

## Ester-Alcohol 系の 氣液平衡 (I)

朴 元 圭\* · 裴 孝 廣\*\*

## Vapor-Liquid Equilibrium of Ester-Alcohol Systems. (I)

Won-Kyu Park\*, Hyo-Kwang Bae\*\*

\*Dept. of Chemical Engineering, Yung Nam University.

## Abstract

Vapor-liquid equilibrium data for the systems, MeAc-MeOH, MeAc-EtOH, MeAc-n-PrOH and MeAc-n-BuOH, were measured under the atmospheric pressure. The mixture of ester-alcohol was distilled and recycled in a Smith-Bonner type apparatus for 2 hours or longer.

Using the density-composition diagrams plotted previously, x-y data were found out for each experimental run and were discussed to be correct or not, by means of Herington's consistency test, Q function- composition and activity-composition relations.

The constants of Prahl's equation were determined experimentally and were confirmed to be reasonable all over the range of composition. Therefore, authors suggest the smoothed data of vapor-liquid equilibrium for the systems of methylacetate-alcohol.

## 1. 緒 論

最近의 氣-液平衡關係에 대한 研究分野를 크게 나누면 氣-液平衡測定裝置에 관한 研究,<sup>1,2,9)</sup> 氣-液平衡値의 推算法,<sup>2,3,4,5,6,7,14,26)</sup> 및 측정된 data의 健全性을 검토하는 방법<sup>(10,11,12,23,24,25)</sup> 등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 특히 활발히 研究되고 關心을 끄는 分野는 平衡値의 理論的인 推算에 관한 연구이며, 특히 多成分系에 대한 推算中에서 Wilson의 式<sup>13)</sup>에 의한 推算方法, Wohl의 式<sup>14)</sup>을 基本으로 하고 있는 Margules, van Laar의 式들은 반드시 그 構成成分으로 이루어진 成分系의 精確한 氣-液平衡 data를 필요로 하고 있다. 著者들은 alcohol-ester 系의 一般性있는 關係를 찾기 위하여 一次的으로 아직 報告되지 않은 alcohol類와 ester類의 2成分系의 氣-液平衡値를 측정하고 그 data를 檢討하였다. 本實驗에서는 MeAc에 MeOH, EtOH, n-PrOH, n-BuOH 등을 혼합한 2成分系에 대한 실험을 하였고 이들 측정된 data가 熱力學的으로 健全한가를 알기위하여 Herington의 Consistency

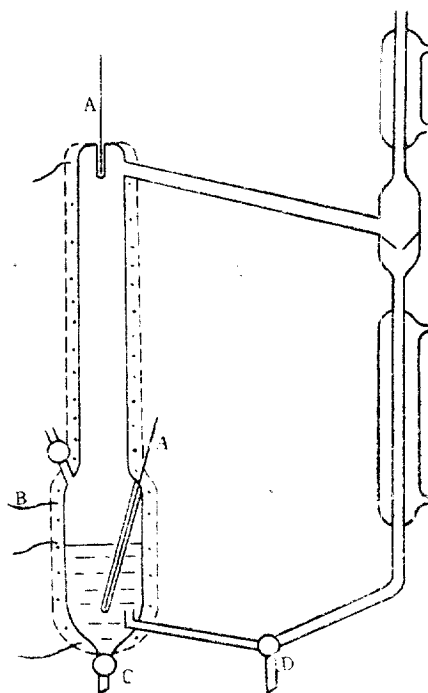


Fig. 1. Apparatus for Measuring Vapor-Liquid Equilibrium.

A: Precise thermometer B: Heating element  
C: Liquid phase outlet D: Vapor phase outlet.

\*嶺南工大 化學工學科

\*\*嶺南工專

test<sup>12)</sup>, Q 함수와 몰분율, 活動度係數와 몰분율등으로 討檢하였으며 또 相對揮發度와 몰분율사이에 直接的인 關係를 맺어주는 Prahl의 式으로 本實驗結果가 잘 表現됨을 알고 그의 定數를 決定하였다.

## 2. 實 驗

### 2-1. 實驗裝置 및 方法

사용된 장치는 Smith-Bonner 型을 數次 改良하여 本實驗에 적합하도록 製作한 장치로써 Fig. 1과 같다. 被覆된 니크롬선으로 still을 감고 過熱이 되지않게 주의 하면서 transformer로 조절, 가열하였고 蒸氣相의 온도는 液相의 온도보다 항상 3~5°C 높도록 하였다. 沸點이 높은 組成의 混合物, 특히 PrOH, BuOH의 몰분율이 큰 경우를 증류할 때는 3시간 또는 4시간을 증류하였으나 2시간 증류할때와 차이가 없음을 확인하였다.

### 2-2. 試 藥

試藥은 市販의 特級試藥을 사용하였고 純粹한지를 확인하기 위하여 密度 및 屈折率을 측정하고 文獻値와 비교하였으며 잘 一致를 보았다. (Table 1)

Table 1. Properties of Materials.

Materials	Density ( $\rho_4^{20}$ )		Refractive Index ( $n_D^{20}$ )	
	Exp.	Lit. (19)	Exp.	Lit. (19)
MeAc	0.9253	0.9273	1.3620	1.3619
MeOH	0.7863	0.7868	1.3281	1.3286
EtOH	0.7853	0.7851	1.3600	1.3614
n-PrOH	0.8001	0.7995	1.3852	1.3856
n-BuOH	0.8097*	0.8098 <sup>(20)*</sup>	1.3995	1.3992

\* Data at 20°C

### 2-3. 分析 方法

Still 內에 약 200ml의 混合液을 넣고 2시간이상 蒸溜한 後 氣相側에서 各各 5~10ml 정도 取하여 分析하였다. 分析은 gas chromatography에 의한 方法 屈折率과 組成關係에 의한 方法, 密度와 組成關係에 의한 方法등이 있으나 本實驗에서는 密度와 組成關係로부터 組成을 찾아 내었다. 그러나 이들 系의 密度와 組成關係는 아직 알려지지 않으므로 먼저 알고 있는 組成에서 密度를 測定하여 檢量曲線을 作成하여 두고 (Fig. 2) 平衡實驗에서 取한 試料의 密度를 測定 하므로써 組成을 알 수 있었다.

