

## 용매-물-아세톤계에 대한 삼성분계의 액-액 평형

최중소 · 임진남

한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1985년 9월 20일 접수, 1985년 12월 24일 채택)

### Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems with Solvent - Water - Acetone

Joong So Choi and Jin Nam Rhim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering  
Hanyang University, Seoul, 133, Korea*  
(Received 20 September 1985; accepted 24 December 1985)

#### 요 약

25°C에서 다음 3 성분계, 1-1-2 trichloroethane-water-acetone, monochlorobenzene-water-acetone, cyclohexane-water-acetone, ethylacetate-water-acetone, chloroform-water-acetone, methylisobutyl ketone-water-acetone에 대한 용해도곡선을 측정하여 tie-line, plait point를 결정하였다.

Tie-line 계산치를 추산하기 위하여 최소자승법을 사용하여 tie-line 실험치만으로 NRTL 식 중의 parameter를 결정하였다.

또한 각각의 3 성분계에 대한 분배곡선, 선택도곡선을 결정하여 용매의 추출성능을 조사하였다.

**Abstract**—The binodal curves for following ternary systems: 1-1-2 trichloroethane-water-acetone, monochlorobenzene-water-acetone, cyclohexane-water-acetone, ethylacetate-water-acetone, chloroform-water-acetone, and methylisobutyl ketone-water-acetone were determined at 25°C.

From these binodal curves, tie-line and plait-point were determined.

The parameters in NRTL model were determined with only experimental tie-lines by the least-squares method to predict the value of tie-lines.

The distribution and the selectivity curves were determined for ternary systems and solvents extraction effectiveness was also examined.

#### 1. 서 론

다성분계의 액-액평형의 측정 및 분석은 용매추출 공정의 설계에 있어서 기-액평형 데이터와 함께 대단히 중요하므로 많은 연구자들[1-6]이 부분혼합(partial miscibilities)을 잘 나타내주는 excess

Gibbs free energy에 대한 여러가지 모델식을 사용하여 다양하게 다루어 왔다.

최근에 사용되는 모델식 중에서 NRTL[7], UNIQUAC[1], UNIFAC[6] 등은 액-액평형 데이터를 예측하는데 모두 훌륭한 식들이다.

본 연구에서는 이 식중에서 분자간의 상호작용에

의한 혼합물의 거동을 예측하는 NRTL (Non-Random Two-Liquid) 모델식을 사용하여 3 성분계의 액-액 평형을 해석하였다.

다성분 액-액 평형을 예측하는 과정에서 모델식 중의 parameter를 결정하는 계산방법은 완전혼합계 (miscible system)는 2 성분계의 기-액 평형 데이터, 부분혼합계 (partially miscible system)는 2 성분계의 상호용해도 (mutual solubility) 데이터를 사용하여 2 성분계의 parameter를 구해서 다성분계에 확장시키는 경우가 대부분 [8-11] 이었다.

이 외에 tie-line 데이터만으로 parameter를 구하는 방법이 있는데, 이러한 방법은 Defre와 Vorhovey [12], Annesini 등 [13], Varhegyi와 Eon [14] 이 제시하였다.

본 연구에서는 3 성분 액-액 평형계의 다음 3 가지 유형

Type I : 부분혼합계가 한개만 존재하는 계

Type II : 부분혼합계가 2 개 존재하는 계

Type III : 부분혼합계가 3 개 존재하는 계

에서 Type I 형태의 Acetone 수용액에서 여러가지 용매의 거동을 분석하기 위하여 Varhegyi와 Eon [14]이 제시한 방법으로 NRTL식 내의 parameter를 구하였고, 용매의 추출성능에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 실험장치

3 성분계의 용해도곡선 (binodal curve), tie-line 을 결정하기 위하여 Haddad와 Edmister [15]의 cloud-point titrator를 사용하였다.

장치는 Fig. 1 에 나타난 바와 같이  $-0.1^{\circ}\text{C} \sim +0.1^{\circ}\text{C}$ 의 오차범위 내에 있는 항온조에서 물을 순환시켰고, 적정시료의 정확성을 기하기 위하여 최소눈금이  $0.01\text{ ml}$ 인 microburet를 사용하였다.

시료 중 물은 재증류하여 사용하였고, 사용한 모든 시료의 물성치는 Table 1 에 나타내었다.

### 2-2. 실험방법

#### 2-2-1. 용해도곡선 결정

3 성분계의 용해도곡선 (binodal curve)은 Othmer 등 [16]의 방법에 의하여 결정하였다.

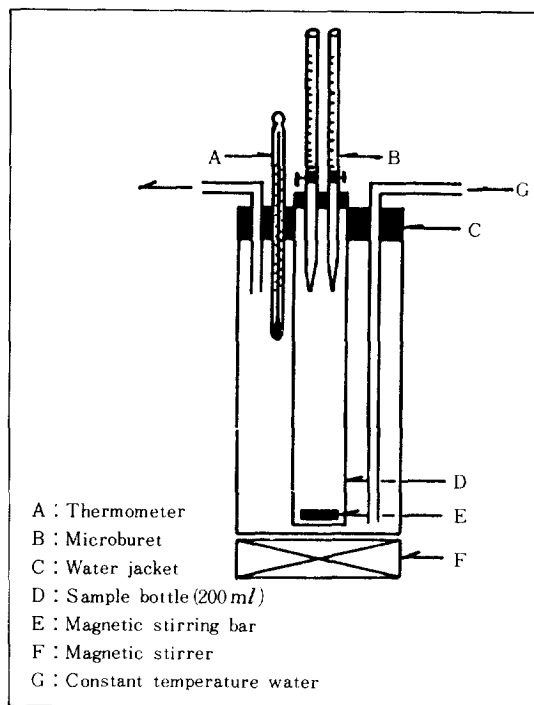


Fig. 1. Cloud-point titrator for liquid-liquid equilibria.

