

Ester-Alcohol 系の 氣液平衡 (II)

朴 元 圭*

Vapor-Liquid Equilibria of Ester-Alcohol Systems (II)

*Won-Kyu Park

Dept. of Chem. Eng., Yung Nam University

Abstract

Binary vapor-liquid equilibrium data for the systems, MeOH-EtAc, EtAc-EtOH, EtAc-*n*-PrOH and EtAc-*n*-BuOH, were measured under atmospheric pressure using methods developed for MeAc-Alcohol systems presented in a previous report.

The measured x - y data were discussed to be correct or not, by means of Herington's consistency test, and the relationships between the liquid composition and Q -function or activity coefficient.

Van Laar's constants A, B were determined experimentally and compared with previously published values.

The author determined the constants for Prahl's equation using the experimental data, corrected the azeotropic composition of MeOH-EtAc system, also suggested density-composition relations at 20°C, and obtained the smoothed data of vapor-liquid equilibria at the atmospheric pressure for the EtAc-Alcohol systems.

1. 緒 論

Ester-Alcohol 系の 2 成分系 氣液平衡値를 第 1 報¹⁾에 이어 Methanol-Ethylacetate, Ethylacetate-Ethanol, Ethylacetate-*n*-Propanol, 및 Ethylacetate-*n*-Butanol 系에 대해서 定壓下에서 測定하였다. 이들의 測定値가 熱力學的으로 健全한가를 알기 위하여 다음 方法으로 檢討하였다.

(1) 實驗値인 x - y curve와 Raoult's law로 計算한 x - y curve 와의 交點에서의 液組成(x_c)과 兩成分의 活動度係數가 $\gamma_1=\gamma_2$ 인 點에 있어서의 液組成($x_{\tau_1=\tau_2}$)과의 關係²⁾.

(2) 活動度係數와 理想溶液으로서의 蒸氣壓과 實際溶液에서의 蒸氣壓의 比가 같을 때, 即 $\gamma_1=P_{1i}/P_1^0$, $\gamma_2=P_{2i}/P_2^0$ 인 點에 있어서의 液組成과 x_c 와의 關係²⁾.

(3) $x_{\tau_1=\tau_2}$ 에서 活動度係數와 Q 函數와의 關係³⁾.

(4) Herington의 consistency test⁴⁾.

(5) Van Laar 式의 定數를 決定하여 文獻値와의 比較檢討⁵⁾.

以上の 方法으로 實驗値가 健全함을 認定하고 本實驗値를 잘 表現하는 Prahl 式의 定數를 決定하였으며 文獻値의 一部를 修正하였다.

2. 實 驗

2. 1. 實驗裝置 및 方法

實驗裝置는 第 1 報와 같이 Smith-Bonner 型을 使用하였으며 實驗方法도 같은 方法으로 하였다. 特히 沸點의 差가 큰 EtAc-*n*-BuOH 系에서는 한 平衡點을 얻기 위하여 4~5 時間 蒸溜하였으며 文獻値와 差異가 있는 實驗値에 대해서는 數回反覆 測定하였다.

*嶺南大工大 化學工學科

2.2. 試藥

試藥은 市販의 特級試藥을 使用하였고 MeOH, EtOH, *n*-PrOH, *n*-BuOH 은 第1報의 것¹⁾과 같으며, EtAc 는 純粹한지를 確認하기 위하여 密度 및 屈折率를 測定하고 文獻値와 比較하여 잘 一致함을 보았다. (Table. 1)

그리고 이들의 試藥을 gas chromatography로 check 하여 純粹함을 再確認하였다.

Table 1. Properties of Material

Material	Density(ρ_4^{20})		Refractive Index(n_D^{20})	
	Exp.	Lit. (6)	Exp.	Lit. (6)
EtAc	0.9005	0.9006	1.3718	1.3724

2.3. 分析方法

第1報와 같은 方法으로 密度와 組成關係로 부터 氣相 및 液相의 組成을 求했으며 이들 系에 있어서의 密度와 組成關係의 檢量曲線은 Fig. 1과 같다.

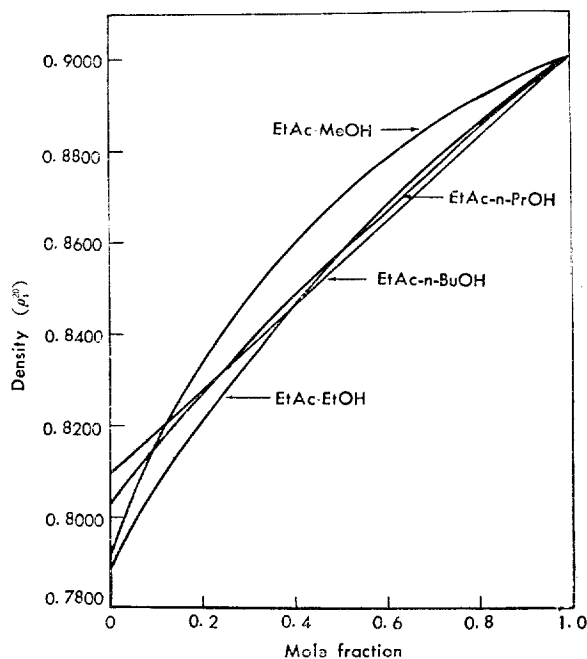


Fig. 1. Relation between the composition of Solution and Its Density at 20°C.

3. 實驗結果

MeOH-EtAc, EtAc-EtOH, EtAc-*n*-PrOH 및 EtAc-

n-BuOH 系의 實驗値로 作成한 各 *x*-*y* diagram 및 b. p. diagram 은 Fig. 2~5 및 Fig. 6~9 와 같다.

여기서 MeOH-EtAc^{7), 8), 19)}, EtAc-EtOH 系^{9), 20)}는 文獻値와 거의 一致된 값을 나타내었으며 EtAc-*n*-BuOH 系¹⁰⁾는 實驗値와 若干 다른 값을 나타내었다.

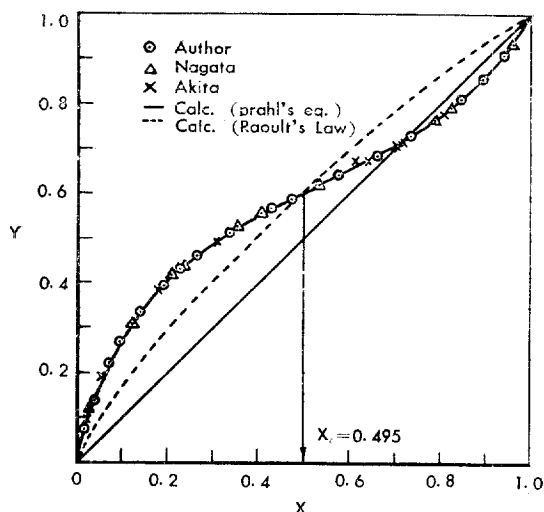


Fig. 2. Equilibrium Diagram for MeOH-EtAc System (1 atm.).