## 3. 實 驗 結 果

MeAc-MeOH, MeAc-EtOH, MeAc-n-PrOH, 및 MeAc-n-BuOH 系의 測定 Data에서 作成된 x-y diagram

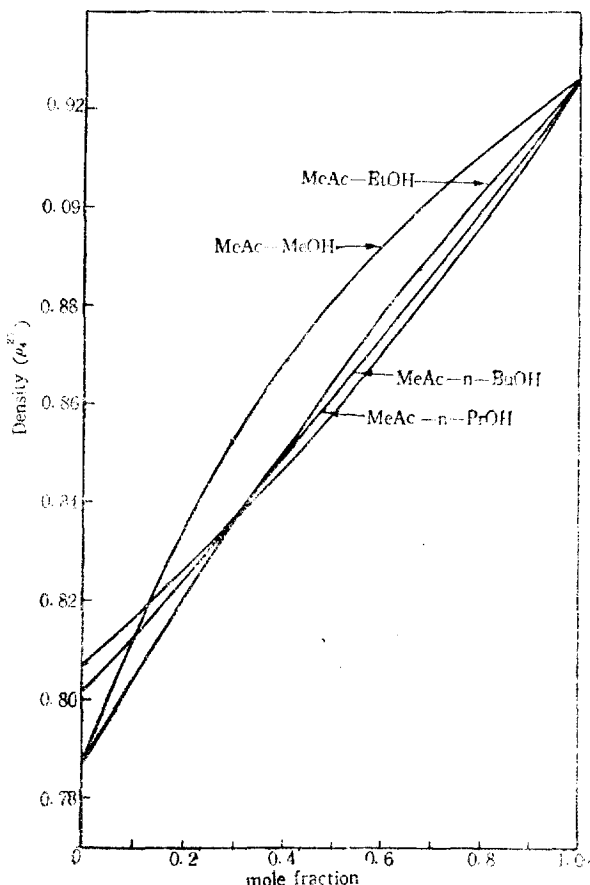


Fig. 2 Relationship between the Composition of Solution and its Density at 25°C

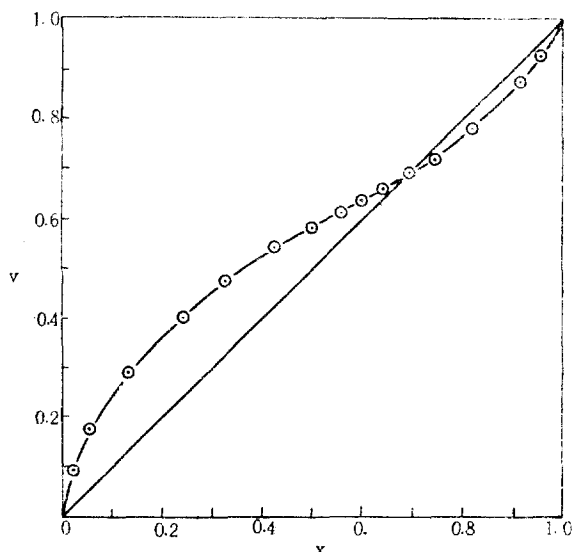


Fig. 3 Equilibrium Diagram for MeAc-MeOH System.

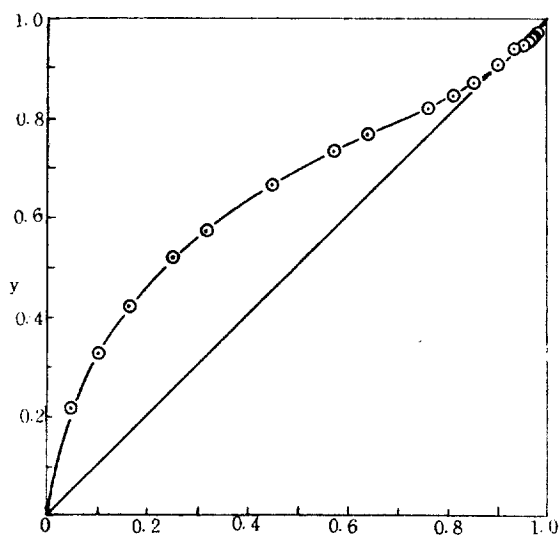


Fig. 4 Equilibrium Diagram for MeAc-EtOH System.

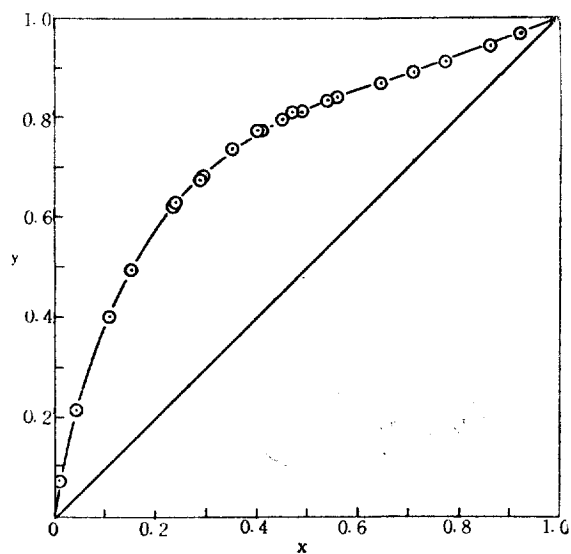


Fig. 5 Equilibrium Diagram for MeAc-n-PrOH System.