Fig. 1 에서 보는 바와 같이 항온조로 유지되는 jacket내의 시료병에 기지의 solvent (1) 을 넣은 후 magnetic stirring bar로 교반하면서 microburet를 이용하여 water (2)로 titration시킨다.

뿌옇게 되는 점을 확인한 후 acetone (3)으로 서서히 titration시키면 용액은 다시 맑아진다.

여기다 water (2)를 추가시키면 용액은 다시 뿌옇게 된다.

Table 1. Physical properties of chemicals used.

Chemicals	Source	B. P. (°C)	Density (25°C)
Water		100.0	0.9970
Acetone	Merck	56.2	0.7840
1-1-2 trichloroethane	Merck	74.0	1.4252
Monochlorobenzene	Merck	132.0	1.0999
Cyclohexane	Merck	80.7	0.7729
Ethylacetate	Merck	77.2	0.8924
Chloroform	Merck	61.2	1.4707
Methylisobutyl ketone	Merck	118.0	0.7966

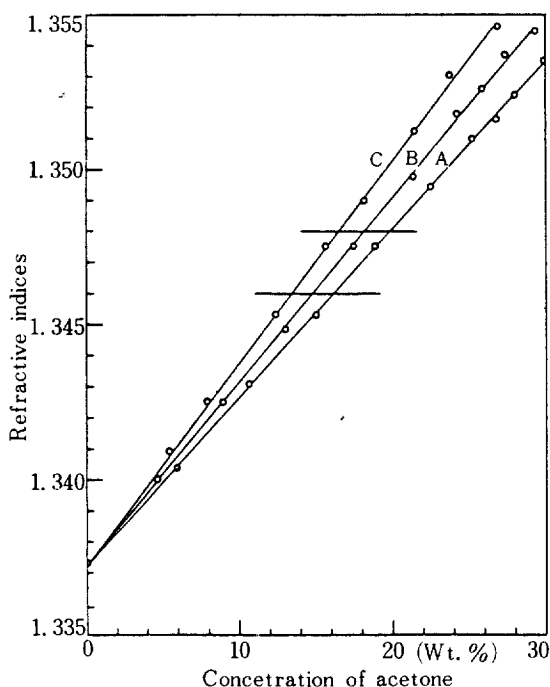


Fig. 2. Plots of refractive indices vs. concentration of acetone for ethylacetate(1)-water (2)-acetone(3) at 25°C.

이러한 조작을 반복 시행하여 뿌엇게 되는 점을 연결하여 용해도곡선(binodal curve)을 결정하였다.

#### 2-2-2. Tie-Line의 결정

두개의 갈라진 상(conjugate phase)간의 tie-line의 조성은 cross-section method[17]에 의하여 결정하였다.

Solvent (1) - Water (2)의 중량조성비를 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70으로 정하여 Fig. 2, Fig. 3에 A, B, C로 나타내었고, 각각의 성분비에 acetone (3)의 조성을 증가시켜가며 교반한 후 3 성분계가 액-액평형에 도달하도록 2-3 시간 충분히 방치해준다.

Acetone (3)의 조성변화에 따라 두개의 상에서 각각 sample을 채취하여 굴절율(refractive indices)을 측정하였고, 대표적으로 ethylacetate (1)-water (2)-acetone (3)에 대하여 아래층(lower phase)에서의 굴절율을 Fig. 2에 나타내었다.

두 상으로 갈리는 액-액계가 평형을 이루면 tie-line 선상의 평형조성은 일정하므로 임의의 tie-line 선상의 굴절율도 일정하게 된다.

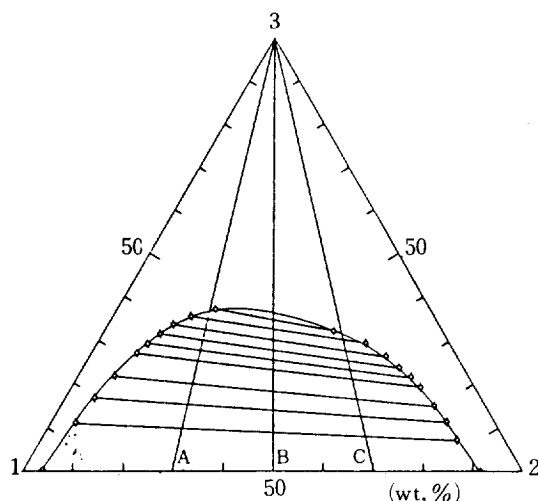


Fig. 3. Binodal curve for ethylacetate(1)-water (2)-acetone(3) at 25°C.

본 연구에서는 Fig. 2에서 임의의 굴절율을 정하여 acetone (3)의 농도를 읽어 용해도곡선(binodal curve)을 그린 삼각선도의 3개의 할선(A, B, C)에 각각 표시한 후 세점을 연결하여, 용해도곡선과 만나는 점을 읽어 tie-line데이타를 결정하였다.

이 방법을 Fig. 3에 나타내었고, 나머지 5개의

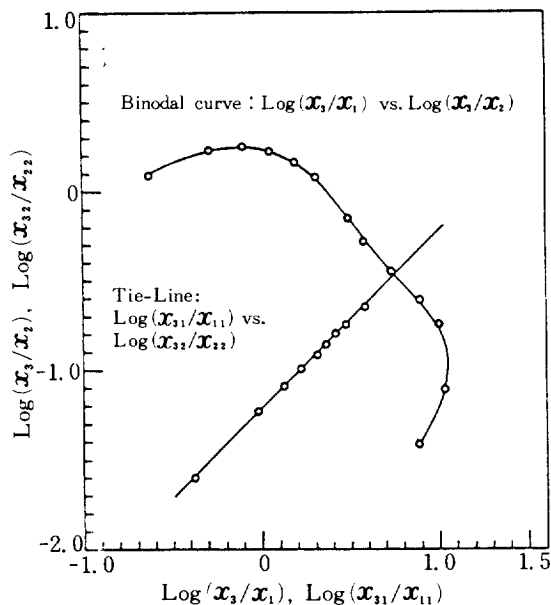


Fig. 4. Plait point determination for methylisobutyl ketone(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C.

