

## UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델에 의한 삼성분계의 액-액 평형에 대한 염효과 예측

최중소 · 배성열\* · 임진남

한양대학교 공과대학 화학공학과

\*한양대학교 이공대학 화학과

(1986년 4월 1일 접수, 1986년 5월 15일 채택)

## Prediction of Salt Effect on Ternary Liquid-Liquid Equilibria with UNIQUAC, Modified UNIQUAC Model

Joong So Choi, Seong Youl Bae\*, Jin Nam Rhim

*Dept. of Chemical Eng., Coll. of Eng.*

*\*Dept. of Chemistry, Coll. of Sci. and Eng. Hanyang Univ., Seoul 133, Korea*

(Received 1 April 1986; accepted 15 May 1986)

### 요 약

25°C에서 NaCl salt를 포함하지 않은 3 성분계 monochlorobenzene (1)-water (2)-acetone (3)에 대한 염효과를 예측하기 위하여 NaCl salt solution을 각각의 중량분을 5%, 10%, 15%, 20%, 25%로 포화농도까지 제조하여, monochlorobenzene (1)-NaCl salt solution (2)-acetone (3) 계에 대한 용해도곡선을 측정하여 tie line을 결정하였다.

Tie line 데이터는 Eisen-Joffe 식에 상호연관시켜 건전성을 판정하였다.

염을 포함한 4 성분계의 액-액 평형은 염을 제하면 염을 포함하지 않은 3 성분계의 액-액 평형으로 된다고 가정하였다.

NaCl salt를 첨가한 용해도곡선은 NaCl salt를 첨가하지 않을 때와 비교되었으며, tie line 실험치를 UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델에 상호연관시켜 모델 중의 parameter를 결정하고, tie line의 계산치를 예측하였다.

또한 각 농도의 염 수용액에 따른 4 성분계의 분배곡선을 결정하여 3 성분계에 대한 염효과를 고찰하였다.

**Abstract**—Binodal curves for monochlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3) were measured to predict salts effect on ternary monochlorobenzene(1)-water(2)-acetone(3) without NaCl salt at 25°C.

Tie lines were determined from these binodal curves, and consistency for these data was tested by correlating with Eisen-Joffe equation.

NaCl salt solutions were prepared for 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, weight percent respectively, toward saturation concentration.

It was assumed that quaternary liquid-liquid equilibria with salt were converted to ternary liquid-liquid equilibria without salt if salt were excluded.

The binodal curves with NaCl salt were compared with binodal curve without NaCl salt.

Experimental tie lines were correlated with UNIQUAC and modified UNIQUAC model, and parameters in each model and the calculated values of tie lines were predicted.

Quaternary distribution curves were determined for each salt concentration and salts effect on ternary system were examined.

## 1. 서 론

Solute 수용액에 대한 염첨가 효과는 solvent layer와 water layer로의 solute 분배도, 추출탑의 단수설정에 많은 영향을 주므로 이에 대한 고찰은 대단히 중요하다.

액-액평형에 대한 염효과를 해석하기 위하여 solute의 수용액에 무기염을 첨가했을 때 solute의 용해도를 감소시키는 "Salting-out" 효과와 그 반대인 "Salting-in" 효과를 수용액으로 부터의 solute 회수에 적용하므로써, 이러한 염효과 현상을 수학적 표현으로 나타내려는 연구[1-8]가 부분적으로 행해져 왔다.

이러한 연구중 일부[6-8]는 염을 포함한 3 성분계에 적용할 수 있는 것이며, Eisen과 Joffe[1]는 염을 포함한 4 성분계에 적용할 수 있는 tie line 간의 상호관계식을 제안하였다.

그러나 이러한 상호관계식들은 액-액평형에 대한 염효과를 예측하기에는 미흡하였다.

한편 excess Gibbs free energy로 나타낸 모델을 사용하여 염을 포함하지 않은 다성분계의 액-액평형을 예측하는 연구는 많았으나, 염을 포함한 다성분계의 액-액평형을 예측하는 연구는 거의 없었다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 excess Gibbs free energy로 나타내지는 모델을 사용하여 액-액평형에 대한 염효과 예측을 시도하였다.

염을 포함한 4 성분계의 액-액평형을 해석하기 위해서는 간단한 가정이 필요하다.

염을 첨가한 상태에서 용해도곡선(binodal curve), tie line을 결정한 후 염수용액에서 염농도 만큼 염의 양을 제하면 염을 첨가하지 않은 상태로 된다고 가정할 수 있으며 이와 같은 가정은 문헌[3, 4]에서도 볼 수 있다.