은 Fig. 3, 4, 5, 6 과 같다. MeAc-MeOH, MeAc-EtOH  
系는 Fig. 3, 4 에서와 같이 共沸混合物를 形成하며 共  
沸點의 data 는 Table 2 와 같다. 그리고 實驗值 및

Table 2. Properties of Azeotropic mixtures.

systems	Azeotropic Temp. (°C)		Mole fraction of liquid phase	
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
MeAc-MeOH	53.7	53.8 <sup>(21)</sup>	0.670	0.668 <sup>(21)</sup>
MeAc-EtOH	56.4	56.9 <sup>(22)</sup>	0.943	0.952 <sup>(22)</sup>

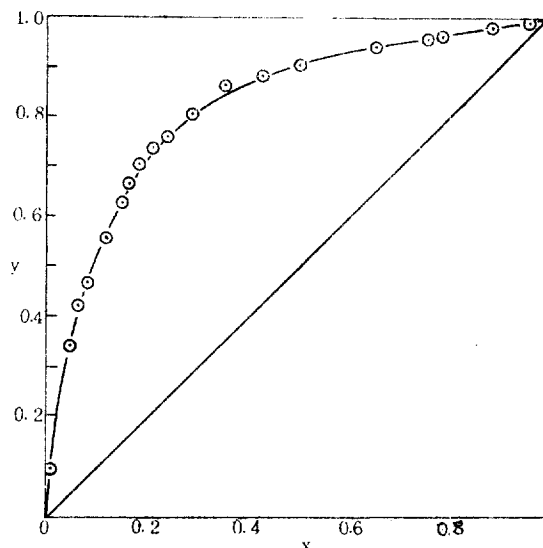


Fig. 6 Equilibrium Diagram for MeAc-n-BuOH System.

Fig. 3, 4, 5, 6 에서 얻은 smoothed data 는 Table 3, 4,  
5, 6 과 Table. 7, 8, 9, 10 과 같다.

Table 3. Experimental Data for MeAc-MeOH  
System (1 atm)

Boiling Temp. [°C]	mol. fr. of MeAc	
	x	y
63.1	0.030	0.091
61.4	0.062	0.175
58.8	0.136	0.238
56.5	0.243	0.400
55.4	0.327	0.473
54.4	0.425	0.534
54.1	0.503	0.578
53.9	0.562	0.613
53.8	0.602	0.637
53.7	0.643	0.658
53.7	0.695	0.693
53.8	0.745	0.720
54.2	0.816	0.778
55.0	0.914	0.874
55.9	0.957	0.930

Table 4. Experimental Data for MeAc-EtOH  
System (1 atm)

Boiling Temp. [°C]	mol. fr. of MeAc	
	x	y
74.3	0.050	0.213
71.5	0.105	0.323

68.2	0.165	0.418
65.3	0.251	0.516
63.5	0.316	0.574
60.9	0.451	0.660
59.3	0.573	0.732
58.5	0.639	0.766
57.4	0.762	0.818
57.0	0.810	0.844
56.7	0.849	0.871
56.5	0.899	0.908
56.4	0.933	0.935
56.4	0.952	0.949
56.4	0.953	0.948
56.5	0.963	0.957
56.5	0.969	0.965
56.6	0.978	0.974

**Table 5. Experimental Data for MeAc-n-PrOH System (latm)**

Boiling Temp. [°C]	Mol. fr. of MeAc	
	x	y
95.3	0.012	0.071
91.3	0.043	0.215
84.8	0.116	0.405
81.9	0.153	0.497
77.0	0.232	0.612
76.5	0.236	0.624
73.7	0.288	0.674
73.7	0.288	0.676
71.0	0.352	0.739
69.0	0.401	0.777
68.9	0.412	0.778
67.6	0.448	0.797
67.0	0.473	0.814
66.6	0.490	0.813
65.3	0.543	0.837
65.0	0.561	0.842
62.9	0.648	0.870
61.8	0.712	0.894
60.7	0.773	0.915
59.1	0.863	0.954
58.0	0.926	0.970

**Table 6 Experimental Data for MeAc-n-BuOH System (latm)**

Boiling Temp. [°C]	Mol. fr. of MeAc	
	x	y
116.0	0.008	0.095
109.0	0.050	0.340
106.6	0.065	0.424
102.1	0.085	0.468
98.2	0.120	0.555

93.6	0.154	0.630
90.0	0.166	0.669
90.0	0.189	0.703
87.2	0.217	0.739
84.8	0.244	0.760
80.8	0.296	0.806
76.4	0.362	0.862
72.6	0.435	0.883
69.5	0.511	0.905
64.8	0.661	0.941
62.2	0.762	0.958
61.4	0.795	0.961
59.6	0.894	0.980
58.5	0.966	0.993

**Table 7. Smoothed Data for MeAc-MeOH System (latm)**

Boiling Temp. [°C]	Mol. fr. of MeAc	
	x	y
64.7	0.000	0.000
61.9	0.050	0.147
59.9	0.100	0.242
58.4	0.150	0.312
57.3	0.200	0.364
56.4	0.250	0.410
55.8	0.300	0.453
55.2	0.350	0.487
54.6	0.400	0.519
54.3	0.450	0.548
54.1	0.500	0.578
53.9	0.550	0.604
53.8	0.600	0.633
53.7	0.650	0.662
53.7	0.700	0.694
53.8	0.750	0.727
54.1	0.800	0.765
54.4	0.850	0.808
54.9	0.900	0.857
55.7	0.950	0.925
57.1	1.000	1.000

