

Acetonitrile-Water-Salt 계의 액액평형

도 갑 수

경북공업전문학교 화학공학과
(접수 1977. 11. 1)

The Liquid-Liquid Equilibria for Acetonitrile-Water-Salt Systems

Kap-Soo Do

*Department of chemical Engineering
Kyung pook Technical Junior college, Teagu 635, Korea*

(Received November 1, 1977)

요 약

Acetonitrile-water 혼합물에 염을 가할 때의 상분리 효과를 25°C 대기압하에서 조사하였다. 혼합용액은 NaCl, KCl 또는 K_2CO_3 의 염을 첨가하면 두 액상으로 분리되었고 그 상층 액상의 조성은 공비조성을 넘어서었다. 각 염에 대하여 이들 염을 포함한 acetonitrile-water salt 삼성분계의 상호용해도와 액액평형치를 측정하고 tie-line data의 상관성 및 전전성을 Hirata, Campbell, Hand 및 Treybal의 plot와 $\log x$, 대 $\log K$, 및 $\log y$, 대 $\log k$, plot로 고찰하여 모든 관계가 직선이 잘 성립함을 알았다. 또한 Hand-Treybal plot와 $\log x$, 대 $\log K$, 및 $\log y$, 대 $\log K$, plot로 plait point에서의 조성을 구하였다. 염의 분배율과 물에 대한 염의 선택도를 통하여 상 분리 효과를 고찰한 결과 염의 농도가 커지면 분리효과가 증가하고 포화상태에서 최대가 되며, 포화상태에서는 염의 종류에 따라 Na_2CO_3 , KCl, NaCl 및 K_2CO_3 의 순으로 분리효과가 좋았다.

Abstract

The salt effect of liquid-liquid equilibrium for the acetonitrile-water azeotropic mixture was studied at 25°C and atmospheric pressure. Homogeneous acetonitrile-water mixture could be separated into two layers by the addition of salt such as NaCl, KCl, Na_2CO_3 and K_2CO_3 . Particularly for the cases of NaCl, KCl and K_2CO_3 the upper layer composition shifted beyond the azeotropic composition. Mutual solubility and tie-line data were determined experimentally for ternary systems of acetonitrile-water-salt and the tie-line data were successfully correlated by using several known methods (Hirata, Campbell, Hand, Treybal) and modified plots ($\log x$, vs. $\log K$, $\log y$, vs. \log

K_s). Plait points were also obtained from Hand-Treybal plots and modified plots. From the data of the distribution of salt and the selectivity of salt for water, it was found that the selectivity for the mixture was increased with increasing concentration of salt added and was maximum at its saturated state in the increasing order of Na_2CO_3 , KCl , NaCl and K_2CO_3 .

1. 서 론

ABS 수지의 주 원료인 acrylonitrile 을 제조할 때 부산물로 acetonitrile-water 의 혼합물이 얻어진다. 이들은 공비혼합물이므로 순수한 acetonitrile 을 회수하기 위하여는 특수한 공정을 거쳐야 한다. 본 연구에서는 이들 혼합물에서 acetonitrile 을 회수하는 공정을 개발하기 위하여 임의의 acetonitrile-water 2 성분계 혼합물에 25°C 및 상압에서 염을 포화상태까지 첨가시켜 상의 변화를 조사하였고, 하나의 액상에서 두개의 액상으로 분리시키는 염에 대하여는 그 상층액상의 조성을 측정하였다. 그 결과 NaCl , KCl , Na_2CO_3 , K_2CO_3 등의 염은 두액상으로 분리시키며, 특히 NaCl 또는 K_2CO_3 를 첨가할 경우는 공비조성 (84.1 wt% acetonitrile)을 훨씬 넘는 90wt% acetonitrile 이상의 상층액상을 얻어 전보^{1)~3)}에서 예시한 추출-정류 병용조작에 의한 분리가 가능함을 확인하였다.