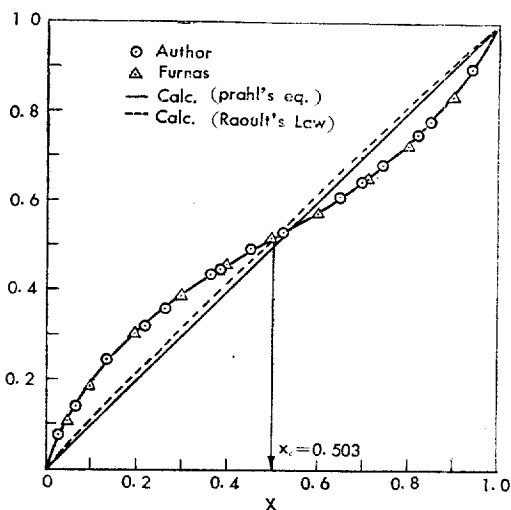


Fig. 3. Equilibrium Diagram for EtAc-EtOH System (1 atm.).

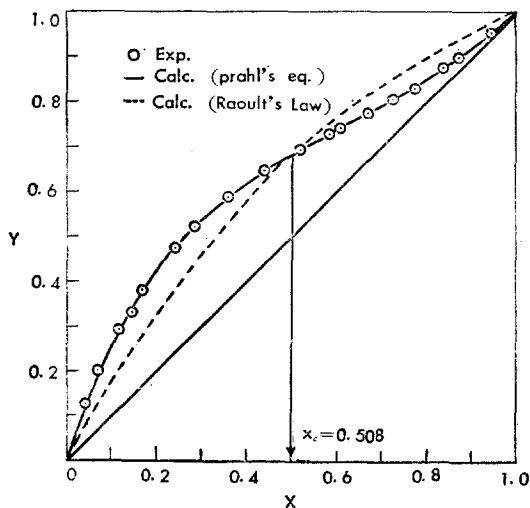


Fig. 4. Equilibrium Diagram for EtAc-*n*-PrOH System (1 atm.).

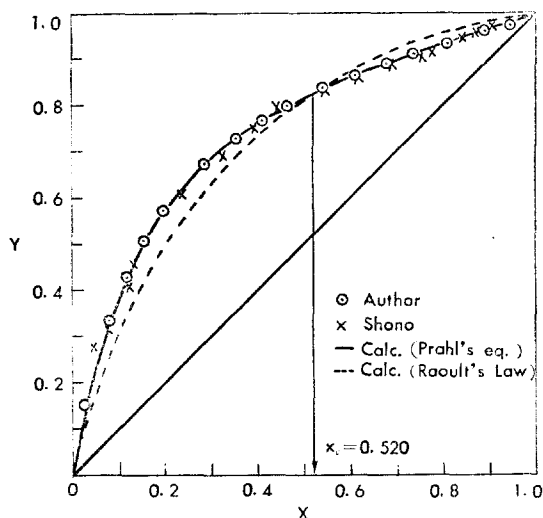


Fig. 5. Equilibrium Diagram for EtAc-*n*-BuOH System (1 atm.).

그리고 MeOH-EtAc, EtAc-EtOH 系는 Fig. 2, 3 및 Fig. 6, 7 과 같이 最低共沸混合物를 形成하며 共沸點은 Table 2 와 같다.

Table 2. Properties of Azeotropic mixtures.

Systems	Azeotropic Temp. (°C)		Azeotropic Composition (mole fr.)	
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
MeOH-EtAc	62.3	62.3 ⁽¹²⁾⁽¹³⁾	0.721	0.683 ⁽¹²⁾ 0.917 ⁽¹³⁾
EtAc-EtOH	71.8	71.1 ⁽¹²⁾ 71.8 ⁽¹³⁾	0.540	0.539 ⁽¹²⁾ 0.540 ⁽¹³⁾

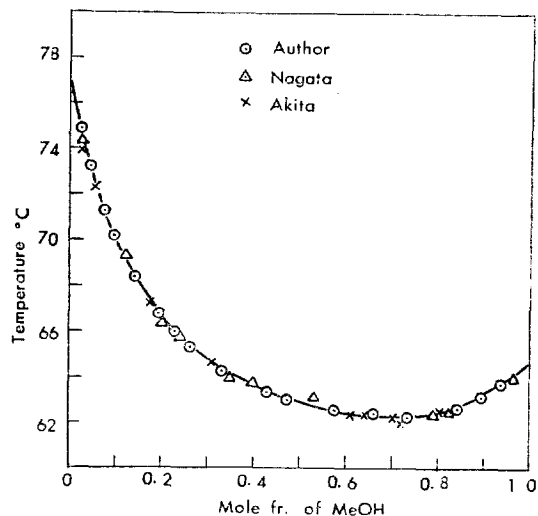


Fig. 6. Boiling Point vs. Composition (MeOH-EtAc).

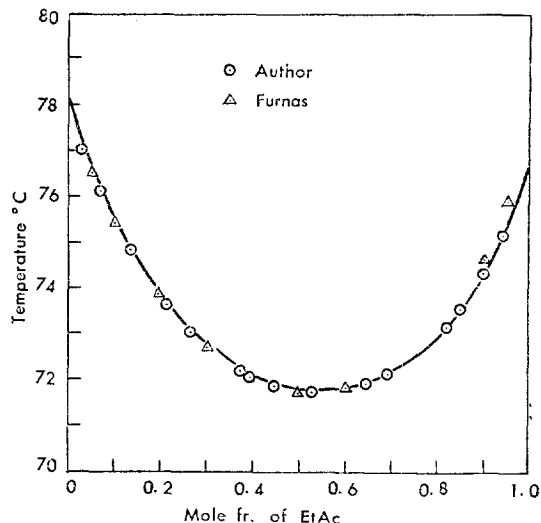


Fig. 7. Boiling Point vs. Composition (EtAc-EtOH).

여기서 MeOH-EtAc 系에서의 共沸組成은 著者の 實驗値와 文獻値가 相當한 差異가 있으나 Fig. 2 및 Fig. 6 에서 보는 바와 같이 Nagata 및 Akita 等の 實驗値가 本實驗値와 잘 一致하고 共沸點이 같으므로 上記 文獻値는 差誤임을 알 수 있다.

다음으로 이들 實驗値에서 求한 Smoothed data 는 Table 3~6 과 같다.

Table. 3

Smoothed Data for MeOH-EtAc System (1 atm.).

