system were determined at their respective boiling points. The salt effect parameter( $k_3$ ) calculated from experimental data by aid of the Furter equation represents a good coincidence with the experimental results.

## 1. 서 론

$n$ -propylalcohol의 ester화 과정에서 얻어지는  $n$ -propylalcohol(1)과  $n$ -propylacetate(2)의 혼합물은 비점차가 근소하며, 공비조성이 0.63 mole fraction  $n$ -propylalcohol, 공비온도  $94.2^\circ\text{C}$ 인 공비점을 가지므로 순수한  $n$ -propylacetate를 일반적인 증류방법으로 분리하기는 불가능하다.

따라서 본 연구에서는 이를 분리시키는 방법으로 첨가물을 가할 경우, 기액평형에 미치는 첨가물의 영향을 조사하였다.  $n$ -propylalcohol- $n$ -propylacetate계의 기액평형치를 대기압하에서 측정하였고, 예비실험에서 alcohol에 다소 용해되는 LiCl,  $\text{CaCl}_2$ 의 무기염과 유기물인 Urea를 첨가할 경우의  $n$ -propylalcohol과  $n$ -propylacetate계의 기액평형치를 각 첨가물에 대하여 측정하였다.

염효과는 Furter,<sup>1)</sup> Ohe,<sup>2)</sup> Park,<sup>3)</sup> Hirata<sup>4)</sup> 등에 의하여 정량적으로 연구 보고되었으며 Furter,<sup>1)</sup> Yoshida<sup>5)</sup>는 수용액계에 대한 실험식( $\log \alpha_3/\alpha = k_3 N_3$ )을 보고하였다. 수용액계에서 적용되는 이 실험식이  $n$ -propylalcohol- $n$ -propylacetate계에서도 적용될 수 있는지의 여부를 검토하고 Salt effect parameter( $k_3$ )를 구하여 사용한 LiCl,  $\text{CaCl}_2$ 의 무기염과 유기물인 Urea의

분리효과를 비교검토 하였다.

## 2. 실험

### (1) 시 약

$n$ -propylalcohol과  $n$ -propylacetate는 일본 和光공업의 특급시약을 사용했으며 순도를 확인하기 위하여 밀도, 굴절율을 측정하여 문헌치와 비교하여 Table 1과 같이 거의 일치함을 확인하였다. LiCl과  $\text{CaCl}_2$  및 Urea는 일급시약을 그대로 사용하였다.

Table 1. Physical Properties of Material Used.

Materials	Density $\rho^{20}$		Refractive index $n_D^{20}$	
	Experimental	Literature <sup>6)</sup>	Experimental	Literature <sup>7)</sup>
$n$ -propyl alcohol	0.8052	0.8036	1.3836	1.3845
$n$ -propyl acetate	0.8864	0.8884	1.3827	1.3842

### (2) 실험장치 및 실험방법

기액평형증류장치는 Smith-Bonner형을 사용하되 액상시료의 출구를 염이 막지 않게 개조하였다.<sup>8)</sup> Still내 혼합물은 transformer로 전압을 조절하면서 electric magnetic heater로 돌비현상(flash boiling)이 없도록 서서히 가열하

였고, 첨가물이 균일하게 용해하도록 magnetic stirrer로 교반하였다. 두개의 검정된 정밀온도계(신일본계측, 1/100scale)로 기상과 액상의 온도를 측정하였으며, 증기의 분출현상이 일어나지 않도록 실험장치를 석면으로 보온하고 그 속에 니크롬선을 감아 가열함으로써 증기상의 온도가 액상의 온도보다 2~3°C 높게 유지시켰다.

실험방법으로는 *n*-propylalcohol과 *n*-propylacetate 혼합액을 250ml 가량 넣고 대기압하에서 가열하면서 첨가물을 가하되 첨가물의 주입량을 혼합액의 비점에서 용액중에 포화가 되고 바닥에 약간 남을때까지 가하였다. 첨가물이 포화된 다음 정상적인 비등상태에서 두시간이상 평형증류하여 완전히 평형에 도달하였을때 기상과 액상의 시료를 4~5ml씩 취한 다음 각각의 조성을 아래조건과 같은 Gaschromatograph로 분석하고 다시 *n*-propylalcohol의 조성을 변화시킨후 동일한 방법으로 평형증류 실험을 계속하였다.