본 연구에서는 acetonitrile 회수공정의 기본자료가 되는 acetonitrile-water salt 3 성분계의 액액평형치와 tie-line data 를 25°C , 대기압에서 NaCl , KCl , Na_2CO_3 및 K_2CO_3 의 염에 대하여 각각 측정하여 이들 data 의 상관성 및 건전성을 몇가지 방법으로 고찰하고 plait point 를 추정하였다. 또 염의 종류와 농도에 따른 상분리 효과의 크기를 염의 분배율과 물에 대한 염의 선택도를 비교함으로써 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 순수한 acetonitrile 은 Kanto Chemical Company 의 E. P. 급 시약으로 밀도 (d_4^{25})는 0.77500 gr/cm^3 그리고 굴절율 (n_D^{25})은

1.34159 이었다. 이 값은 문헌치⁴⁾와 거의 일치하였으므로 처리없이 사용하였으며 water 와 salt 는 전보^{1)~3)}와 동일한 것을 사용하였다.

예비실험으로, acetonitrile-water 계에 염을 첨가할 경우 상의 변화를 조사하기 위하여 34wt% acetonitrile 수용액에 Table 1에 표시된 염을 완전히 포화되고 약간의 염이 남을 때까지 가하여

Table 1. Results of primary experiment

Salt	Phase State**	wt% of CH_3CN in upper phase (salt free basis)
LiCl	○	95.6
NaCl	○	91.0
KCl	○	85.5
Na_2CO_3	○	82.5
K_2CO_3	○	92.9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	○	87.2
Na_2SO_4	○	78.0
Na_2SO_3	○	68.0
ZnCl_2	○	—

*Original Solution: 34wt% CH_3CN aqueous (homogeneous)

**○ heterogeneous mixture

25°C 의 항온수조내에서 약 4 시간 유지시켜 관찰하였다. 여기서 두 상으로 분리가 일어날 경우에는 상층액을 20ml 정도 채취하여 증발장치⁵⁾에서 염과 용액을 분리시킨후 용액의 밀도 (ρ_4^{25})를 측정하여 Fig. 1의 밀도 조성도표에서 용액의 조성을 얻었다.

예비실험 결과 사용한 모든 염이 균일액상을 두 상으로 분리시켰으며, 특히 LiCl , NaCl , KCl , K_2CO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 경우는 상층액상의 조성이 공비점을 넘어서는 것을 확인하였다. 이들 염중에서 취급하기 좋고 일반적인 염인 NaCl , KCl 및 K_2CO_3 와 전보^{1)~2)}에서는 좋은 결과를주었으나 본실험계에서는 분리효과가 나쁜 Na_2CO_3 염에 대하여 이들 각각의 염을 포함한 acetonit-

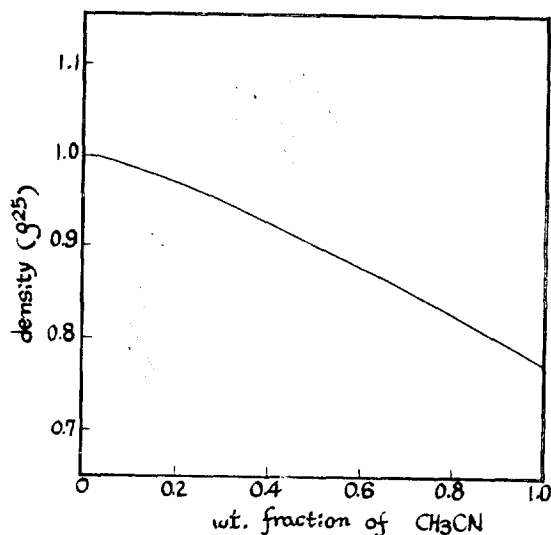


Fig. 1. Smoothed curve between density and composition

rile-water-salt 계의 상호 용해도와 tie-line data를 측정하였다.