**Table 8 Smoothed Data for MeAc-EtOH System (latm)**

Boiling Temp. [°C]	Mol. fr. of MeAc	
	x	y
78.4	0.000	0.000
74.3	0.050	0.215
71.3	0.100	0.315
68.9	0.150	0.394
66.9	0.200	0.460
65.3	0.250	0.514
63.9	0.300	0.558

62.8	0.350	0.597
61.8	0.400	0.632
60.9	0.450	0.660
60.2	0.500	0.691
59.6	0.550	0.719
59.0	0.600	0.746
58.4	0.650	0.769
57.9	0.700	0.791
57.5	0.750	0.814
57.0	0.800	0.840
56.7	0.850	0.870
56.5	0.900	0.908
56.4	0.950	0.946
57.1	1.000	1.000

77.1	0.350	0.855
74.3	0.400	0.876
71.9	0.450	0.892
69.8	0.500	0.906
68.0	0.550	0.917
66.6	0.600	0.927
65.2	0.650	0.937
63.8	0.700	0.946
62.6	0.750	0.956
61.4	0.800	0.965
60.4	0.850	0.973
59.3	0.900	0.980
58.6	0.950	0.991
57.1	1.000	1.000

Table 9. Smoothed Data for MeAc-n-PrOH System (1atm)

Boiling Temp. [°C]	Mol. fr. of MeAc	
	x	y
97.8	0.000	0.000
90.7	0.050	0.253
86.4	0.100	0.383
82.5	0.150	0.498
79.5	0.200	0.580
76.7	0.250	0.645
74.5	0.300	0.699
72.3	0.350	0.738
70.2	0.400	0.774
68.7	0.450	0.801
67.0	0.500	0.824
65.5	0.550	0.846
64.3	0.600	0.863
63.1	0.650	0.881
62.0	0.700	0.899
61.1	0.750	0.915
60.1	0.800	0.930
59.3	0.850	0.946
58.4	0.900	0.964
57.6	0.950	0.980
57.1	1.000	1.000

Table 10. Smoothed Data for MeAc-n-BuOH System (1atm)

Boiling Temp. [°C]	Mol. fr. of MeAc	
	x	y
117.0	0.000	0.000
109.0	0.050	0.334
101.0	0.100	0.514
94.4	0.150	0.636
88.8	0.200	0.715
84.4	0.250	0.775
80.6	0.300	0.820

#### 4. 考 察

##### 4-1. 活動度係數와 組成과의 關係

蒸氣相은 大氣壓下에 있으므로 理想氣體라 볼 수 있으며 따라서 活動度係數는

$$\gamma_i = P y_i / P_i x_i \quad (1)$$

로 表示된다. 여기서  $P_i$ 는 成分 i의 蒸氣壓이며 Antoine의 式  $\log_{10} P_i = A - B/c + t$ 에서 計算하였고 여기서 利用한 常數 A, B, C는 Table 11과 같다. 式(1)에서 計算된 活動度係數와 濃分率(MeAc)의 關係를 plot 하면 Fig. 7, 8, 9, 10과 같다.

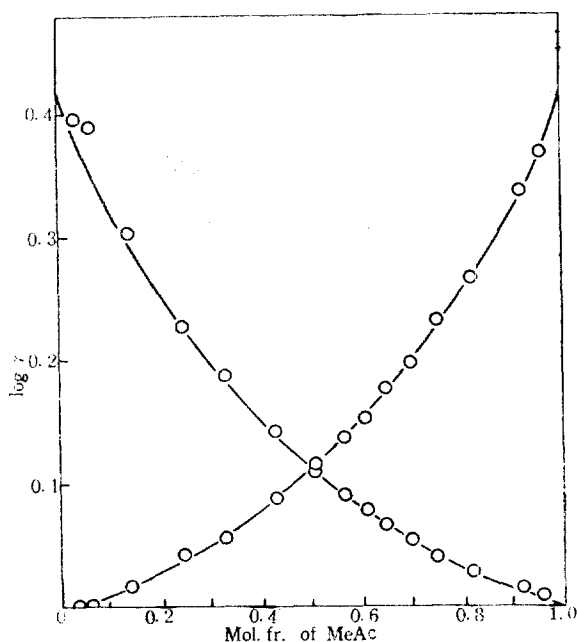


Fig. 7. Activity Coefficient vs. Composition (MeAc-MeOH)

Table 11. Constants in Antoine's Equation

Component	A	B	C	Lit.
MeAc	7.2021	1232.8	228.0	(15)
MeOH	7.8786	1473.1	230.0	(15)
EtOH	8.0449	1554.3	222.7	(15)
n-PrOH	7.9973	1569.7	209.5	(15)
n-BuOH	8.2749	1873.9	230.0	(16)

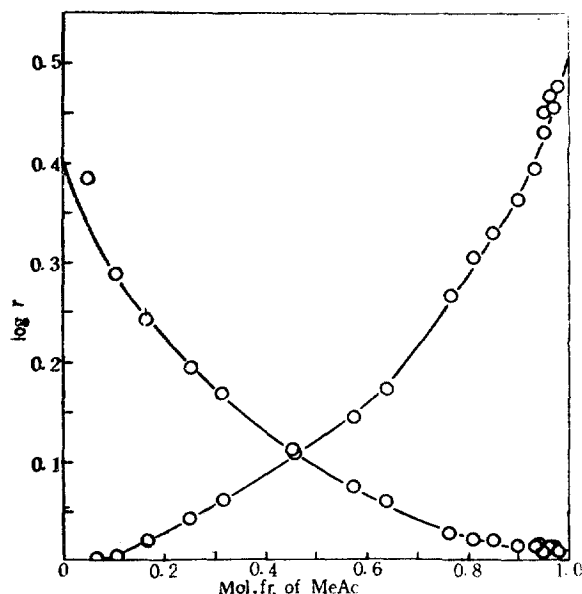


Fig. 8. Activity Coefficient vs. Composition (MeAc-EtOH)