Table 2. Plait points for solvent(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C.

Solvent	Experimental value			Calculated value		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1-1-2 trichloroethane	0.0398	0.5887	0.3715	0.0388	0.5878	0.3734
Monochlorobenzene	0.0236	0.6928	0.2836	0.0223	0.6920	0.2857
Cyclohexane	0.1733	0.2147	0.6120	0.1712	0.2128	0.6160
Ethylacetate	0.1029	0.6890	0.2081	0.1019	0.6842	0.2139
Chloroform	0.0431	0.5867	0.3702	0.0425	0.5856	0.3789
Methylisobutyl ketone	0.0434	0.7137	0.2429	0.0431	0.7122	0.2447

제에 대해서도 마찬가지로 구하였다.

### 2 - 2 - 3. Plait-Point의 결정

용해도곡선(binodal curve)상의 plait point 조성은 Treybal등[19]이 Hand[18]좌표를 이용하여 제시한 다음 관계식

$$\left(\frac{x_{12}}{x_{22}}\right)_p = \left(\frac{x_{31}}{x_{21}}\right)_p = \left(\frac{x_2}{x_1}\right)_p \quad (1. a)$$

$$\left(\frac{x_{31}}{x_{11}}\right)_p = \left(\frac{x_{22}}{x_{12}}\right)_p = \left(\frac{x_3}{x_1}\right)_p \quad (1. b)$$

에 의하여 구하였으며, 대표적으로 methylisobutyl ketone (1)-water (2)-acetone (3) 제에 대하여 Fig. 4에 나타내었다.

나머지 제에 대해서도 마찬가지로 구했으며, 결과는 Table 2에 나타내었다.

이상의 데이터는 mole %로 환산하여 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3 - 1. 실험 Tie-Line의 Consistency 판정

25°C에서 6개의 3 성분제에 대한 실험치의 정확도를 확인하기 위하여 Othmer와 Tobias[20]가 제시한 다음식

$$\text{Log}\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right) = m \text{Log}\left(\frac{1-x_{12}}{x_{12}}\right) + n \quad (2)$$

을 사용하여 Fig. 5에 plot한 결과 각각의 solvent (1)에 대하여 거의 직선으로 나타났고, 1-1-2 trichloroethane (1)-water (2)-acetone (3) 제에 대하여 Treybal등[19]의 용해도곡선 데이터와 비교한

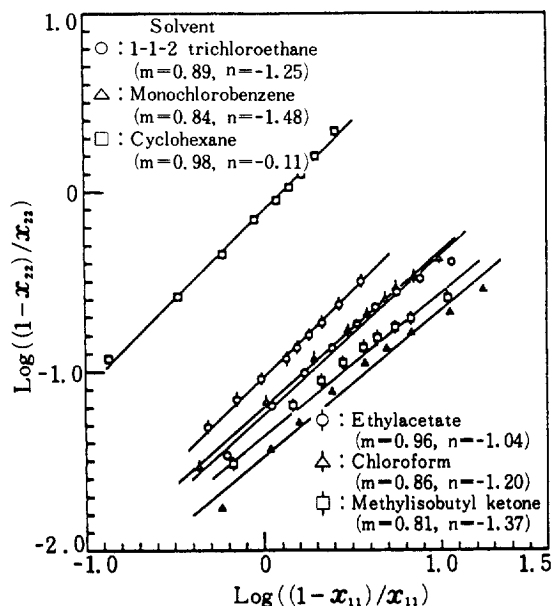


Fig. 5. Othmer-Tobias correlation for solvent(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C.

결과 0.59 mole % 범위내에서 일치하여 실험 데이터가 건전함을 확인하였다.

### 3 - 2. 3 성분 Tie-Line 데이터로 부터 Parameter의 계산

25°C에서 3 성분제의 액-액평형을 해석하기 위하여 부분혼합계 (partially miscible system)가 한개만 존재하는 다음 6개의 제 (Type I)

(A) 1-1-2 trichloroethane (1)-water (2)-acetone (3)

(B) monochlorobenzene (1)-water (2)-acetone (3)

- (C) cyclohexane (1)-water (2)-acetone (3)  
 (D) ethylacetate (1)-water (2)-acetone (3)  
 (E) chloroform (1)-water (2)-acetone (3)  
 (F) methylisobutyl ketone (1)-water (2)-acetone (3)

에 대하여 2-2-2 절에서 결정한 tie-line 데이터만으로 NRTL식의 parameter를 계산하였다.

계산방법은 실험치 tie-line을  $x_{jk}^{exp}(i)$  라 하고, 실제 parameter(P)에서의 계산치 tie-line을  $x_{jk}^{cal}(i, P)$  라 할 때 다음 목적함수

$$F = \sum_{i=1}^n \min \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 (x_{jk}^{exp}(i) - x_{jk}^{cal}(i, P))^2 \quad (3)$$

을 최소화시켰다.

목적함수를 만족하는 parameter를 구하기 위하여 Renon과 Prausnitz (7)가 excess Gibbs free energy 형태로 나타낸 다음식

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^3 x_i \frac{\sum_{j=1}^3 x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{j=1}^3 x_j G_{ji}} \quad (4)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}, \quad (g_{ji} = g_{ij}) \quad (5)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (6)$$

과 이 식을 사용한 mixing Gibbs free energy 변화식

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^M}{RT} &= \frac{\Delta G^{id}}{RT} + \frac{G^E}{RT} \\ \left( \frac{\Delta G^{id}}{RT} &= \sum x_i \ln x_i \right) \end{aligned} \quad (7)$$

을 사용하였다.

