

Toluene-EAc 혼합용매를 이용한 Acetonitrile의 분리에 관한 연구

김재경*, 최성욱¹, 이진우², 장윤식², 박동원
동아대학교 재료금속화학공학부, 삼양화학공업(주)¹, 동의공업대학²
(kjk5195@hotmail.com*)

A Study on the Separation of Acetonitrile using using Toluene-EAc Mixture

Jae-Kyung Kim*, Sung-Wook Choi¹, Jin-Woo Lee², Yoon-Sik Jang²,
Dong-Won Park
Dong-A University, SamYang Chemical Co.¹, Ltd, Dong-Eui Institute of
technology²
(kjk5195@hotmail.com*)

서론

액체 혼합물이 공비현상을 나타내며 수용액 상태로 존재하는 경우에는 물보다 유기용질에 친화력이 강한 유기용매를 첨가함으로써 수용액으로부터 유기용질을 분리하는 액-액추출공정이 대부분 적용되고 있다. 특히 에너지 비용의 상승을 고려하여 추출에 기본원리를 둔 새로운 분리공정이 다양하게 개발됨에 따라 액-액평형분야에 대한 관심이 더욱 고조되고 있으며 액-액추출 장치를 설계하기 위한 필수적인 요소인 상평형 데이터의 필요성이 보다 증가되어 현재까지 많은 연구결과들이 문헌을 통해 발표되고 있다. 그러나 대부분의 실험들은 3성분계에 대한 것으로서 실제 화학공업에서 발생가능한 4성분계 이상의 다성분계 액-액평형에 대한 실험결과는 매우 드물게 발표되고 있다.

본 연구에서는 아크릴로니트릴 제조시 부산물로 나오는 물-아세트니트릴의 공비혼합물에 과잉 Gibbs에너지로 나타내어지는 액체 모델을 이용하여 액-액 평형 데이터를 구하였으며, 용매의 종류에 따른 상분리 거동을 고찰하였다. 25°C에서 toluene과 ethyl acetate(EAc)로 이루어진 혼합용매를 사용하여 수용액으로부터 아세트니트릴을 분리하기 위한 4성분 액-액추출계의 용해도곡선과 tie-line조성을 구하였으며, 이 데이터를 UNIFAC 모델식으로부터 계산된 평형조성과 비교하여 4성분계 평형조성의 예측에 대한 신뢰성을 검토하였다. 또한 분배도와 선택도를 구하여 각 경우에 대한 분리특성을 비교하였다.

이론

UNIQUAC 및 NRTL 모델식은 계산에 필요한 파라미터들을 실험을 통하여 결정하는 반면 UNIFAC 모델식은 단순히 계내에 존재하는 관능기들 사이의 상호작용으로부터 계산에 의해 평형조성을 예측하므로 만일 보다 정확한 UNIFAC 상호작용 파라미터가 구해져 있다면 실험에 의하지 않더라도 만족스러운 평형조성의 예측이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

Fredenslund 등이 제안한 최초의 UNIFAC 모델식은 기-액평형 조성의 예측을 위하여 개발되었으므로 이 파라미터들을 액-액평형 예측에 적용할 경우 많은 편차를 나타내었다. 그러나 Magnussen 등이 많은 양의 기존 데이터들로부터 액-액평형에 적용할 수 있는 새로운 상호작용 파라미터를 제시함으로써 실질적으로 UNIFAC 모델식의 액-액평형 적용이

가능해졌다. 실험에 사용된 4성분계내에 존재하는 관능기의 종류와 파라미터를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The UNIFAC group volume(R_k), surface area(Q_k) and interaction parameters(a_{nm})

	CH ₃	CH ₂	ACH	ACCH ₃	H ₂ O	CH ₃ COO	CH ₃ CN	R_k	Q_k
CH ₃	0	0	-114.80	-115.70	1300.0	972.4	696.8	0.9011	0.848
CH ₂	0	0	-114.80	-115.70	1300.0	972.4	696.8	0.6744	0.540
ACH	156.50	156.50	0	167.0	859.4	6.00	29.13	0.5313	0.400
ACCH ₃	104.40	104.40	-146.80	0	5895.0	5688.0	1208.0	1.2663	0.968
H ₂ O	342.4	342.4	372.8	203.7	0	-6.320	198.3	0.9200	1.400
CH ₃ COO	-320.1	-320.1	114.80	-170.00	385.9	0	-149.2	1.9031	1.728
CH ₃ CN	29.08	29.08	56.41	-53.29	63.48	2.410	0	1.8701	1.724