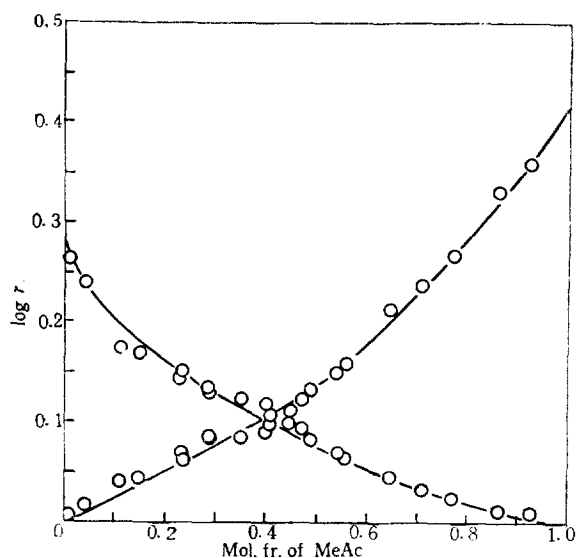


Fig. 9. Activity Coefficient vs. Composition (MeAc-n-PrOH)

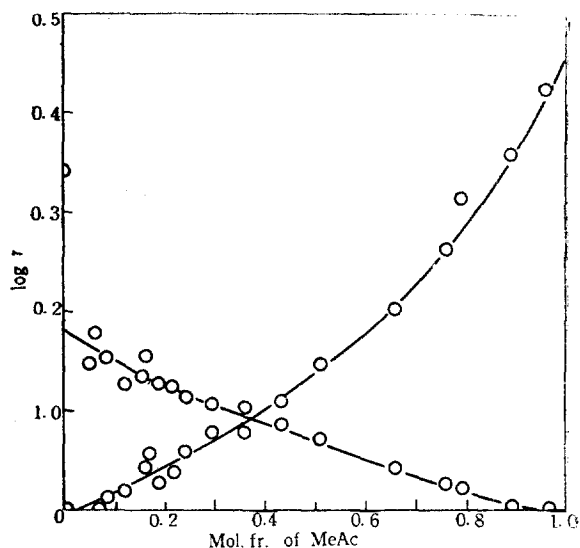
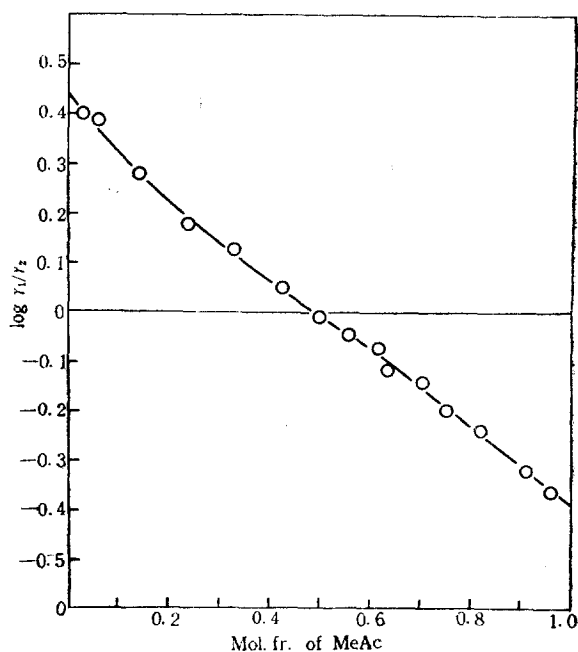


Fig. 10. Activity Coefficient vs. Composition (MeAc-n-BuOH)

## 4-2. Herington의 방법에 의한健全性檢討

Data의健全性을 조사하기 위하여 Fig 11, 12, 13, 14와 같이  $\log \gamma_1/\gamma_2$ 를 plot 하고 Herington의 방법<sup>12)</sup>을適用하였다(Table 12). 卽  $\log \gamma_1/\gamma_2=0$ 인線과實驗에서 卨어진 曲線으로 이루어진 三角形의 넓이의 代數

Fig. 11.  $\log \gamma_1/\gamma_2$  vs. Composition (MeAc-MeOH)

和를  $|I|$ , 이三角形의 넓이의 絶對值의 和를  $\Sigma$ , 系의 最低沸點을  $T_{min}$ , 系에서 最高와 最低沸點의 差를  $|\Delta T|$ 로 표시하면

$$\frac{100|I|}{\Sigma} < \frac{150|\Delta T|}{T_{min}} \quad (2)$$

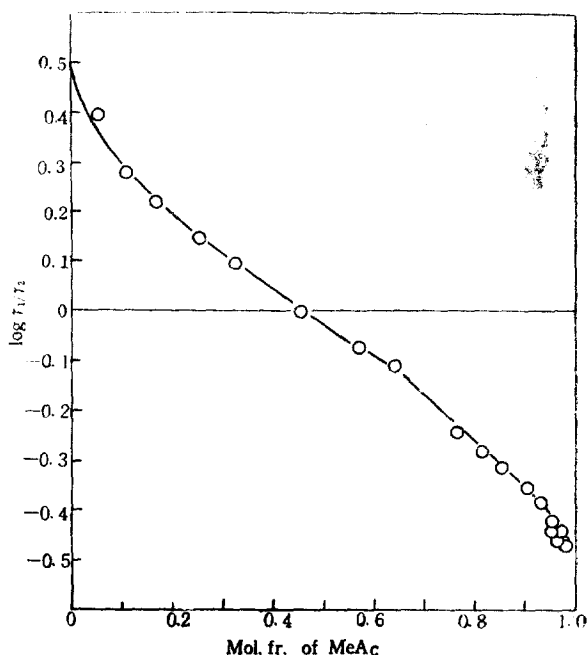


Fig. 12.  $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  vs. Composition (MeAc-EtOH)

