

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

이준만<sup>1\*</sup>, 박영해<sup>1</sup>

<sup>1</sup>영남이공대학교 화장품 화학학부

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

Joon-Man Lee<sup>1\*</sup> and Young-Hae Park<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Cosmetics-Chemistry, Yeungnam College

**요 약** 청정대체 에너지로 관심이 고조되고 있는 바이오 에탄올의 경제적 생산은 고유가 시대에 있어 매우 중요하다. 분리공정에서 성공적인 정류탑의 설계에는 정확한 기-액 평형치가 이용된다. 2성분 Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에 대하여 정온하 즉 50, 55, 60, 65, 70, 75 및 80°C에서 2성분 기-액평형측정치를 측정하고, 그 측정치를 이용하여 기액평형치를 추산하는 추산식을 이끌어 내었다. 측정치와 추산치를 비교 검토한 결과  $\pm 0.0005$ ,  $\pm 0.0022$ 의 범위 내에서 잘 일치함을 확인하였다.

**Abstract** Recently, an understanding of new sources of liquid hydrocarbons such as bio-ethanol is economically very important. Successful design of distillation columns in a separation process depend on the availability of accurate vapor-liquid equilibrium data. For the binary system of Ethanol/3-methyl-1-butanol mixture, isothermal Vapor-liquid equilibrium data were measured at temperature of 50, 55, 60, 65, 70, 75 and 80°C. An empirical relation to predict Vapor-liquid equilibrium data was obtained from the above measured data. The predicted values are compared with the measured ones to be in a good agreement within accuracy of  $\pm 0.0005$ ,  $\pm 0.0022$ .

**Key Words** : Ethanol, 3-methyl-1-butanol, Isothermal, Vapor-liquid equilibrium

## 1. 서론

### 1.1 연구배경 및 목적

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

산업용 Ethanol의 사용은 크게 용매 화학제품의 중간재 및 연료의 형태로 분류 될 수 있으며, 발효 Ethanol은 대체 상품뿐만 아니라 석유로부터 얻어진 에탄올과 경쟁

을 이루고 있다. 에탄올의 용매 사용은 수지, 의약, 화장품, 가정용세척제 및 산업용 용매로 사용되며 연료가 아닌 용매 사용량의 50-55%가 산업용으로 사용된다[2].

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

대부분의 연구가 발효주에 포함된 불순물들이 물과 에탄올의 상평형에 영향을 크게 주지 않는다고 생각하여 에탄올과 물 2성분계에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나 발효공정에서 발생한 Ethanol과 불순물에 포함된 환경에 대한 실질적인 연구가 이루어지지 않고 있어 Ethanol-3-methyl-1-butanol을 분리하기 위한 열역학적 물

\*Corresponding Author : Joon-Man Lee(Yeungnam Coll.)

Tel: +82-53-650-9421 email: [jmlee@ync.ac.kr](mailto:jmlee@ync.ac.kr)

Received January 16, 2013

Revised (1st March 11, 2013, 2nd March 22, 2013)

Accepted April 11, 2013

성치를 활용하여 정압, 정온에서 증류 및 특수증류인 공비 증류, 추출증류, 압력스윙 흡착공정 등에서 경제적인 공정을 선택하는 자료로 사용된다[2].

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[4], Wilson식[5], NRTL식[6] 및 UNIQUAC식[7] 등이 있고, 화학식의 관능기에 의한 추산법으로 ASOG법[8], UNIFAC법[9] 및 modified UNIFAC법[10-12] 등이 있다. 또 비휘발도와 액조성 관계로부터 Park[13]과 Lee[14]등에 의하여 추산식이 제안 되었다.

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

### 1.2 Modified-UNIFAC(Dortmund) model[10-12]

UNIFAC법을 개량한 방법이다. UNIFAC모델에 대한 활동도 계수는 식(1)에 보는 바와 같이 표시된다.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

이를 개량하여 만들어진 modified-UNIFAC식으로 나타내면 식(2), (3)으로부터 그룹활동도 계수는 (4)와 같이 표현 된다.