본 연구에서는 Varhegyi와 Eon[14]이 제시한 방법에 의하여  $g_{11}$ 을 고정시키고, 3성분의 액-액계에서 다음 8개의 parameter

$$g_{22}, g_{33}, g_{12}, g_{13}, g_{23}, \alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23} \quad (8)$$

를 초기 parameter(P)로 정하고 Hooke-Jeeves[21]의 direct search method로  $\Delta P$ 만큼씩 P에 더해져 목적함수 (3) 식을 최소로 할 때의  $\Delta P$ 를 취함으로써 tie-line 계산치가 computer 계산의 각 step에서 계산되었다.

계산과정 중 목적함수 내의 tie-line 계산치  $x_{jk}^{cal}(i, P)$ 는 다음과 같이 놓았다.

$$x_{jk}^{cal}(i, P) = x_o(i-2, P) + c(x_N(i-1, P + \Delta P) - x_o(i-2, P)) \quad (9)$$

한편 NRTL식에 있는 parameter가 물리적으로 의미있는 용해도곡선을 나타내도록 하기 위하여 불용영역 (immiscible region)에 들어오는 초기치 parameter를 정하였고, excess Gibbs free energy는 평형상에서 최소가 된다는 제한조건 하에서 mixing Gibbs free energy를 최소로 하는 실제 parameter의 하한치, 상한치를 정해주었다.

이상으로부터 계산된 parameter는 Table 3에 나타내었다.

한편 Bender와 Block[22]은 25℃에서 1-1-2 trichloroethane(1)-water(2)-acetone(3)계에 대하여 (1)-(3), (2)-(3)계는 2성분 기-액평형 데이터를 사용하고, (1)-(2)계는 2성분 상호용해도를 사용하여 NRTL식의 parameter를 구하여 3성분계의 액-액평형을 예측하였다.

이 결과의 분배계수와 본 연구를 Fig. 9에 나타내

Table 3. NRTL parameters for solvent(1)-water(2)-acetone(3) at 25℃.

Solvent	$g_{11}$	$g_{22}$	$g_{33}$	$g_{12}$	$g_{13}$	$g_{23}$	$\alpha_{12}$	$\alpha_{13}$	$\alpha_{23}$	RMSD
1-1-2 trichloroethane	1000	1076	444	3118	700	1696	0.215	0.042	0.507	1.405
Monochlorobenzene	1000	1244	264	3333	972	2017	0.183	0.012	0.504	2.427
Cyclohexane	1000	1091	22	3019	1133	1386	0.149	0.662	0.678	1.679
Ethylacetate	1000	1834	1074	3014	871	1815	0.337	0.081	0.321	1.507
Chloroform	1000	1027	330	3254	789	1567	0.203	0.499	0.504	1.138
Methylisobutyl ketone	1000	1482	388	3262	354	1523	0.245	0.246	0.497	1.410

Constraint value :  $10 \leq g \leq 9990$ ,  $0.001 \leq \alpha \leq 0.999$

어 비교한 결과, Bender와 Block의 실험 데이터와 약간의 오차를 보이나 이는 용매의 무한희석농도에 서의 tie-line 실험오차로 고려된다.

그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 전체 tie-line

실험데이터는 Othmer-Tobias 상호관계를 만족하므로 약간의 실험오차는 무시될 수 있다.

그러므로 3 성분계의 액-액평형을 예측하기 위

하여 tie-line 데이터만으로 parameter를 구하는 방

Table 4. Binodal curve data for solvent(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C. (mole %)

$x_1$ (A)	$x_2$	$x_3$	$x_1$ (B)	$x_2$	$x_3$	$x_1$ (C)	$x_2$	$x_3$
1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
0.6521	0.0130	0.3349	0.8434	0.0155	0.1411	0.7372	0.0225	0.2403
0.4690	0.0368	0.4942	0.6764	0.0310	0.2925	0.5854	0.0281	0.3865
0.3134	0.0860	0.6006	0.5099	0.0664	0.4237	0.4793	0.0473	0.4734
0.2011	0.1996	0.5993	0.4001	0.1060	0.4939	0.3343	0.0974	0.5682
0.1198	0.3858	0.4944	0.3201	0.1494	0.5306	0.2742	0.1294	0.5965
0.0818	0.4377	0.4805	0.2616	0.1938	0.5446	0.1923	0.1968	0.6109
0.0495	0.5571	0.3934	0.1836	0.2811	0.5354	0.0735	0.3879	0.5387
0.0327	0.6250	0.3422	0.1006	0.4379	0.4615	0.0407	0.4746	0.4847
0.0180	0.6969	0.2851	0.0423	0.6068	0.3509	0.0197	0.5643	0.4160
0.0117	0.7715	0.2168	0.0258	0.6710	0.3032	0.0078	0.6607	0.3314
0.0067	0.8216	0.1716	0.0092	0.7620	0.2288	0.0027	0.7427	0.2546
0.0039	0.8675	0.1287	0.0041	0.8150	0.1809	0.0010	0.8158	0.1832
0.0015	0.9183	0.0801	0.0014	0.8690	0.1295	0.0003	0.8666	0.1331
0.0002	0.9775	0.0223	0.0007	0.9202	0.0791	0.0001	0.9258	0.0741
$x_1$ (D)	$x_2$	$x_3$	$x_1$ (E)	$x_2$	$x_3$	$x_1$ (F)	$x_2$	$x_3$
0.8823	0.1177	0.0000	0.9960	0.0040	0.0000	0.8477	0.1523	0.0000
0.7018	0.1343	0.1639	0.7829	0.0351	0.1920	0.6877	0.1978	0.1205
0.5496	0.1680	0.2824	0.6218	0.0425	0.3357	0.5767	0.2278	0.1955
0.4462	0.1996	0.3542	0.5053	0.0620	0.4327	0.4834	0.2674	0.2492
0.3574	0.2420	0.4006	0.3876	0.0966	0.5159	0.3769	0.3318	0.2914
0.2771	0.2960	0.4269	0.2311	0.1873	0.5816	0.2877	0.4104	0.3019
0.2085	0.3630	0.4284	0.1492	0.2863	0.5645	0.1966	0.5298	0.2736
0.1190	0.5140	0.3669	0.0897	0.4216	0.4886	0.1716	0.5704	0.2580
0.0816	0.6059	0.3125	0.0584	0.5276	0.4140	0.1320	0.6422	0.2258
0.0468	0.7026	0.2506	0.0328	0.6316	0.3356	0.0854	0.7325	0.1821
0.0248	0.7825	0.1927	0.0162	0.7202	0.2636	0.0583	0.7933	0.1484
0.0151	0.8350	0.1499	0.0074	0.7947	0.1979	0.0406	0.8449	0.1145
0.0101	0.8774	0.1125	0.0045	0.8430	0.1525	0.0305	0.8833	0.0861
0.0066	0.9224	0.0710	0.0031	0.9113	0.0856	0.0233	0.9243	0.0524
0.0049	0.9582	0.0368	0.0027	0.9532	0.0441	0.0204	0.9627	0.0169
0.0038	0.9942	0.0000	0.0044	0.9956	0.0000	0.0195	0.9805	0.0000