실험

가. 용해도곡선의 측정

4성분계의 용해도곡선은 온도와 압력이 일정할 때 정사면체의 좌표계로 나타내며 본 실험에서 설정한 4성분계는 Treybal 등이 분류한 4성분계 종류 중 Type 2에 해당하는 경우로서, 2개의 부분혼합계를 포함하고 있다. 따라서 3종류의 3성분계 용해도곡선을 측정한 후 2가지 용매를 75 : 25, 50 : 50과 25 : 75의 중량비율로 혼합하여 단일용매를 사용하는 3성분계의 용해도곡선 측정방법과 동일하게 실시하였다.

나. 평형조성 측정

혼합시료는 물과 용매를 50 : 50의 중량비를 유지한 상태에서 Acetonitrile의 농도를 5% 간격으로 증가시켜 제조하였으며, 증분리가 일어나지 않는 영역을 기준으로 2상영역 조성 범위 내의 혼합시료를 제조하였다. 평형조성은 분리된 각 상을 채취하여 Gas Chromatograph (HP5890 seriesII)에 의해 직접 측정하였고 TCD detector, 150 mesh의 Porapac-Q를 충전한 6 ft, 1/8 in. OD 스테인레스 칼럼을 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 용해도곡선 측정결과

먼저 25°C에서 toluene과 EAc와의 혼합용매를 포함하는 4성분계를 구성하는 각 쌍의 3성분계에 대한 용해도곡선을 구하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 이 중 아세토니트릴을 포함하지 않는 EAc(1)-water(2)-toluene(3) 3성분계는 부분혼합계가 2쌍 존재하여 3성분계 Type 2의 형태를 나타내고 있다. Fig. 2는 toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) 4성분계에 대한 용해도곡선 측정결과로서 총 6가지 실험을 통해 구하였다.

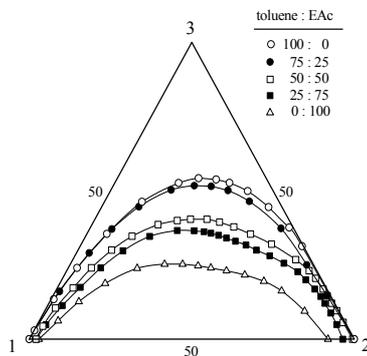


Fig. 1. The effect of mixing ratio on binodal curves for toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) quaternary system at 25°C (wt%).

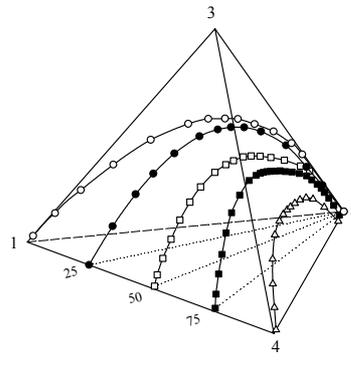


Fig. 2. Representation of binodal curves for toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) quaternary system at 25°C.

2. 실험 및 모델식에 의한 tie-line 측정결과

25°C에서 실험에 의한 tie-line 측정결과와 UNIFAC 모델식으로 부터 계산된 값들을 비교하였다. 실험값과 UNIFAC 모델에 의한 예측값과의 편차를 나타내는 RMSD(Root Mean Square Deviation)는 3성분계에 대해서는 식(3), 4성분계에 대해서는 식(4)로 구하였다.

$$\text{RMSD}_3 = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^2 (X_{jk}^{\text{exp}}(i) - X_{jk}^{\text{cal}}(i))^2 / 6N}{6N} \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{RMSD}_4 = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^4 \sum_{p=1}^2 (X_{jk}^{\text{exp}}(i) - X_{jk}^{\text{cal}}(i))^2 / 8N}{8N} \right]^{1/2} \quad (4)$$

위 결과에 의하면 3성분 액-액평형계 중 Type 2를 이루는 toluene(1)-water(2)-EAc(3)계에 대한 예측이 가장 잘 이루어졌으며 Type 1의 3성분계 중에는 EAc(1)-water(2)-acetonitrile(3)계에 대한 예측이 비교적 정확하였다. 평균적으로 Type 1의 3성분계는 1.24 mole %의 편차를 나타내었으며 o-xylene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) 4성분계에 대해서는 3.63 mole % 차이가 있어 이 범위 내에서 4성분계에 대한 평형조성의 예측이 가능함을 알 수 있었다.