〈The Condition of Gaschromatograph〉

Instrument: Perkin Elmer Model 3920.

Column: 3mm $\phi$ , 1.8m, stainless steel.

Packing material: P.E.G. 1500.

Temperature: 95~110°C.

Carrier gas: N<sub>2</sub>, 30ml/min.

Detector: T.C.D.

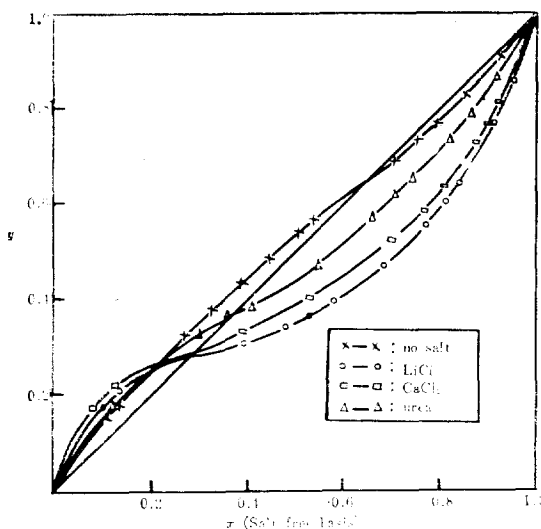


Fig. 1. Vapor-Liquid Equilibrium Diagram for *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate System Saturated With Salt(1atm).

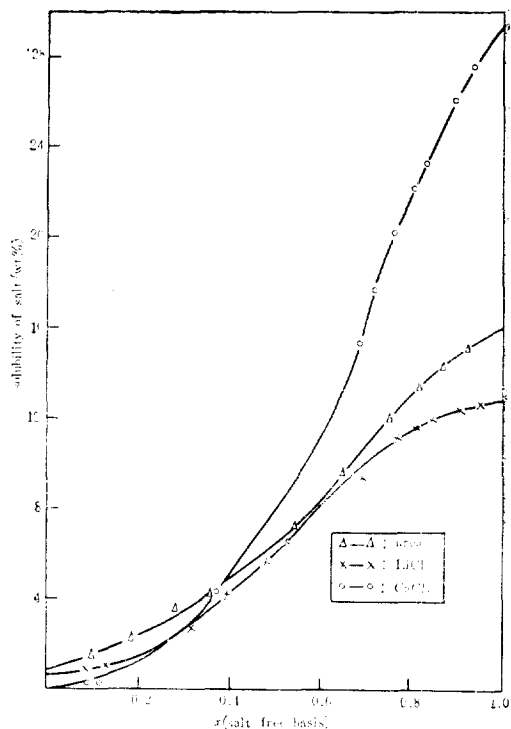


Fig. 2. Solubility of Salt in the *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate Solutions at the Respective Boiling Point.

### 3. 결과 및 고찰

*n*-propylalcohol-*n*-propylacetate 계의 상압기액평형치와 이 계에 첨가물로 LiCl, CaCl<sub>2</sub>, 및 Urea를 각각 비점에서 포화시켰을 때의 상압기액평형치를 부록에 표시하였고, 이들의 *x-y* diagram을 Fig. 1에, 또 각 염의 용해도 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 이들 실험결과를 토대로 다음과 같이 고찰하였다.

#### (1) *n*-propylalcohol-*n*-propylacetate 계의 Herington test

Redlich와 Kister<sup>13)</sup>는 정온하에서의 기액평형치의 건전성을 검토하는 방법을 발표하였고, Herington<sup>9)</sup>은 이 방법을 이용하여 정압하에서

기액평형치의 건전성을 검토하는 방법을 제시하였다. 본 실험치는 상압하에서의 실험치 이므로 Herington의 방법을 적용시켜 건전성을 고찰하였다.

Herington 법에 의하여  $x_1$ 에 대한  $\log \gamma_1/\gamma_2$ 를 Plot 하여 Fig. 3에 나타내었다.