그러므로 이 실험 데이터에 의하여 액-액평형을 잘 나타내주는 UNIQUAC[9], modified UNIQUAC[10], NRTL[15], UNIFAC[16], ASOG[17] 등의 모델을 사용하여 액-액평형의 염효과를 예측할 수 있다.

본 연구에서는 UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델을 사용하여 액-액평형의 염효과를 예측하였고, 모델 중의 parameter는 Varhegyi와 Eon[11]이 제시한 방법으로 구하였으며, 염을 포함한 4 성분계의 액-액평형의 거동을 분석하였다.

## 2. 실험장치와 방법

25°C에서 염을 포함한 monochlorobenzene (1) - NaCl salt solution (2) - acetone (3) 계의 용해도곡선, tie line을 결정하기 위하여 Haddad와 Edmister[12]의 cloud point titrator를 사용하였다.

장치[19]는  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  오차범위의 항온조, 최소누금 0.1ml인 microburet, 200 ml 정도의 시료병, 물순환용 투명 jacket으로 구성되어 있다.

용해도곡선은 Othmer 등[13]의 방법을 응용하여 결정하였다.

항온이 유지되는 jacket내의 시료병에 기지의 monochlorobenzene을 넣고 교반하면서 NaCl salt solution, acetone을 각각 넣은 microburet로 번갈아가며 titration시킨다.

뿌옇게 되는 영역과 salt가 석출되는 영역의 경계선을 추적하여 용해도곡선으로 결정하였다.

용해도곡선을 이루는 점들은 적정액에 의하여 민감하게 이루어졌다.

Tie line의 조성은 cross section method[14]에 의하여 결정하였다.

Monochlorobenzene (1) - NaCl salt solution (2)의 성분비를 중량조성으로 나타내는 점을 (A) 70 : 30,

(B) 50 : 50, (C) 30 : 70으로 정하고 각각의 성분비에 acetone의 조성을 증가시켜가며 교반한 후 혼합액체가 액-액평형에 도달하도록 각각 2-3 시간 충분히 방치해둔다.

갈린 두개의 상에서 각각 시료를 채취하여 acetone 증가에 따른 굴절율을 측정하여 acetone농도에 대하여 plot 하였다.

이선도로 부터 임의의 굴절율에 따른 acetone의 조성을 읽어 용해도곡선을 표시한 삼각선도에 있는 A, B, C 점을 따라 acetone 조성이 증가하는 방향으로 plot 한다.

굴절율은 액-액평형을 이루는 tie line 선 상에서 일정하므로 굴절율이 같은 3 개의 점을 연결하여 용해도곡선과 만나는 점에서 tie line 데이터를 결정하였다.

NaCl salt solution은 5%-25%로서 5%간격으로 최대포화 농도까지 제조하여 사용하였고, tie line 데이터는 mole%로 환산하여 parameter를 계산하는데 사용하였다.

사용된 시약중 물은 재증류하여 사용하였으며, 모든 시료의 물성치는 Table 1에 나타내었다.

또한 25°C에서 Choi와 Rhim[19]이 측정한 monochlorobenzene (1)-water (2)-acetone (3) 계의 용해도곡선에 대한 염효과와의 비교선도는 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. The physical properties of chemicals used.

Chemicals	Source	B.P (°C)	Density (25°C)
Monochlorobenzene	Merck G.R	122.0	1.4252
Acetone	Merck G.R	56.2	0.7840
NaCl	Merck G.R	1413.0	2.1630
Water		100.0	0.9970

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 실험 tie line의 상호관계

25°C에서 염을 포함하지 않은 3 성분계와 염을 포함한 4 성분계의 tie line 데이터는 각각 Othmer와 Tobias[21], Eisen과 Joffe[1]가 제시한 다음식을

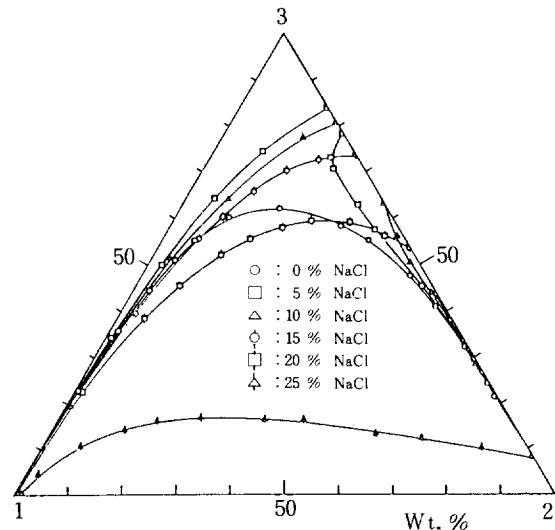


Fig. 1. Salt effect on binodal curves for monochlorobenzene(1)-water(2)-acetone(3) at 25°C.