(A) 1-1-2 trichloroethane, (B) Monochlorobenzene, (C) Cyclohexane, (D) Ethylacetate, (E) Chloroform, (G) Methylisobutyl ketone

Table 5. Experimental tie-lines for solvent(1)  
- water(2)-acetone(3) at 25°C. (mole %)

Solvent	Solvent Layer			Water Layer		
	$x_{11}$	$x_{21}$	$x_{31}$	$x_{12}$	$x_{22}$	$x_{32}$
1-1-2 trichloro- ethane	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6197	0.0219	0.3583	0.0002	0.9674	0.0324
	0.4743	0.0390	0.4867	0.0008	0.9407	0.0585
	0.3736	0.0646	0.5619	0.0018	0.9116	0.0866
	0.2915	0.1132	0.5953	0.0033	0.8801	0.1166
	0.2289	0.1655	0.6056	0.0048	0.8470	0.1482
	0.1886	0.2075	0.6039	0.0070	0.8173	0.1757
	0.1490	0.2816	0.5694	0.0089	0.7885	0.2026
	0.1133	0.3567	0.5300	0.0113	0.7564	0.2323
	0.0787	0.4461	0.4753	0.0154	0.7130	0.2716
Monoch- loroben- zene	0.9963	0.0037	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6333	0.0324	0.3343	0.0002	0.9830	0.0169
	0.4796	0.0604	0.4600	0.0002	0.9656	0.0342
	0.3848	0.0881	0.5271	0.0003	0.9508	0.0489
	0.2921	0.1327	0.5752	0.0004	0.9286	0.0710
	0.2082	0.2091	0.5827	0.0005	0.9007	0.0988
	0.1665	0.2612	0.5723	0.0007	0.8823	0.1169
	0.1270	0.3281	0.5449	0.0011	0.8608	0.1381
	0.0879	0.4180	0.4941	0.0029	0.8263	0.1708
	0.0533	0.5235	0.4231	0.0069	0.7782	0.2149
Cyclo- hexane	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8800	0.0139	0.1062	0.0005	0.8954	0.1041
	0.7457	0.0247	0.2297	0.0012	0.7935	0.2054
	0.6209	0.0364	0.3427	0.0058	0.6885	0.3058
	0.5208	0.0454	0.4338	0.0166	0.5911	0.3923
	0.4545	0.0618	0.4837	0.0284	0.5268	0.4448
	0.4154	0.0708	0.5138	0.0375	0.4879	0.4746
	0.3756	0.0842	0.5402	0.0538	0.4406	0.5056
	0.3326	0.0974	0.5700	0.0749	0.3879	0.5372
	0.2797	0.1235	0.5968	0.1095	0.3142	0.5763
Ethylace- tate	0.8477	0.1523	0.0000	0.0189	0.9811	0.0000
	0.6706	0.1955	0.1339	0.0224	0.9528	0.0248
	0.5875	0.2219	0.1905	0.0237	0.9670	0.0408
	0.5080	0.2564	0.2356	0.0253	0.9045	0.0578
	0.4288	0.2987	0.2724	0.0283	0.8508	0.0772
	0.3945	0.3202	0.2853	0.0311	0.8808	0.0881
	0.3536	0.3507	0.2957	0.0357	0.8634	0.1009
	0.3169	0.3814	0.3017	0.0419	0.8419	0.1162
	0.2721	0.4286	0.2993	0.0522	0.8113	0.1365
	0.2193	0.4949	0.2858	0.0729	0.7609	0.1662
Chloro- form	0.9960	0.0040	0.0000	0.0044	0.9956	0.0000
	0.6999	0.0288	0.2712	0.0024	0.9710	0.0266
	0.4899	0.0614	0.4488	0.0027	0.9373	0.0601
	0.3395	0.1116	0.5489	0.0030	0.8951	0.1019
	0.2503	0.1688	0.5809	0.0042	0.8558	0.1400
	0.2030	0.2124	0.5846	0.0057	0.8266	0.1677
	0.1690	0.2555	0.5755	0.0074	0.8001	0.1925
	0.1469	0.2890	0.5641	0.0093	0.7779	0.2128
	0.1211	0.3430	0.5359	0.0127	0.7502	0.2371
	0.0913	0.4182	0.4904	0.0189	0.7066	0.2745
Methyliso- butyl ketone	0.8823	0.1177	0.0000	0.0038	0.9962	0.0000
	0.5970	0.1564	0.2466	0.0044	0.9709	0.0247
	0.4035	0.2096	0.3870	0.0058	0.9390	0.0552
	0.3181	0.2592	0.4228	0.0072	0.9191	0.0737
	0.2600	0.3084	0.4316	0.0084	0.9010	0.0906
	0.2109	0.3615	0.4276	0.0100	0.8813	0.1087
	0.1837	0.3987	0.4177	0.0110	0.8693	0.1197
	0.1541	0.4461	0.3998	0.0131	0.8528	0.1341
	0.1276	0.4948	0.3777	0.0157	0.8357	0.1486
	0.0827	0.6028	0.3145	0.0218	0.8006	0.1776