여기서  $\log \gamma_1/\gamma_2=0$ 인 선을 기준으로 하여 윗면적을  $A$ , 아랫면적을  $B$ 라하고  $A, B$ 면적의 차를  $I$ 라 하면  $I$ 는 다음과 같이 표시된다.<sup>9)</sup>

$$\int_0^1 \log(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = I$$

$A$ 와  $B$ 의 절대치의 합을  $\Sigma$ , 그계에서의 최저비점을  $T_{\min} (^{\circ}\text{K})$ , 또 최고와 최저비점의 차를  $|\theta|$ 로 표시하고

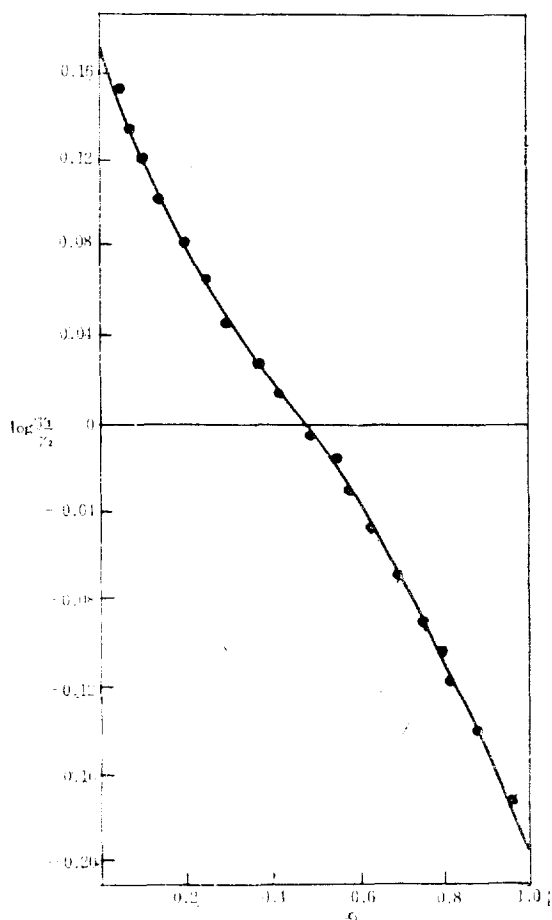


Fig. 3.  $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  vs.  $x_1$  *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate System. ( $D < J$  or  $D < J+10$ )

$$D = \frac{100|I|}{\Sigma}, \quad J = \frac{150|\theta|}{T_{\min}}$$

라 정의하여, Herington은 많은 실험측정치를 조사한 결과 일반적으로 비점차가  $20^{\circ}\text{C}$  이내에서는

$$D < J \text{ 혹은 } D < J+10 \text{ 인}$$

조건을 만족하면 그 측정치는 건전하다고 하였다.

본 실험에서는 Fig. 3에서 구한 결과  $D=11.01$ ,  $J=3.1$  이므로  $D < J+10$ 이 성립하므로 기액평형측정치가 건전함이 인정된다.

## (2) 염효과(salt effect)에 따른 기액평형치 관계

Furter<sup>11)</sup>에 의하면 염효과와 측정치를 chemical potential의 차로 다음과 같이 표시하였다.

$$\text{effect} = (\mu_{2s}' - \mu_2') - (\mu_{1s}' - \mu_1') \quad (1)$$

이상기체에서는

$$\mu_i' = F_i^0 + RT \log y_i \pi \quad (2)$$

(2)식을 (1)식에 대입하여

$$\text{effect} = RT \log \frac{y_{1s} y_2}{y_1 y_{2s}} \quad (3)$$

무염기준에서 일정조성을 가지는 액상에 대하여는 염을 첨가할 경우에도  $N_1$ 과  $N_{1s}$ ,  $N_2$ 와  $N_{2s}$ 는 변하지 않으므로

$$\begin{aligned} \text{effect} &= RT \log \frac{(y_{1s}/y_{2s}/N_{1s}/N_{2s})}{(y_1/y_2/N_1/N_2)} \\ &= RT \log \frac{\alpha_s}{\alpha} \end{aligned} \quad (4)$$

이고, 이 염효과는 염의 농도에 따라 변하므로  $N_3$ 의 함수가 된다. 즉

$$T \log \frac{\alpha_s}{\alpha} = f(N_3) \quad (5)$$

(5)식은 일차식으로 직선관계가 있기 때문에<sup>12)</sup>

$$T \log \frac{\alpha_s}{\alpha} = CN_3 \quad (6)$$

가 되며, 비점차가 적은 범위에서는  $T$ 가 일정하므로

$$\log \frac{\alpha_s}{\alpha} = k_3 N_3 \quad (7)$$

이 된다.