Boiling Temp. [°C]	mole fr. of MeOH	
	<i>x</i>	<i>y</i>
77.1	0.000	0.000
72.7	0.050	0.165
70.2	0.100	0.364
68.3	0.150	0.342
66.8	0.200	0.400
65.6	0.25 (0.450
64.8	0.30)	0.490
64.1	0.350	0.524
63.6	0.4 (0	0.551
63.3	0.450	0.578
63.0	0.500	0.601
62.7	0.550	0.628
62.5	0.600	0.653
62.4	0.650	0.680
62.3	0.700	0.708
62.3	0.750	0.740
62.4	0.800	0.775
62.6	0.850	0.813
63.0	0.900	0.860
63.8	0.950	0.921
64.7	1.000	1.000

Table 4

Smoothed Data for EtAc-EtOH System(1 atm.).

Boiling Temp. [°C]	Mole fr. of EtAc	
	<i>x</i>	<i>y</i>
78.4	0.000	0.000
76.7	0.500	0.110
75.5	0.100	0.190
74.6	0.150	0.258
73.9	0.200	0.310
73.3	0.250	0.352
72.8	0.300	0.390
72.4	0.350	0.425
72.1	0.400	0.457
71.9	0.450	0.489
71.8	0.500	0.517
71.8	0.550	0.543
71.9	0.600	0.575
72.0	0.650	0.607
72.2	0.700	0.645
72.5	0.750	0.685
73.0	0.800	0.727
73.6	0.850	0.776
74.4	0.900	0.837
75.5	0.950	0.908
77.1	1.000	1.000

Table. 5

Smoothed Data for EtAc-*n*-PrOH System (1 atm.).

Boiling Temp. [°C]	Mole fr. of EtAc	
	<i>x</i>	<i>y</i>
97.8	0.000	0.000
94.7	0.050	0.140
92.2	0.100	0.251
90.1	0.150	0.340
88.3	0.200	0.415
86.7	0.250	0.478
85.3	0.300	0.530
84.1	0.350	0.577
83.1	0.400	0.617
82.2	0.450	0.651
81.4	0.500	0.681
80.6	0.550	0.710
80.0	0.600	0.738
79.4	0.650	0.764
78.9	0.700	0.792
78.4	0.750	0.820
77.9	0.800	0.853
77.5	0.850	0.887
77.3	0.900	0.921
77.1	0.950	0.960
77.1	1.000	1.000

Table 6.

Smoothed Data for EtAc-*n*-BuOH System (1 atm.).

Boiling Temp. [°C]	Mole fr. of EtAc	
	<i>x</i>	<i>y</i>
117.0	0.000	0.000
111.5	0.050	0.215
107.0	0.100	0.380
103.1	0.150	0.491
100.0	0.200	0.572
97.3	0.250	0.634
95.1	0.300	0.684
93.0	0.350	0.725
91.2	0.400	0.760
89.6	0.450	0.790
88.0	0.500	0.815
86.6	0.550	0.839
85.2	0.600	0.860
84.0	0.650	0.880
82.8	0.700	0.898
81.6	0.750	0.918
80.6	0.800	0.935
79.7	0.850	0.951
78.9	0.900	0.968
78.0	0.950	0.985
77.1	1.000	1.000

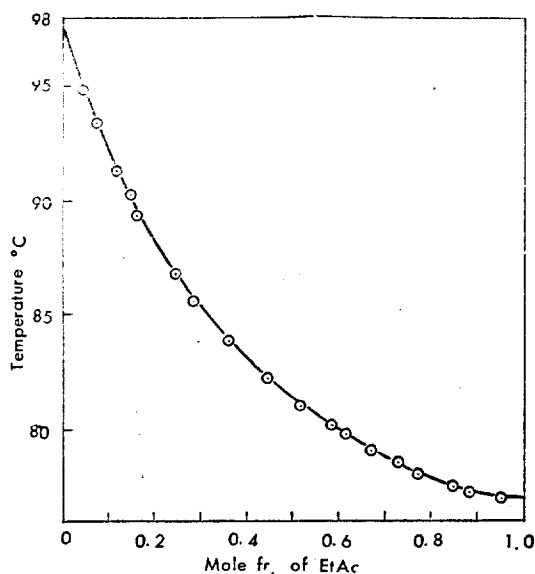


Fig. 8. Boiling Point vs. Composition (EtAc-n-PrOH).

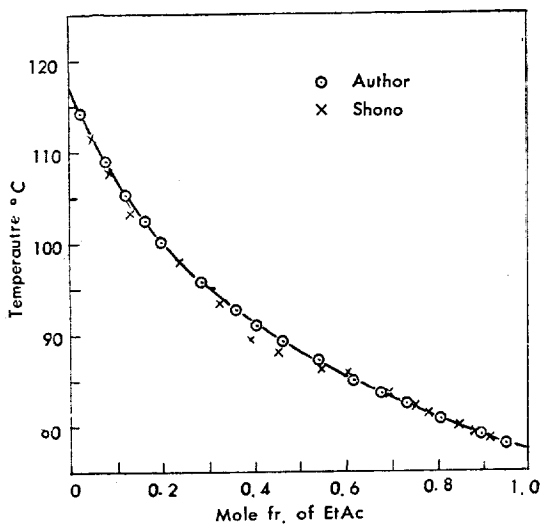


Fig. 9. Boiling Point vs. Composition (EtAc-n-BuOH).

4. 考 察

4.1. x_c 와 $x_{T_1=T_2}$ 와의 關係

x - y diagram 上에서 實測值 x - y curve와 Raoult의 法則에 適用시켜 計算한 x - y curve 와의 交點에 있어서의 第1成分의 液組成을 x_c , 兩成分의 活動度係數가 같게되는 液組成을 $x_{T_1=T_2}$ 라 하면 定壓下에서는 液組成

의 中間點($x=0.5$) 附近에서 兩값은 거의 같다. 即 $x_c \approx x_{T_1=T_2}$ 이라는 事實이 Ohe 等에 의해서 알려져 있다²⁾.

이 事實을 本實驗의 各系에서 調査하여 보면 Fig. 2~5 및 Fig. 14~17 에서 다음 Table 7 과 같은 結果를 얻는다. 여기서 各系에 있어서의 x_c 값은 $x=0.5$ 附近에서 $x_{T_1=T_2}$ 값과 거의 같다.