각각 사용하여 상호관계시켰다.

(a) Othmer-Tobias equation

$$\log \left( \frac{1-x_{22}}{x_{22}} \right) = m_1 \log \left( \frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right) + n_1 \quad (1)$$

(b) Eisen-Joffe equation

$$\log \frac{x_{31}}{x_{11}} = \log A + B \log \frac{x_{32}}{x_{22}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \log A &= a + bX_s \\ B &= c + dX_s \end{aligned} \quad (3)$$

염을 포함하지 않은 3 성분계 monochlorobenzene (1)-water (2)-acetone (3)는 Choi와 Rhim[19]에 의하여 건전성이 판정되었고, 염을 포함한 4 성분계 monochlorobenzene (1)-NaCl salt solution (2)-acetone (3)는 Fig. 2에 plot한 결과 각 농도의 NaCl salt solution에 대하여 거의 직선으로 나타나 실험 데이터가 건전함을 알았다.

#### 3-2. Parameter계산과 액-액평형의 염효과 예측

25°C에서 Choi와 Rhim[19]이 측정한 염을 포함하지 않은 monochlorobenzene (1)-water (2)-acetone

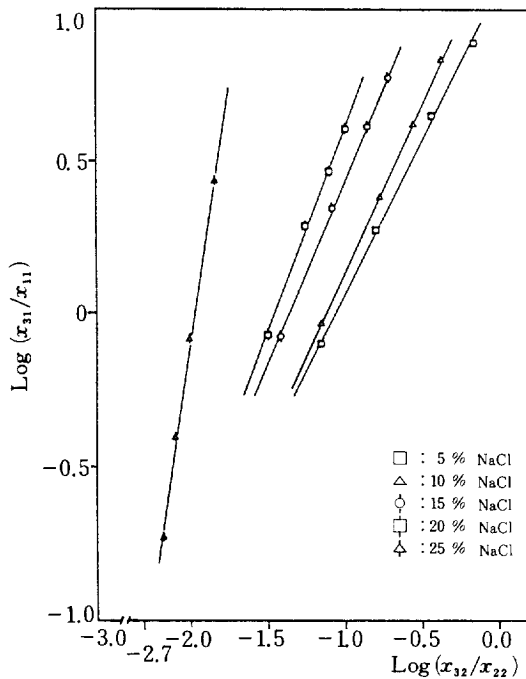


Fig. 2. Eisen-Joffe correlation for monochlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3) at 25°C.

(3)계와 본 연구에서 측정된 염을 포함한 monochlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3) 계에 대한 tie line 데이터만으로 model 내의 parameter를 계산하여 tie line의 계산치를 예측하였다.

Tie line을 예측하기 위하여 Abrams와 Prausnitz [9], Anderson과 Prausnitz [10]가 각각 excess Gibbs free energy 형태로 나타낸 다음과 같은 UNIQUAC, modified UNIQUAC식을 각각 mixing Gibbs free energy식과 조합하여 tie line 실험치를 상호연관시켰다.

$$G^E = G^E(\text{combinatorial}) + G^E(\text{residual}) \quad (4)$$

(a) UNIQUAC model

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (5)$$

(b) modified UNIQUAC model

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \\ & - \sum_i q'_i x_i \ln \left( \sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\phi_i = r_i x_i / \sum_j (r_j x_j) \quad (7)$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_j (q_j x_j) \quad (8)$$

$$\theta'_i = q'_i x_i / \sum_j (q'_j x_j) \quad (9)$$

$$\tau_{ji} = \exp(-(U_{ji} - U_{ii})/RT) \quad (10)$$

(c) mixing Gibbs free energy

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{\Delta G^{id}}{RT} \quad (11)$$

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum_i x_i \ln x_i \quad (12)$$

또한 최적화 계산에 필요한 목적함수는 다음식

$$F = \sum_i \min_j \sum_k \sum_l (x_{jkl}^{exp}(i) - x_{jkl}^{cal}(i, P))^2 \quad (13)$$

을 사용하였다.