Table 6. Calculated tie-lines for solvent(1)  
- water(2)-acetone(3) at 25°C. (mole %)

Solvent	Solvent Layer			Water Layer		
	$x_{11}$	$x_{21}$	$x_{31}$	$x_{12}$	$x_{22}$	$x_{32}$
1-1-2 trichloro- ethane	0.9937	0.0063	0.0000	0.0056	0.9944	0.0000
	0.6202	0.0275	0.3523	0.0056	0.9608	0.0336
	0.4725	0.0500	0.4775	0.0059	0.9373	0.0569
	0.3686	0.0792	0.5521	0.0064	0.9123	0.0813
	0.2862	0.1174	0.5964	0.0074	0.8832	0.1095
	0.2234	0.1634	0.6132	0.0088	0.8501	0.1411
	0.1830	0.2059	0.6110	0.0105	0.8196	0.1698
	0.1495	0.2545	0.5960	0.0132	0.7825	0.2042
	0.1086	0.3406	0.5508	0.0159	0.7498	0.2342
	0.0786	0.4372	0.4843	0.0221	0.7068	0.2711
Monoch- loroben- zene	0.9954	0.0046	0.0000	0.0032	0.9968	0.0000
	0.6415	0.0182	0.3403	0.0038	0.9676	0.0286
	0.4868	0.0352	0.4780	0.0040	0.9550	0.0410
	0.3904	0.0549	0.5546	0.0042	0.9462	0.0496
	0.2936	0.0912	0.6151	0.0044	0.9371	0.0585
	0.2185	0.1437	0.6378	0.0063	0.8967	0.0970
	0.1653	0.2210	0.6137	0.0083	0.8641	0.1276
	0.1281	0.3018	0.5701	0.0106	0.8421	0.1474
	0.1002	0.4062	0.4936	0.0153	0.8101	0.1746
	0.0701	0.5264	0.4034	0.0209	0.7729	0.2062
Cyclohe- xane	0.9947	0.0053	0.0000	0.0047	0.9953	0.0000
	0.8386	0.0104	0.1509	0.0077	0.8990	0.0933
	0.7392	0.0160	0.2447	0.0132	0.7868	0.2001
	0.6321	0.0253	0.3426	0.0220	0.6728	0.3052
	0.5329	0.0387	0.4285	0.0340	0.5731	0.3930
	0.4686	0.0512	0.4802	0.0449	0.5086	0.4465
	0.4229	0.0606	0.5094	0.0532	0.4689	0.4779
	0.3878	0.0732	0.5390	0.0642	0.4256	0.5102
	0.3410	0.0906	0.5685	0.0796	0.3765	0.5439
	0.2801	0.1211	0.5988	0.1065	0.3119	0.5816
Ethylace- tate	0.8610	0.1045	0.0344	0.0168	0.9773	0.0059
	0.6758	0.1837	0.1405	0.0211	0.9488	0.0301
	0.5893	0.2285	0.1822	0.0240	0.9315	0.0445
	0.5087	0.2749	0.2163	0.0276	0.9118	0.0605
	0.4299	0.3259	0.2442	0.0325	0.8878	0.0797
	0.3959	0.3500	0.2541	0.0353	0.8753	0.0894
	0.3554	0.3808	0.2637	0.0393	0.8582	0.1025
	0.3175	0.4120	0.2704	0.0440	0.8398	0.1162
	0.2717	0.4538	0.2746	0.0515	0.8130	0.1355
	0.2141	0.5145	0.2714	0.0656	0.7697	0.1647
Chloro- form	0.9957	0.0043	0.0000	0.0041	0.9959	0.0000
	0.7055	0.0179	0.2766	0.0048	0.9639	0.0313
	0.4957	0.0469	0.4574	0.0056	0.9303	0.0642
	0.3430	0.0967	0.5604	0.0069	0.8898	0.1032
	0.2528	0.1542	0.5940	0.0087	0.8514	0.1398
	0.2031	0.2010	0.5959	0.0104	0.8230	0.1666
	0.1678	0.2464	0.5859	0.0123	0.7967	0.1910
	0.1448	0.2840	0.5712	0.0140	0.7763	0.2097
	0.1171	0.3393	0.5436	0.0164	0.7509	0.2327
	0.0852	0.4238	0.4910	0.0205	0.7159	0.2636
Methyl- isobutyl ketone	0.9043	0.0224	0.0734	0.0057	0.9911	0.0032
	0.6073	0.0977	0.2950	0.0061	0.9669	0.0270
	0.4046	0.2093	0.3861	0.0077	0.9358	0.0565
	0.3188	0.2779	0.4032	0.0090	0.9168	0.0742
	0.2608	0.3340	0.4051	0.0103	0.9002	0.0895
	0.2118	0.3887	0.3996	0.0119	0.8825	0.1057
	0.1856	0.4223	0.3921	0.0131	0.8703	0.1166
	0.1564	0.4638	0.3799	0.0149	0.8544	0.1307
	0.1303	0.5051	0.3646	0.0172	0.8363	0.1465
	0.0860	0.5909	0.3231	0.0246	0.7897	0.1756

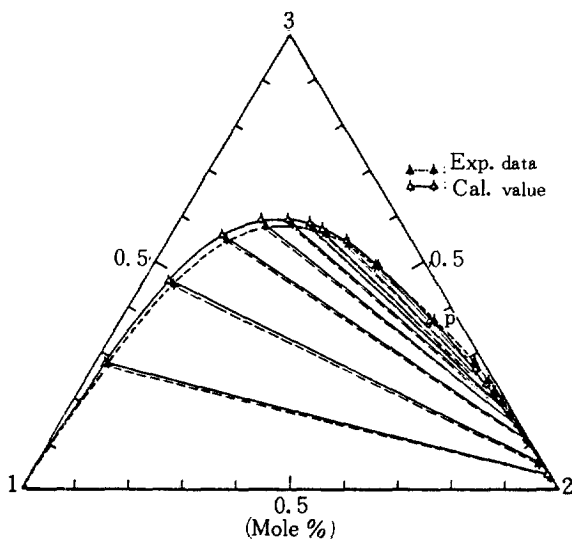


Fig. 6. Liquid-liquid equilibria for chloroform(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C.

