

Methanol과 Ethanol을 포함하는 2 성분계 공비 혼합물에 관한 연구

이호태 · 배성열* · 임진남

한양대학교 공과대학 화학공학과

*이공대학 화학과

(1986년 2월 20일 접수, 1986년 4월 17일 채택)

A Study on the Binary Azeotrope Containing Methanol and Ethanol

Ho Tae Lee, Seong Youl Bae*, and Jin Nam Rhim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng.

*Dept. of Chemistry, College of Sci. and Eng. Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received 20 February 1986, accepted 17 April 1986)

요 약

Methanol과 ethanol을 포함하는 2 성분계 공비 혼합물에 대하여 400mmHg~800mmHg의 압력범위에서 공비 온도와 조성을 측정하였고, UNIFAC 식을 이용하여 계산한 값과 비교하였다.

또한, 공비 온도는 압력과 Antoine식과 같은 관계식을 가지며, 공비 조성은 각 압력에서의 순성분 비점과 $\ln(x_1/x_2) = A' \ln((T_2 - T_{az})/(T_1 - T_{az})) + B'$ 의 관계를 가짐을 알 수 있었다. 그리고 두 식에 대한 상수 값을 각 계에 대하여 결정하였다.

Abstract—For 9 binary azeotropes containing methanol and ethanol, the azeotropic temperatures and compositions were measured within the pressure range of 400mmHg-800mmHg. The measured values were compared with those calculated by the UNIFAC equation.

Also, we could get two types of empirical formula of azeotropic data with pressures and boiling points. The one is similar to Antoine equation, and the other is $\ln(x_1/x_2) = A' \ln((T_2 - T_{az})/(T_1 - T_{az})) + B'$, wherein all the optimum values of constants in both equations were provided for the systems illustrated.

1. 서 론

공비 증류란 혼합물 중의 두 성분의 비점이 비슷하거나 공비점을 형성하여 일반적인 증류의 방법으로는 분리하기 힘든 경우, 한 성분과 공비점을 형

성하는 제 3의 물질, 즉 공비점 분리제(entrainer)를 첨가하여 분리 효과를 높이는 공정이다.

첨가하려는 공비점 분리제의 선택 및 첨가하는 양, 조작 온도 등을 결정하기 위하여는 공비 온도와 조성에 대한 정확한 데이터가 필요하다.

이러한 공비점 데이터를 추산하는 방법[1~10]이 많은 연구자들에 의해 제시되었고, 데이터집도 발간되었다[11, 12]. 그러나, 대부분이 1 기압에서의 연구들로, 압력 변화에 따른 공비점의 변화를 다루지는 않았다. 저자가 행한 UNIFAC 식을 이용한 추정 방법[13]도 정확성은 있지만 시간이 많이 걸리는 단점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 공비점 데이터를 정확하고 간단하게 추산하는 방법을 고찰하기 위하여 최소 공비 혼합물인 methanol과 ethanol 용액계에 대하여 압력을 변화시켜 가면서 공비점을 측정하였고, UNIFAC 식을 이용하여 계산한 값과 비교하였다. 또한 압력변화에 따른 공비 온도의 변화와, 공비 조성과 순성분 비점과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 등압 기-액 평형장치인 Othmer 장치를 개량하여 사용하였다. 이 장치에 alcohol 용액을 평량하여 넣고 조성을 조금씩 변화시켜가면서 비점을 측정하여 비점이 최소가 되고 기상의 조성 과 액상의 조성이 같아질 때를 공비점으로 취하였다. 장치의 개략도 및 상세한 실험 방법은 저자의 보문[13]과 같으므로 생략하였다.

본 연구에서 사용한 시약은 특급으로 그 물성치와 계산에 사용된 값들을 Table 1에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 공비점 데이터

각 압력에서 측정한 methanol-acetone(1), methanol

-2-butanone(2), methanol-ethyl formate(3), methanol-methyl acetate(4), methanol-ethyl acetate(5), methanol-vinyl acetate(6), ethanol-2-butanone(7), ethanol-ethyl acetate(8), ethanol-vinyl acetate(9) 계의 공비점 데이터와, UNIFAC 식으로 부터 계산한[13] 데이터를 Table 2에 나타내었고 이를 Fig. 1에 도시하였다. 또한, 계산에 사용된 각 group의 parameter들을 Table 3에 나타내었다.