상호용해도 data는 water-salt 일정량을 25°C의 항온수조내에서 acetonitrile로 적정하여 백탁점까지의 용해량을 3회 측정하고 그 평균값으로 3성분계의 각 성분의 조성을 중량 %로 계산하여 구하였다. 액액평형 data는 acetonitrile-water 혼합액 약 100ml에 염의 양을 적당량 가하여 두 액상으로 분리시킨 후, 25°C의 항온수조내에 약 4시간 정지시켜 상층액상과 하층액상에서 micro syringe로 각각 10~20ml씩 채취하여 염의 조성을 표준용액으로 적정하여 구하였다. 표준 용액은 carbonate에는 HCl로 그리고 halide에는 AgNO₃로 하였으며 적정결과는 중량 %로 환산하였다. 용액의 조성은 염을 제거한 후 밀도를 측정하여 Fig. 1에서 2성분계의 중량 %를 구한 다음 다시 3성분의 조성을 계산하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 상호용해도와 tie-line

acetonitrile-water-salt 3성분계의 상호용해도

와 tie-line data를 NaCl, KCl, Na₂CO₃ 및 K₂CO₃에 대하여 각각 Table 2~Table 5와 Fig. 2~Fig. 5에 표시하였다. Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 5에 의하면 NaCl, KCl 및 K₂CO₃의 경우는 염의조성의 acetonitrile-water 혼합물에 적당량의 염을 가함으로서 공비조성을 넘어서는 상층액상(acetonitrile 상)을 얻을 수 있으나 Na₂CO₃의 경우에 있어서는 Fig. 4가 보여주는 바와 같이 염을 포화상태에 이르도록 가하더라도 공비조성을 넘는 상층액상을 얻을 수 없음을 알수 있다. 이는 예비 실험과 같은 결과를 주며 따라서 이것은 추출분리에는 적당치 못한 염이다.

Table 2. Mutual solubility and tie line data for CH₃CN-H₂O-NaCl system at 25°C

Mutual solubility (wt%)

Run No.	CH ₃ CN	H ₂ O	NaCl
1	0.00	74.00	26.00
2	7.18	68.92	23.90
3	9.70	68.50	21.80
4	13.17	70.02	16.81
5	15.30	70.60	14.10
6	17.60	70.98	11.42
7	21.51	70.11	8.38
8	29.41	65.38	5.21
9	37.50	59.00	3.50
10	47.20	50.78	2.02
11	75.18	24.32	0.50
12	100.00	0.00	0.00

Tie line data (wt%)

Run No.	upper phase			lower phase		
	CH ₃ CN	H ₂ O	NaCl	CH ₃ CN	H ₂ O	NaCl
1	68.22	31.00	0.78	27.87	66.05	6.08
2	86.89	12.69	0.42	17.16	71.02	11.82
3	90.96	8.71	0.33	13.97	69.88	16.15
4	91.23	8.52	0.25	10.57	68.75	20.68
5	92.55	7.23	0.22	8.44	68.35	23.21

3-2. Tie-line data 의 상관관계

Tie-line data의 상관성은 전보^{1)~3)}와 같이

Table 3. Mutual solubility and tie-line data for CH₃CN-H₂O-KCl System at 25°C

Mutual solubility (wt%)			
Run No.	CH ₃ CN	H ₂ O	KCl
1	0.00	75.14	24.86
2	6.21	69.68	24.11
3	13.84	65.27	20.89
4	15.28	66.21	18.51
5	17.48	66.48	16.04
6	20.22	66.53	13.25
7	23.40	66.04	10.56
8	28.48	63.79	7.73
9	37.50	57.90	4.60
10	63.37	35.22	1.41
11	82.77	15.62	0.61
12	100.00	0.00	0.00

Tie line data (wt%)

Phase Component Run No.	upper phase			lower phase		
	CH ₃ CN	H ₂ O	KCl	CH ₃ CN	H ₂ O	KCl
1	70.57	28.05	1.38	22.52	66.34	11.14
2	83.10	16.29	0.61	17.09	66.88	16.03
3	84.51	15.04	0.45	14.98	66.01	19.01
4	89.05	10.57	0.38	14.24	65.55	20.21