3. 분배도 및 선택도

액-액추출 공정에서 가장 중요한 것은 용매의 선택으로서, 회수성, 화학적 안전성, 비점 및 응고점, 부식성과 밀도차 등을 고려한 후 용질에 대한 분배도와 선택도가 큰 물질을 선택해야 한다. 이러한 성질 중 가장 중요한 것은 분배도(D)와 선택도(S)로서 식(5)과 (6)에 각각 나타내었다.

$$D = \frac{\text{acetonitrile wt.\% in solvent layer}}{\text{acetonitrile wt.\% in water layer}} = \frac{x_{31}}{x_{32}} \quad (5)$$

$$S = \frac{\text{acetonitrile wt.\% in solvent-free solventlayer}}{\text{acetonitrile wt.\% in solvent-free water layer}} = \frac{x_{31}/(x_{31} + x_{21})}{x_{32}/(x_{32} + x_{22})} \quad (6)$$

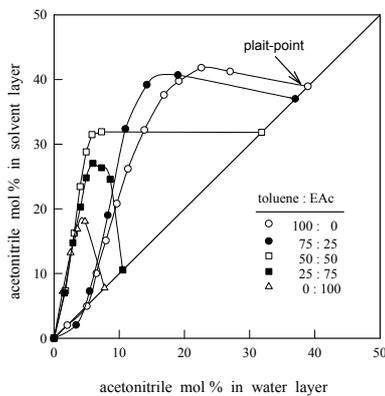


Fig. 3. Distribution of acetonitrile between water layer and solvent layer at 25°C.

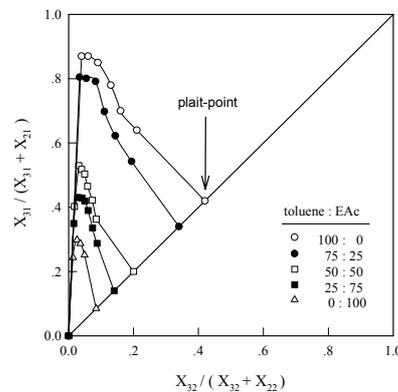


Fig. 4. Selectivity curves for toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) quaternary system at 25°C.

본 실험에 사용한 용매 중에서는 Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 toluene를 단독으로 사용할 경우 분배도와 선택도와 가장 크며 EAc를 단독으로 사용하였을 경우가 가장 낮게 나타났다. 또한 toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) 4성분계에서 선택도가 낮은 EAc에 toluene을 혼합할 경우 toluene의 첨가량에 비례하여 추출성능이 향상되고 있음을 알 수 있다.

결론

25°C에서 toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) 4성분계에 대한 용해도곡선과 tie-line을 구하였으며 UNIFAC 모델식으로 계산된 tie-line 값과의 RMSD를 계산하여 두 값을 비교하였다. 본 실험에 설정된 3성분계 중 Type 1을 이루는 경우는 평균 1.24 mole %의 편차를 나타내었으며 4성분계는 평균 3.63 mole %의 오차 범위에서 예측이 가능함을 알 수 있었다. 또한 각 용매의 acetonitrile에 대한 분배도 및 선택도를 구하여 추출용매로서의 성능을 비교하였으며 분배계수와 선택도가 매우 낮은 EAc에 toluene을 첨가함에 따라 toluene의 투입량에 비례적으로 추출성능이 향상됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- Marcilla, A., Olaya, M. M. and Ruiz, F. : *Fluid Phase Equilibria*, **105**, 71(1995).
- Asensi, J. C., Gomis, V. and Ruiz, F. : *Fluid Phase Equilibria*, **106**, 203(1995).
- Hamad, E. Z. and Salam, A. B. : *Fluid Phase Equilibria*, **108**, 231(1995).
- Alnaafa, M. A., Bakr, A. and Salam, S. H. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 689(1994).
- Nagata, I. and Tamura, K. : *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 873(1996).
- Garcia, A. N., Marcilla, A. and Olaya, M. M. : *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 910(1996).
- Fredenslund, A. : *"Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC"*, Elsevier, Amsterdam(1977).
- Gupte, P. A. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2036(1987).
- Larsen, B. L. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2274(1987).
- Magnussen, T. : *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 331(1981).
- Treybal, R. E. : *"Liquid Extraction"*, McGRAW-HILL, New York(1963).
- Haddad, P. O. and Edmister, W. C. : *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275(1972).
- Higashiuchi, H., Sakuragi, Y., Nagatani, M. and Aral, Y. : *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 277(1992).