3-2. 공비 온도와 압력의 상관성

positive azeotrope인 경우 공비 온도와 압력과의 관계는 Kuloor 등[6]의 (1)식 보다는 낮은 압력 범위에서 비교적 정확한 Antoine 식[16]과 같은 (2)식이 잘 맞음을 알 수 있었다.

$$\ln T_{az} = A + B \ln P \quad (1)$$

$$\ln P = A + \frac{B}{T_{az} + C} \quad (2)$$

따라서 각 용액계에 대한 (2)식의 상수 A, B 및 C를 결정하였으며, 이를 순성분의 Antoine 상수와 함께 Table 4에 나타내었다.

3-3. 공비 조성과 순성분 비점과의 상관성

용액을 정규용액(regular solution)이라 가정하면 2 성분계의 활동도 계수는 다음의 (3), (4)식과 같이 된다[7].

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2 \quad (4)$$

일정한 압력하에서 기상을 이상기체라 가정하면 공비 온도에서의 활동도 계수는 다음의 (5), (6)식과

Table 1. Physical properties of reagents used [14].

Materials	Purity (%)	Tc (K)	Pc (atm)	Zc	RD (A)	DMU (Debye)
Methanol	99.9	512.58	79.9	0.222	1.536	1.71
Ethanol	99.9	516.26	63.0	0.248	2.250	1.69
Acetone	99.9	509.10	47.0	0.237	2.740	2.86
2-Butanone	99.9	535.60	41.0	0.249	3.139	2.70
Ethyl formate	99.9	508.50	46.8	0.257	2.870	1.93
Methyl acetate	99.9	506.90	46.3	0.254	2.862	1.72
Ethyl acetate	99.9	523.30	37.8	0.252	3.348	1.78
Vinyl acetate	99.9	525.00	43.0	0.260	3.089	1.70

Table 2. Azeotropic data from experiment and calculation by UNIFAC.

