

Acrylonitrile 제조공정에서 Acetonitrile의 회수에 관한 연구

이진우 · 박동원

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 7월 18일 접수, 1994년 9월 5일 채택)

A Study on the Recovery of Acetonitrile in the Process of Acrylonitrile

Jin-Woo Lee and Dong-Won Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea
(Received July 18, 1994, Accepted September 5, 1994)

요 약: Acrylonitrile 제조시 부산물로 생성되는 acetonitrile-water 공비혼합물에서 용매추출하여 acetonitrile을 회수하기 위하여 benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate 및 monochlorobenzene을 용매로 선택하여 25°C 에서 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계의 액-액 평형데이터를 구하였으며, 그 실험데이터의 건전성을 조사하였고, tie line과 plait point 조성을 결정하였다. 또한 NRTL, UNIQUAC 및 modified UNIQUAC 모델식에 적용하여 parameter를 추산하고 각 용매에 대한 분배계수와 선택도를 결정하였다.

Abstract: In process of manufacturing acrylonitrile, azeotrope of acetonitrile-water was come into being as by-product. For the purpose of recovering acetonitrile through solvent extraction process, benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate and monochlorobenzene as solvents were selected in order to separate acetonitrile from azeotrope of acetonitrile-water. In this study liquid-liquid equilibrium data were determined and consistency of the experimental data was investigated. The tie line and plait point for solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3) system were determined at 25°C. The parameters in the NRTL, UNIQUAC and modified UNIQUAC model were predicted, distribution coefficient and selectivity of each solvent were determined respectively.

1. 서 론

최근에 산업의 발달과 더불어 산업폐수의 양이 점차 증가하고 있으며 오염물질의 종류도 다양해지고 있다. 특히, 화학공업체에서 배출되는 유기성 폐수는 일반적으로 지방족 및 방향족 탄화수소와 그 화합물이 포함되어 있으며, 이러한 폐수는 유기물질이지만 미생물에 대한 독성때문에 생물학적 처리가 곤란하다. 따라서 여러 화학공정에서 배출되는 유기물질은 일반 폐기물과는 달리 독성이나 기타 유해물질로 인하여 특정폐기물로 취급되며 주로 소각, 오존처리,

습식공기산화 등의 방법으로 독성을 감소시키거나 분해시키는 방법이 행해지고 있다[1].

현재, 아크릴계 합성섬유, 합성고무(NBR), 합성수지, 도료 등의 원료인 acrylonitrile의 제조시 부산물인 acetonitrile-water 공비혼합물은 폐기물로 소각 처리되고 있다. 소각은 초기 장치비가 비싸고 자원의 회수가 불가능한 단점 이외에, 무엇보다도 폐수중 연소 가능한 유기물이 완전 연소되기 위해서는 높은 연소열이 요구되므로 외부에너지의 투입이 필요하고, 불완전 연소시 발생하는 유독물질의 제거 및 처리에도 상당한 비용이 들어 문제가 된다.

그러나 액-액 추출은 보통 선택성이 좋고, 특히 화학반응을 수반하는 추출계는 처리수 중의 특정 성분만을 추출할 수 있고, 또한 물질이동이 액-액간에서 이루어지므로 연속화 및 대량처리가 간단하고 더욱이 추출 반복에 의한 분리효과의 향상도 기대되며, 또한 유해성분 제거뿐만 아니라 공업폐수 중의 유용성분 회수에도 쓰일 수 있고 이러한 특성은 장래의 공업 프로세서가 유해물질을 계 외로 내지 않고 프로세서 내에서의 순환사용을 지향하고 있다는 점에서 중요하다[2].

액-액 평형의 연구로서 S. D. Cave와 B. Mazzarotta는 acetonitrile-water혼합물에 방향족 탄화수소를 사용하여 삼성분계의 액-액평형 data를 보고하였고, I. Nagata와 T. Ohta는 acetonitrile-benzene-cyclohexane과 acetonitrile-toluene-cyclohexan계에 대한 상평형 data를 나타내었으며, C. V. S. R. Rao 등은 수용액으로부터 acetonitrile추출에 대한 삼성분계의 액-액 평형을 보고한 바가 있다[3-5].