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{m,k} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{m,k}}{\sum_n \theta_n \Psi_{n,m}} \right) \quad (4)$$

여기서  $\theta_m$ 는 각성분에 대한 수정된 용적분을 나타내며,  $\Psi_{m,n}$ 는 그룹간 상호작용 parameter로서 이의 온도 의존성은 식(5)와 같이 표시된다.

$$\Psi_{m,n} = \exp \left( - \frac{(a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2)}{T} \right) \quad (5)$$

Modified-UNIFAC model은 Gmehling 등[9]이 1977년 UNIFAC model을 발표한 이래로 2002년 [12]까지 revision4까지 업데이트 되었고 76개의 group parameter를 포함하며, 기-액평형, 공비점, 혼합열, 과잉열용량, 무한 희석 활동도 계수, 액-액평형 및 고-액평형의 계산이 가능한 특징이 있다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치 및 실험방법

정온하에서의 기-액평형치를 얻기 위하여 본 실험에서 사용한 증류장치는 일본 Sibata사의 Othmer type의 기상 재순환장치[14]를 Fig. 1에 나타내었고, 실험방법은 미리 조제한 2성분 혼합용액을 약 300ml를 Still에 공급한 후 cock⑩을 열어 열어 진공펌프 ⑭를 작동시키며 magnetic stirrer④를 이용하여 Still내의 액상이 돌비현상이 일어나지 않도록 서서히 교반하여 변압기 ⑯으로 전압을 조절하여 가열온도를 조절하였다. 설정온도에 도달하면 Thermometer Controller을 조절하여 액상이 끓어서 Still 내 증기상이 응축기로 완전히 넘어 오기 전에 Still내에서 일어나기 쉬운 부분응축을 방지하기 위하여 still의 상부를 보온하였다. 액상과 기상이 일정한 압력즉 평형압력에 도달한 후 1시간 정도 더 증류를 계속하여 충분히 기액평형상태에 도달 시킨 후 가열을 중지한다. cock⑩을 서서히 열고 cock⑬을 열어서 장치내의 압력을 대기압으로 한 다음 cock②에서 액상을, cock③에서 증기상의 시료를 약 5ml씩 취하여 조성을 분석하였다. 여기서 설정온도의 정밀도는 ±0.5°C이내에서 조절 하였다.

### 2.2 분석방법

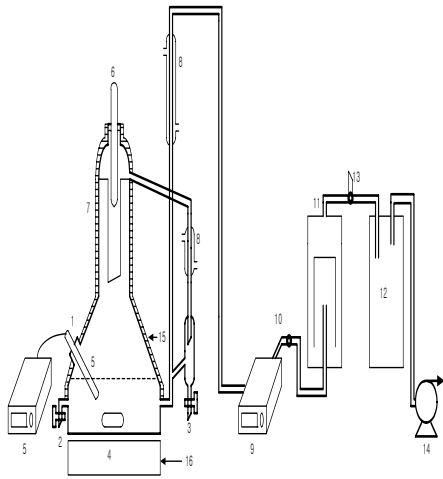
기-액평형 실험의 증기상 및 액상측에서 취한 시료를 분석하는 데는 gas chromatography에 의한 방법, 굴절률과 조성관계에 의한 방법, 밀도와조성관계에 의한 방법 등이 있으나 본 연구에서는 밀도계를 사용하여 밀도와 조성관계를 구하였고, 밀도계(DMA4500, Anton paar)를 사용하여 Ethanol/3-methyl-1-butanol 계의 밀도와 조성관계는 아직 알려져 있지 않으므로 먼저 미지조성에서의 밀도를 측정하여 검량곡선을 작성하여 Fig. 2에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결과

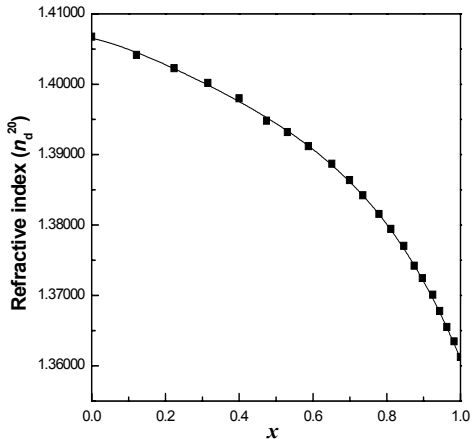
본 연구에서 측정된 Ethanol/3-methyl-1-butanol계의 50, 55, 60, 65, 70, 75 및 80 °C에서의 기-액평형치는 Fig. 3-9에 나타내었다.