Table 4. Mutual Solubility and tie line data for CH₃CN-H₂O-Na₂CO₃ system at 25°C

Mutual solubility (wt%)			
Run No.	CH ₃ CN	H ₂ O	Na ₂ CO ₃
1	0.00	70.72	26.28
2	0.71	72.98	26.31
3	1.22	75.79	23.99
4	2.64	76.08	21.28
5	3.78	77.61	18.61
6	5.63	78.70	15.67
7	8.33	79.09	12.58
8	11.72	78.78	9.50
9	17.94	75.98	6.08
10	29.56	67.71	2.73
11	45.24	52.57	2.19
12	83.98	15.01	1.01
13	100.00	0.00	0.00

Tie line data (wt%)

Phase Component Run No.	upper phase			lower phase		
	CH ₃ CN	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	CH ₃ CN	H ₂ O	Na ₂ CO ₃
1	71.05	27.41	1.54	10.11	78.86	11.03
2	75.43	23.14	1.43	7.47	79.01	13.52
3	77.08	21.62	1.30	6.07	78.66	15.27
4	79.36	19.56	1.18	4.31	77.68	18.01
5	81.42	17.53	1.05	3.35	76.01	21.64

Table 5. Mutual solubility and tie line data for CH₃CN-H₂O-K₂CO₃ system at 25°C

Mutual solubility (wt%)			
Run No.	CH ₃ CN	H ₂ O	K ₂ CO ₃
1	0.00	42.95	57.05
2	0.72	55.57	43.71
3	1.14	60.23	38.63
4	1.62	62.88	35.50
5	1.85	66.34	31.81
6	2.41	69.68	27.91
7	4.00	72.78	23.22
8	6.76	75.22	18.02
9	15.31	74.08	11.61
10	23.66	70.52	5.82
11	35.71	61.81	2.48
12	60.34	38.82	0.84
13	100.00	0.00	0.00

Tie line data (wt%)

Phase Component Run No.	upper phase			lower phase		
	CH ₃ CN	H ₂ O	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN	H ₂ O	K ₂ CO ₃
1	82.98	16.70	0.32	2.90	70.62	26.48
2	88.02	11.78	0.20	2.78	68.89	33.33
3	89.70	10.15	0.15	1.08	61.62	37.30
4	90.42	9.46	0.12	0.80	59.20	40.00
5	94.05	5.90	0.05	0.42	43.52	56.06

Hirata⁶⁾, Campbell⁷⁾, Hand⁸⁾ 및 Treybal⁹⁾의 plot 와 Iguchi¹⁰⁾의 plot 를 약간 변형한 다음 2 가지 plot 로 고찰하였다.

$$\log x_s \text{ 대 } \log K_s \left(= \frac{y_s}{x_s} \right) \quad (1)$$

$$\log y_s \text{ 대 } \log K_s \left(= \frac{y_s}{x_s} \right) \quad (2)$$

Acetonitrile-water-salt 3 성분계에 있어서 salt를 용질, acetonitrile을 원용매 그리고 water를 추제로 취하여 acetonitrile phase(상층액상)의 조성을 x 그리고 water phase(하층액상)의 조성을 y 로 한 data를 Fig. 6~Fig. 10에 plot하였다. 여기에 첨자 A 는 acetonitrile, 첨자 s 는 salt, 첨자 w 는 water 그리고 K_s 는 salt의 분배율을

나타낸다.

이들 그림은 Hirata, Campbell, Hand 및 Trebyal의 관계가 잘 성립하는 것을 보여주고 있으며, 특히 Fig. 9 및 Fig. 10은 식 (1) 및 식 (2)의 두 관계도 직선이 되는 것을 보여주고 있다. 이러한 그림을 이용하여 3 성분계 액액 평형치를 추산할 수 있었으며 동시에 실험 data의 건전성을 확인할 수 있었다.