본 연구에서는 자원의 회수와 재활용 견지에서 acrylonitrile제조시 부산물인 acetonitrile-water 혼합물에서 acetonitrile을 추출하여 회수하고자 용매로서 benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate 및 monochlorobenzene을 선택하여 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계의 용해도 곡선과 tie line으로부터 액-액 평형 데이터를 구하였으며 Hand[6] 등의 경험식으로부터 실험데이터의 건전성을 확인하였으며 또한 액체혼합물의 액상조성과 온도의 함수로 나타내는 excess Gibbs free energy 항이나 활동도 계수(activity coefficient)등으로 혼합물의 상평형을 나타내주는 NRTL[7], UNIQUAC[8] 및 modified UNIQUAC[9] 모델식의 parameter를 구하였으며, solvent층과 water층 사이의 분배계수와 선택도를 계산하여 용매추출 성능에 대하여 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

solvent-water-acetonitrile계의 용해도 곡선과 tie line을 결정하기 위하여 Haddad와 Edmister[10]의 cloud-point titrator를 사용하였다. 장치는 Fig.1에 도시한 바와 같이 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 오차 범위 내에 있는 항온조에서 투명한 jacket내로 물을 순환시켰고, 200ml의 시료병을 사용하였으며, 적정 시료의 정확성을 기하기 위하여 최소순금 0.01ml인 microburet

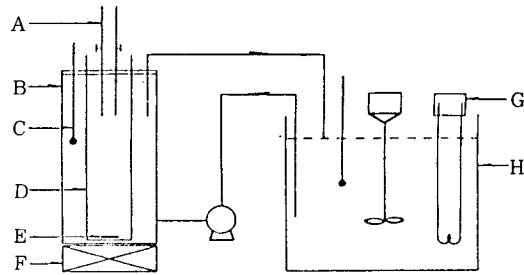


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

- A: Microburet E: Magnetic stirring bar
 B: Water jacket F: Stirrer
 C: Thermometer G: Heat controller
 D: Sample bottle H: Water bath

Table 1. Physical Properties of Chemicals Used

chemicals	Density (25°C)	Ref. index (25°C)	B. P. (°C)	Source	Purity (%)
benzene	0.8737	1.4979	80.1	Junsei	99.9
toluene	0.8623	1.4941	110.6	Junsei	99.5
o-xylene	0.8760	1.5029	144.4	Junsei	98.5
ethylacetate	0.8945	1.3698	77.1	Junsei	99.5
monochlorobenzene	1.0924	1.5248	131.7	Junsei	99.5
acetonitrile	0.7766	1.3416	81.6	Katayama	98.0
water	0.9970	1.3325	100.0		

을 사용하였다. 시료 중의 물은 재증류하여 사용하였고, 그외의 모든 시료는 특급시약을 그대로 사용하였으며, 그 물성치는 Table 1에 나타내었다.

실험 방법으로서 용해도 곡선은 Othmer[11] 등의 방법을 응용하여 항온이 유지되는 투명한 jacket내의 시료병에 기지의 용매를 넣은 후 magnetic stirring bar로 교환하면서 microburet을 이용하여 물로 적정시켜 백탁이 생기는 영역과 투명하게 되는 영역의 경계선을 추적하여 결정하였다.

Tie line은 cross section method[12]을 응용하여 solvent(1)-water(2)의 성분비를 중량조성비로 (A) 70:30, (B) 50:50, (C) 30:70으로 정하여 각각의 성분비에 acetonitrile의 조성을 증가시키면서 교반한 후 혼합용액이 평형에 도달하도록 24시간 충분히 방치해 둔다. 상이 2개의 층으로 분리된 것을 확인한 후 각층에서 시료를 채취하여 acetonitrile의 농

도증가에 따른 굴절률을 측정하여 plot하였다. 이때 굴절률은 액-액 평형을 이루는 tie line 선상에서 일정하므로 굴절률이 같은 3개의 점을 연결하여 용해도 곡선과 만나는 점에서 tie line을 결정하였고 Abbe 굴절계를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 실험 데이터

25°C에서 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계에 대한 binodal curve와 tie line데이터를 구하였다. 용매로는 benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate 및 monochlorobenzene를 사용하였으며, 용매의 추출성능에 대한 용해도 곡선의 실험 데이터는 Table 2에 나타내었으며, 또한 tie line의 평형조성은 Table 3에 나타내었다.