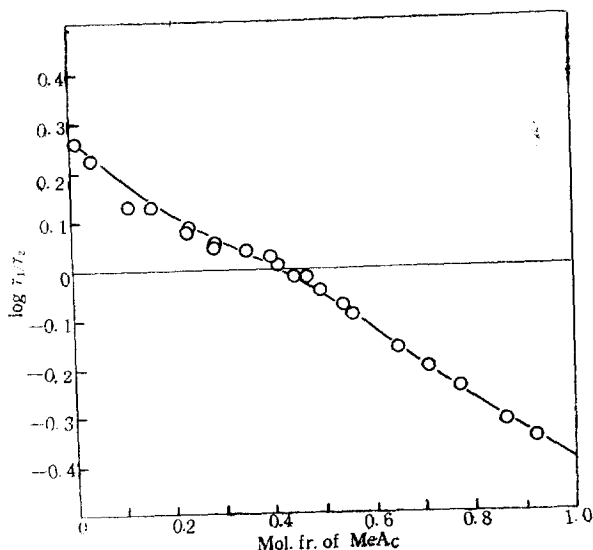


Fig. 13.  $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  vs. Composition (MeAc-n-PrOH)

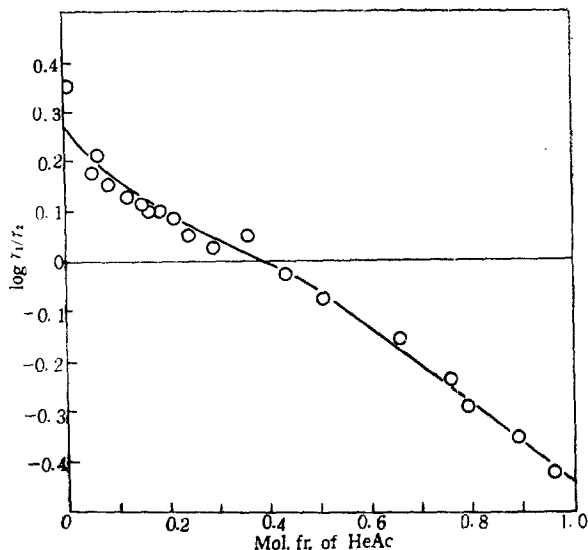


Fig. 14.  $\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  vs. Composition (MeAc-n-BuOH)

이며 不等號의 左邊을 D, 右邊을 J라 하면  $D < J$  이  
어야 data가 健全하다고 하였다.

Table 12. Results of Herington's Consistency Test.

Systems	D	J	Temp. range(°C)
MeAc-MeOH	3.14	5.00	10.9
MeAc-EtOH	9.36	10.00	22.0
MeAc-n-PrOH	35.9	18.5	40.7
MeAc-n-BuOH	48.4	27.2	59.9

Table 8에서 MeAc-MeOH, MeAc-EtOH 系에서만 Herington의 判定基準인  $D < J$ 가 成立하고 MeAc-n-PrOH, MeAc-n-BuOH 系에서는 成立하지 않고 있다. 元來 2成分系에서 定壓과 定溫에서만  $\int_0^1 \log \gamma_1/\gamma_2 dx_1 = 0$ 가 成立됨이 熱力學的으로 證明된다. 그러나 定壓에서 實施되는 實驗에서는 組成이 變하므로써 定溫系가 필수 없고 따라서 엄밀히  $\int_0^1 \log \gamma_1/\gamma_2 dx_1 = 0$ 가 成立되지 않으나 Herington은 多數의 系에 對하여 調査한 結果  $D < J$ , 혹은  $D < (J+10)$ 이면 data가 健全하다고 보았다. 그러나 系의 最高, 最低沸點差異가 너무크면 Herington의 判定方法도 잘 적용되지 않음이 알려져 있다.<sup>17)</sup> 따라서 本實驗에서의 MeAc-n-PrOH, MeAc-n-BuOH 系의 最高, 最低의 沸點差異는 各各 約 40°C, 60°C 이이므로 Herington의 方法이 적용이 되지 않는다.

## 4-3. Q 函数와 組成과의 關係

Redlich 와 Kister<sup>18)</sup>에 依하면 過剩自由 에너지 ( $\Delta FE$ )는

$$\Delta FE / 2.303RT = x_1 \log \gamma_1 + \gamma_2 \log \gamma_2 \quad (3)$$

이며  $\Delta E / 2.303RT$  (Q 函数라 부름)를 組成에 對하여 plot 하면 Fig. 15, 16, 17, 18과 같으며 여기서도 smooth 한 曲線을 얻었다.