법이 Bender와 Block[22]의 방법보다 간단하고, 실험치와 계산치간의 오차를 줄이는데는 더 정확하였다.

Tie-line의 실험치와 계산치에 대한 Root-Mean-Square-Deviation은 다음식

$$\text{RMSD} = \left( \sum_{i=1}^n \min_{j,k} \sum_{k=1}^2 (x_{jk}^{exp}(i) - x_{jk}^{cal}(i, P))^2 / 6n \right)^{1/2} \quad (10)$$

으로부터 계산되어 Table 3에 나타내었다.

이상의 계산에 필요한 용해도곡선 데이터, tie-line 데이터는 Table 4, Table 5에 각각 나타내었으며, plait point, tie-line 계산치는 Table 2, Table 6에 각각 나타내었고, 비교선도는 대표적으로 chloroform(1)-water(2)-acetone(3)계에 대하여 Fig. 7에 나타내었다.

### 3-3. 3 성분계의 분배계수, 선택도

Solvent(1)에 의한 acetone(3)의 추출효과는 acetone의 분배계수, solvent(1)의 selectivity에 의하여 나타낼 수 있으므로 acetone의 분배계수(K), acetone 수용액으로부터 acetone(3)을 분리해내는 solvent(1)의 selectivity(B)는 다음식

$$K = \frac{\text{Acetone mole \% in solvent layer}}{\text{Acetone mole \% in water layer}} = \frac{x_{31}}{x_{32}} \quad (11)$$

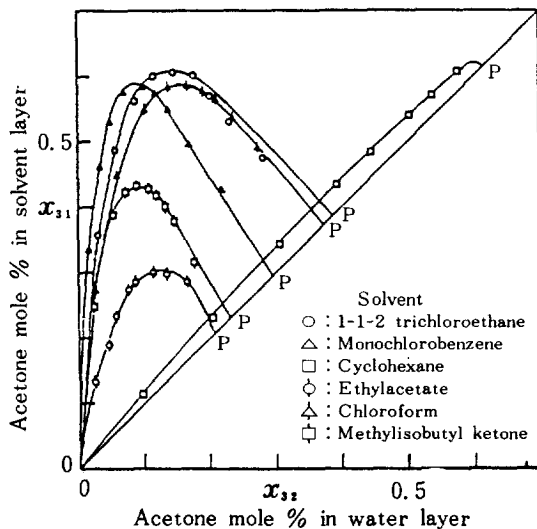


Fig. 7. Distribution of acetone between water layer and solvent layer at 25°C.

$$B = \frac{\text{Acetone mole \% in solvent-free solvent layer}}{\text{Acetone mole \% in solvent-free water layer}} = \frac{x_{31} / (x_{11} + x_{31})}{x_{32} / (x_{12} + x_{32})} \quad (12)$$

으로 나타내어지며, 실험 데이터는 3-1절에서 건

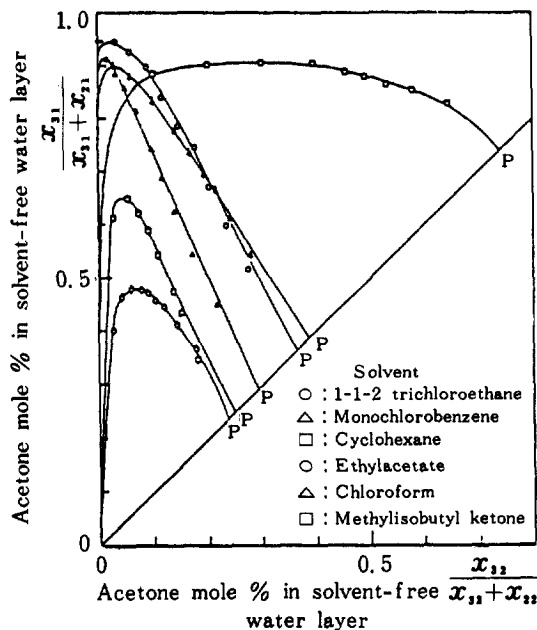


Fig. 8. Selectivity curves for solvent(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C.



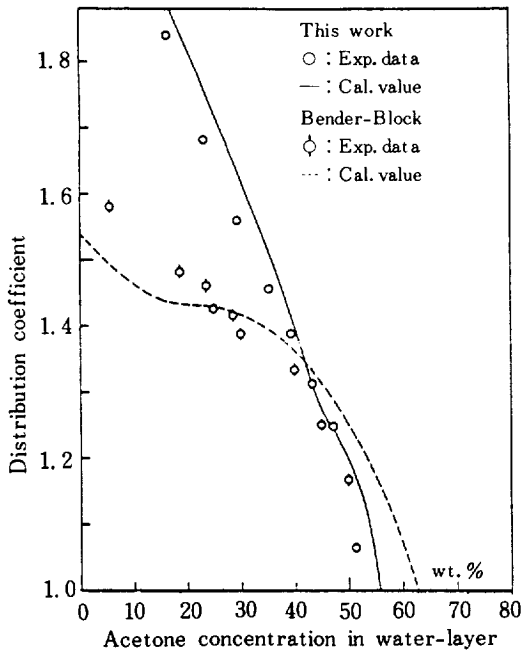


Fig. 9. Comparison of distribution coefficient(K) with Bender-Block method for 1-1-2 trichloroethane(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C.