3. 2. 실험 데이터의 건전성

3성분계인 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계에 대한 실험 데이터의 건전성을 확인하기 위하여 Table 4에 있는 5개의 식들에 적용하여 상관계수 값을 구하였으며, 실험 데이터가 주어진 상관계수값의 범위에서 관계식을 잘 만족시키고 있고 이들 중 대표적으로 Hand식과 상호 연관시켜 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 직선관계로 나타나 실험 데이터는 간접적으로 건전하다고 판정하였다.

3. 3. Parameter의 추산과 액-액 평형 조성 계산

3성분계의 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계의 액-액 평형값을 계산하기 위하여 tie line조성으로 NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC모델 내의 parameter를 계산하였다.

계산하는 방법은 k상에서 j성분의 실험치 tie line 조성을 $X_{jk}^{exp}(i)$ 라 하고 실제 parameter에서 계산치 tie line 조성을 $X_{jk}^{cal}(i)$ 라 할 때 다음 목적함수

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^2 [X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i)]^2$$

을 최소화 시켰다. 목적함수를 만족시키는 parameter를 추산하고 tie line의 조성을 계산하기 위하여 Renon과 Prausnitz[4], Anderson과 Prausnitz[6]

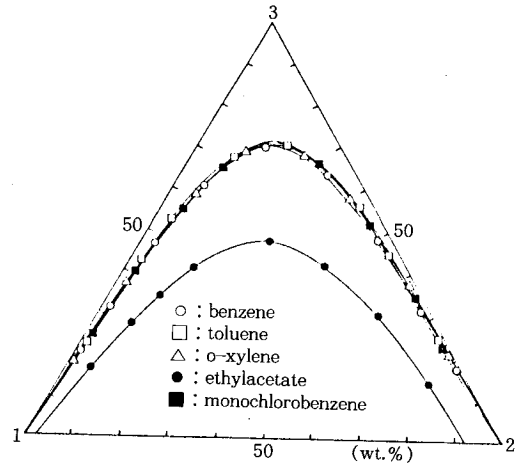


Fig. 2. Comparison of binodal curve for solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

가 excess Gibbs free energy 형태로 나타낸 NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC식을 mixing Gibbs free energy식과 조합하여 사용하였다.

(a) NRTL model

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i X_i \frac{\sum_j \tau_{ij} G_j}{\sum_j X_j G_j}$$

(b) UNIQUAC model

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= \frac{G^E}{RT}(\text{combinatorial}) + \frac{G^E}{RT}(\text{residual}) \\ \frac{G^E}{RT}(\text{com.}) &= \sum_i X_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} \sum q_i X_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \\ \frac{G^E}{RT}(\text{res.}) &= - \sum_i q_i X_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \end{aligned}$$

(c) modified UNIQUAC model

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT}(\text{com.}) &= \sum_i X_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} \sum q_i X_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \\ \frac{G^E}{RT}(\text{res.}) &= -q_i' X_i (\sum_j \theta_j \tau_{ij}) \end{aligned}$$

(d) mixing Gibbs free energy equation

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^M}{RT} &= \frac{G^E}{RT} + \frac{\Delta G^{id}}{RT} \\ \frac{\Delta G^{id}}{RT} &= \sum_i X_i \ln X_i \end{aligned}$$