Ethanol/3-methyl-1-butanol계에 대한 온도변화에 따른 액조성( $x$ )과 비휘발도의 대수치( $\log \alpha$ )를 직교좌표에 plot한 결과 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 온도변화에 대하여 직선이 이루어지고, 각 직선이 평행함을 확인하고, Fig. 10에 나타난 것과 같이 온도와 절편과의 관계가 직선임을 확인하였다.

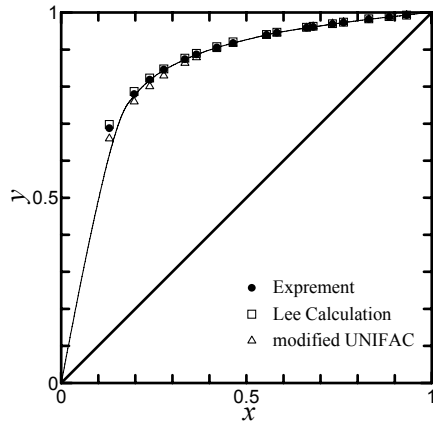


- |   |                      |
|---|----------------------|
| 1. cock : raw material inlet                | 9. digital manometer |
| 2. cock : liquid phase outlet               | 10. cock             |
| 3. cock : vapor phase outlet                | 11. manostat         |
| 4. magnetic stirrer                         | 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     |

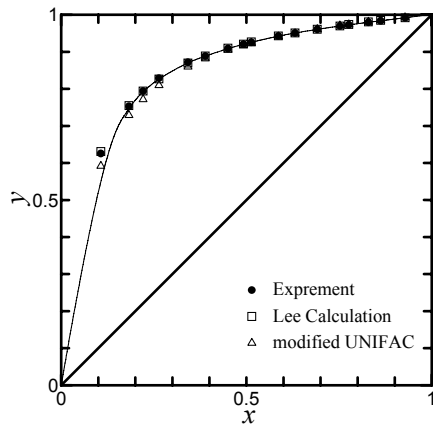
[Fig. 1] Schematic diagram of the vapor-liquid equilibrium experiment[14].



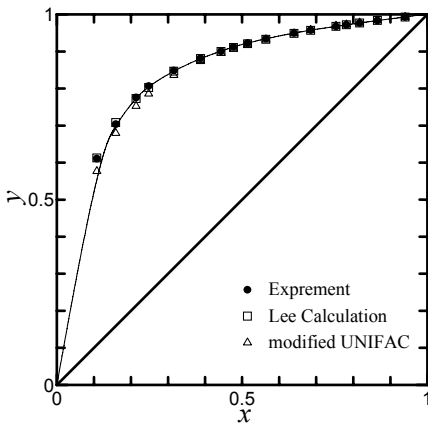
[Fig. 2] Relation between refractive index ( $n_D^{20}$ ) and composition for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 20 °C[15].



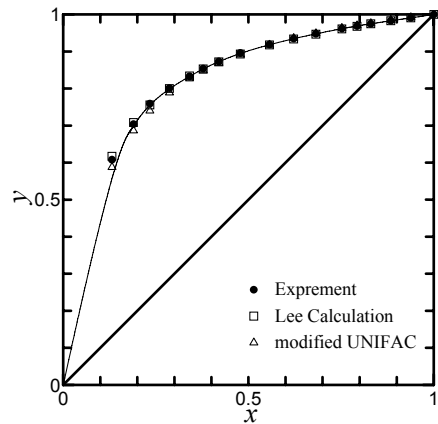
[Fig. 3] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 50 °C[15].



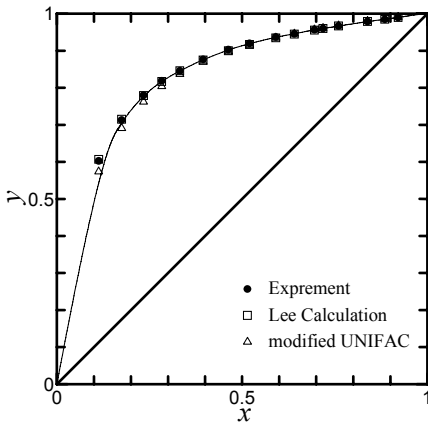
[Fig. 4] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 55 °C[15].