한편 활동도계수( $\gamma$ )와 농도 사이에는 Furter의 관계식<sup>13)</sup>에서

$$\log \gamma_{2s} = k_{32} N_3 + k_{22} N_2 \quad (8)$$

$$\log \gamma_2 = k_{22} N_2 \quad (9)$$

이므로

$$\log \frac{\gamma_{2s}}{\gamma_2} = k_{32} N_3 \quad (10)$$

동일하게

$$\log \frac{\gamma_{1s}}{\gamma_1} = k_{31} N_3 \quad (11)$$

가 된다.

염의 농도가 묽은 범위에서는 온도, 압력, 1, 2  
각 성분의 몰수가 constant 가 되어

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_s}{\alpha} &= \frac{y_2 y_{1s}}{y_{2s} y_1} = \frac{p_2^0 \gamma_2 N_2 \cdot p_1^0 \gamma_{1s} N_{1s}}{p_2^0 \gamma_{2s} N_{2s} \cdot p_1^0 \gamma_1 N_1} \\ &= \frac{\gamma_{1s} \gamma_2}{\gamma_{2s} \gamma_1} \end{aligned} \quad (12)$$

(10), (11), (12) 식에서

$$\log \frac{\alpha_s}{\alpha} = (k_{31} - k_{32}) N_3 \quad (13)$$

(7)식과 (13)식의 관계에서

$$k_3 = k_{31} - k_{32} \quad (14)$$

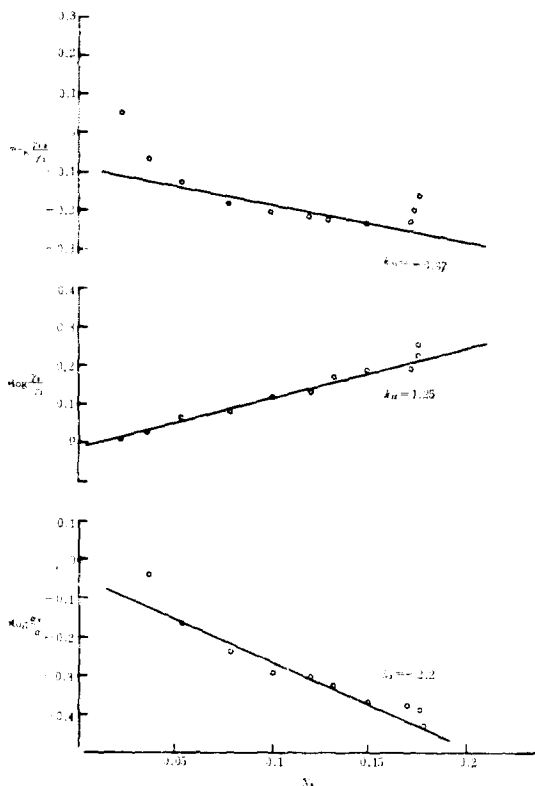


Fig. 4.  $\log \frac{\gamma_{2s}}{\gamma_2}$ ,  $\log \frac{\gamma_{1s}}{\gamma_1}$ ,  $\log \frac{\alpha_s}{\alpha}$  vs.  $N_3$ ,  $n$ -Propylalcohol- $n$ -Propylacetate-LiCl System.