System	Press (mmHg)	Experiment T (K)	Experiment $X_{1,az}$	Calculation T (K)	Calculation $X_{1,az}$	ΔT	Deviation $\Delta X \times 10^3$
1	800	330. 25	0. 2230	330. 12	0. 2220	0. 13	1. 0
	760	328. 75	0. 2170	328. 67	0. 2139	0. 08	3. 1
	700	326. 40	0. 2040	326. 38	0. 2009	0. 02	3. 1
	650	324. 45	0. 1960	324. 34	0. 1894	0. 11	6. 6
	600	322. 25	0. 1790	322. 16	0. 1771	0. 09	1. 9
	500	317. 40	0. 1520	317. 31	0. 1497	0. 09	2. 3
	400	311. 65	0. 1230	311. 55	0. 1175	0. 10	5. 5
2	800	338. 60	0. 8710	338. 68	0. 8797	- 0. 08	- 8. 7
	760	337. 25	0. 8680	337. 35	0. 8745	- 0. 10	- 6. 5
	700	335. 15	0. 8610	335. 24	0. 8662	- 0. 09	- 5. 2
	650	333. 25	0. 8510	333. 36	0. 8587	- 0. 11	- 7. 7
	600	331. 25	0. 8460	331. 35	0. 8507	- 0. 10	- 4. 7
	500	326. 75	0. 8290	326. 88	0. 8325	- 0. 13	- 3. 5
	400	321. 40	0. 8090	321. 56	0. 8105	- 0. 16	- 1. 5
3	800	325. 05	0. 3210	325. 12	0. 3231	- 0. 07	- 2. 1
	760	323. 65	0. 3160	323. 75	0. 3195	- 0. 10	- 3. 5
	700	321. 45	0. 3080	321. 57	0. 3138	- 0. 12	- 5. 8
	650	319. 45	0. 3010	319. 63	0. 3088	- 0. 18	- 7. 8
	600	317. 40	0. 2960	317. 57	0. 3034	- 0. 17	- 7. 4
	500	312. 75	0. 2860	312. 98	0. 2916	- 0. 23	- 5. 6
	400	307. 30	0. 2700	307. 56	0. 2778	- 0. 26	- 7. 8
4	800	328. 80	0. 3270	328. 46	0. 3249	0. 34	2. 1
	760	327. 30	0. 3220	327. 07	0. 3204	0. 23	1. 6
	700	324. 95	0. 3160	324. 88	0. 3134	0. 07	2. 6
	650	323. 05	0. 3100	322. 92	0. 3072	0. 13	2. 8
	600	321. 00	0. 3060	320. 84	0. 3007	0. 16	5. 3
	500	316. 45	0. 2900	316. 21	0. 2862	0. 24	3. 8
	400	310. 85	0. 2730	310. 73	0. 2695	0. 12	3. 5
5	800	336. 50	0. 7110	336. 82	0. 7098	- 0. 32	1. 2
	760	335. 20	0. 7080	335. 48	0. 7064	- 0. 28	1. 6
	700	333. 05	0. 7040	333. 35	0. 7010	- 0. 30	3. 0
	650	331. 20	0. 7000	331. 46	0. 6962	- 0. 26	3. 8
	600	329. 25	0. 6950	329. 45	0. 6911	- 0. 20	3. 9
	500	324. 60	0. 6820	324. 95	0. 6798	- 0. 35	2. 2
	400	319. 35	0. 6700	319. 64	0. 6665	- 0. 29	3. 5
6	800	336. 35	0. 6280	336. 12	0. 6308	0. 23	- 2. 8
	760	335. 10	0. 6220	334. 77	0. 6267	0. 33	- 4. 7
	700	332. 75	0. 6160	332. 64	0. 6202	0. 11	- 4. 2
	650	331. 00	0. 6090	330. 74	0. 6145	0. 26	- 5. 5
	600	329. 05	0. 6000	328. 72	0. 6083	0. 33	- 8. 3
	500	324. 30	0. 5900	324. 21	0. 5945	0. 09	- 4. 5
	400	318. 95	0. 5690	318. 87	0. 5780	0. 08	- 9. 0
7	800	348. 45	0. 5210	348. 20	0. 5195	0. 25	1. 5
	760	346. 95	0. 5150	346. 78	0. 5119	0. 17	3. 1
	700	344. 75	0. 5020	344. 53	0. 4997	0. 22	2. 3
	650	342. 70	0. 4920	342. 52	0. 4889	0. 18	3. 1
	600	340. 50	0. 4800	340. 38	0. 4772	0. 12	2. 8
	500	335. 70	0. 4550	335. 59	0. 4511	0. 11	3. 9
	400	330. 10	0. 4210	329. 90	0. 4196	0. 20	1. 4
8	800	345. 25	0. 4710	345. 66	0. 4683	- 0. 41	2. 7
	760	344. 05	0. 4650	344. 26	0. 4628	- 0. 21	2. 2
	700	341. 85	0. 4570	342. 03	0. 4541	- 0. 18	2. 9
	650	339. 85	0. 4490	340. 04	0. 4463	- 0. 19	2. 7
	600	337. 60	0. 4400	337. 93	0. 4381	- 0. 33	1. 9
	500	333. 05	0. 4220	333. 21	0. 4197	- 0. 16	2. 3
	400	327. 45	0. 4000	327. 62	0. 3980	- 0. 17	2. 0
9	800	340. 30	0. 4140	340. 15	0. 4103	0. 15	3. 7
	760	338. 90	0. 4100	338. 79	0. 4063	0. 11	3. 7
	700	336. 75	0. 4030	336. 62	0. 4000	0. 13	3. 0
	650	334. 90	0. 3960	334. 70	0. 3943	0. 20	1. 7
	600	332. 70	0. 3860	332. 65	0. 3882	0. 05	- 2. 2
	500	328. 20	0. 3720	328. 07	0. 3743	0. 13	- 2. 3
	400	322. 70	0. 3540	322. 66	0. 3575	0. 04	- 3. 5

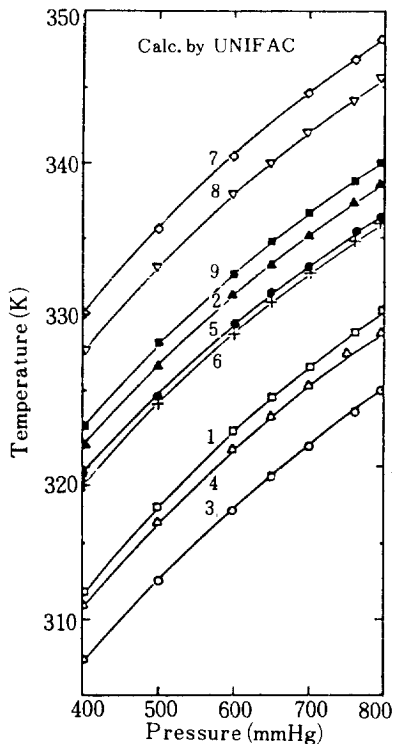


Fig. 1. Azeotropic temperature vs. pressure diagram.