Table 7. Relation between x_c and $x_{T_1=T_2}$

Systems	x_c	$x_{T_1=T_2}$
MeOH-EtAc	0.495	0.500
EtAc-EtOH	0.503	0.490
EtAc-n-PrOH	0.508	0.480
EtAc-n-BuOH	0.520	0.490

4.2 $r_1=P_{1i}/P_1^0$ 및 $\gamma_2=P_{2i}/P_2^0$ 때의 液組成과 x_c 와의 關係

理想溶液으로서의 純粹成分의 蒸氣壓과 實際溶液에서의 純粹成分의 蒸氣壓의 比와 活動度係數는 液組成 x_c 에서 같아진다²⁾. 그러므로 Raoult 式과 Raoult 式을 液相活動度係數로 補正한 式으로 부터 考察하면 x_c 에서

$$y_1 = y_{1i} \quad (1)$$

여기서 y_{1i} 는 Raoult 의 法則에 適用시켰을 때의 第1成分의 蒸氣組成이다. 그러므로 定壓平衡에서는

$$\frac{P_1^0 \gamma_1 x_c}{P} = \frac{P_{1i} x_c}{P} \quad (2)$$

이것을 γ_1 에 對해서 풀면

$$\gamma_1 = \frac{P_{1i}}{P_1^0} \quad (3)$$

또 第2成分에 對해서도 같은 方法으로

$$\gamma_2 = \frac{P_{2i}}{P_2^0} \quad (4)$$

여기서 P_{1i} , P_{2i} 는 Raoult 의 法則이 成立한다고 假定했을 때의 沸點에 對한 純粹成分의 蒸氣壓으로서 다음과 같이 求 한다. 두成分의 沸點사이의 溫度를 取하고 이때 두成分의 蒸氣壓을 求해서 이것을 P_{1i} , P_{2i} 라 하면 Raoult 의 法則에 의해서

$$x = (P - P_{2i}) / (P_{1i} - P_{2i}) \quad (5)$$

의 關係가 있으므로 各 液組成에 對한 P_{1i} , P_{2i} 를 求할 수 있다. 다음에 各 液組成에서의 實測한 $b. p.$ 에 對한 純粹成分의 蒸氣壓 P_1^0 , P_2^0 를 求해서 P_{1i}/P_1^0 , P_{2i}/P_2^0 를 計算하였다.

本實驗에서 各系에 對해서 이 關係를 보면 Fig. 10~13 에서와 같이 γ_1 線과 P_{1i}/P_1^0 線의 交點 및 γ_2 線과 P_{2i}/P_2^0 線 과의 交點이 다같이 液組成 x_c 에서 一致함을 알 수 있었다.

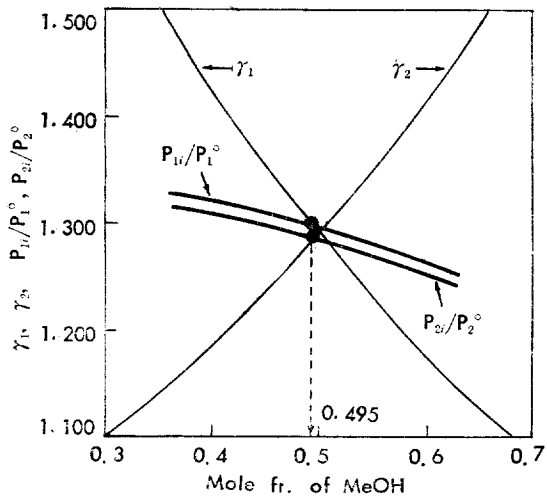


Fig. 10. Relation between γ_1, γ_2 and $P_{1i}/P_1^\circ, P_{2i}/P_2^\circ$ for MeOH-EtAc.

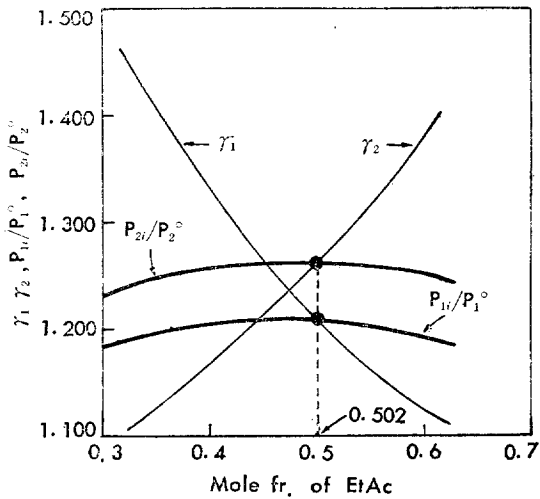


Fig. 11. Relation between γ_1, γ_2 and $P_{1i}/P_1^\circ, P_{2i}/P_2^\circ$ for EtAc-EtOH System.

4.3 活動度係數 및 Q 函數¹⁾와 液組成과의 關係

液組成에 對한 活動度係數는 第1報에서와 같은 方法으로 求 했으며 EtAc의 蒸氣壓計算에 利用된 Antoine 定數는 Table 8과 같다.

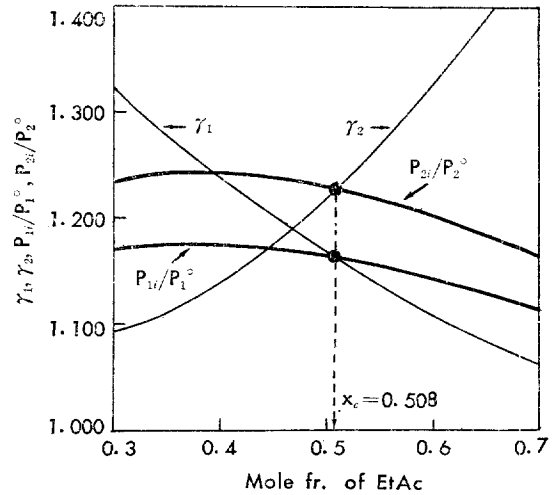


Fig. 12. Relation between γ_1, γ_2 and $P_{1i}/P_1^\circ, P_{2i}/P_2^\circ$ for EtAc-n-PrOH System.

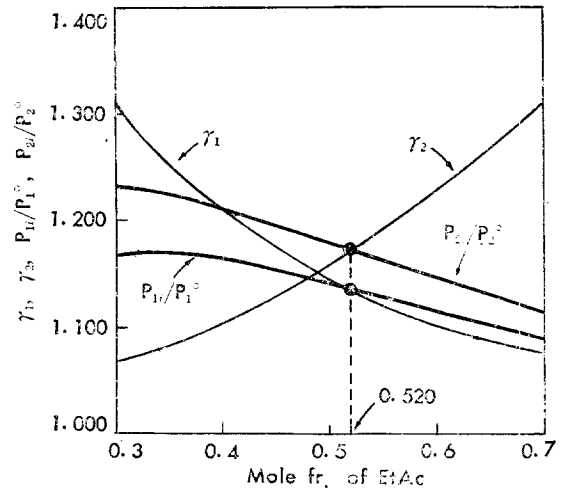


Fig. 13. Relation between γ_1, γ_2 and $P_{1i}/P_1^\circ, P_{2i}/P_2^\circ$ for EtAc-n-BuOH System.

