

# Methylacetate-Methanol 系の 氣液平衡에 미치는 第三成分의 影響

朴 元 圭\* · 裴 孝 廣\*\* · 都 甲 守\*\*\*

## Effect of Solvents on the Vapor-Liquid Equilibrium of Methylacetate-Methanol System

Won-Kyoo Park\* · Hyo-Kwang Bae\*\* · Kap-Soo Do\*\*\*

\*Dept. of Chem. Eng., Young Nam Univ. \*\*Annexed Tech College, Young Nam Univ.

\*\*\*Kyungpuk Industrial Research Institute

### Abstract

In order to distill the Methylacetate-Methanol system which has an azeotropic point at 53.8°C., several extractive solvents such as ethanol, propanol, butanol and butylacetate were used. These ternary systems, MeAc-MeOH-Solvents, were distilled and recycled in a Smith-Bonner type apparatus for 30—50 min. and then, samples of each outlet were analyzed by gas chromatography. Liquid-vapor equilibrium data for each solvent were measured according to the various concentrations. Propanol as extraction solvent is the best one in a series of these systems, referring to the equilibrium curves, and also to the relationship of relative volatility and solvent concentration. As the latter relationship shows a nearly straight line, it may be concluded that this fact is in a good accordance with Johnson's study<sup>(9)</sup> for inorganic salt-effect onto an azeotropic binary system shown in Fig. 7.

### 1. 結 論

共沸點을 갖는 二成分系의 蒸溜效果를 增大시키기 위하여 第三成分으로 無機鹽類를 添加한 연구는 多數 報告되어 있다<sup>(1,2,3,4)</sup>.

本實驗에서는 Ester 제조과정에서 共沸點을 갖는 Alcohol과 Ester의 混合溶液에 第三成分으로 同族系列의 Alcohol類 또는 Ester類를 添加하고 이 抽出溶劑들의 種類와 濃도에 따른 氣液平衡關係를 조사하여 抽出蒸溜에 미치는 第三成分의 影響을 여러 방법<sup>(2,5)</sup>으로 比較, 檢討하였다. 또 原混合物인 Methylacetate-Methanol 二成分系의 氣液平衡 Data를 測定하고 Herington의 健全性檢定法<sup>(6)</sup>을 適用하여 이 Data의 健全性도 調査하였다.

### 2. 實驗裝置 및 方法

二成分系의 實驗이나 三成分系의 實驗裝置는 다같이 Fig. 1과 같은 Smith-Bonner 改良型의 장치를 製作하여 사용하였다.

第三成分의 濃分率을 變化시키기 위하여 MeAc(1)-MeOH(2)系에 溶劑(3)을 적당량 添加하여 濃分率으로써 0, 0.3, 0.6, 0.8이 되게 하였고, 溶液이 定常적으로 끓은 후 約 30分 經過하여 液側 및 蒸氣側의 沸點이 各各 一定한 것을 確認하고 液 및 蒸氣側의 outlet에서 試料를 各各 5ml 정도 빼내어 Microcylinge에 5 $\mu$ l 取하여 Gas Chromatograph(Simazu. G. C. 3AH型)로 分析하였다. 이 때 Gas Chro.의 動作條件은 다음과 같다.

Column length : about 4m

Packing material : P. E. G. 1500

Temperature : 120~130°C

Carrier gas : N<sub>2</sub>

Carrier gas flow rate : about 30ml/min

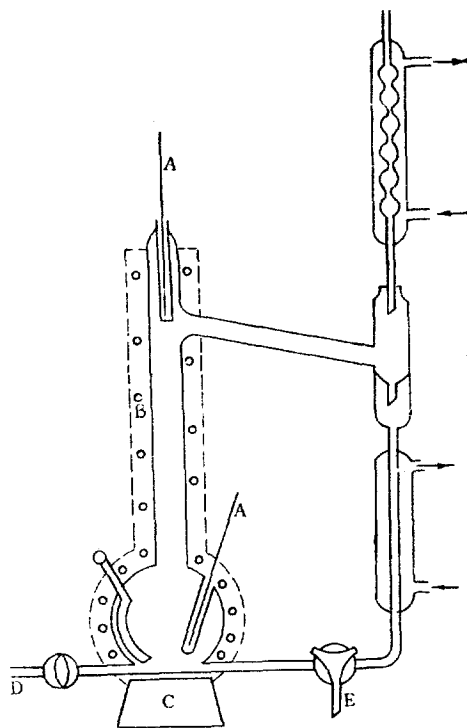
pressure : 1.75~2.00 kg/cm<sup>2</sup> gauge