Table 2. Binodal Curve Data for Solvent(1)-Water(2)-Acetonitrile(3) System at 25°C (wt%)

benzene	water	acetonitrile	ethylacetate	water	acetonitrile
90.12	0.86	9.03	94.03	3.11	2.86
82.76	1.27	15.97	81.78	5.74	12.48
74.14	1.43	18.68	71.93	7.82	20.25
68.21	2.21	29.58	67.85	2.17	29.98
57.81	2.87	39.32	49.62	13.45	36.93
45.86	3.78	50.36	40.03	17.54	42.43
38.21	5.02	56.77	31.96	22.19	45.05
27.53	7.36	65.11	20.59	36.23	43.18
15.74	13.83	70.43	14.02	51.23	34.75
3.08	49.87	47.05	8.11	90.67	1.22
toluene	water	acetonitrile	monochloro -benzene	water	acetonitrile
93.74	0.22	6.04	90.26	1.02	8.72
79.55	1.08	19.37	84.92	1.21	13.87
67.65	1.92	30.43	73.87	2.12	24.01
56.29	2.78	40.93	65.36	2.93	31.71
45.39	3.78	50.83	54.17	3.97	41.86
39.01	4.52	56.47	47.66	4.43	47.91
31.95	6.14	61.91	39.42	5.75	54.83
25.11	8.15	66.74	30.50	7.85	61.65
17.42	13.07	69.51	21.94	11.13	66.93
6.87	26.92	66.21	5.04	37.59	57.37

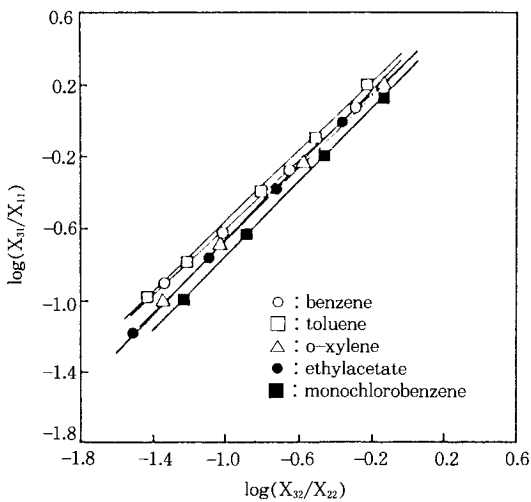


Fig. 3. Hand correlation for solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

본 연구에서 추산하려고 하는 model 내의 parameter는 Varhegyi와 Eon[17]이 제시한 방법에 의하여 NRTL식에서는 g_{11} , UNIQUAC과 modified UNIQUAC식에서는 U_{11} 을 고정시키고, 3성분의 액-액 평

형계에서 NRTL식은 다음 8개의 parameter g_{22} , g_{33} , g_{12} , g_{13} , g_{23} , α_{12} , α_{13} , α_{23} 을 초기 parameter로 정하고, UNIQUAC 과 modified UNIQUAC식은 다음 5개의 parameter U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23} 을 초기 parameter로 설정하여 Hooke-Jeeves[18]의 direct search method로 일정한 증분만큼씩 초기 parameter에 더하거나 감해서 목적함수 F를 최소로 할 때의 증분을 취함으로써 tie line이 컴퓨터 계산의 각 단계에서 계산되었다. 또한 각 모델에 있는 parameter가 물리적으로 의미있는 용해도 곡선을 나타내도록 하기 위하여 부분 혼합영역에 들어오는 초기치 parameter를 정하였고 excess Gibbs free energy를 최소로 하는 실제 parameter의 하한치와 상한치를 정해 주었다. 또한 Tie line 실험치와 각 모델에 의하여 계산된 계산치에 따라 Root-Mean-Square-Deviation을 다음식

$$RMSD = 100 \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^2 [(X_{ik}^{exp}(i) - X_{ik}^{cal}(i))^2 / 6n]^{1/2}$$

으로 계산하였다. 이상에서 추산된 parameter와 RMSD값은 Table 5에 나타내었으며 실험치와 계산치간의 비교선도는 대표적으로 benzene-water-acetoni-

Table 3. Experimental Tie Lines for Solvent(1)-Water(2)-Acetonitrile(3) System at 25 °C (mole %)

