

# Ethanol/3-methyl-1-butanol계의 기-액평형치 추산

이준만\*, 이영세\*\*

\*계명대학교 화학공학과

\*\*경북대학교 응용화학공학부

e-mail:yysl@knu.ac.kr

## The Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Ethanol/3-methyl- 1-butanol System

Joon-Man Lee\*, Young-Sei Lee\*\*

\*Dept of Chemical Engineering, Keimyung University

\*\*School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National  
University.

### 요 약

Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에 대하여 정온하 즉 50, 55, 60, 65, 70, 75 및 80°C에서 2성분 기-액 평형측정치를 측정하였다. 측정된 기-액평형치의 액조성과 비휘발도의 대수치와의 관계를 직교좌표에 plot하면 직선이 이루어지고 온도변화에 대한 각각의 직선이 평행임을 확인하였다.

Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에 대한 추산식은 각각의 온도변화에 따라 나타내었고 이식들을 이용하여 추산식을 구하였다. 추산식으로부터 구한 추산치와 측정치를 비교 검토한 결과 Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에서는 기상조성의 몰분율은  $\pm 0.00051[-]$ 의 오차 범위에서 잘 일치하는 것으로 나타났고, modified UNIFAC방법은 실측치와 비교한 평균오차는  $\pm 0.0022[-]$ 에서 추산하였다. 따라서 본 연구에서 제안한 추산법이 2성분계 기-액평형치를 추산하는 방법으로 타당함을 확인하였다.

### 1. 서론

1970년대 에너지 파동으로 biomass에 의한 Ethanol생산에 관한 국제적 관심이 고조되고 장기적으로 화석 에너지중 석유는 공급에 한계가 있음에 따라 대체에너지 개발 측면에서 다루기가 용이하고 대기오염도가 낮고 원료의 지속적인 공급이 가능한 Ethanol에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1].

Ethanol생산은 목재, 곡물을 발효시켜 생산하는데 곡물을 이용한 주정 증류공정에서는 발효부산물로 3-methyl-1-butanol, n-Propanol, iso-butanol 고급에탄올인 Fusel oil, Methanol, 유기산이 생성된다[2].

주정에 포함된 Ethanol/3-methyl-1-butanol계를 분리하기 위한 열역학적 물성치에 대한 연구는 거의

발표되지 않았다.

본 연구에서는 Ethanol/3-methyl-1-butanol 2성분계의 정온하에서의 기-액평형치를 추산하는 추산식을 구하고자 한다. 2성분계 기-액평형치의 추산에 대한 식으로는 활동도 계수와 액조성 관계로부터 Van Laar식[3], Wilson식[4], NRTL식[5] 및 UNIQUAC식[6] 등이 있고, 화학식의 관능기에 의한 추산법으로 ASOG법, UNIFAC법 및 modified UNIFAC법 등이 있다.

본 연구에서는 Ethanol/3-methyl-1-butanol 2성분계 정온하 50, 55, 60, 65, 70, 75 및 80°C에서의 기-액평형치를 측정하고, 측정된 기액평형치를 Lee에 의한 방법으로 기-액평형치 추산하는 식을 구하여 기-액평형치를 추산하고, modified-UNIFAC을 이용한 추산치와 비교 검토하고자 한다.

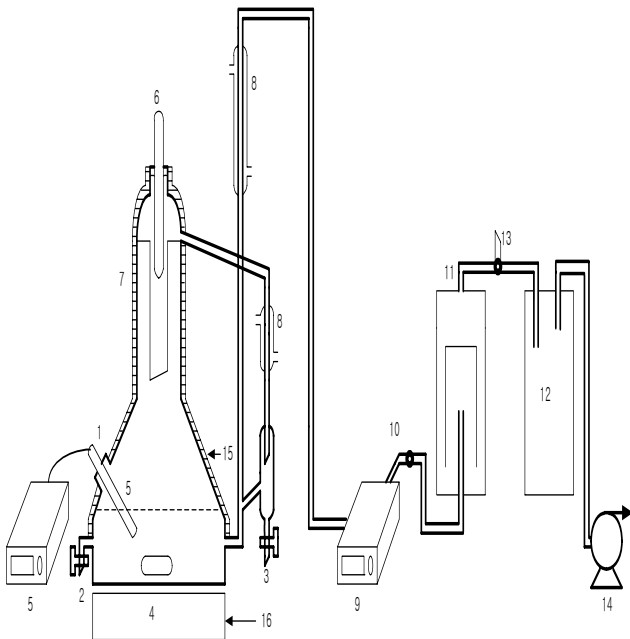
## 2. 실험

### 2.1. 실험장치 및 실험 방법

정온하에서의 기-액평형치를 얻기 위하여 본 실험에서 사용한 증류장치는 일본 Sibata사의 Othmer type의 기상재순환장치를 Fig. 1 에 나타내었다.