Model내의 parameter는 Varhegyi와 Eon [11]이 제시한 방법으로 계산하였는 바, 즉  $U_{11}$ 을 고정시키고

$$U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23} \quad (14)$$

를 초기 parameter로 정하고, 이 값에 일정한 증분만큼 더해져 목적함수를 최소로 할 때의 증분을 취하므로써 실제 parameter와 tie line 계산치가 computer 계산의 각 step에서 계산되었다.

Algorithm으로는 Hooke와 Jeeves [18]의 direct search method를 사용하였고, 계산은 VAX 11/780으로 행하였으며, 순성분 시료에 대한  $r_i$ ,  $q_i$ ,  $q'_i$ 는 문헌 [20]으로 부터 인용하였다.

한편 model의 parameter가 물리적으로 의미있는 용해도곡선을 나타내도록 초기 parameter를 각각의 염농도에 대하여 일정한 값으로 정하였고, tie line의 실험치와 계산치에 대한 Root-Mean-Square-Deviation은 다음식

$$\text{RMSD} = \left( \sum_i \min_j \sum_k \sum_l (x_{jkl}^{exp}(i) - x_{jkl}^{cal}(i, P))^2 / 6n \right)^{1/2} \quad (15)$$

으로 부터 계산되어 Table 4에 나타내었다.

계산에 사용한 용해도곡선, tie line 데이터는 염을 첨가하지 않았을 때와 첨가했을 때로 구분하여 Table 2, Table 3에 각각 나타내었으며, 계산된

parameter, tie line은 Table 4, Table 5-6에 나타내었다.

**Table 2. Experimental data for monochlorobenzene(1)-water(2)-acetone(3) system at 25°C.**

(a) Binodal curve data (Wt. %)

Monochlorobenzene	Water	Acetone
99.92	0.08	
89.35	0.35	10.30
76.47	0.75	22.78
62.50	1.74	35.77
52.44	2.97	44.59
44.61	4.45	50.94
38.57	6.11	55.32
29.97	9.81	60.21
19.65	18.28	62.07
10.23	31.35	58.42
6.83	37.94	55.23
2.79	49.41	47.80
1.34	57.52	41.14
0.52	67.20	32.28
0.27	78.10	21.63
0.06	99.94	

(b) Tie line data (mole %)

Solvent layer			Water layer		
Monochlorobenzene	Water	Acetone	Monochlorobenzene	Water	Acetone
0.9963	0.0037	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
0.6333	0.0324	0.3343	0.0002	0.9830	0.0168
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
0.0534	0.5235	0.4231	0.0069	0.7782	0.2149
Plait point : 0.0236 (1), 0.6928 (2), 0.2836 (3)					

(1), (2), (3) : component

**Table 3. Experimental data for monochlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3)- system with NaCl salt at 25°C.**

(a) Binodal curve data (Wt. %)

Salt	Monochlorobenzene	Water	Acetone	NaCl
5 %	100.00	0.00	—	0.00
	76.31	0.65	23.01	0.03
	64.66	1.16	34.12	0.06
	47.28	2.68	49.90	0.14
	30.34	5.32	64.06	0.28
	16.39	9.02	74.12	0.47
	—	16.20	82.95	0.85
	0.00	95.00	—	5.00
	0.30	72.45	23.44	3.81
	1.69	51.52	44.28	2.71
	4.20	37.28	56.56	1.96
	4.62	31.82	61.88	1.68
	5.44	23.42	69.91	1.23
	4.72	21.85	72.28	1.15
	—	21.54	77.33	1.13
10 %	100.00	0.00	—	0.00
	79.58	0.80	19.53	0.09
	62.35	1.75	35.70	0.20
	44.80	3.51	51.30	0.39
	26.68	7.07	65.46	0.79
	7.76	14.24	76.42	1.58
	—	18.86	79.04	2.10
	0.00	90.00	—	10.00
	0.30	70.74	21.11	7.86
	0.43	66.00	26.24	7.33
	0.65	58.17	34.72	6.46
	0.87	51.98	41.37	5.78
	1.23	45.64	48.06	5.07
	0.94	40.89	53.63	4.54
	—	35.09	61.01	3.90
	100.00	0.00	—	0.00
	76.31	1.08	22.42	0.19
	57.22	3.03	39.22	0.53
	37.36	6.59	54.89	1.16
	30.45	8.42	59.65	1.48

