

Ester 化 反應을 同伴하는 氣液平衡에 關한 研究

林 鎮 男* · 李 根 泰**

Study on Vapor-Liquid Equilibrium accompanied by Esterification Reaction in Acetic acid-Methanol System

by

Rhim, Chin Nam and Lee, Keun Tai

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

Vapor liquid equilibrium data in acetic acid-methanol system which was accompanied by esterification reaction in steel section was study by the use of Othmer apparatus at 760mm of mercury pressure.

The relations of equilibrium constants versus temperature and activity coefficients versus compositions was calculated from the measured data and the results was plotted to facilitate the evaluation of the equilibrium constants.

緒 論

多成分系에 대한 氣-液平衡은 多成分系 分離를 위한 蒸留塔의 設計에 必要하므로 지금까지 많은 研究者들에 의하여 研究發表되었다.

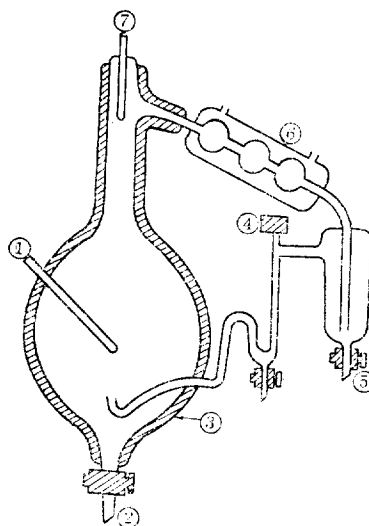
그런데 Esterification 反應을 同伴하는 平衡의 경우도 多成分系로 고려될 수 있으며 아직까지 이에 대한 발표가 別로 많지 않으므로 本研究에서는 Methanol-Acetic acid 系の Ester 化 反應을 同伴하는 氣-液平衡에 대하여 實驗을 行했고 이 때의 氣-液平衡定數를 求했다.

實驗方法 및 裝置

實驗裝置

本實驗에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같은 容量 400cc의 Othmer 改良型 氣-液平衡裝置를 사용했으며, 加熱은 液相部分만을 nichrome 線으로 감고 그위에 asbestos를 입혔다.

液相의 溫度를 一定하게 유지하기 위하여 Transformer



- ①, ⑦ Thermometer
- ② Sampling Trap for liquid phase
- ③ Heater ④ Pressure controller
- ⑤ Sampling Trap for gas phase
- ⑥ Reversible Cooler

Fig. 1 Experimental Apparatus

*, ** 漢陽大學校 工科學 化學工學科

사용하였으며 alumel-chromel 에 의해 pyrometer 로 溫度를 測定하였다.

實驗方法

試藥은 高純度의 一級의 것을 사용했으며, 酸과 알콜을 여러가지의 混合比로 組合하여 그 12種을 各各 steel 에 넣고 大氣壓下에서 加熱하여 끓기 始作하는 點에서 그 溫度를 一定하게 유지하여 6時間동안 20 分간격으로 氣·液兩側에서 0.5 cc 以下의 試料를 取하여 分析하였다.

氣·液平衡反應에서 反應에 達하면 沸點과 液組成이 一定하게 되므로 氣·液平衡의 測定은 非反應系의 경우와 같이 취급된다.

平衡에 達하는 時間이 단순한 氣·液平衡時보다 相當히 長어점으로 蒸氣 hold-up 量을 充分히 줄여서 平衡에 達하는 時間을 相當히 短축시킬 수 있음을 알고 本實驗에서는 氣相滯留部分의 量이 液相滯留部分의 20% 以下가 되게 조절하였다.

또 分縮을 防止하기 위하여 蒸氣의 溫度를 液의 溫度보다 2~3°C 높게 유지하였다.

分析方法

氣·液平衡의 氣·液兩相의 組成을 測定하기 위하여 GC-2B type Gas-Chromatograph 를 사용하였고, column 은 4 m 程度의 直徑 5 mm ϕ 의 stainless steel pipe 를 사용하였다.

充填劑로서는 polyethylene glycol-4000 을 사용하였고 carrier-gas 로는 Helium 을 사용하여 그 流速은 8 cc/sec 程度로 조절하였다.

試料는 氣·液 兩側에서 各各 0.5 cc 以下로 取해 이것을 micro syringe 로서 正確히 6 μ l 를 取하여 Gas-chromatograph 에 注入하였다.

이에 문제되는 것은 試料의 授取後와 Gas-Chromatograph 에 머무르는 동안의 反應量이다.

그러나 本實驗에서는 觸媒를 사용하지 않았으므로 試料를 取한 後 5°C 以下의 冷却水로 冷却하여 試料授取後의 反應을 最小限으로 막았다.