Table 3. UNIFAC group parameters [15].

Volume and surface area parameters

Group	Sub. group	R	Q
CH ₃	CH ₃	0.9011	0.848
	CH ₂	0.6744	0.540
C=C	CH ₂ =CH	1.3454	1.176
CH ₃ OH	CH ₃ OH	1.4311	1.432
OH	OH	1.0000	1.200
CH ₃ CO	CH ₃ CO	1.6724	1.488
CCOO	CH ₃ COO	1.9031	1.728
HCOO	HCOO	1.2420	1.188

Interaction parameters

Group	CH ₃	C=C	CH ₃ OH	OH	CH ₃ CO	CCOO	HCOO
CH ₃	0.0	-200.0	697.2	986.5	476.4	232.1	741.4
C=C	2520	0.0	1509	693.9	524.5	71.23	468.7
CH ₃ OH	16.51	-52.39	0.0	249.1	23.39	-10.72	193.4
OH	156.4	8694	-137.1	0.0	84.0	101.1	193.1
CH ₃ CO	26.76	-82.92	108.7	164.5	0.0	-213.7	-
CCOO	114.8	269.3	249.6	245.4	372.2	0.0	372.9
HCOO	90.49	91.65	155.7	191.2	-	-261.1	0.0

같이 된다.

$$\ln \gamma_1 = \frac{\Delta h_1^v}{R} \left(\frac{1}{T_{az}} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\Delta h_2^v}{R} \left(\frac{1}{T_{az}} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6)$$

여기서 Δh_i^v 는 성분 i 의 증발 엔탈피 변화이고, T_1 과 T_2 는 순성분의 비점, R 은 기체상수, α 는 Margules 상수이다.

(5), (6)식을 (3), (4)식에 대입하고 α 를 소거하면 다음의 (7)식과 같이 된다.

$$\left(\frac{x_1}{1-x_1} \right)^2 = \frac{\Delta h_2^v}{T_2} \cdot \frac{T_1}{\Delta h_1^v} \left(\frac{T_2 - T_{az}}{T_1 - T_{az}} \right) \quad (7)$$

또한 Trouton's rule [7]에 따라 (7)식의 증발엔탈피 항은 다음의 (8)식과 같이 상수로 취급할 수 있다.

$$\frac{\Delta h_2^v}{T_2} \cdot \frac{T_1}{\Delta h_1^v} = \text{const.} \quad (8)$$

따라서 (7)식은 (9)식과 같이 된다.

$$\left(\frac{x_1}{1-x_1} \right)^2 = c \left(\frac{T_2 - T_{az}}{T_1 - T_{az}} \right) \quad (9)$$

용액의 비이상성을 고려하여 (9)식의 양변에 대

Table 4. Antoine constants of pure component and alcohol solutions [16].

System	A	B	C	Temp. Range (K)
Methanol	18.5875	-3626.5500	-34.2900	257. - 364.
Ethanol	18.9119	-3803.9800	-41.6800	270. - 369.
Acetone	16.6513	-2940.4600	-35.9300	241. - 350.
2-Butanone	16.5986	-3150.4200	-36.6500	257. - 376.
Ethyl formate	16.1611	-2603.3000	-54.1500	240. - 360.
Methyl acetate	16.1295	-2601.9200	-56.1500	245. - 360.
Ethyl acetate	16.1516	-2790.5000	-57.1500	260. - 385.
Vinyl acetate	16.1003	-2744.6800	-56.1500	255. - 379.
1	18.7742	-4139.3470	12.2700	300. - 340.
2	19.4335	-4232.2580	-6.7100	300. - 350.
3	17.5427	-3177.5440	-32.4791	290. - 340.
4	17.6407	-3264.3375	-30.5145	300. - 340.
5	18.3472	-3572.1413	-30.5282	300. - 345.
6	18.4092	-3623.4747	-27.0682	300. - 345.
7	20.1788	-5055.9896	26.4760	320. - 360.
8	18.6766	-3958.8774	-15.5370	320. - 360.
9	18.6002	-3792.1711	-21.8970	315. - 350.