### 3. 結 果

(1) 二成分系에 對하여

原系인 MeAc-MeOH 二成分系의 氣液平衡測定值는 Table 1에 나타내었고 이 Data의 健全性을 조사하기

\*嶺南大 工大 \*\*\*嶺南大 工專 \*\*\*慶北 工研



A : Thermometer B : Nichrome wire C : Heating plate  
D : Liquid phase outlet E : Vapor phase outlet

Fig. 1. Apparatus for Measuring Liquid-Vapor Equilibrium

Table 1. Liquid-Vapor Equilibrium Data for MeAc(1)—MeOH(2) System (1 atm)

No.	Temp[°C]	$x_1$	$y_1$
1	57.95	0.964	0.881
2	57.05	0.899	0.798
3	56.30	0.819	0.738
4	53.80	0.696	0.676
5	53.95	0.583	0.614
6	54.00	0.570	0.607
7	54.90	0.516	0.571
8	54.90	0.418	0.550
9	57.60	0.386	0.499
10	59.00	0.258	0.404
11	61.00	0.128	0.283
12	61.20	0.0492	0.172
13	63.00	0.0230	0.105

위하여 Herington의健全性檢定法<sup>(6)</sup>을適用하였다.

Fig. 2에서活動度係數( $r$ )는 다음式에서求하였다.

$$r_i = \frac{P}{P_i} K_i \quad (1)$$

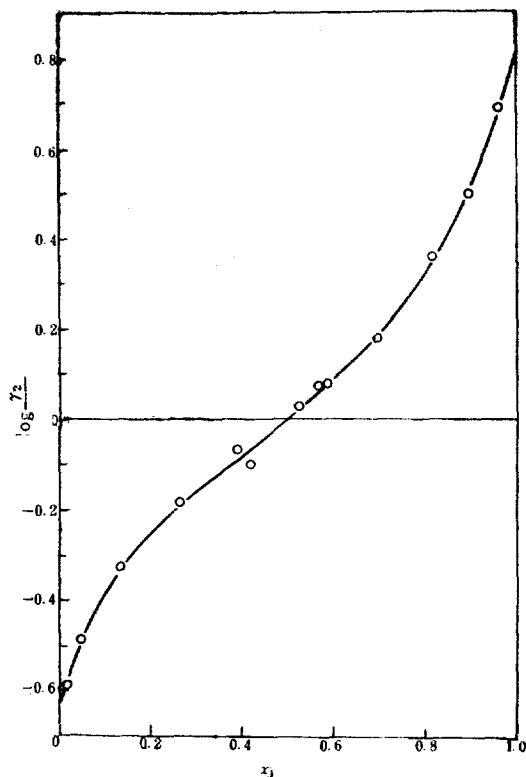


Fig. 2.  $\log(r_2/r_1)$  vs.  $x_1$

여기서  $P$ 는全壓,  $K_i$ 는氣液平衡比( $y_i/x_i$ )이고,  $P_i$ 는系の溫度에서成分  $i$ 의飽和蒸氣壓이며, Antoine의式<sup>(7)</sup>을使用하여計算하였다.

氣液平衡値의健全性을檢討하기爲하여 Fig. 2를利用해서計算한結果(2)式의左邊의값이 4.3, 右邊의값은 5.0이되어(2)式을만족하므로測定値는熱力學的으로健全하다고할수있다.<sup>(6)(8)</sup>

$$\frac{100 \left| \int_0^1 \log \frac{r_2}{r_1} dx_1 \right|}{\Sigma} < \frac{|150| \Delta T|}{T_{min}} \quad (2)$$

여기서  $\Sigma$ 는  $\log \left( \frac{r_2}{r_1} \right)$  vs.  $x_1$ 의曲線과  $\log \frac{r_2}{r_1} = 0$ 의直線으로 둘러싸인面積의합이고,  $\Delta T$ 는測定한最高溫度와最低溫度( $T_{min}$ )의差이다.