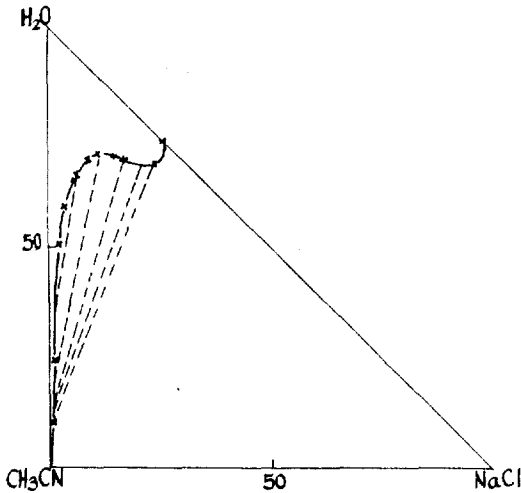


Fig. 2. Mutual solubility curve and tie lines for acetonitrile-water-sodium chloride system at 25°C

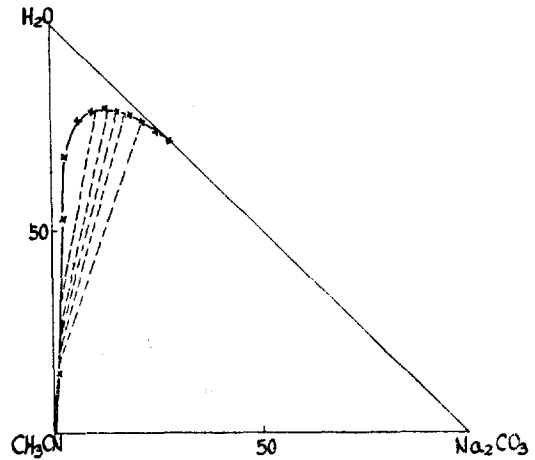


Fig. 4. Mutual solubility curve and tie lines for acetonitrile-water sodium carbonate system at 25°C

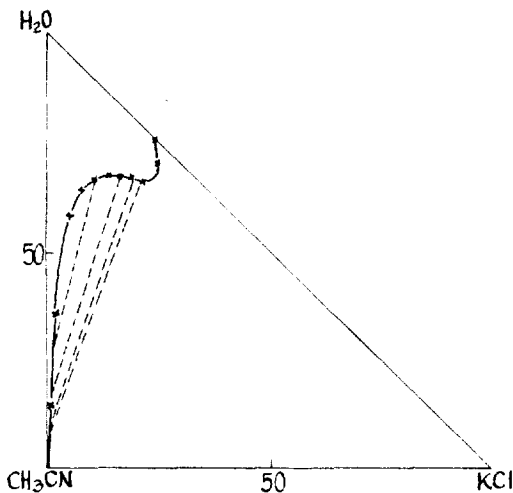


Fig. 3. Mutual solubility curve and tie lines for acetonitrile-water-potassium chloride system at 25°C

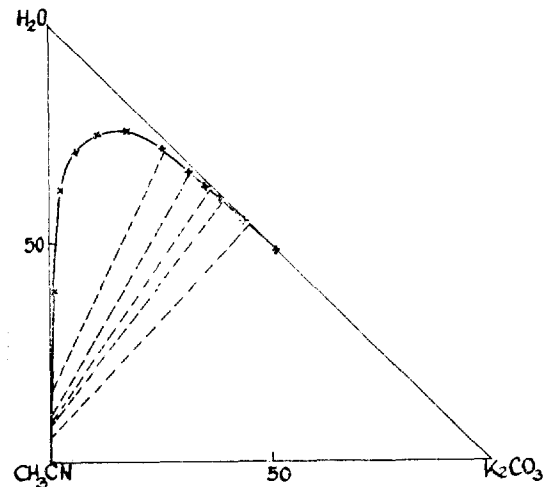


Fig. 5. Mutual solubility curve and tie lines for acetonitrile-water-potassium carbonate system at 25°C