수를 취하고 각 항에 상수를 곱하면 (10)식과 같이 된다.

$$\ln\left(\frac{x_1}{1-x_1}\right) = A' \ln\left(\frac{T_2 - T_{az}}{T_1 - T_{az}}\right) + B' \quad (10)$$

(10)식의 상수 A'와 B'를 각 계의 공비점 데이터로부터 최소 자승 오차법으로 결정하였고 이를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보는 바와같이 상수 A'는 0.5에 근사한 값을 가지며 이는 정규용

액 이론으로부터 구한 Prigogine과 Defay[7]의 식과 유사성을 보임을 알 수 있었고, 상수 B'는 증발 엔트로피의 비로 Trouton's rule의 보정값이라 할 수 있다.

4. 결 론

Alcohol 용액계에 대한 공비점을 측정하였고, UNIFAC 식으로부터 계산한 값과 비교하여 잘 일치함을 알 수 있었다.

또한 공비 온도는 압력과 Antoine식과 같은 형태의 관계식을 가지며, 공비 조성은 순성분의 비점과 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 공비 조성에 대한 식은 정규 용액 이론으로 유도한 Prigogine과 Defay[7]의 식과 유사성이 있었다.

NOMENCLATURE

- A : Constant of eq.(2)
 A' : Constant of eq.(10)
 B : Constant of eq.(2)

Table 5. Constants of eq.(10) for alcohol solutions.

System	A'	B'
1	0.5024	-0.0708
2	0.5045	-0.0298
3	0.5036	-0.0802
4	0.5142	-0.1157
5	0.5146	-0.1084
6	0.5163	-0.1859
7	0.4997	-0.0747
8	0.4979	-0.0617
9	0.4798	-0.1125

B'	: Constant of eq.(10)	
C	: Constant of eq.(2)	
DMU	: Dipole moment	(Debye)
$\Delta h''$: Enthalpy change of evaporation	(kcal/g-mol)
P	: Pressure	(mmHg)
P_c	: Critical pressure	(atm)
Q	: UNIFAC group surface area parameter	(-)
R	: UNIFAC group volume parameter	(-)
R	: Gas constant	(cm ³ atm/g-mol K)
RD	: Mean radius of gyration	(A)
T_{az}	: Azeotropic temperature	(K)
T_c	: Critical temperature	(K)
T_i	: Boiling temperature of component i	(K)
X_1	: Azeotropic composition of alcohol	(-)
Z_c	: Critical compressibility factor	(-)
α	: Margules constant	(-)
γ_i	: Activity coefficient of component i	(-)

REFERENCES

1. Mair, B.J., Glasgow, A.R. and Rossini, F.D.: *J. Res. Bur. Std.*, **27**, 39 (1941).
2. Meissner, H.P. and Greenfield, S.H.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 438 (1948).
3. Carson, H.C. and Colburn, A.P.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 583 (1942).
4. Scolnik, H.: *Ind. Eng. Chem.*, **433**, 172 (1951).
5. Johson, A.I. and Madonis, J.A.: *Can. J. Chem. Eng.*, **337**, 71 (1959).
6. Vijayaraghavan, S.V., Deshpande, P.K. and Kuloor N.R.: *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 13 (1967).
7. Prigogine, I. and Defay, R.: "Chemical Thermodynamics", 5th ed., Longman, London (1973).
8. Brandani, V.: *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **13**, 154 (1974).
9. Seymour, K.M., etc.: *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **16**, 200 (1977).
10. Tamir, A. and Wisniak, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 657 (1978).
11. Horsley, L.H.: *Ann. Chem.*, **19**, 508 (1947).
12. Horsley, L.H.: "Azeotropic Data III", Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1973).
13. Lee, H.T. and Rhim, J.N.: *KICHE J.*, **24** (3), 179 (1986).
14. Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P.: "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, New York (1977).
15. Gmehling, J., Rasmussen, P. and Fredenslund, A.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **21**, 118, (1982).
16. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York, (1977).