Solvent	Solvent layer			Water layer		
	X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
benzene	0.8118	0.0336	0.1546	0.0004	0.9875	0.0121
	0.6977	0.0465	0.2558	0.0010	0.9714	0.0275
	0.5403	0.0671	0.3926	0.0022	0.9447	0.0531
	0.4264	0.0801	0.4935	0.0032	0.9120	0.0848
	0.2083	0.1384	0.6533	0.0066	0.7943	0.1991
toluene	0.8648	0.0103	0.1249	0.0002	0.9877	0.0121
	0.6815	0.0334	0.2852	0.0008	0.9755	0.0237
	0.5572	0.0516	0.3912	0.0015	0.9594	0.0391
	0.4264	0.0766	0.4989	0.0025	0.9341	0.0634
	0.2541	0.1083	0.6376	0.0045	0.8670	0.1285
o-xylene	0.8096	0.0382	0.1522	0.0003	0.9893	0.0104
	0.6424	0.0580	0.2995	0.0007	0.9669	0.0324
	0.4977	0.0699	0.4324	0.0012	0.9429	0.0560
	0.3668	0.0881	0.5451	0.0019	0.9075	0.0906
	0.1740	0.1273	0.6987	0.0037	0.7860	0.2103
ethylacetate	0.8149	0.1319	0.0531	0.0178	0.9764	0.0058
	0.6351	0.1897	0.1752	0.0190	0.9611	0.0199
	0.4683	0.2492	0.2826	0.0212	0.9340	0.0448
	0.3651	0.2838	0.3511	0.0231	0.9081	0.0687
	0.1846	0.3959	0.4195	0.0288	0.8125	0.1587
monochloro- benzene	0.8646	0.0307	0.1047	0.0004	0.9896	0.0099
	0.6508	0.0588	0.2912	0.0013	0.9645	0.0342
	0.4831	0.0867	0.4302	0.0017	0.9319	0.0665
	0.3135	0.1253	0.5612	0.0022	0.8741	0.1237
	0.1427	0.1821	0.6752	0.0054	0.7264	0.2682

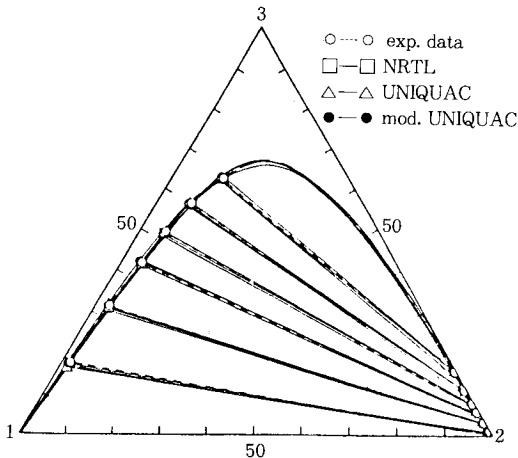


Fig. 4. Comparison of experimental and calculated tie lines for liquid-liquid equilibria of benzene (1)-water(2)-acetonitrile(3) system at 25 °C.

trile계에 대하여 Fig. 4에 도시하였다.

3. 4. Plait Point 조성의 결정

Plait point 조성은 Treybal[19] 등이 제시한 방법을 응용하여 결정하였다. 용매층에서의 solvent, water, acetonitrile의 농도를 X_{11} , X_{21} , X_{31} 이라 하고 water층에서의 solvent, water, acetonitrile의 농도를 X_{12} , X_{22} , X_{32} 라 하면 Hand가 제시한 식을 이용하여 다음의 관계식으로부터 구하였다.

$$\frac{X_{32}}{X_{22}} = \frac{X_{31}}{X_{21}} = \frac{X_3}{X_2}$$

$$\frac{X_{31}}{X_{11}} = \frac{X_{32}}{X_{12}} = \frac{X_3}{X_1}$$

대표적으로 benzene-water-acetonitrile 계에 대하여 Fig. 5에 나타내었으며, 나머지 계에 대해서도 마찬가지로 구하여 Table 6에 나타내었다.