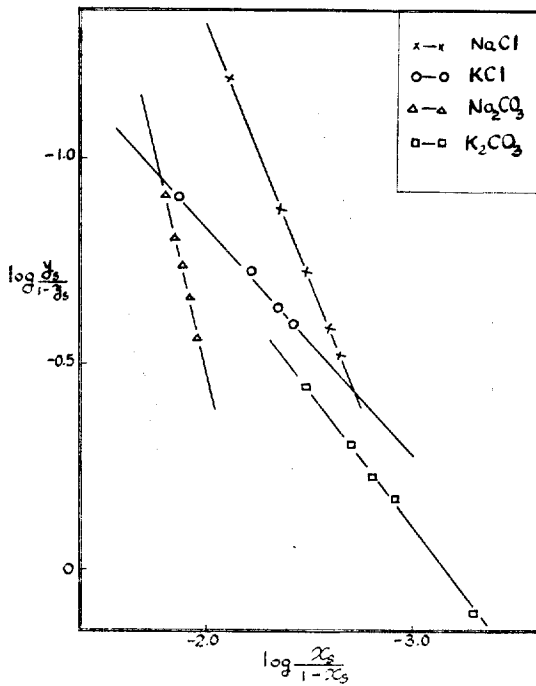


Fig. 6. Plots of $\log \frac{x_1}{1-x_1}$ vs. $\log \frac{y_1}{1-y_1}$ for acetonitrile-water-salt systems.