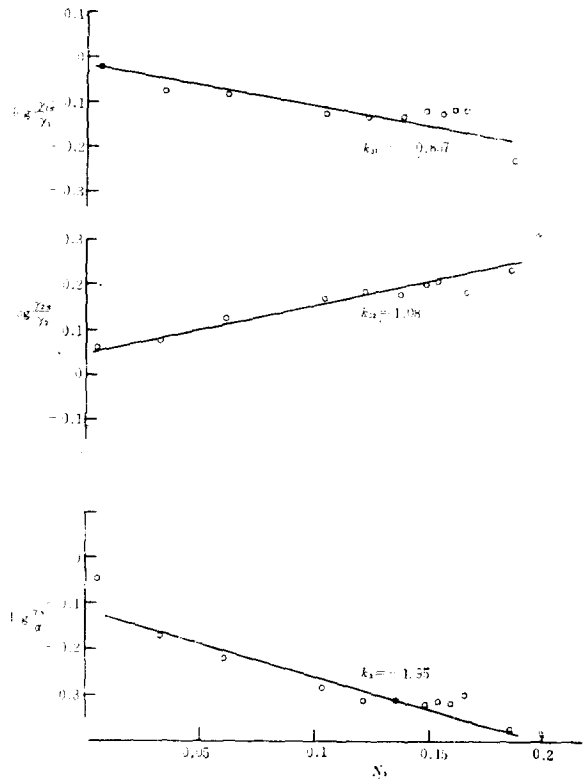


Fig. 5.  $\log \frac{\gamma_{1s}}{\gamma_1}$ ,  $\log \frac{\gamma_{2s}}{\gamma_2}$ ,  $\log \frac{\alpha_s}{\alpha}$  vs.  $N_3$ ,  $n$ -Propylalcohol- $n$ -Propylacetate- $\text{CaCl}_2$  System.

이 된다.

본 실험치로 이들 관계를 plot 한 것이 Fig. 4, 5, 6 이고 이들의 기울기를 최소자승법으로 구하였다. 여기에서 보는바와 같이 식 (10), (11), (13)의 관계가 성립하므로 첨가물을 가할 경우 특정된 기액평형치가 건전함을 알 수 있었다.

### (3) 염석계수에 의한 염효과

비수용액체인  $n$ -propylalcohol 과  $n$ -propylacetate 그 성분계에 LiCl,  $\text{CaCl}_2$  및 Urea 를 첨가할 경우 무염기준의  $x \cdot y$  를 plot 하면 Fig. 1 과 같으며 여기에서 첨가물이 포함되지 않은 곡선에서 멀리 떨어질수록 분리효과가 좋으며, 본 연구에서는 LiCl 이 가장 좋고,  $\text{CaCl}_2$ , Urea 순임을 알 수 있다. 용해도에 따른 염효과를 정량적으로 고찰하기 위하여 식 (7)을 plot 하면 Fig. 4, 5, 6 과 같이 직선관계가 성립이 되며, 이때  $k_3$  의 값이 Salt effect parameter 이다. Salt effect

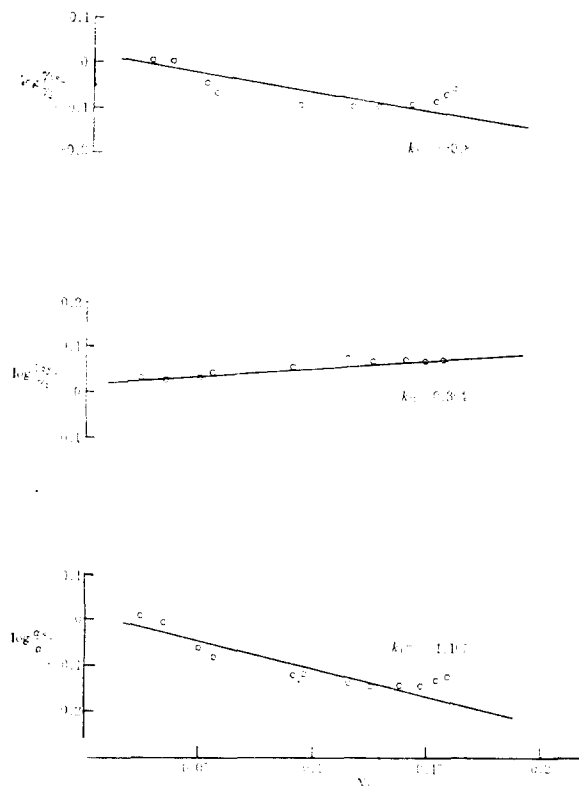


Fig. 6.  $\log \frac{\gamma_{1s}}{\gamma_1}$ ,  $\log \frac{\gamma_{2s}}{\gamma_2}$ ,  $\log \frac{\alpha_s}{\alpha}$  vs.  $N_3$ , *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate-Urea System.

parameter의 절대값이 클수록 분리효과가 좋으며, LiCl이 -2.2,  $\text{CaCl}_2$ 가 -1.95, Urea가 -1.167이므로 LiCl이 다른 두 첨가물보다 분리효과가 좋음을 알 수 있다.