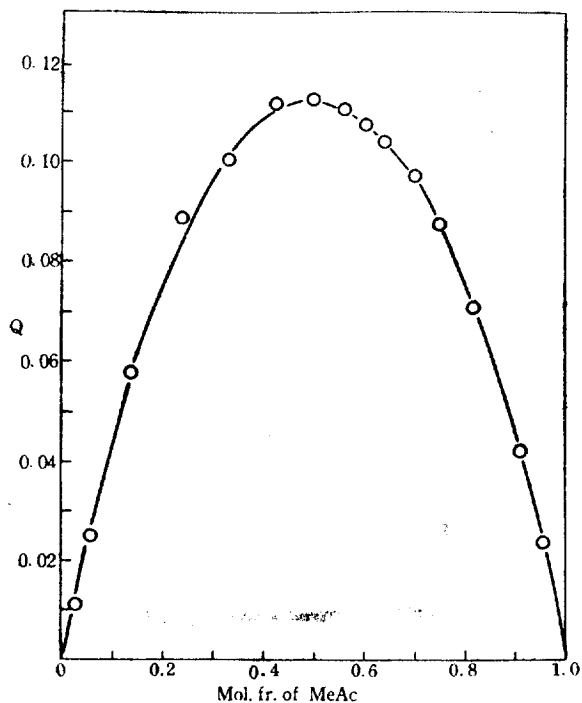


Fig. 15. Q Function vs. Composition (MeAc-MeOH)

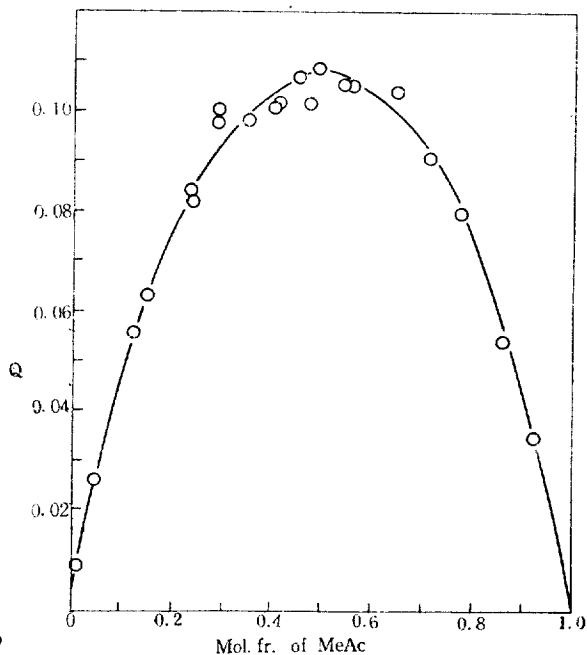


Fig. 17. Q function vs. Composition (MeAc-n-ProH)

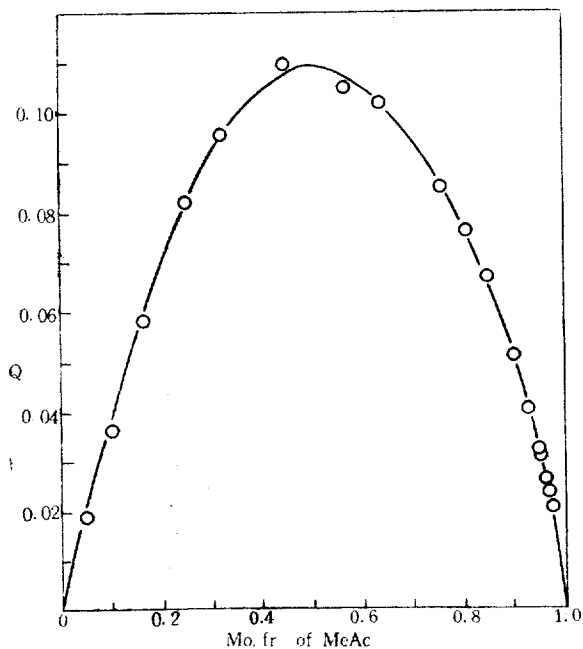


Fig. 16. Q Function vs. Composition (MeAc-EtOH)

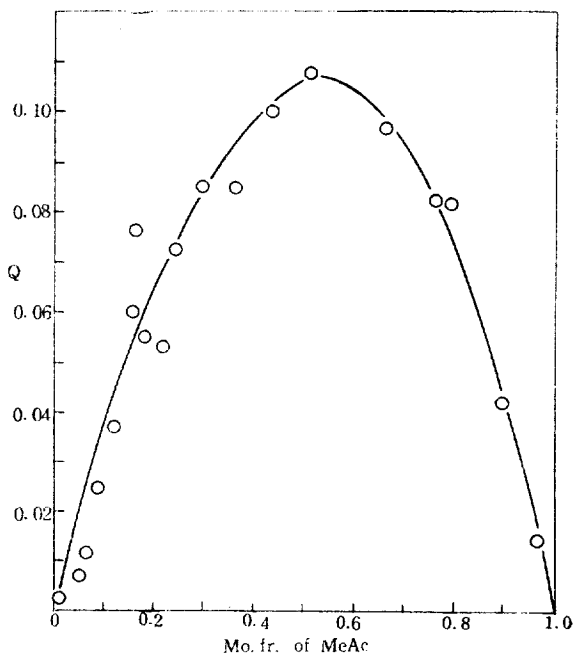


Fig. 18. Q Function vs. Composition (MeAc-n-BuOH)



#### 4-4 Prahl 式에의 適用

Prahl 는 몰分率組成과 相對揮發度 사이에 直接的인 관계를 다음 式으로 주었다.

$$\alpha = (1 + ax)/(b + cx) \quad (4)$$

常數 a, b, c 를 實驗的으로 결정하면 Table 13 과 같으며 이들 값을 代入하여 계산된 x-y 曲線은 Fig. 3, 4, 5, 6 의 실선으로 나타냈으며 對驗値와 잘 一致하고 있음을 알 수 있다. MeAc-n-PrOH, MeAc-n-BuOH 系는 沸點差가 너무 심하여 Herington 의 檢定方法에는 적용되지 않고 있으나 Fig 7~10 이나 Fig. 15~18 의關係가 規則的이고 smooth 하게 變換을 보아 健全한 data 로 보는 것이 妥當하다.