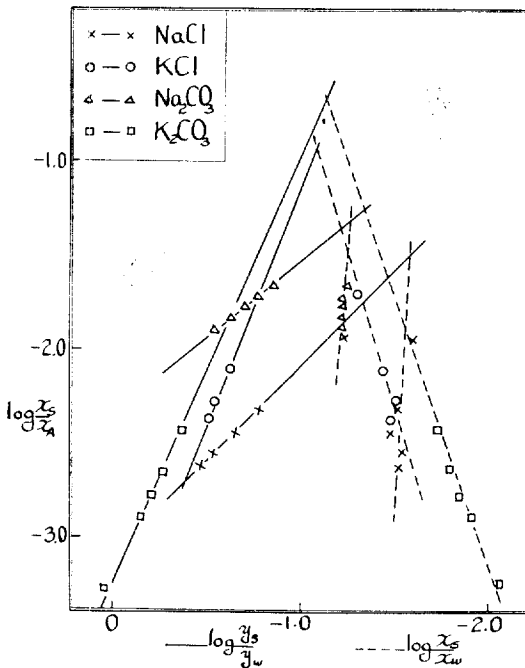


Fig. 8. Correlation lines for acetonitrile-water-salt systems

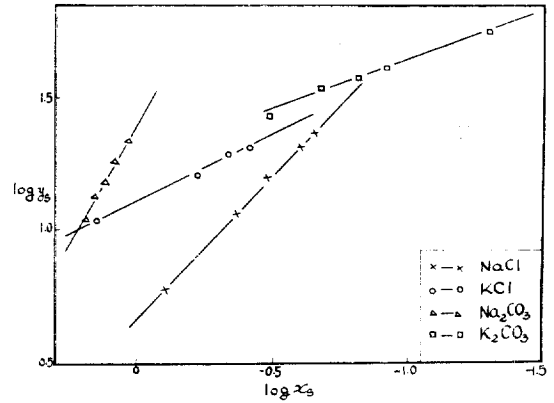


Fig. 7. Plots of $\log x$ vs. $\log y$ for acetonitrile-water-salt systems

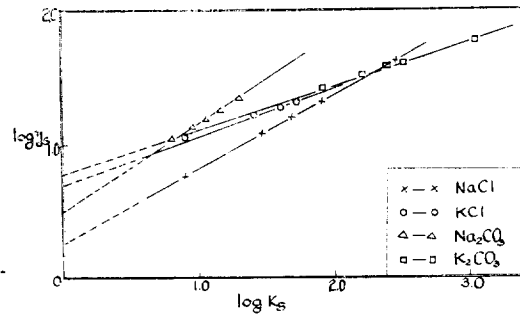


Fig. 9. Plots of $\log K$ vs. $\log y$ for acetonitrile-water-salt systems

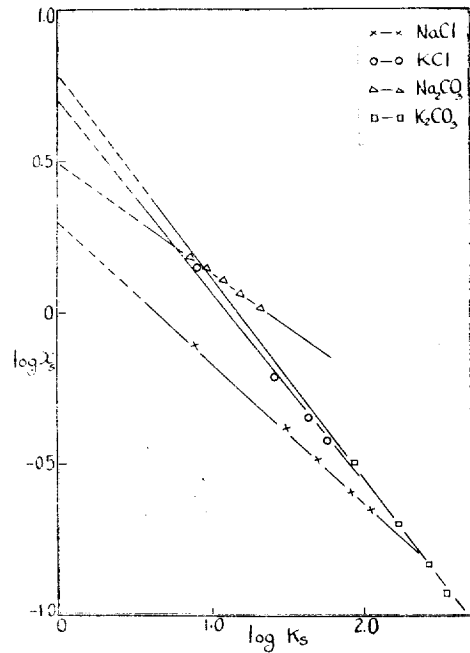


Fig. 10. Plots of $\log K$ vs. $\log x$ for acetonitrile-water-salt systems

Table 6. Plait point determined from correlation line

System	Method Composition (wt%)	Hand and Treybal			log x_s , v_s , log K_s and log y_s vs. log K_s		
		CH ₃ CN	H ₂ O	Salt	CH ₃ CN	H ₂ O	Salt
CH ₃ CN-H ₂ O-NaCl		48.13	50.25	1.62	48.71	49.53	1.76
CH ₃ CN-H ₂ O-KCl		39.36	56.02	4.62	36.67	58.42	4.91
CH ₃ CN-H ₂ O-Na ₂ CO ₃		32.08	65.32	2.60	28.97	68.12	2.91
CH ₃ CN-H ₂ O-K ₂ CO ₃		22.30	71.85	5.85	23.55	71.52	5.98

3-3 Plait point의 추정

앞의 상관관계 중 Fig. 8의 Hand Treybal plot의 교점의 좌표를 구하고 이를 연립하여 플랫 plait point에서의 조성을 구할 수 있다. Fig. 9와 Fig. 10에서 $\log K_s (= \log \frac{y_s}{x_s})$ 의 값을 0으로 외삽하여 plait point에서의 염의 조성(x_s 및 y_s)을 구하고 이 값으로부터 solubility curve를 사용하여 x_A 및 x_W (혹은 y_A , y_W)를 구하였다. Table 6에 나타난 바와 같이 이들 세가지 방법으로 구한 값은 서로 근사함을 알 수 있다.