또한 ion 반경이 적을수록 용매화도가 커서 혼합물의 분리효과가 크다고 보고 되어 있다.<sup>10,11</sup>,<sup>12)</sup> 본 연구의 LiCl이  $\text{CaCl}_2$ 나 Urea보다 분리효과가 좋은 것은 LiCl이 용액중에서 해리하여 ion화되고 용매화도가  $\text{CaCl}_2$ 나 Urea보다 크기 때문에 LiCl의 경우가  $\text{CaCl}_2$ 나 Urea보다 분리효과가 큰 것으로 고찰된다.

#### 4. 결 론

비수용액계인 *n*-propylalcohol-*n*-propylacetate계의 기액평형치를 측정하고 이들 측정치를 Herington의 건전성 검토법으로 검토한 결과 건전함을 입증했다.

*n*-propylalcohol-*n*-propylacetate의 공비혼합물에 제 3 성분인 LiCl,  $\text{CaCl}_2$ , 및 Urea를 첨가하여 비점에서 포화시켜 대기압하에서 각각의 기액평형치를 측정하였고, 동시에 이들 첨가물의 *n*-propylalcohol-*n*-propylacetate 혼합물의 비점에서의 용해도를 구하였다.

이들 첨가물의 영향은 첨가물이 *n*-propylacetate에는 거의 녹지 않고, *n*-propylalcohol에 녹기 때문에 *n*-propylacetate의 비휘발도를 증가시켰다. 그래서 공비점이 *n*-propylalcohol의 저농도 쪽으로 이동했다. 세가지 첨가물에 대하여 모두 공비점이 없어지지는 않았으나 공비점이 많이 이동했음을 알 수 있다.

이 분리효과는 LiCl이 가장 크고, 다음이  $\text{CaCl}_2$ , Urea의 순으로 되었다.

또한 Salt effect parameter의 값을 Furter의 식에서 구했으며, 그 값은 LiCl이 -2.2,  $\text{CaCl}_2$ 가 -1.95, Urea가 -1.167이 되며 열효과와 크기 순서와 일치하였다. 이들 plot가 직선관계가 성립하므로 수용액에 적용되는 Furter의 식이 비수용액계에서도 성립됨을 확인하였고, 이로서 첨가물을 가할 경우 기액평형치 사이의 관계를 열역학적으로 고찰하여 건전함을 확인하였다.

#### Appendix

Table 1. Vapor-Liquid Equilibrium Data for *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate System. (1atm)

Run No.	Temperature °C	<i>x</i>	<i>y</i>
1	96.62	0.931	0.913
2	96.13	0.854	0.838
3	95.62	0.792	0.770
4	95.45	0.755	0.737
5	95.12	0.705	0.693
6	94.84	0.654	0.649
7	94.42	0.636	0.635
8	94.64	0.632	0.637
9	94.45	0.541	0.565
10	95.92	0.501	0.534
11	96.82	0.435	0.496

12	97.50	0.376	0.423
13	97.86	0.312	0.369
14	98.32	0.284	0.349
15	98.54	0.262	0.310
16	99.21	0.190	0.255
17	99.60	0.123	0.184
18	99.86	0.085	0.129

**Table 2. Vapor-Liquid Equilibrium Data for *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate Saturated with LiCl(atm).**

Run. No.	Temperature °C	<i>x</i>	<i>y</i>	Solubility of LiCl (wt%)	<i>N</i> <sub>3</sub>
1	98.14	0.0852	0.183	0.997	0.0239
2	97.22	0.127	0.214	1.037	0.0235
3	96.64	0.235	0.276	1.692	0.0362
4	96.45	0.312	0.283	2.643	0.0541
5	96.67	0.396	0.308	4.052	0.0791
6	96.92	0.483	0.348	5.696	0.1048
7	97.25	0.525	0.369	6.754	0.1205
8	97.79	0.575	0.397	7.674	0.1331
9	98.62	0.692	0.472	9.292	0.1510
10	100.32	0.771	0.554	11.142	0.1720
11	100.78	0.812	0.607	11.672	0.1725
12	101.45	0.847	0.647	11.710	0.1730
13	102.62	0.913	0.772	12.236	0.1740
14	103.42	0.957	0.854	12.635	0.1778

**Table 3. Vapor-Liquid Equilibrium Data for *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate Saturated with CaCl<sub>2</sub>(1atm).**