### 2.2. 분석방법

기-액평형 실험의 증기상 및 액상측에서 취한 시료를 분석하는 데는 gas chromatography에 의한 방법, 굴절률과 조성관계에 의한 방법, 밀도와 조성관계에 의한 방법 등이 있으나 본 연구에서는 밀도계를 사용하여 밀도와 조성관계를 구하였고, 밀도계(DMA4500, Anton paar)를 사용하여 Ethanol/3-methyl-1-butanol 계의 밀도와 조성관계는 아직 알려져 있지 않으므로 먼저 미지조성에서의 밀도를 측정하여 검량곡선을 작성하여 Fig. 2에 나타내었다.



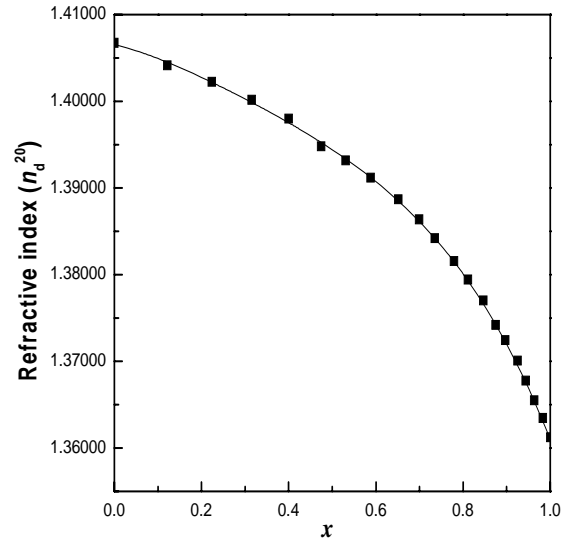
- |   |                      |
|---|----------------------|
| 1. cock : raw material inlet                | 9. digital manometer |
| 2. cock : liquid phase outlet               | 10. cock             |
| 3. cock : vapor phase outlet                | 11. manostat         |
| 4. magnetic stirrer                         | 12. trap             |
| 5. thermometer in liquid phase (controller) | 13. cock(capillary)  |
| 6. thermometer in vapor phase               | 14. vacuum pump      |
| 7. Ni-Cr wire                               | 15. transformer1     |
| 8. condenser                                | 16. transformer2     |

[Fig. 1] Schematic diagram of the vapor-liquid equilibrium experiment.

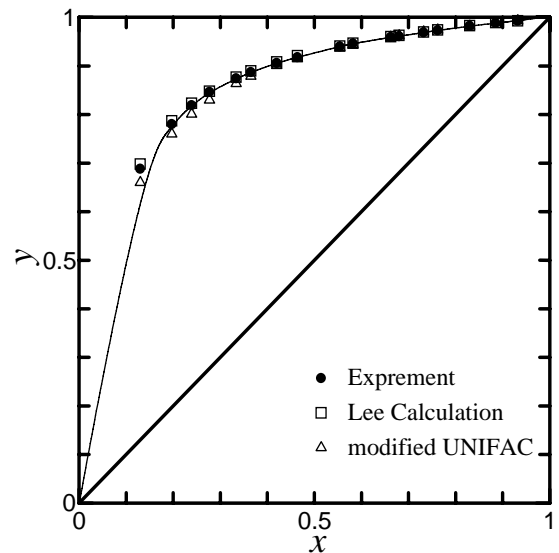
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 결과

본 연구에서 측정한 Ethanol/3-methyl-1-butanol 계의 50, 55 °C에서의 기-액평형치는 Fig. 3-4에 나타내었다.