## (2) 三成分系에對하여

MeAc(1)—MeOH(2)系에第三成分(3)이 EtOH, PrOH, BuOH, BuAc를添加하여第三成分의 몰分率이 0.3, 0.6, 0.8 정도가 되도록調節하여實驗하였으며 EtOH를加했을때의 data만 Table 2에 나타내었고, 다른溶劑에對해서는 plot만 했다. (Fig. 3, 4, 5, 6)

Table 2. Equilibrium Data for MeAc(1)—MeOH(2)—EtOH(3) System (1 atm)

Run No.	Temp. [°C]	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$X_1$	$Y_1$
1	63.50	0.029	0.652	0.319	0.129	0.651	0.220	0.042	0.166
2	63.30	0.084	0.581	0.335	0.266	0.515	0.219	0.127	0.341
3	62.90	0.122	0.554	0.324	0.297	0.490	0.213	0.180	0.377
4	63.50	0.175	0.505	0.320	0.305	0.428	0.267	0.257	0.416
5	63.55	0.232	0.438	0.330	0.362	0.376	0.262	0.346	0.491
6	63.75	0.296	0.361	0.343	0.414	0.303	0.283	0.451	0.577
7	63.25	0.364	0.292	0.344	0.466	0.273	0.261	0.555	0.631
8	61.45	0.421	0.239	0.340	0.492	0.227	0.281	0.638	0.684
9	58.50	0.493	0.204	0.303	0.548	0.200	0.235	0.707	0.733
10	64.80	0.613	0.093	0.294	0.644	0.121	0.235	0.868	0.842
11	60.00	0.644	0.069	0.287	0.676	0.083	0.241	0.903	0.891
12	61.25	0.031	0.511	0.458	0.161	0.543	0.296	0.057	0.228
13	60.60	0.050	0.487	0.463	0.270	0.452	0.278	0.149	0.374
14	60.35	0.153	0.366	0.481	0.345	0.354	0.301	0.294	0.494
15	59.90	0.232	0.291	0.469	0.438	0.277	0.285	0.437	0.613
16	58.85	0.289	0.118	0.493	0.520	0.212	0.268	0.570	0.710
17	58.30	0.378	0.155	0.467	0.523	0.179	0.298	0.709	0.745
18	58.10	0.387	0.157	0.456	0.553	0.150	0.297	0.711	0.787
19	58.00	0.414	0.127	0.459	0.586	0.139	0.275	0.765	0.808
20	58.20	0.423	0.115	0.462	0.603	0.105	0.292	0.786	0.852
21	59.00	0.420	0.097	0.483	0.577	0.099	0.324	0.812	0.854
22	59.50	0.430	0.098	0.472	0.587	0.111	0.302	0.814	0.841
23	59.50	0.458	0.105	0.437	0.616	0.103	0.281	0.814	0.857
24	58.80	0.488	0.065	0.447	0.642	0.076	0.282	0.882	0.894
25	58.90	0.509	0.052	0.439	0.653	0.053	0.294	0.907	0.927
26	66.50	0.027	0.346	0.627	0.162	0.404	0.434	0.0724	0.286
27	65.80	0.031	0.349	0.620	0.216	0.394	0.390	0.082	0.354
28	65.00	0.072	0.317	0.611	0.251	0.347	0.402	0.185	0.420
29	64.25	0.091	0.290	0.619	0.338	0.279	0.383	0.239	0.548
30	63.65	0.152	0.194	0.654	0.387	0.225	0.390	0.439	0.632
31	63.05	0.172	0.160	0.668	0.439	0.154	0.407	0.527	0.740
32	64.50	0.236	0.147	0.617	0.459	0.100	0.441	0.616	0.821
33	62.80	0.222	0.037	0.681	0.477	0.112	0.411	0.696	0.810
34	63.90	0.290	0.042	0.638	0.505	0.072	0.423	0.801	0.875
35	63.80	0.259	0.065	0.676	0.495	0.064	0.441	0.801	0.886
36	72.80	0.002	0.236	0.762	0.022	0.308	0.670	0.008	0.065
37	70.75	0.020	0.219	0.761	0.114	0.252	0.634	0.083	0.311
38	69.50	0.051	0.184	0.765	0.213	0.199	0.588	0.217	0.517
39	68.85	0.078	0.145	0.777	0.196	0.174	0.630	0.351	0.530
40	68.50	0.094	0.118	0.788	0.232	0.127	0.641	0.442	0.646
41	68.40	0.104	0.099	0.798	0.217	0.104	0.679	0.515	0.676
42	67.40	0.128	0.087	0.785	0.269	0.089	0.642	0.595	0.752
43	66.70	0.156	0.065	0.779	0.300	0.065	0.635	0.705	0.823
44	65.50	0.195	0.034	0.771	0.376	0.044	0.580	0.852	0.895
45	65.60	0.200	0.023	0.777	0.391	0.029	0.580	0.897	0.931
46	77.00	0.001	0.088	0.911	0.009	0.096	0.895	0.004	0.085
47	76.40	0.004	0.035	0.961	0.0313	0.102	0.866	0.089	0.234
48	75.50	0.008	0.053	0.939	0.072	0.086	0.842	0.138	0.458
49	73.40	0.026	0.015	0.959	0.135	0.035	0.828	0.632	0.797
50	73.15	0.041	0.006	0.953	0.167	0.009	0.824	0.868	0.949