3-4 염효과

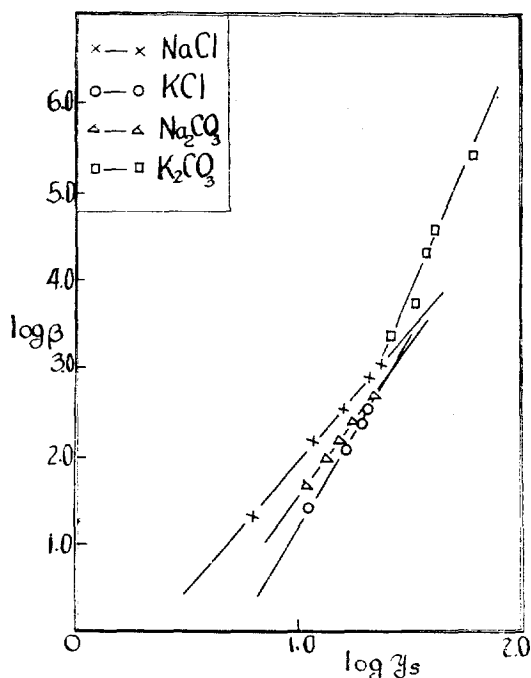


Fig. 11. Plots of log y_s vs. log β for acetonitrile-water-salt systems

Acetonitrile-water 계에 salt를 가할 때 두 상으로 분리되는 현상은 2 성분계 혼합물에 salt를 가함으로서 salt와 water 사이의 큰 친화력 때문에 water와 acetonitrile 사이의 친화력이 감소된 결과라고 설명할 수 있다. 따라서 water 상의 salt의 용해량으로 acetonitrile과 water 사이의 분리효과를 고찰하였다. 즉 water 상의 염의 농도의 대수치에 대하여 salt의 분배율(K_s)의 대수치와 water에 대한 염의 선택도의 대수치를 Fig. 9와 Fig. 11에 각각 plot하였는데, 이들 관계도 직선이 성립하며 water 상의 염의 농도가 커지면 커질수록 염의 분배율과 water에 대한 선택도가 점점 증가함을 알 수 있다. 이 현상은 분리된 두 상 중에서 acetonitrile 상에서 salt의 양이 감소하기 때문이며 acetonitrile 상에 water가 감소하면 acetonitrile의 농도가 큰 액상으로 분리되는 결과를 주기 때문이다.

염의 농도에 따라서는 농도가 증가할 수록 큰 분리효과를 주나, 염은 포화농도 이상으로 용해시킬 수 없으므로 포화농도에서 최고의 분리효과를 준다.

포화농도에서 염의 종류에 따른 분리 효과는 Na₂CO₃, KCl, NaCl 및 K₂CO₃의 순으로 좋았다. 이것은 예비실험결과 (Table 1)와도 일치한다.

4. 결 론

Acrylonitrile의 제조공정에서 얻어지는 acetonitrile-water 공비혼합물 중에서 acetonitrile을 회수하기 위하여는 전보^{1)~3)}에서 제안한 추출-정류 병용공정을 적용시킬 수 있으며 NaCl, KCl, Na₂CO₃, K₂CO₃ 등과 같은 염을 공비조성 이하

의 염의 조성에 포화상태가 될 때까지 가하면 공비조성을 넘어서는 상층 액상을 얻을 수 있다. 이 중 NaCl, KCl, K_2CO_3 및 Na_2CO_3 에 대하여 25°C 및 대기압에서 상호용해도와 액액평형치를 측정 한 결과 tie-line data의 상관관계는 Hirata, Campbell 및 Treybal의 plot와 새로운 $\log y_s$ 대 $\log K_s$ ($= \frac{y_s}{x_s}$) 및 $\log x_s$ 대 $\log K_s$ plot를 통하여 잘 성립한다. 따라서 Hand-Treybal plot와 $\log y_s$ 대 $\log K_s$ 및 $\log x_s$ 의 $\log K_s$ 의 plot로부터 plait point를 추정할 수 있다.

염의 농도가 증가할 수록 염의 분배율과 water에 대한 선택도가 커지며 따라서 acetonitrile 상에는 acetonitrile의 농도가 커져 좋은 분리효과를 준다. 포화상태에서 염의 종류에 따른 분리효과는 Na_2CO_3 , KCl, NaCl 및 K_2CO_3 의 순으로 크다.

Nomenclatures

β : Selectivity of water for salt to acetonitrile

$$\left(= \left(\frac{y_s}{y_A} \right) / \left(\frac{x_s}{x_A} \right) \right)$$

K_s : Distribution ratio of salt ($= \frac{y_s}{x_s}$)

x_i : Weight percent of i component in the acetonitrile layer (=upper layer)

y_i : Weight percent of i component in the water layer (=lower layer)

Subscripts (i)

A : Acetonitrile

S : Salt such as NaCl, KCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3

W : Water

References

1. 都甲守, 朴元圭, 화학공학, **12** (1974), 57.
2. *ibid*, **12** (1974), 243.
3. *ibid*, **13** (1975), 269.
4. 東京化學同人, “化學實驗法”, p. 45
5. 朴元圭, 都甲守, Report of Institute of Ind. Tech. Yeungnam University, **1** (1973), 33.
6. M. Hirata, S. Fujita, *Chemical Engineering* (Japan), **21** (1957), 201.
7. J. A. Campbell, *Ind. Eng. Chem.*, **36** (1944), 1158.
8. D. B. Hand, *J. Phys. Chem.*, **34** (1930), 1961.
9. R. E. Treybal, L. D. Weber and J. F. Daley, *Ind. Eng. Chem.*, **38** (1946), 817.
10. A. Iguchi, *Chemical Engineering* (Japan), **37** (1973), 47.