Run. No.	Temperature °C	<i>x</i>	<i>y</i>	Solubility of CaCl <sub>2</sub> (wt%)	<i>N</i> <sub>3</sub>
1	99.26	0.085	0.175	0.164	0.00144
2	97.02	0.123	0.226	0.182	0.00155
3	95.54	0.248	0.288	1.754	0.00625
4	95.04	0.376	0.334	4.392	0.0345
5	94.54	0.518	0.412	8.504	0.0630
6	95.08	0.687	0.516	15.326	0.1066
7	95.32	0.712	0.533	17.642	0.1223
8	95.86	0.754	0.585	20.24	0.1384
9	96.54	0.802	0.642	22.275	0.1500
10	97.48	0.828	0.671	23.15	0.1544
11	98.62	0.875	0.736	24.587	0.1609
12	99.84	0.890	0.772	26.394	0.1690
13	100.15	0.920	0.805	27.472	0.1770

**Table 4. Vapor-Liquid Equilibrium Data for *n*-Propylalcohol-*n*-Propylacetate Saturated with Urea**

Run. No.	Temperature °C	<i>x</i>	<i>y</i>	Solubility of Urea (wt%)	<i>N</i> <sub>3</sub>
1	97.82	0.095	0.137	1.457	0.0236
2	96.58	0.178	0.240	2.248	0.0350
3	96.24	0.282	0.311	3.496	0.0517
4	96.08	0.357	0.360	4.014	0.0572
5	95.82	0.402	0.378	6.601	0.0912
6	96.05	0.546	0.485	7.085	0.0913
7	96.52	0.654	0.572	9.582	0.1171
8	96.89	0.702	0.612	10.702	0.1250
9	97.28	0.747	0.654	12.083	0.1393
10	97.84	0.818	0.742	13.376	0.1482
11	98.56	0.865	0.798	14.275	0.1540
12	99.14	0.918	0.863	14.925	0.1572

## Nomenclatures

- $N_i$  Mole fraction of component  $i$  in Liquid  
 $N_{is}$  Mole fraction of component  $i$  in Liquid phase adding salt(salt free basis)  
 $x_i$  Mole fraction of component  $i$  in Liquid  
 $y_i$  Mole fraction of component  $i$  in Vapor  
 $y_{is}$  Mole fraction of component  $i$  in vapor phase adding salt(salt free basis)  
 $T$  Temperature °K  
 $\pi$  Total pressure  
 $p_i^0$  Vapor pressure of pure component  $i$  at temperature in question  
 $R$  Gas constant  
 $F_i^0$  Free energy of component  $i$  in its standard state  
 $\gamma_i$  Activity coefficient of component  $i$   
 $\alpha$  Relative volatility  
 $\mu_i$  Chemical potential of component  $i$   
 $C$  Empirical constant  
 $k_{32}$  Salting out parameter of  $n$ -propylacetate  
 $k_{31}$  Salting out parameter of  $n$ -propylalcohol  
 $k_3$  Salt effect parameter

## Subscripts

- $i$  "1" denotes  $n$ -propylalcohol component  
 "2" denotes  $n$ -propylacetate component  
 "3" denotes salt component

## References

1. A.I. Jonson and W.F. Furter, *Can. J. of Chem. Eng.*, June (1960), 78.
2. S. Ohe, et al., *J. of Chem. Eng. of Japan*, **2** (1969), 1.
3. W.K. Park, et al., *Report of Institute of Ind. Tech.* Yeungnam Univ., **1**(1973), 1.
4. M. Hirata, et al., *J. of Chem. Eng. of Japan*, **2** (1969), 149.
5. F. Yoshida, et al., *Chem. Eng. Japan*, **28** (1964), 133.
6. 日本化学會編：化学便覧，日本丸善(1958).
7. 火田，杉山，小林：“化学實驗法”，東京化学同人(1965).
8. W.K. Park, et al., *KICHE*, **8**(1970), 94.
9. E.F.G. Herington, *J. Inst. Petrol*, **37** (1951), 457.
10. F.A. Long and W.F. McDevit, *Chem. Rev.*, **51** (1952), 119.
11. H.K. Bae, et al., *Eng. Research Ins. Chonnam Uni.*, **12** (1976), 37.
12. C.N. Rhim, et al., *KICHE*, **7**(1968), 335.
13. O. Redlich and A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**(1948).