3. 5. 용매추출에서 선택도

용매추출공정에서 가장 중요한 문제는 용매의 선택

Table 4. Correlation of Equilibrium Data for the Solvent-Water-Acetonitrile System at 25 °C

equation	Solvent	benzene	toluene	o-xylene	ethyl acetate	monochloro benzene
Hand[6]		A=0.9505	0.9578	0.9996	0.9890	1.0367
$\log(X_{31}/X_{11})$		B= 0.4427	0.4874	0.4032	0.3993	0.3214
$= A \log(X_{32}/X_{22}) + B$		r=0.9996	0.9996	0.9999	0.9996	0.9998
Bachman-Brown[13]		C=0.6540	0.6923	0.6106	0.7234	0.5586
$X_{11}/X_{12} = CX_{11} + D$		D=0.3421	0.3068	0.3886	0.3560	0.4540
		r=0.9998	0.9998	0.9999	0.9998	0.9996
Othmer-Tobias[14]		E=2.0705	2.2491	1.9217	2.3275	1.6835
$\log[(100 - X_{11})/X_{11}]$		F= -2.1056	-2.4621	-1.8156	-2.7113	-1.3510
$= E \log[(100 - X_{22})/X_{22}] + F$		r=0.9987	0.9977	0.9982	0.9992	0.9987
Ishida[15]		G=0.4585	0.4333	0.4927	0.2012	0.4204
$\log[(X_{31}X_{11})/(X_{32}X_{11})]$		H=0.0997	0.0833	0.1025	-0.1454	-0.1909
$= G \log[(X_{21}X_{12})/(X_{22}X_{11})] + H$		r=0.9934	0.9987	0.9986	0.9761	0.9955
Major-Swenson[16]		I=0.7339	0.7368	0.8133	0.8314	0.8658
$\log[(100 - X_{31})/X_{31}]$		J=0.4098	0.3751	0.2333	0.1769	0.1669
$= I \log[(100 - X_{32})/X_{32}] + J$		r=0.9984	0.9976	0.9975	0.9973	0.9978

Table 5. Model Parameters for Solvent(1)-Water(2)-Acetonitrile(3) at 25 °C

(a) NRTL model

Solvent	g_{11}	g_{22}	g_{33}	g_{12}	g_{13}	g_{21}	α_{23}	α_{13}	α_{23}	RMSD
Benzene	1000.00	3017.71	3205.01	4930.11	1747.60	3600.00	0.288	0.079	0.001	0.0583
Toluene	1000.00	2968.00	3058.80	6038.69	1537.21	3568.00	0.280	0.093	0.139	0.1506
O-xylene	1000.00	2942.01	3190.01	4417.12	1684.00	3619.00	0.280	0.110	0.137	0.3017
Ethylacetate	1000.00	3540.01	665.00	8561.27	1445.89	2862.00	0.220	0.981	0.220	0.4751
Monochlorobenzene	1000.00	3096.34	2987.16	4308.62	1979.96	3488.00	0.228	0.622	0.219	0.5875

(b) UNIQUAC model

Solvent	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
Benzene	1000.00	3731.79	4959.40	4793.60	2556.78	3713.00	0.2895
Toluene	1000.00	3517.00	6990.00	6118.26	2216.04	3431.93	0.3732
O-xylene	1000.00	3478.80	6930.72	4770.15	2299.22	3421.00	0.1378
Ethylacetate	1000.00	3231.89	1260.98	3588.47	1063.78	2632.83	0.4441
Monochlorobenzene	1000.00	3658.00	7248.96	4288.67	2516.18	3612.98	0.4165

(c) modified UNIQUAC model

Solvent	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
Benzene	1000.00	3248.20	5611.89	4793.60	2607.71	3533.07	0.2852
Toluene	1000.00	3350.40	6708.70	6118.26	2537.80	3546.08	0.3842
O-xylene	1000.00	3289.31	6776.00	4770.15	2731.00	3593.07	0.2264
Ethylacetate	1000.00	3186.31	1411.39	3588.47	1212.78	2698.62	0.4625
Monochlorobenzene	1000.00	3398.89	6886.32	4288.67	2677.00	3578.80	0.4214

constraint : $50 < U < 9999$, $50 < g < 9999$, $0.001 < \alpha < 0.999$

이다. 용매는 선택도가 커야 하며 목적하는 용질을 되도록 많이 용해하면서 처음 용질을 용해시켰던 원 용매는 되도록 용해하지 않는 선택성이 큰 것이 요구된다.