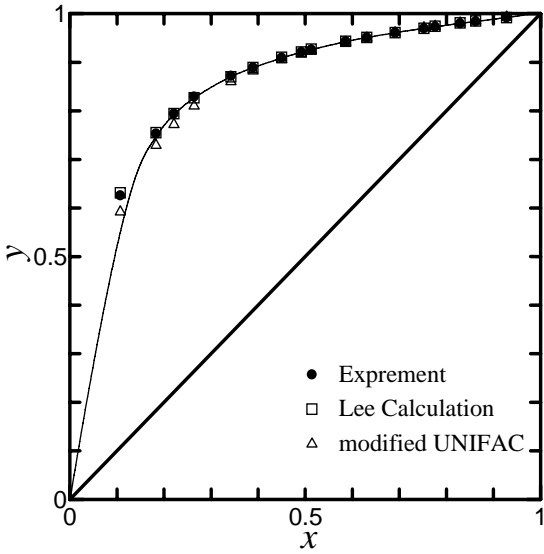
[Fig. 2] Relation between refractive index( $n_D^{20}$ ) and composition for Ethanol(1)/3-methyl-1-butanol(2) system at 20 °C.



[Fig. 3] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 50 °C.

Ethanol/3-methyl-1-butanol계에 대한 온도변화에 따른 액조성(x)과 비휘발도의 대수치(log $\alpha$ )를 직교좌표에 plot한 결과 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 온도 변화에 대하여 직선이 이루어지고, 각 직선의 평행

함을 확인하고, Fig. 6에 나타난 것과 같이 온도와 절편과의 관계가 직선임을 확인하였다.



[Fig. 4] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol-3-methyl-1-butanol system at 55 °C.

### 2.1. 비휘발도와 액조성과의 관계

감압하에서 2성분계의 기-액평형치를 추산하는 방법에는 열역학적으로 된 반이론식 및 실험식등이 발표된바 있다. 정온하에서 기-액평형치의 액조성과 비휘발도의 대수식의 각 등온선에 관한 연구는 거의 발표되지 않았다.

본 연구에서는 Ethanol/3-methyl-1-butanol 2성분계의 기-액평형치를 측정하여 Ethanol/3-methyl-1-butanol 2성분계의 비휘발도와 액조성의 관계를 plot 하고 정온하에서 온도변화 즉 50, 55, 60, 65, 75, 및 80°C에서의 기-액평형 데이터를 이용하여 다음의 (1)식에서 정의된 비 휘발도와 액조성의 관계로부터 기-액평형치를 추산하는 식을 구하였다.

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_1}{x_1} / \frac{y_2}{x_2} \quad (1)$$

Ethanol-3-methyl-1-butanol 2성분계의 정온하에서의 기-액평형치로부터 구한 비휘발도의 대수치 ( $\log \alpha$ )와 액조성( $x$ )의 관계를 각각 종축과 횡축으로 한 직교 좌표에 plot하면 Fig. 5과 같이 직선이고, 평행을 이루고 이들을 최소자승법에 의하여 기울기를 구하면 slope는 -0.1848이고 이렇게 구한 비휘발도의 대수치와 액조성의 관계식들은 각 온도에 대해서 다음의 (2)~(8)식으로 표시된다.

$$50 \text{ } ^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.2014 \quad (2)$$

$$55 \text{ } ^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.1790 \quad (3)$$

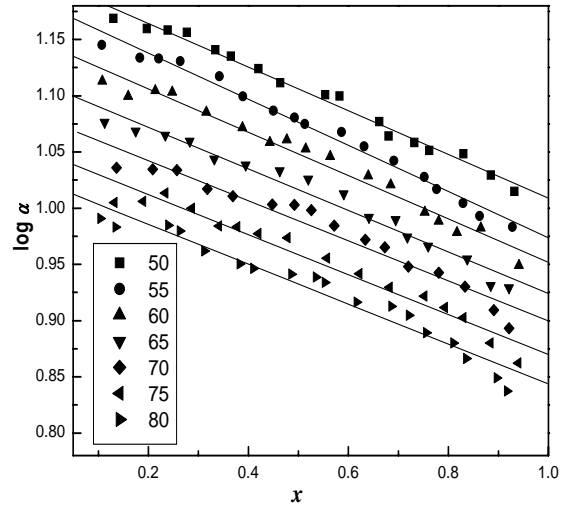
$$60 \text{ } ^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.1434 \quad (4)$$

$$65 \text{ } ^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.1089 \quad (5)$$

$$70 \text{ } ^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.0779 \quad (6)$$

$$75 \text{ } ^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.0486 \quad (7)$$

$$80 \text{ } ^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.0211 \quad (8)$$



[Fig. 5] Relationship between  $\log \alpha$  and composition.

(2)~(8)식을 하나의 식으로 만들기 위하여 각 직선과의 절편(B)와 온도(t)를  $\log$ 취해서 구한 값이 Fig. 6에서 직선이 되었다.