Table 8. Constant in Antoine's Equation.

Compt	A	B	C	Lit
EtAc	7.0981	1238.7	217.0	(15) (16)

活動度係數와 液組成과의 關係를 plot 하면 Fig. 14~17과 같다.

MeOH-EtAc 系の 稀薄溶液 部分에서는 文獻値와 苦于의 差異가 있으나 거의一致함을 보였고 EtAc-n-BuOH 系에 있어서는 文獻에 나타난 測定値를 基準으로 計算한 結果는 random 함을 보였다.

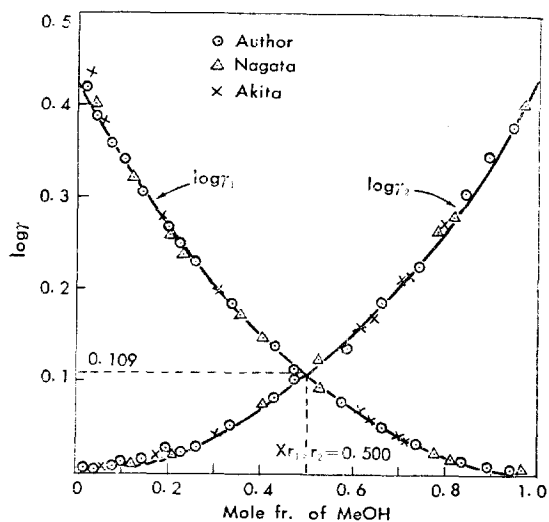


Fig. 14. Activity coefficient vs. Composition (MeOH-EtAc).

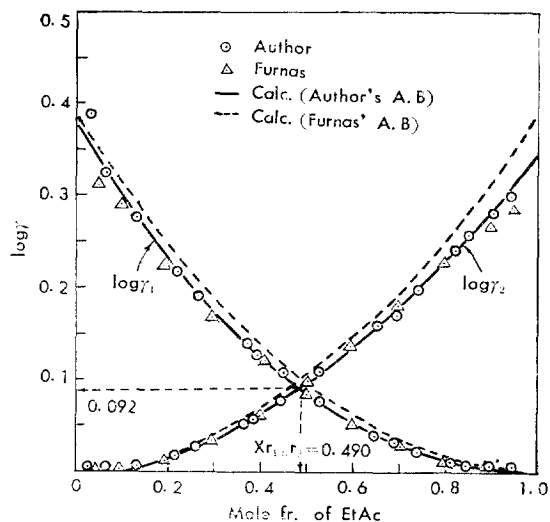


Fig. 15. Activity coefficient vs. Composition (EtAc-EtOH).

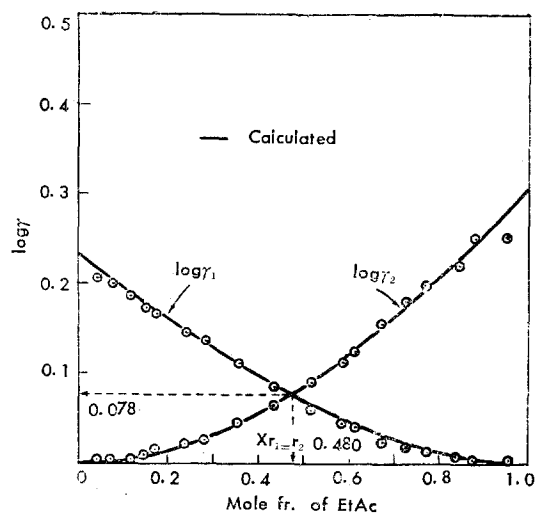


Fig. 16. Activity Coefficient vs. Composition (EtAc-n-PrOH).

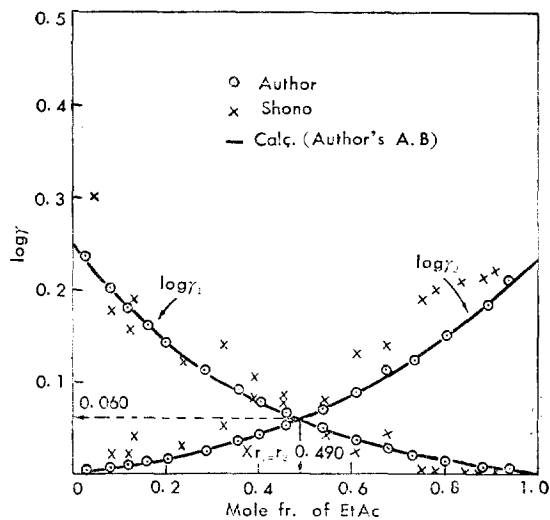


Fig. 17. Activity Coefficient vs. Composition (EtAc-n-BuOH).

다음에 Q 函數와 液組成關係를 plot 하면 Fig. 18~21 과 같으며 本實驗值들은 炭化水素化合物의 2成分系에서 一般으로 볼 수 있는 바와 같이 液組成이 0.5 附近을 中心으로 한 smooth 한 對稱型曲線을 나타내고 있으며¹¹⁾, MeOH-EtAc 系에서는 文獻値와 $x=0.5$ 附近

에서 단 10%의 差異를 보였으며 EtAc-EtOH 系에서는 거의 一致함을 보였다. 그리고 EtAc-n-BuOH 系에서는 文獻值로 計算한 것은 너무나 random 함을 나타내고 있으며 이것은 平衡溫度 測定의 差異에서 온 結果라고 생각된다.

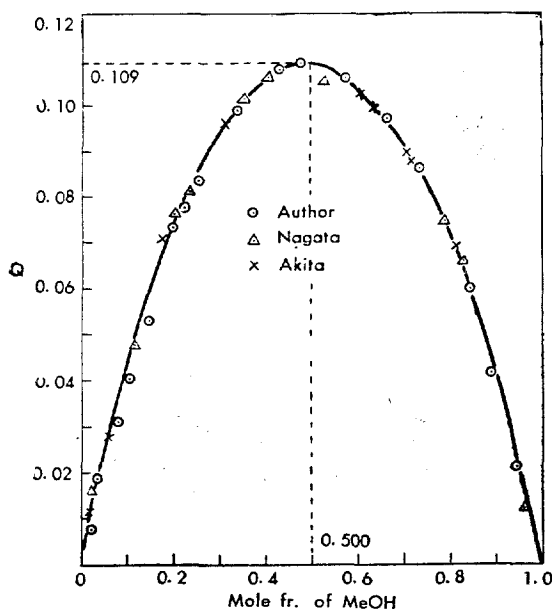


Fig. 18. Q function vs. Composition (MeOH-EtAc).