continue

continued

15%	21.97	11.46	64.55	2.02
	13.96	15.01	68.38	2.65
	7.04	19.50	70.02	3.44
	—	25.27	70.27	4.46
	0.00	85.00	—	15.00
	0.13	71.33	15.95	12.59
	0.16	62.29	23.03	11.52
	0.19	59.43	29.89	10.49
	0.18	55.85	34.02	9.85
	—	51.47	39.45	9.08
20%	99.20	0.64	—	0.16
	75.35	2.00	22.15	0.50
	55.45	5.22	38.03	1.30
	45.48	7.95	44.58	1.99
	34.30	12.22	50.42	3.06
	27.29	15.37	53.50	3.84
	20.10	19.79	55.16	4.95
	14.25	23.90	55.88	5.97
	7.62	30.09	54.77	7.52
	3.02	36.40	51.48	9.10
25%	—	41.66	47.92	10.42
	0.00	80.00	—	20.00
	0.12	71.76	10.18	17.94
	0.11	63.95	19.95	15.99
		59.86	25.12	14.97
	98.68	0.99	—	0.33
	92.69	2.07	4.55	0.69
	80.50	6.77	10.48	2.25
	69.14	12.95	13.59	4.32
	61.54	17.51	15.12	5.83
25%	52.34	24.17	15.44	8.05
	40.07	34.18	14.36	11.39
	33.56	39.39	13.92	13.13
	22.23	49.97	11.14	16.66
	14.55	56.78	9.75	18.92
	6.50	64.12	8.00	21.38
	—	70.17	6.44	23.39
	0.00	75.00	—	25.00
	0.08	73.85	1.45	24.62
	—	70.95	5.40	23.65

(b) Tie line data : salt free basis (mole %)

Salt (Wt. %)	Solvent layer			Water layer		
	Monochlorobenzene	Water	Acetone	Monochlorobenzene	Water	Acetone
5 %	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.5321	0.0468	0.4210	0.0004	0.9333	0.0662
	0.3125	0.0995	0.5880	0.0010	0.8619	0.1371
	0.1494	0.1851	0.6655	0.0081	0.7234	0.2685
	0.0874	0.2449	0.6677	0.0184	0.5779	0.4037
10%	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.4843	0.0672	0.4485	0.0004	0.9337	0.0659
	0.2480	0.1507	0.6014	0.0014	0.8520	0.1467
	0.1529	0.2088	0.6383	0.0029	0.7755	0.2216
	0.0942	0.2653	0.6405	0.0020	0.6985	0.2995
15%	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.5023	0.0778	0.4199	0.0002	0.9624	0.0375
	0.2545	0.1833	0.5622	0.0003	0.9230	0.0766
	0.1432	0.2638	0.5930	0.0004	0.8757	0.1239
	0.0988	0.3172	0.5840	0.0004	0.8384	0.1612
20%	0.9613	0.0387	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.4601	0.1507	0.3892	0.0002	0.9687	0.0311
	0.2437	0.2835	0.4728	0.0003	0.9470	0.0527
	0.1634	0.3600	0.4766	0.0002	0.9236	0.0735
	0.1133	0.4317	0.4550	0.0003	0.9076	0.0922
25%	0.9406	0.0594	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6525	0.2248	0.1227	0.0001	0.9932	0.0066
	0.3963	0.4468	0.1569	0.0001	0.9918	0.0080
	0.0928	0.8309	0.0763	0.0001	0.9901	0.0099
	0.0128	0.9516	0.0356	0.0000	0.9853	0.0147

## 3 - 3. 액-액평형의 염효과에 대한 고찰

용매추출에 있어서 용매의 선택은 대단히 중요하다.

Acetone 수용액에서 acetone을 추출하는데 monochlorobenzene은 훌륭한 용매임이 Choi와 Rhim [19]의 연구에 의하여 확인되었다.