Fig. 6에서 절편(B)와 온도(t)사이에는 다음의(9)식이 얻어진다.

$$\log B = -0.3589 \log t + 0.6941 \quad (9)$$

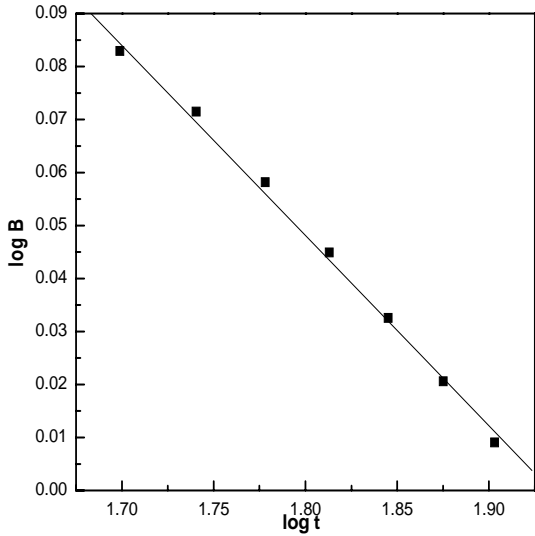
즉

$$B = 4.9942 \cdot t^{-0.3589} \quad (10)$$

(10)식과 (2)~(8)식을 결합하여 다음(11)식을 얻었다.

$$\log \alpha = -0.1848x + 1.5303 \cdot t^{-0.3589} \quad (11)$$

또 2성분계 기-액평형에서 비휘발도와  $x - y$ 관계는 다음(12)식으로 표시된다.



[Fig. 6] Relationship between  $\log \pi$  and  $\log B$ .

$$y = \frac{\alpha x}{1 - x(1 - \alpha)} \quad (12)$$

(11)식은 정온하에서의 ethanol/3-methyl-1-butanol 계의 기액평형치를 추산하는 추산식이 된다.

즉 각각의 온도에 대하여 (11)식과 (12)식을 이용하여 기액평형 추산치를 구했으며 실측치와 비교한 평균오차는  $\pm 0.0005[-]$ 내에서 추산하였고, modified UNIFAC방법은 실측치와 비교한 평균오차는  $\pm 0.0022[-]$ 에서 추산하였다.

#### 4. 결론

Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에 대하여 정온하 즉 50, 55, 60, 65, 70, 75 및 80°C에서 2성분 기-액 평형측정치는 Fig. 3~9에 측정된 기-액평형치의 액 조성과 비휘발도의 대수치와의 관계를 직교좌표에 plot하면 직선이 이루어지고 온도변화에 대한 각각의 직선이 평형임을 확인하였다.

Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에 대한 추산식은 각각의 온도변화에 따라 (2)~(8)식으로 나타났으며 이식들과 (10)식을 이용하여 추산식(11)을 구하였다. 추산식으로부터 구한 추산치와 측정치를 비교 검토한 결과 Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에서는 기상 조성의 몰분율은  $\pm 0.00051[-]$ 의 오차 범위에서 잘 일치하는 것으로 나타났고, modified UNIFAC방법은 실측치와 비교한 평균오차는  $\pm 0.0022[-]$ 에서 추산하였다. 따라서 본 연구에서 제안한 추산법이 2성분계 기-액평형치를 추산하는 방법으로 타당함을 확인하

였다.

#### Nomenclatures

- $x$  : mole fraction in liquid phase
- $y$  : mole fraction in vapor phase
- $B$  : intercept
- calc. : calculation
- diff. : difference
- exp. : experimental

#### Greek letters

- $\alpha$  : relative volatility
- $\pi$  : temperature

#### 참고문헌

- [1] Kim, J. H. and Yoo, J. Y., "Process Development for the Distillation of Ethanol Considering By-product" HWAHAK KONG-HAK 30-1, 65-69, 1992.
- [2] Lee, D. H., "A Study on the Thermodynamics Analysis and Process Design of Bioethanol Recovery System," Ph. D. Thesis, Dongguk Univ., 2005.
- [3] Van Laar, J. J., "Über Dampfspannungen von Dinären Gemischen" *Z. Phys. Chem.* 72, 723-751, 1910.
- [4] Wilson, G. M., "Vapor-liquid Equilibrium XI. A new Expression for the Excess Free Energy of Mixing" *J. Am. Chem. Soc.* 86, 127-131, 1964.
- [5] Renon, H. and Prausnitz, J. M. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures" *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 14, 135-144, 1968.
- [6] Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M. "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixture: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly of Completely Miscible Systems" *AIChE J.* 21, 116-1128, 1975.