또한 氣相側 試料는 授取한 後 1分以內에 Gas-chromatograph 에 注入하고 물의 成分 peak 가 끝나면 1分以內에 液相側 試料를 注入하였으므로 試料의 授取後 保存時間은 15 分 以內였다.

試料가 Gas-Chromatograph 에 머무르는 동안의 反應量은 可視實驗에서 無視할 수 있었다.

實驗結果 및 考察

氣液平衡定數

四成分系의 氣·液平衡定數는 溫度·壓力組成의 函數

이다.

그러나 本實驗은 常壓에서 行하였므로 本實驗의 氣液平衡定數는 溫度와 組成만의 函數로 表示된다.

實驗結果는 아래와 같이 했다.

- 1) K_{ACOH} 對 $1/T$ (Fig 2)
- 2) K_{MeOH} 對 $1/T$ (Fig 3)
- 3) K_{ACOMt} 對 $1/T$ (Fig 4)
- 4) $\gamma_{H_2O}/\gamma_{ACOH}$ 對 γ_{ACOH} (Fig 5)
- 5) γ_{ACOH} 對 x_{ACOH} (Fig 6)
- 6) $\gamma_{H_2O}/\gamma_{ACOH}$ 對 x_{ACOH} (Fig 7)

點綴方法 1), 2), 3), 에서 보면 各成分의 氣液平衡比 ($K_i = y_i/x_i$)와 $1/T$ 을 點綴한 結果, 醋酸의 경우(Fig. 2)에는 曲線關係로, Methanol 의 경우(Fig. 3)와 Ester 의 경우(Fig. 4)에는 直線關係로 表示된다.