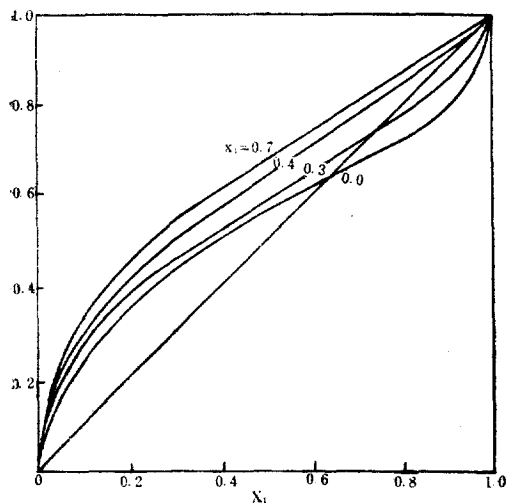


Fig. 3.  $X_1$ - $Y_1$  Diagram for  
*MeAc-MeOH-EtOH* System

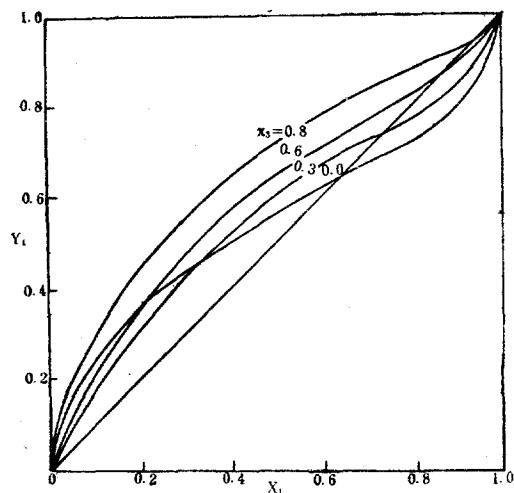


Fig. 5.  $X_1$ - $Y_1$  Diagram for  
*MeAc-MeOH-BuOH* System

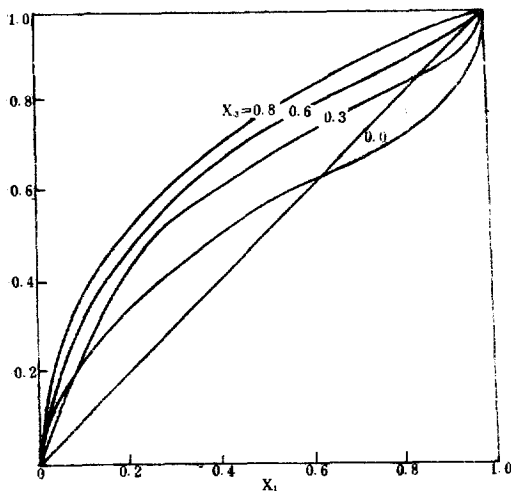


Fig. 4.  $X_1$ - $Y_1$  Diagram for  
*MeAc-MeOH-PrOH* System

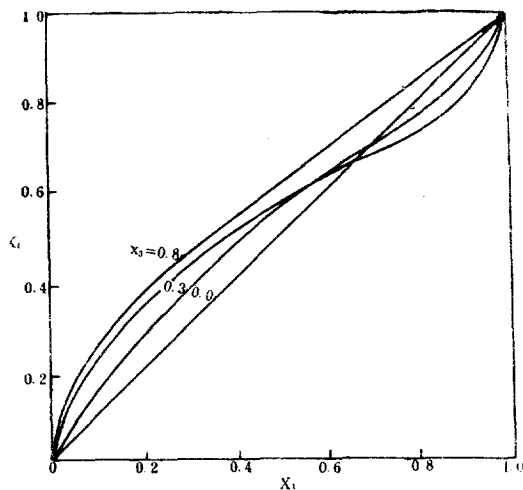


Fig. 6.  $X_1$ - $Y_1$  Diagram for  
*MeAc-MeOH-BuAc* System

#### 4. 考 察

第三成分의 물분率( $x_3$ )에 따라 無溶劑基準으로 表示한  $X_1(x_1/x_1+x_2)$ 과  $Y_1(=y_1/y_1+y_2)$ 을 plot 하면 Fig. 3, 4, 5, 6과 같다. 여기에서  $x_3=0$ 인 曲線으로부터 많이 떨어진 曲線일수록 溶劑로서 좋은 效果를 나타내므로 本實驗에서는 *PrOH*가 가장 좋고, 그 다음이 *EtOH*, *BuOH*, *BuAc* 順임을 알 수 있다.