Table. 13. Constants of Prahl's Equation

Systems	a	b	c
MeAc-MeOH	-0.587	0.281	0.465
MeAc-EtOH	-0.655	0.208	0.188
MeAc-n-PrOH	-0.826	0.171	-0.095
MeAc n-BuOH	-1.092	0.105	-0.111

#### 5. 結 論

以下の MeAc-MeOH, MeAc-EtOH, MeAc-n-PrOH 및 MeAc-n-BuOH 의 4 系에 대한 定壓氣液平衡實驗의 結果를 綜合하면 다음과 같다.

(1) x-y data 의 實驗値를 Herington 의 方法으로 健全性を 檢討하였고 또 Q 函數와 組成과의 關係, 活動度係數와 組成과의 關係 및 Prahl 式에의 적용등에서 만족한 結果를 얻었음으로 本實驗値는 健全함을 알 수 있으며 Table 3, 4, 5, 6 과 같고 그의 smoothed data 는 Table 7, 8, 9, 10 과 같다.

(2) 相對揮發도와 液例의 몰分率組成의 直接的인 關係式인 Prahl 의 式에서 常數를 결정하였으며 (Table 13) 이 常數를 使用하여 계산된 x-y 曲線은 Fig. 3, 4, 5, 6 의 實線으로써 實驗値와 잘 一致하였다.

(3) 아직 報告되어 있지 않는 4 系에 대한 몰分率組成과 密度의 關係를 提示하였다. (Fig. 2)

#### <附 記>

本 實驗에 많은 協力을 해준 本大學院生인 鄭百永君에게 謝意를 表한다.

#### Nomenclature

$J^{FE}$  : Excess free energy

Q : Designated term in the Equation (3)

J. KICHe, Vol. 8, No. 4, Dec. 1970

x : Mole fraction of liquid phase.

y : Mole fraction of vapor phase.

P : Total vapor pressure of a liquid solution

$P_i$  : Partial vapor pressure of i component.

$\gamma$  : liquid phase activity coefficient.

$T_{min}$  : Minimum boiling point of a system [ $^{\circ}$ K]

$\Delta T, I, \Sigma$  : Designated terms in the Equation (2)

D;  $100|I|/\Sigma$

J :  $150|\Delta T|/T_{min}$

$\alpha$  : Relative volatility

MeAc : Methyl acetate, MeOH : Methanol, EtOH; Ethanol

n-PrOH : n-Propanol, n-BuOH : n-Butanol.

\* Subscript 1, 2; Denoted MeAc and alcohols, respectively.

#### References

- (1) Kojima, K.; *Chem. Eng. Japan*, **33**, 1201 (1969)
- (2) Kojima, K., Ochi, K.; *Chem. Eng. Japan*, **27**, 33 (1963)
- (3) Ohe, S., Hirata, M.; *Chem. Eng. Japan*, **29**, 94 (1965)
- (4) Ohe, S.; *Chem. Eng. Japan*, **31**, 663 (1967)
- (5) Hirata, M., Hakuta, T.; *Chem. Eng. Japan*, **32**, 45 (1958)
- (6) Sakai, W., Ikari, A. *Chem. Eng. Japan*, **27**, 239 (1963)
- (7) Kojima, K., Ochi, K., Fujita, S.; *Chem. Eng. Japan*, **28**, 26 (1964)
- (8) Saka, K., Sugiyama, K.; *Chem. Eng. Japan*, **33**, 470 (1969)
- (9) Omoto, T., Ezaki, M.; *Chem. Eng. Japan*, **30**, 709 (1966)
- (10) Shirai, H., Nakanishi, K.; *Chem. Eng. Japan*, **29**, 180 (1965)
- (11) Ohe, S.; *Chem. Eng. Japan*, **32**, 251 (1968)
- (12) Herington, EFG.; *J. Inst. Petrol.*, **37**, 457 (1951)
- (13) Wilson, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964)
- (14) Holmes, M.J., Van Winkle, M.; *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 21 (1970)

- (15) Lange, N. A. ; "Handbook of Chemistry" Rev. 10th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1967
- (16) Weissberger, A., ed.; "Organic Solvents", 2nd ed., Vol. VII, Interscience Publishers Inc., New York, 1955
- (17) 化學工學協會編 ; "物性定數" 2 集, p 5, 日本丸善 1964
- (18) Redlich, O., Kister, A. T.; *Ind, Eng. Chem.*, **40** 345 (1948)
- (19) 火田, 杉山, 小林 et al. ; "化學實驗法" pp 27~30, p 49, 東京化學同人(株), 1965.
- (20) Hodgman, C. D. et. al. "Handbook of Chemistry and physics" 38 th ed., Chemical Rubber Publishing Co., 1956
- (21) 化學工學協會編 ; "物性定數" 6 集, p 153, 日本丸善, 1968
- (22) 日本化學會編 ; "化學便覽" p 562, 日本丸善 1958
- (23) Tao, L. C.; *Ind. Eng Chem. (Fundamentals)*, **6**, 83 (1967)
- (24) Tao, L. C.; *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 36 (1964)
- (25) Stevenson, F. D., Sater, V. E.; *A. I. Ch. E. J.*, **12** 586 (1966)
- (26) Nagata, I., Ohta, T.; *Chem. Eng. Japan*, **33**, 263 (1969)