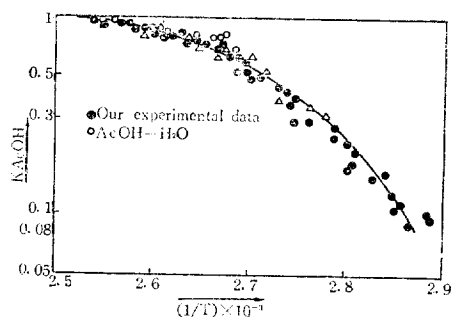


Fig. 2 Correlation between K_{AcOH} and $(1/T) \times 10^{-3}$

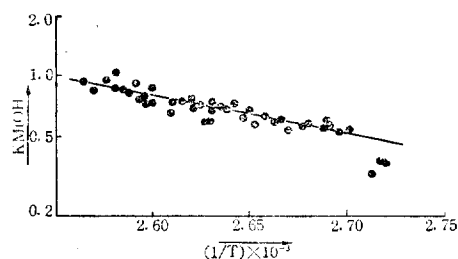


Fig. 3 Correlation between K_{MeOH} and $(1/T) \times 10^{-3}$

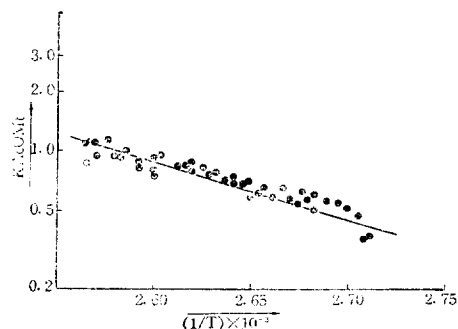


Fig. 4 Correlation between K_{AcOMt} and $(1/T) \times 10^{-3}$

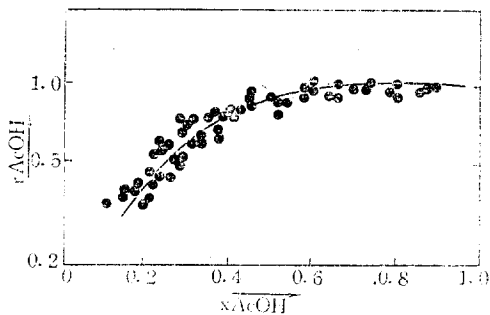


Fig. 5 Correlation between γ_{AcOH} and x_{AcOH}

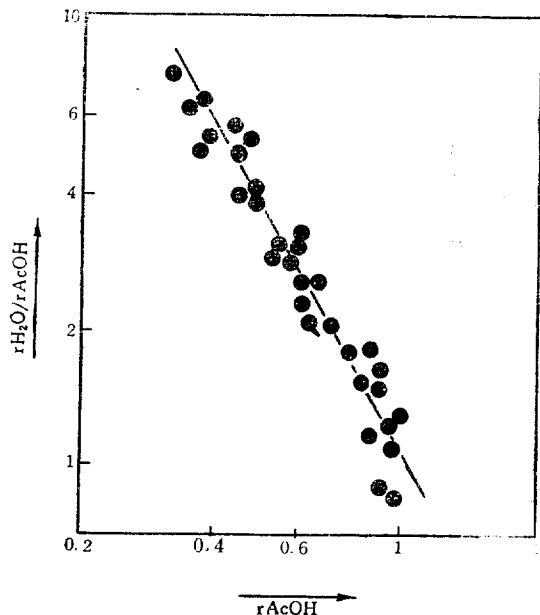


Fig. 6 Correlation between $\gamma_{H_2O}/\gamma_{AcOH}$ and γ_{AcOH}

여기서 흥미있는 것은醋酸의 경우, 醋酸-水 二成分系에 대한 平田⁽⁵⁾, 伊東⁽⁶⁾의 結果와 비슷한 경향을 나타낼을 알 수 있다.

이로 미루어볼때 系内の 高沸點物質은 高温에서 다른 物質의 영향을 크게 받지않고 거의 독자적으로 움직이는 것으로 생각된다.

點綴方法 4)와 같이 물과 醋酸의 activity coefficient 比를 點綴한 結果(Fig. 5) 兩對數 座標上에서 直線關係가 있음을 알 수 있다.

點綴方法 5)와 같이 液相의 醋酸濃度에 대한 醋酸의 activity coefficient 比를 點綴한 結果(Fig. 6) 全實驗을 통하여 曲線關係가 있음을 알 수 있다.

點綴方法 6)과 같이 液相의 醋酸濃度에 대한 물과 醋酸의 activity coefficient 比를 點綴한 結果(Fig. 7) 片對數 座標上에서 曲線關係가 있다.

氣液平衡定數의 推定法

氣液平衡定數는 Fig. 2. 3. 4. 5. 6. 7 과 다음 式으로推

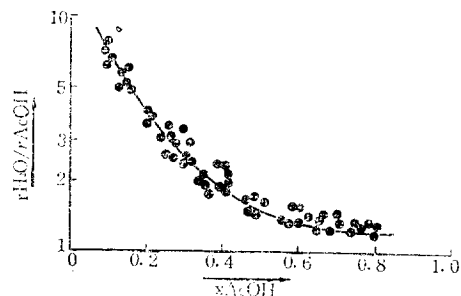


Fig. 7 Correlation between $\gamma_{H_2O}/\gamma_{AcOH}$ and x_{AcOH}

定된다.

$$\gamma_i = y_i \pi / v_i P_i^\circ$$

예를들면 醋酸의 경우 Fig. 5에서 γ_{AcOH} 를 읽고, 이에 Fig. 2와 上記式을 利用하여 試行誤差法으로 決定된 溫度로부터 醋酸의 K_{AcOH} 가 나온다.

이때 γ_{AcOH} 에 그 溫度에서의 蒸氣壓을 代入하면 醋酸의 氣液平衡定數 K_{AcOH} 가 나온다.

結 論

i) 氣液平衡定數(K_i) data를 얻어 氣液平衡定數의 推定法을 求했다.

ii) Ester 化反應을 同伴하는 氣液平衡을 推定한 結果 四成分의 舉動이 매우 복잡하여 比較的 偏倚가 많았다.

記 號 證 明

K_i : Vapor-Liquid Equilibrium constant	(—)
P° : Vapor Pressure	(mmHg)
γ : Activity coefficient	(—)
T : Absolute Temperature	(°K)
x : Mole fraction in liquid phase	(—)
y : Mole fraction in gas phase	(—)

引 用 文 獻

- 1) A. S. Brunies : Ind. Eng. Chem. 27. 396(1935)
- 2) D. F. Othmer : Ind. Eng. Chem. 41. 572(1949)
- 3) Ellis. S. R. M & Corbett. R. D. : Ind. Eng. Chem. 52. 385(1960)
- 4) Charles. E. & D. F. Othmer : Ind. Eng. Chem 37. 968(1945)
- 5) Mitsuho. H. & Yasuo. H. : Chem. Eng. Japan. 30. 2. 121(1966)
- 6) Mitsuho. H. & Hiromasa. K. : Chem. Eng. Japan. 30. 2. 129(1966)
- 7) Garmer, F. H., et al. : Chem. Eng. Science, 4,

- 273(1955)
- 8) Ito. T. & Yoshida. F. : J. Chem. Eng. Data. 8. 315(1963)
- 9) R. York : Ind. Eng. Chem. 34. 345(1942)
- 10) W. B. Altsheter: Ind. Eng. Chem. 43. 2559(1951)