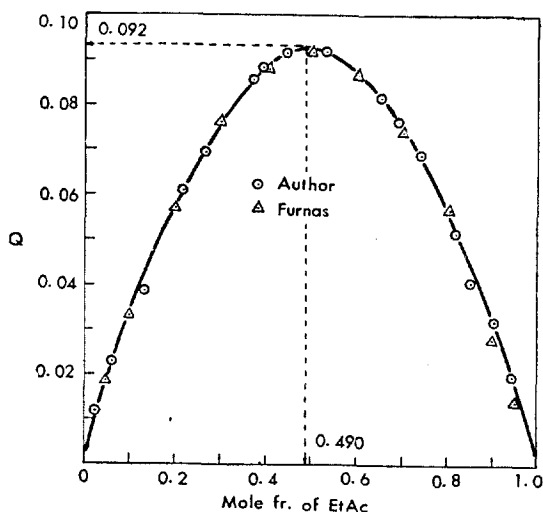


Fig. 19. Q function vs. Composition (EtAc-EtOH).

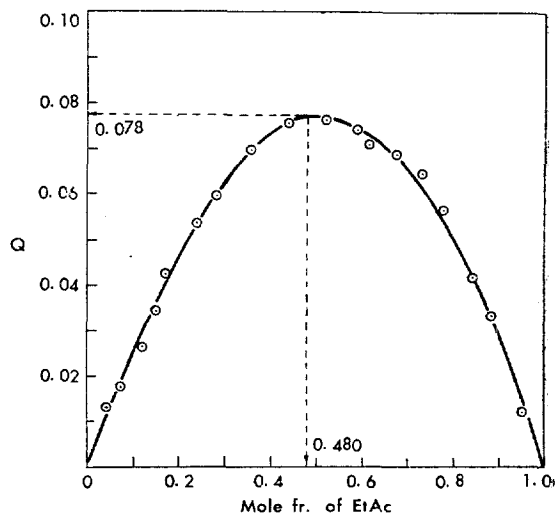


Fig. 20. Q function vs. Composition (EtAc-n-PrOH).

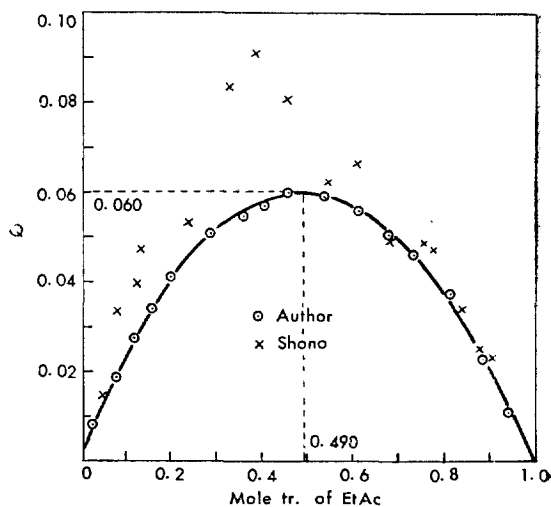


Fig. 21. Q function vs. Composition (EtAc-n-BuOH).

여기서 液組成에 對한 Q 函數($=\Delta F^E/2.303RT$)¹⁾와 活動度係數와의 사이에는 다음과 같은 關係가 있다³⁾.

$$\frac{dQ}{dx_1} = \log\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) \quad (6)$$

그러므로 γ_1 과 γ_2 의 大小 關係로부터 dQ/dx_1 의 符號가 變化하므로 Q 의 x_1 에 對한 變化가 決定된다. 理想溶液으로 부터 正으로 偏倚하는 系($\gamma_1 > 1, \gamma_2 > 1$),

即 本實驗과 같은 2 成分에 있어서는 (6)式으로부터

$$0 < x_1 < x_{\tau_1-\tau_2} \text{ 일때 } \gamma_1 > \gamma_2 \quad \therefore dQ/dx_1 > 0$$

$$x_1 = x_{\tau_1-\tau_2} \text{ 일때 } \gamma_1 = \gamma_2 \quad \therefore dQ/dx_1 = 0$$

$$x_{\tau_1-\tau_2} < x_1 < 1 \text{ 일때 } \gamma_1 < \gamma_2 \quad \therefore dQ/dx_1 < 0$$

으로 되어 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 에서 Q 函數의 最大值가 $\log \gamma$ 임을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 14~17과 Fig. 18~21 을 比較 해서 볼때 本實驗值에서 나온 結果는 MeOH-EtAc系에서 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 가 0.500에서 Q 函數의 最大值와 $\log \gamma$ 값이 다 같이 0.109 로서 잘 一致되며 文獻值에 있어서는 Q 函數의 最大值가 苦于 未達하고 있다. EtAc-EtOH系에 있어서도 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 가 0.490 일때 Q 函數의 最大值와

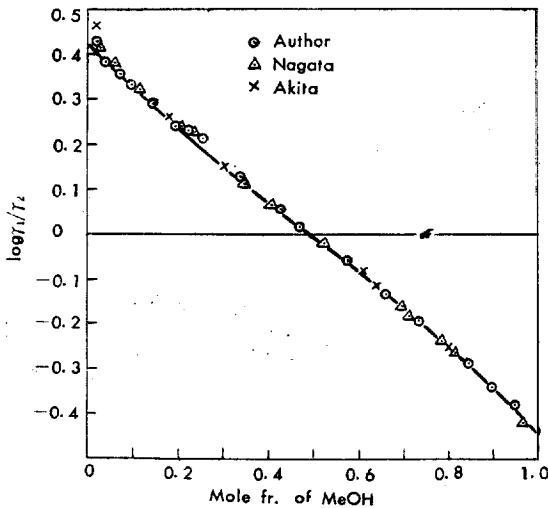


Fig. 22. $\log \gamma_1/\gamma_2$ vs. Composition (MeOH-EtAc).

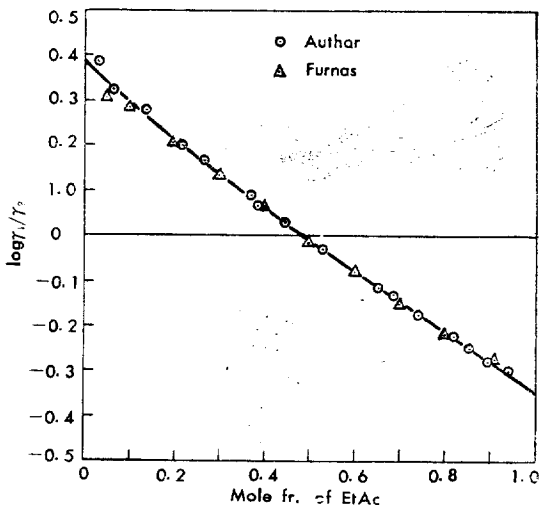


Fig. 23. $\log \gamma_1/\gamma_2$ vs. Composition (EtAc-EtOH).