전합이 확인되었으므로 이 식에 의하여 tie-line 의 실험치로부터 구한 acetone (3)의 분배계수, solvent (1)의 선택도(selectivity)를 Fig. 7, Fig. 8에 각각 나타낸 결과, 6개의 용매중 cyclohexane는 분배계수가 크나 water (2)상 중의 acetone mole 분율이 크고, acetone과 비등점, 비중차이가 작아서 용매로서는 부적합하며, 1-1-2 trichloroethane, monochlorobenzene, chloroform등이 유사한 분배곡선, 선택도곡선을 형성하고 있으나 Table 1에서 보는 바와 같이 monochlorobenzene이 acetone과 비등점, 비중차이가 크기 때문에 acetone (3)에 대한 solvent로서 적합한 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

25°C에서 6개의 용매를 포함한 3성분계, solvent (1)-water (2)-acetone (3)에 대한 tie-line 데이터를 전전성(consistency) 판정에 의하여 전전합을 확인하였고, 이를 사용하여 NRTL식 중의 parameter를 결정하여 구한 tie-line의 계산치는 실험치와

비교하여 1.14-2.43의 RMSD값 내에서 양호한 일치를 보였다.

3성분계의 액-액평형을 예측하기 위하여 tie-line만으로 parameter를 구하는 방법이 2성분계의 기-액평형 데이터와 2성분 상호용해도로 parameter를 구하는 방법보다 간편하고 정확하다는 결과를 얻었다.

또한 acetone 수용액에서 acetone (3)을 추출하는데 사용한 6개 용매중 monochlorobenzene이 acetone과 비등점, 비중차이가 크고 selectivity가 크므로 acetone 수용액으로부터 acetone (3)을 추출하는데 훌륭한 용매임이 확인되었다.

#### NOMENCLATURE

- B : Selectivity of solvents
- c : Acceleration factor ( $c \geq 1$ )
- F : Objective function
- $\Delta G^M, \Delta G^{id}, G^E$  : Mixing, ideal, excess Gibbs free energy, respectively (cal/g. mole)
- $G_{ji}, g_{ji}, \tau_{ji}, a_{ji}$  : NRTL parameters between j-i components ( $0 \leq a_{ji} \leq 1$ )
- K : Distribution coefficient of acetone
- min : Minimum
- p : Plait point
- P : Arbitrary NRTL parameter
- R : Gas constant (cal/g-mole K)
- T : Absolute temperature (K)
- $x_{11}, x_{21}, x_{31}$  : Solvent, water, acetone mole fraction in solvent layer, respectively
- $x_{12}, x_{22}, x_{32}$  : Solvent, water, acetone mole fraction in water layer, respectively
- $x_1, x_2, x_3$  : Solvent, water, acetone mole fraction on binodal curve, respectively
- $x_{jk}^{exp}$  : Experimental tie-line mole fraction of j component in k layer
- $x_{jk}^{cal}$  : Calculated tie-line mole fraction of j component in k layer
- $x_o(i-2, P)$  : Tie-line calculated with initial tie-line\*, minimizing  $\Delta G^M/RT$  at initial parameter

$x_{j,k}(i-1, P+P)$  : Tie-line calculated with next  
initial tie-line\*, minimizing  
 $\Delta G^M/RT$  at next step parameter

$x_{j,k}(i)$  : Serial numbers of experimental tie-line

Note\* : Tie-line determined step by step by non  
equidistant placing of tie-lines between  
two extreme experimental tie-lines

## REFERENCES

1. Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M. : *AIChE J.*, **21**, 116 (1975).
2. Hiranuma, M. : *I&EC Fundam.*, **22**, 364 (1983).
3. Bruin, S. and Prausnitz, J.M. : *I&EC Pro. Des. Dev.*, **10**, 562 (1971).
4. Palmer, D.A. and Smith, B.D. : *I&EC Pro. Des. Dev.*, **11**, 114 (1972).
5. Tochigi, K. and Kogima, K. : *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 61 (1977).
6. Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M. : *AIChE J.*, **21**, 1086 (1975).
7. Renon, H. and Prausnitz, J.M. : *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
8. Mukhopadhyay, M. and Sahasranaman, K. : *I&EC Pro. Des. Dev.*, **21**, 632 (1982).
9. Tochigi, K., Hiraga, M. and Kogima, K. : *J. Chem. Eng. Japan*, **13**, 159 (1980).
10. Renon, H. and Prausnitz, J.M. : *I&EC Pro. Des. Dev.*, **7**, 220 (1968).
11. Anderson, T.F. and Prausnitz, J.M. : *I&EC Pro. Des. Dev.*, **17**, 561 (1978).
12. Defre, R.M. and Vorhoeve, L.A. : *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 469 (1976).
13. Annesini, M.C., Gironi, F., marreill, L. and Kikic, I. : *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 195 (1985).
14. Varhegyi, G. and Eon, C.H. : *I&EC Fundam.*, **16**, 182 (1977).
15. Haddad, P.O. and Edmister, W.C. : *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275 (1972).
16. Othmer, D.F., White, R.E. and Trueger, E. : *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).
17. Radecki, A., Kaczmark, B. and Grzybowski, J. : *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 163 (1975).
18. Hand, D.B. : *J. Phys. Chem.*, **34**, 693 (1930).
19. Treybal, R.E., Weber, D. and Daley, J.F. : *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817 (1946).
20. Othmer, D.F. and Tobias, P.E. : *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 87 (1946).
21. Hooke, R. and Jeeves, T.A. : *J. Assoc. Comp. Mach.*, **8**, 212 (1961).
22. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K. : 'The Properties of Gases and Liquids', 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 374 (1977).