또 Johnson은 二成分系에 無機鹽類를 添加하였을 때 二成分系의 相對揮發度와 鹽을 添加하였을 때의 比의 對數值( $\log \alpha_{12, s}/\alpha_{12}$ )와 鹽濃度 사이에는 直線的인 關係가 있고, 그 直線의 기울기가 클수록 鹽效果가 크다

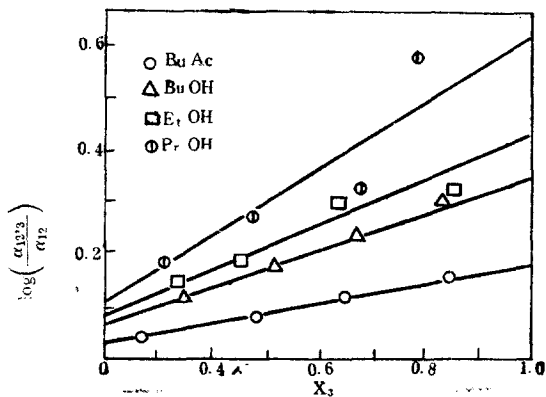


Fig. 7.  $\log \alpha_{12, s}/\alpha_{12}$  vs.  $x_3$

고 報告<sup>(9)</sup>하였다. 本實驗에서도 添加物質로써 抽出溶劑를 使用하였으나 鹽添加時와 同一한 傾向을 나타내어 거의 直線이 되었다(Fig. 7). 그리고 여기서도 *PrOH*가 가장 좋은 溶劑임을 나타내었으며 그 다음이 *EtOH*, *BuOH*, *BuAc*의 順임을 알 수 있다.

## 5. 結 論

以上の *MeAc*—*MeOH* 系の 實驗結果로 부터 다음과 같은 結論을 얻었다.

- (1) 共沸組成을 갖는 *MeAc*—*MeOH* 系에 第三成分을 添加하여 抽出蒸溜할 때 溶劑의 効果는 *PrOH*가 가장 좋았으며 다음이 *EtOH*, *BuOH*, *BuAc* 順이었다.
- (2) 相對揮發度의 比의 對數와 第三成分의 濃度를 Plot 한 結果 거의 直線關係가 있었으며 鹽을 添加한 Johnson의 實驗結果와 잘 一致하였다. (Fig. 7)

## 記 號 說 明

$x$  : Mole fraction in liquid phase  
 $y$  : Mole fraction in vapor phase  
 $X_1$  :  $x_1/x_1+x_2$   
 $Y_1$  :  $y_1/y_1+y_2$

$\alpha_{12}$  : Relative volatility of *MeAc* to *MeOH* in the *MeAc*—*MeOH* system.

$\alpha_{12,3}$  : Relative volatility of *MeAc* to *MeOH* in the *MeAc*—*MeOH*—Solvent ternary system.

*MeOH* : Methanol, *MeAc* : Methylacetate, *PrOH* : Propanol, *EtOH* : Ethanol, *BuOH* : Butanol, *BuAc* : Butylacetate.

## 參 考 文 獻

1. 橋本, 平田, 廣瀬; 化學工學, 32, 182(1968)
2. 吉田, 安西, 濱田; *ibid* 28, 133(1964)
3. 平田; *ibid* 25, 665 (1961)
4. Rhim, C. N., Shon, B. C.; *J. of KICHE*, 4, 117 (1966)
5. 正野, 金澤; 工業化學雜誌, 72, 815 (1969)
6. 化學工學會編; “物性定數 2 集” pp 3~4, 日本丸善 (1964)
7. 化學工學會編; “物性定數 3 集” p 7, 日本丸善 (1965)
8. 小松, 鈴木; 工業化學雜誌, 72, 812 (1969)
9. Johnson, A. I., Furter, W. F.; *Can. J. Chem. Eng.* 38, 78, (1960)