용매의 능력을 판정하는 요소는 분배계수와 선택도, 회수성, 화학적 안정성, 비점 및 응고점, 부식성 유독성, 경제성등이 있다. 이러한 성질 중 가장 중요

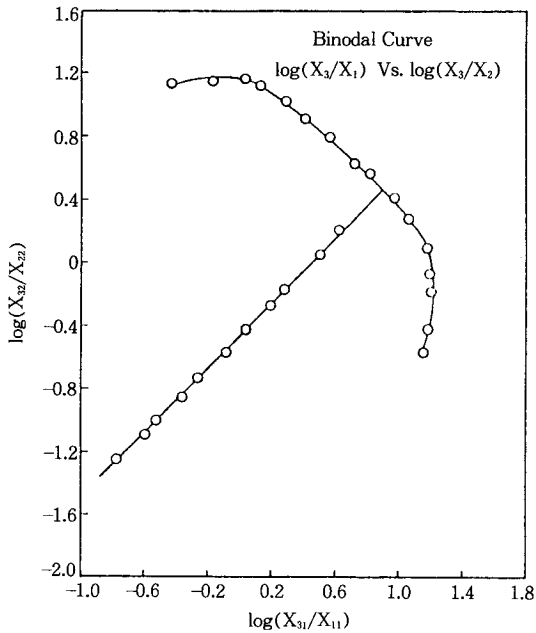


Fig. 5. Plait point determination for benzene(1)-water(2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

Table 6. Estimated Plait Point for Solvent(1)-Water(2)-Acetonitrile(3) System at 25°C

Solvent	X ₁	X ₂	X ₃
Benzene	8.76	23.17	68.07
Toluene	7.74	24.28	67.98
O-xylene	8.82	23.46	67.72
Ethylacetate	21.63	33.81	44.56
Monochlorobenzene	10.74	21.62	67.64

한 것은 분배계수(D)와 선택도(S)이므로 다음식

$$D = \frac{\text{acetonitrile wt\% in solvent layer}}{\text{acetonitrile wt\% in water layer}} = \frac{X_{31}}{X_{32}}$$

$$S = \frac{\text{acetonitrile wt\% solvent-free solvent layer}}{\text{acetonitrile wt\% solvent-free water layer}} = \frac{X_{31}/(X_{31} + X_{21})}{X_{32}/(X_{32} + X_{22})}$$

으로 구하여 Fig. 6, 7에 각각 도시하였다. 이로부터 benzene, toluene, o-xylene 및 monochlorobenzene 은 분배계수와 선택도가 모두 크게 나타나 solvent 로 적합하며, ethylacetate는 부적합한 것으로 나타났다.

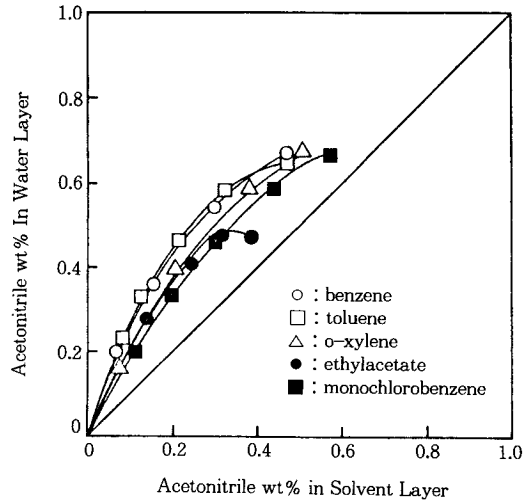


Fig. 6. Distribution coefficient of acetonitrile between water layer and solvent layer at 25°C.