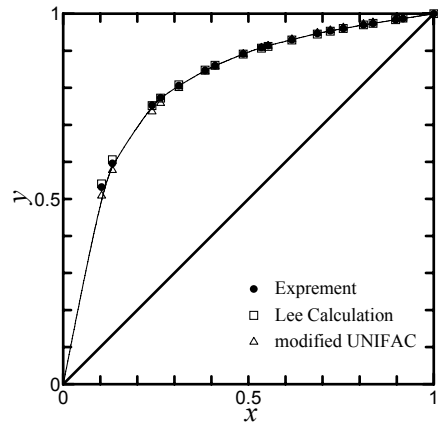
[Fig. 5] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 60°C.



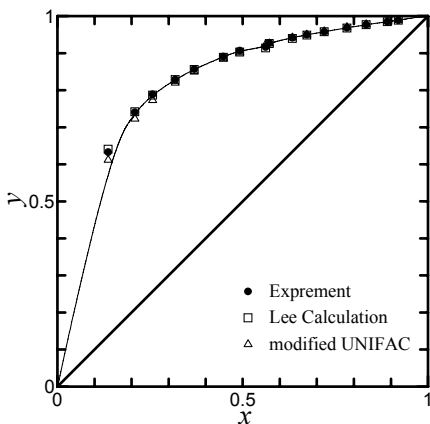
[Fig. 8] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 75°C.



[Fig. 6] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 65°C.



[Fig. 9] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 80°C.



[Fig. 7] Vapor-liquid equilibrium diagram for Ethanol/3-methyl-1-butanol system at 70°C.

### 3.1 비휘발도와 액조성관계

감압하에서 2성분계의 기-액평형치를 추산하는 방법에는 열역학적으로 된 반이론식 및 실험식등이 발표된바 있다.

Komatsu[16]와 Shim[17]등에 의하면 감압하에서 기-액평형치의 액조성을 비휘발도의 대수식과 Plot하면 각 등압선은 직선이 나타나고 각 등압선이 평행선과 한점에서 교차함을 발표하였다. 정온하에서 기-액평형치의 액조성과 비휘발도의 대수식의 각 등온선에 관한 연구는 거의 발표되지 않았습니다.

본 연구에서는 Ethanol/3-methyl-1-butanol 2성분계의 기-액평형치를 측정하여 Ethanol/3-methyl-1-butanol 2성분계의 비휘발도와 액조성의 관계를 plot하고 정온하에서 온도변화 즉 50, 55, 60, 65, 75, 및 80°C에서의 기-액평형

데이터를 이용하여 다음의 (6)식에서 정의된 비 휘발도와 액조성의 관계로부터 기-액평형치를 추산하는 식을 구하였다.

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_1}{x_1} / \frac{y_2}{x_2} \quad (6)$$

Ethanol-3-methyl-1-butanol 2성분계의 정온하에서의 기-액평형치로부터 구한 비휘발도의 대수치(log α)와 액 조성(x)의 관계를 각각 종축과 횡축으로 한 직교 좌표에 plot하면 Fig. 10과 같이 온도 변화에 대하여 직선이루며 80°C의 경우 비휘발도와 액조성관계 그래프의 data가 직선에서 벗어나는 것은 으로 나타나 50°C와 80°C사이에서는 기상과 액상의 분리가 이루어 지나 80°C이상에서는 기상과 액상의 분리가 되지 않는 것으로 판단되며 각 직선이 평행한 것을 이용하여 이들을 최소자승법에 의하여 기울기를 구하면 slope는 -0.1848이고 이렇게 구한 비휘발도의 대수치와 액조성의 관계식들은 각 온도에 대해서 다음의 (7)~(13)식으로 표시된다.

$$50 \text{ }^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.2014 \quad (7)$$

$$55 \text{ }^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.1790 \quad (8)$$

$$60 \text{ }^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.1434 \quad (9)$$

$$65 \text{ }^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.1089 \quad (10)$$

$$70 \text{ }^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.0779 \quad (11)$$

$$75 \text{ }^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.0486 \quad (12)$$

$$80 \text{ }^\circ\text{C} : \log \alpha = -0.1848x + 1.0211 \quad (13)$$

(7)~(13)식을 하나의 식으로 만들기 위하여 각 직선과의 절편(B)와 온도(t)를 log취해서 구한 값이 Fig. 11에서 직선이 되었다.