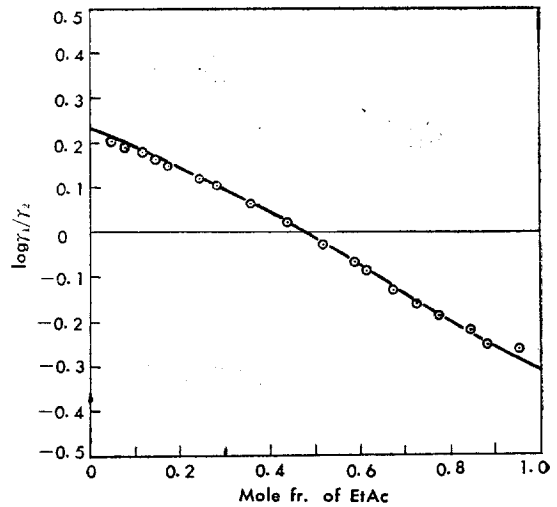


Fig. 24. $\log \gamma_1/\gamma_2$ vs. Composition (EtAc-n-PrOH).

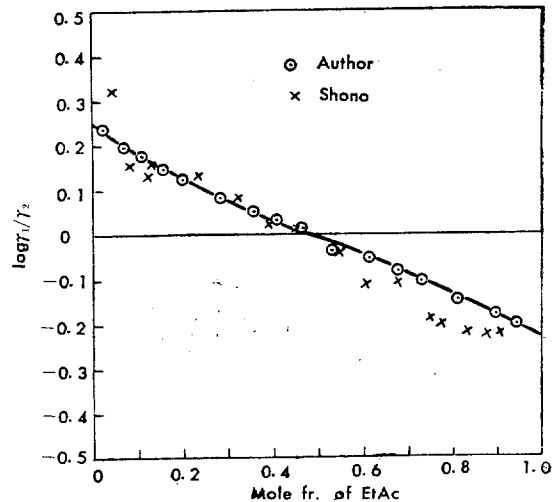


Fig. 25. $\log \gamma_1/\gamma_2$ vs. Composition (EtAc-n-BuOH).

$\log \gamma$ 의 값이 같으며 0.092 로서 文獻值와도 一致된다. 또 EtAc-n-PrOH系에서도 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 가 0.480에서 Q 函數의 最大值와 $\log \gamma$ 가 다 같이 0.078 로서 一致된 값을 보인다. 다음에 EtAc-n-BuOH系에서는 實驗值는 $x_{\tau_1-\tau_2}$ 가 0.490에서 Q 函數의 最大值와 $\log \gamma$ 가 다 같이 0.060 으로서 一致된 값이 되나 文獻值는 測定值가 random 해서 一致된 값을 얻을 수가 없다.

4.4. Herington의 Consistency Test⁽⁴⁾

本實驗值에 對해서 Herington의 檢討法을 第1報에서와 같은 方法으로 適用시켰다.

各系에서 $\log \gamma_1/\gamma_2$ 과 액組成을 plot 하면 Fig. 23~25 와 같으며 그 결과는 Table 9 와 같다.

Table 9. Results of Herington's Consistency Test.

Systems	D	J	D<J	Temp. range (°C)
MeOH-EtAc	2.41	6.62	yes	12.4
EtAc-EtOH	0.11	2.87	yes	1.3
EtAc-n-PrOH	1.54	10.88	yes	20.7
EtAc-n-BuOH	2.00	17.09	yes	39.9

Table. 9에서 보는 바와 같이 本實驗值들이 本檢討法에 適用되며 健全한 測定值임을 알 수 있고 MeOH-EtAc, EtAc-EtOH 系에서는 文獻值도 거의 같은 결과를 나타낸다.

4.5. Van Laar 定數의 決定

活動度係數와 액組成關係를 表示하는 Van Laar 式은 다음과 같다. ^{5), 21), 22)}

$$\left. \begin{aligned} \log \gamma_1 &= -\frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B} \cdot \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \\ \log \gamma_2 &= -\frac{B}{\left(1 + \frac{B}{A} \cdot \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

여기서 A, B 는 定數이며 無限稀釋에서는 다음과 같다.

$$\left. \begin{aligned} A &= (\log \gamma_1)_{x_1 \rightarrow 0} \\ B &= (\log \gamma_2)_{x_2 \rightarrow 0} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

本實驗의 2成分系들이 Van Laar 式에 適用되는지를 알기 위하여 다음 方法으로 定數 A, B 를 決定하고 이 定數를 使用해서 實驗值의 x-y Curve 가 잘 表現되는가를 調査하였다.

即 平衡測定值 x, y 및 平衡溫度 t 에서의 純粹成分의 蒸氣壓 P^0 를 Antoine 式에서 求하고 이들을 (9)式에 代入하여 γ 를 計算하였다.

$$yP = \gamma x P^0 \quad (9)$$

이 x 와 γ 를 (7)式에 代入하여 A 와 B 를 求했는데 여기서 A 와 B 는 5個 以上の 平均値를 取했으며 또 이 A, B 값이 (8)式을 滿足하여야 한다. 이와 같이 求한 A, B 가 本實驗值에 잘 適用되는지를 알기 위하여 (7)式에서 $\log \gamma$ 를 計算하여 Fig. 14~17 에서 實線으로 表示 하였다. 그리고 이 Van Laar 定數 A, B 가 x-y data 를 잘 表現하는가를 알기 위하여 다시 (9)式에서 y 를 求하여 Fig. 2~5 에 plot하여 測定한 x-y data 와 比較하였다. 이렇게 하여 組成全域에 對해서 滿足함을 알고 定數 A, B 를 確定하였다.

本實驗值에서 確定된 Van Laar 定數와 이미 發表된

文獻值와 比較하면 Table 10 과 같다.

Table 10. Constants of Van Laar's equation.

Systems	Exp.		Lit	
	A	B	A	B
MeOH-EtAc	0.4230	0.4470	0.4227	0.4470 (7)
			0.505	0.505 (17)(14)
EtAc-EtOH	0.3795	0.3523	0.3311	0.3972 (18)
			0.389	0.389 (9)
EtAc-n-PrOH	0.2330	0.3050	—	—
EtAc-n-BuOH	0.2490	0.2310	—	—

여기서 MeOH-EtAc 系에서는 本實驗值에서 決定한 定數와 Nagata 의 값은 一致하나 Bredig 와 Bayer 의 값과는 相當한 差異가 있으며 Bredig 와 Bayer 의 값으로 計算된 x-y data 는 서로 잘 맞는 Nagata, Akita 및 著者等의 x-y data 와는 많은 差異가 나타나므로 Bredig 와 Bayer 의 값은 믿을 수가 없다.