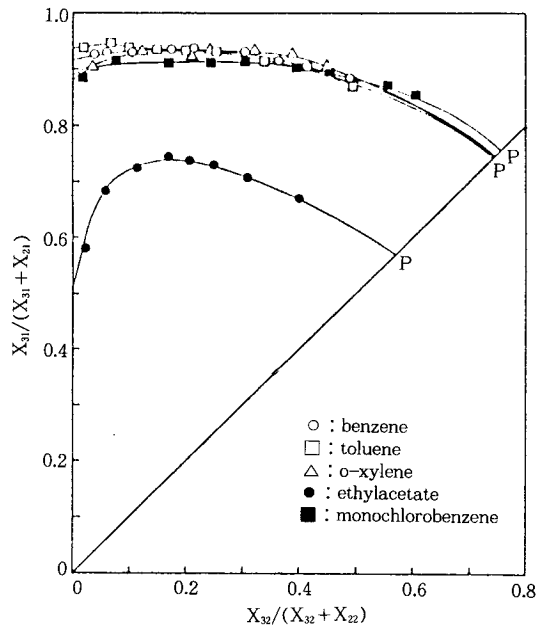


Fig. 7. Selectivity for solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

4. 결 론

acrylonitrile 제조시 부산물인 acetonitrile-water 공비혼합물로부터 acetonitrile을 추출 회수하기 위하여 이상과 같이 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Hand 등의 방법으로 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)의 3성분계에 대한 실험 데이터의 건전성을 확인할 수 있었다.

2. 용매에 대한 용해도곡선은 Fig. 2에 나타내었으며, tie line은 Table 3에 나타내었다.

3. solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계에 대한 NRTL, UNIQUAC 및 modified UNIQUAC model의 parameter를 Table 5에 나타내었다.

4. 사용용매 중 benzene, toluene, o-xylene 및 monochlorobenzene은 분배계수 및 선택도가 양호하게 나타나므로 용매로서 적합하며, ethylacetate는 부적합함을 알 수 있었다.

5. 각 계에 대한 plait point의 조성은 Table 6에 나타내었다.

사용 기호

ΔG^M , ΔG^id , ΔG^E : mixing, ideal and excess Gibbs free energy, respectively [cal/g · mol]

g_{ji} : NRTL binary interaction parameter [cal/g · mol]

n : number of experimental tie line data

q_i : area parameter of pure component i

q'_i : modified area parameter of pure component i

r_i : volume parameter of pure component i

R : gas constant [cal/g · mol]

T : absolute temperature [K]

U_{ij} : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary interaction parameter [cal/g · mol]

X_i : mole fraction of component i in the liquid phase

X_{ij} : concentration of component i in j phase

그리이스 문자

α_{ij} : nonrandomness parameter in NRTL model

Φ_i : volume fraction

θ_i : area fraction

θ'_i : modified area fraction

τ_{ij} : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary interaction parameter

참고 문헌

1. W. J. Weber and E. H. Smith, "Removing Dissolved Organic Contaminants from Water", *Environ. Sci. Tech.*, **20**, 33-40 (1986).
2. 用水廢水便覽編輯委員會編, "用水廢水便覽 上", 圖書出版 한미 (1992).
3. S. D. Cave and B. Mazzarotta, *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 298 (1991).
4. C. V. S. R. Rao, K. V. Rao, A. Raviprasad, and C. Chiranjiri, *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 23 (1978).
5. I. Nagata and T. Ohta, *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 256 (1983).
6. D. B. Hand, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961 (1930).
7. H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
8. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21**, 116 (1975).
9. T. F. Anderson and J. M. Prausnitz, *I & EC Pro. Des. Dev.*, **17**, 552 (1978).
10. P. Haddad and W. C. J. Edmister, *Chem. Eng. Data*, **17**, 275 (1972).
11. D. F. Othmer, R. E. White, and E. Trueger, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).
12. A. Radecki, B. Kaczmarek, and J. Grazybaski, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 163 (1975).
13. T. F. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 103 (1948).
14. D. F. Othmer and P. E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693 (1960).
15. K. Ishida, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 693 (1960).
16. C. J. Major and Q. J. Swenson, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 834 (1946).
17. G. Varhegyi and C. Eon, *I & EC Fundam.*, **16**, 182 (1977).
18. R. Hooke and T. A. Jeeves, *Assoc. Comp. Mach.*, **8**, 212 (1961).
19. R. E. Treybal, L. D. Weber, and J. F. Daley, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817 (1946).