Fig. 11에서 절편(B)와 온도(t)사이에는 다음의(14)식이 얻어진다.

$$\log B = -0.3589 \log t + 0.6941 \quad (14)$$

즉

$$B = 4.9942 \cdot t^{-0.3589} \quad (15)$$

(15)식과 (7)~(13)식을 결합하여 다음(16)식을 얻었다.

$$\log \alpha = -0.1848x + 1.5303 \cdot t^{-0.3589} \quad (16)$$

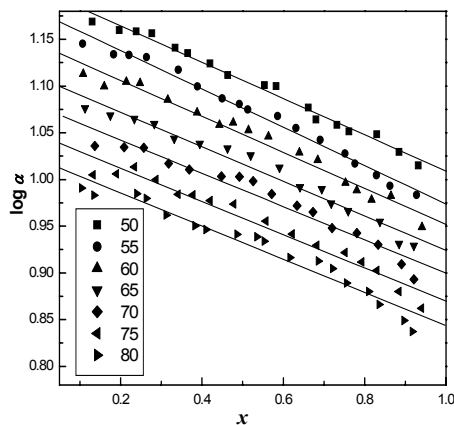
또 2성분계 기-액평형에서 비휘발도와 x-y관계는 다

음(17)식으로 표시된다.

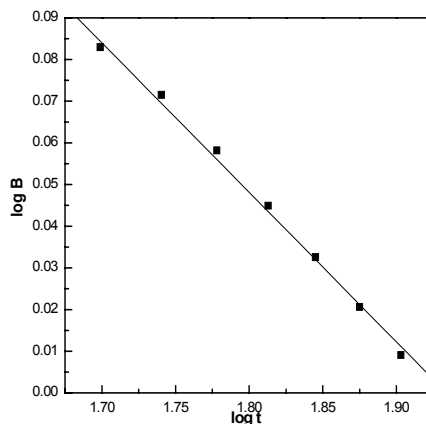
$$y = \frac{\alpha x}{1 - x(1 - \alpha)} \quad (17)$$

(17)식은 정온하에서의 Ethanol/3-methyl-1-butanol계의 기-액평형치를 추산하는 추산식이 된다.

즉 각각의 온도에 대하여 (16)식과 (17)식을 이용하여 기액평형 추산치를 구했으며 실측치와 비교한 평균오차는 ±0.0005[-]내에서 추산하였고, modified UNIFAC방법은 실측치와 비교한 평균오차는 ±0.0022[-]에서 추산하였다.



[Fig. 10] Relationship between log α and composition[15].



[Fig. 11] Relationship between log π and log B[15].

## 4. 결론

Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에 대하여 정온하 즉 50, 55, 60, 65, 70, 75 및 80°C에서 2성분 기-액평형측정치는 Fig. 3~9에 측정된 기-액 평형치의 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 (7)~(13)식으로 나타났으며 이식들과 (15)식을 이용하여 추산식(16)을 구하였다. 추산식으로부터 구한 추산치와 측정치를 비교 검토한 결과 Ethanol/3-methyl-1-butanol 계에서는 기상조성의 물분율은  $\pm 0.0005[-]$ 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.

## Nomenclatures

$a_{nm}$	: modified-UNIFAC(Dortmund) group interaction parameter between main groups $n$ and $m$ [K]
$b_{nm}$	: modified-UNIFAC(Dortmund) group interaction parameter between main groups $n$ and $m$
$c_{nm}$	: modified-UNIFAC(Dortmund) group interaction parameter between main groups $n$ and $m$ [ $K^{-1}$ ]
$F_i$	: auxiliary property for component I [surface fraction/mol fraction]
$q_i$	: relative van der Waals surface area of component $i$
$Q_k$	: relative van der Waals surface area of subgroups $k$
$T$	: temperature [K]
$V_i$	: auxiliary property for component I [volume fraction/mol fraction]
$V_i'$	: empirically modified $V_i$ -value
$x$	: mole fraction in liquid phase
$y$	: mole fraction in vapor phase

B	: intercept
calc.	: calculation
diff.	: difference
exp.	: experimental

## Greek letters

$\Gamma_k$	: group activity coefficient of group $k$ in the mixture
$\Gamma_k^{(i)}$	: group activity coefficient of group $k$ in the pure substance
$\gamma_i$	: activity coefficient of component $i$
$\theta_m$	: surface fraction of group $m$ in the liquid phase
$\nu_k^{(i)}$	: number of structural group of type $k$ in molecule $i$
$\Psi_{nm}$	: modified-UNIFAC group interaction parameter between groups $n$ and $m$
$\alpha$	: relative volatility
$\pi$	: temperature