또 EtAc-EtOH系에서는 實驗值에서 求한 定數와 文獻值^{18), 9)}가 相當한 差異를 보였다. 이中 Furnas 의 平衡値는 Fig. 3 에서 보는 바와 같이 本實驗值와 거의 一致하나 Furnas 가 求한 Van Laar 定數⁹⁾를 代入해서 計算한 $\log \gamma$ 는 Fig. 15 에서와 같이 Furnas 自身の 平衡値에서 計算한 값들과도 相當한 差異를 나타내므로 이미 發表된 文獻의 定數는 修正 되어야 할 것이다. 다음 EtAc-n-PrOH 및 EtAc-n-BuOH 系에서도 決定한 定數가 x-y data 를 잘 나타내었다.

또 本實驗에서 決定한 Van Laar 定數 A, B 는 그 값의 差가 크지 않으므로 大體로 Margules 式에도 適用됨을 알았다.

4.5. Prahl 式에의 適用¹⁾

以上과 같이 考察한 結果 本實驗值는 健全한 data 임을 알수 있다. 그러므로 本測定值로 作成한 x-y curve 를 Prahl 의 式에 適用시켜 各系에서 Prahl 式의 定數 a, b, c, 를 求하면 Table 11 과 같다.

또 이들의 定數를 代入해서 計算한 x-y curve 는 Fig. 2~5 에서 實線으로 나타내었으며 實驗法과 잘 一致하고 있음을 알수 있다.

Table 11. Constants of Prahl's equation.

Systems	a	b	c
MeOH-EtAc	-0.6246	0.2452	0.4226
EtAc-EtOH	-0.2879	0.3106	1.0041
EtAc-n-PrOH	-0.5021	0.2827	0.1366
EtAc-n-BuOH	-0.2439	0.1586	0.0813

5. 結 論

以上の MeOH-EtAc, EtAc-EtOH, EtAc-*n*-PrOH 및 EtAc-*n*-BuOH 의 4 系의 2 成分系에 對한 定壓氣液平衡 實驗結果를 綜合하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 本實驗에서 測定한 *x*-*y* data 를 여러가지 方法으로 考察한 結果 一部 文獻值보다 더욱 健全함을 알 수 있었고 測定値는 Fig. 2~5 및 Fig. 6~9 와 같으며 그의 Smoothed data 는 Table 3~6 과 같다.

(2) MeOH-EtAc 系에서 共沸組成은 0.72 몰 分率로서 文獻値는 修正되어야 함을 알았다.

(3) 本實驗에서 取扱한 4 系는 Van Laar 式에 適用됨을 알았으며 決定된 Van Laar 定數는 Table 10 과 같다. 여기서

(a) MeOH-EtAc 系에서는 Nagata 의 값이 正當하며 Bredig와 Bayer 의 값은 修正해야 함을 알았다.

(b) EtAc-EtOH 系에서도 著者の 값과 文獻値들이 相異함을 나타 내었는데 著者の 값이 妥當하다고 본다.

(4) 本實驗値의 *x*-*y* Curve 를 잘 表現해 주는 Prahl 式의 定數를 決定하였다. (Table 11)

(5) 本實驗에서 測定한 4 系의 密度와 液組成과의 關係를 Fig. 1 에 提示하였다.

Nomenclature

<i>x</i>	*; Mole fraction in liquid
<i>y</i>	; Mole fraction in vapor
γ	; Liquid phase activity coefficient
$x_{\gamma_1}, x_{\gamma_2}$; Mole fraction in liquid where γ_1 is equal to γ_2
P_{1b}, P_{2b}	; Vapor pressure of pure components at temperature at which the mixture would boil, if Raoult's law holds
P_1^0, P_2^0	; Vapor pressure of pure components corresponding to observed boiling point
<i>t</i>	; Boiling point
x_c	; Mole fraction in liquid where <i>x</i> - <i>y</i> curve observed and <i>x</i> - <i>y</i> curve calculated from Raoult's law crosses
ΔF^E	; Excess free energy per mole
<i>P</i>	; Total pressure in isobaric equilibria
D. J	; Designated term in the Herington test
EtAc	; Ethylacetate, MeOH; Methanol
EtOH	; Ethanol, <i>n</i> -PrOH; <i>n</i> -propanol
<i>n</i> -BuOH	; <i>n</i> -Butanol

Subscripts;

1, 2; Represents components 1, 2 respectively

i ; Represent by "Raoult's law"

References

- (1) 朴元圭, 裴孝廣; 化學공학 8, 4 221~230(1970).
- (2) Ohe, S. Hirata, M.; *Chem. Eng. Japan* 29, 96 (1965)
- (3) Ohe, S.; *Chem. Eng. Japan* 31, 29 (1967).
- (4) Herington, E. F. G.; *J. Inst. Petrol.* 37, 457 (1951).
- (5) Hala, E., Pick, J., Fried, V., Vilim, O.; "Vapor liquid equilibrium" p. 37. Pergamon Press, London(1958).
- (6) 火田, 杉山, 小林 et al.; "化學實驗法" p. 27~49] 東京化學同人(株), (1965).
- (7) Nagata, I. J.; *J. Chem. Eng. Data*, 7, 367 (1962).
- (8) Akita, K., Yosida, F.; *J. Chem. Eng. Data* 8, 484 (1963).
- (9) Furnas, C. C., Leighton, W. K.; *Ind. Eng. Chem.* 29, 709 (1937).
- (10) Shono, H, etc.; *J. Ind. Chem. Japan* 72, 817 (1969).
- (11) Komatsu, H. etc.; *J. Ind. Chem. Japan*, 72, 2178 (1969).
- (12) 日本化學會編; "化學便覽" p. 56~562 日本丸善 (1958).
- (13) Perry, J. H.; *Chemical Engineers' Handbook* 4th, Ed. p. 13-10, McGraw-Hill, New York
- (14) Ibid; p 13-7
- (15) Holmes, M. J., Van Winkle, M.; *Ind. Eng. Chem.*, 62, 21. (1970).
- (16) Lange, N. A.; "Handbook of Chemistry" 10th. Ed. McGraw-Hill, New York (1967).
- (17) Bredig, Bayer.; *Z. Physik, Chem* 130 (1927).
- (18) Murti, P. S., Van Winkle, M., ; *J. Chem. Eng. Data* 3, 72 (1958).
- (19) 化學工學協會編; "物性定數" 2 集, p. 174 p. 185, 日本丸善 (1964).
- (20) Chu, J. C etc.; "Distillation Equilibrium Data" p. 95 Reinhold (1950).
- (21) 平田, 賴實; "蒸溜工學 Handbook" p. 28 朝倉書店(1966).
- (22) 化學工學協會編; "化學工學便覽" p. 526 日本丸善 (1958).