## References

- [1] J. H. Kim and J. Y. Yoo, "Process Development for the Distillation of Ethanol Considering By-product", *HWAHAK KONGHAK*, **30**(1), pp. 65-69, 1992.
- [2] J. H. Kim, D. H. Lee, S. K. Hong and S. J. Park, "Process Design of Low Energy Azeotropic and Extractive Distillation Process for Bioethanol Recovery", *Korean Chem. Eng. Res.* **46**(2), pp. 348-355, 2008.
- [3] D. H. Lee, "A Study on the Thermodynamics Analysis and Process Design of Bioethanol Recovery System", Ph. D. Thesis, Dongguk Univ., 2005.
- [4] J. J. Van Laar, "Über Dampfspannungen von Dinären Gemischen", *Z. Phys. Chem.*, **72**, pp. 723-751, 1910.
- [5] G. M. Wilson, "Vapor-liquid Equilibrium XI. A new Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *J. Am. Chem. Soc.* **86**, pp. 127-131, 1964.
- [6] H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local Compositions in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures", *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **14**, pp. 135-144, 1968.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690140124>

[7] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixture: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly of Completely Miscible Systems", *AIChE J.*, **21**, pp. 116-1128, 1975.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690210115>

[8] K. Kojima and K. Tochigi, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha Ltd., Tokyo, 1979.

[9] A. Fredenslund, J. Gmehling and P. Rasmussen, "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, 1977.

[10] J. Gmehling, J. Li, and M. A. Schiller, "Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, pp. 178-193, 1993.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00013a024>

[11] J. Gmehling, J. Lohmann, A. Jakob, J. Li and R. Joh, "A Modified UNIFAC(Dortmund) Model. 3. Revision and Extension", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, pp. 4876-4882, 1998.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie980347z>

[12] J. Gmehling, R. Wittig, J. Lohmann and R. Joh, "A Modified UNIFAC(Dortmund) Model. 4. Revision and Extension", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, pp. 1678-1688, 2002.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie0108043>

[13] W. K. Park, "Correlation between Relative Volatility and Liquid Composition in Vapor-Liquid Equilibria of Alkyl acetate-Alcohol System", Ph. D. Thesis, Inha Univ., 1973.

[14] J. M. Lee, "A Study on the Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium for the Binary System at Isothermal Conditions", Ph. D. Thesis, Keimyung Univ., 2004.

[15] J. M. Lee and J. M. Lee. "The Prediction of Vapor-liquid Equilibrium Data for Ethanol/3-methyl-1-butanol System", Proceeding of the KAIS spring Conference. pp. 863-866, 2009.

[16] H. Komatsu and M. Hirata, "Correlation between Relative Volatility and Liquid Component in Vapor-Liquid Equilibrium of below Atmospheric pressure", *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, pp. 1419-1423, 1969.

[17] H. S. Shim, J. H. Rhew and J. S. Kim, "The Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium Data for 1-Butanol-Buthylacetate system at Subatmospheric Pressure", *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **11**(3), 290-296, 2000.

## 이준만(Joonl-Man Lee)

[정회원]



- 2001년 2월 : 계명대학교 일반대학원 화학공학과 (공학석사)
- 2004년 8월 : 계명대학교 일반대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2005년 4월 ~ 2007년 3월 : 일본 나고야 공업대학 (Post Doc)
- 2007년 4월 ~ 2013년 2월 : 계명대학교 산업기술연구소 선임연구원

- 2013년 3월 ~ 현재 : 영남이공대학교 화장품·화학공학부 교수

<관심분야>

분리공정, 고분자 복합재료, 고무재료등

## 박영해(Young-Hae Park)

[정회원]



- 1994년 2월 : 울산대학교 일반대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1997년 2월 : 계명대학교 일반대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1986년 8월 ~ 1991년 10월 : 한국알코올산업(주) 기술과장
- 1994년 3월 ~ 현재 : 영남이공대학교 화장품·화학공학부 교수

<관심분야>

금속표면 처리, 분리공정, 화학에너지등