25℃에서 이 용매를 사용한 monochlorobenzene (1)-water (2)-acetone (3) 계에 NaCl을 첨가하면 Fig. 1에서 보는 바와 같이 완전혼합계인 water (2)-acetone (3)이 부분혼합계로 되어 plait point가 없어지

**Table 4. Model parameters for monochlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3) system at 25°C.**

(a) UNIQUAC model

Salt	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	RMSD
0 %	1000.00	2101.33	2534.67	7319.73	495.17	1744.80	0.8221
5 %	1000.00	1562.67	2602.69	7966.32	1058.64	1763.20	0.4951
10%	1000.00	1527.17	1432.37	7746.22	1026.74	1606.91	0.3374
15%	1000.00	1759.17	1171.35	9999.00	699.59	1614.62	0.3966
20%	1000.00	1948.39	717.89	2574.18	828.42	1626.31	0.0812
25%	1000.00	2080.00	800.00	4340.00	673.33	1605.93	0.6274

(b) modified UNIQUAC model

Salt	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$	RMSD
0 %	1000.00	2024.83	2452.80	7239.20	838.93	1847.47	0.9785
5 %	1000.00	3355.40	4607.20	9929.60	2831.11	3645.93	0.3677
10%	1000.00	1430.40	2759.98	7000.00	1198.40	1857.78	0.3685
15%	1000.00	1523.40	1605.27	6623.21	1266.64	1772.44	0.2662
20%	1000.00	1796.75	958.70	6633.14	876.25	1613.20	0.1785
25 %	1000.00	1599.20	1611.20	7000.80	1053.33	1520.00	0.8863

Constraint :  $100 \leq U \leq 9999$ **Table 5. Tie lines calculated for monochlorobenzene(1)-water(2)-acetone(3)- system at 25°C.**

(a) UNIQUAC model (mole %)

Solvent layer			Water layer		
Monochlo- robenzene	Water	Acetone	Monochlo- robenzene	Water	Acetone
0.9963	0.0037	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
0.6300	0.0653	0.3047	0.0000	0.9943	0.0057
0.4730	0.1176	0.4094	0.0000	0.9775	0.0225
0.3569	0.1628	0.4803	0.0000	0.9617	0.0383
0.3174	0.1850	0.4976	0.0000	0.9511	0.0489
0.2320	0.2771	0.4910	0.0001	0.9158	0.0841
0.1923	0.3161	0.4916	0.0002	0.8956	0.1042
0.1506	0.3641	0.4853	0.0004	0.8693	0.1303
0.1048	0.4306	0.4646	0.0013	0.8297	0.1691
0.0598	0.5192	0.4210	0.0041	0.7702	0.2257
Plait point : 0.0228 (1), 0.6890 (2), 0.2882 (3)					

(b) modified UNIQUAC model (mole %)

Solvent layer			Water layer		
Monochlo- robenzene	Water	Acetone	Monochlo- robenzene	Water	Acetone
0.9963	0.0037	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
0.6313	0.0883	0.2803	0.0000	0.9918	0.0082
0.4814	0.1428	0.3758	0.0000	0.9791	0.0209
0.3797	0.1776	0.4427	0.0000	0.9698	0.0302
0.3083	0.2140	0.4777	0.0000	0.9560	0.0440
0.2321	0.2890	0.4789	0.0001	0.9169	0.0831
0.1924	0.3249	0.4827	0.0002	0.8962	0.1036
0.1508	0.3690	0.4802	0.0004	0.8690	0.1306
0.1050	0.4305	0.4644	0.0012	0.8275	0.1713
0.0591	0.5159	0.4250	0.0041	0.7635	0.2325
Plait point : 0.0254 (1), 0.6784 (2), 0.2962 (3)					

(1), (2), (3) : component

게 되어 type II 의 액-액평형으로 되므로 plait point 근처에서의 용매추출이 용이하게 이루어질 수 있었다.

또한 염수용액의 농도가 포화농도로 될수록 부분

혼합영역이 감소되면서 용해도곡선은 오른쪽으로 이동하는 경향을 보였으며, 이러한 현상은 Rama - subramanian과 Srinivasan[3]의 연구에서도 나타

Table 6. Tie lines calculated for monochlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3) at 25°C.

(a) UNIQUAC model : salt-free basis (mole %)							(b) modified UNIQUAC model : salt-free basis (mole %)						
Salt (Wt. %)	Solvent layer			Water layer			Salt (Wt. %)	Solvent layer			Water layer		
	Monochlo- robenzene	Water	Acetone	Monochlo- robenzene	Water	Acetone		Monochlo- robenzene	Water	Acetone	Monochlo- robenzene	Water	Acetone
5 %	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	5 %	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.5080	0.0391	0.4529	0.0000	0.9589	0.0411		0.5208	0.0658	0.4134	0.0000	0.9441	0.0559
	0.3117	0.0925	0.5958	0.0001	0.8627	0.1372		0.3133	0.1211	0.5655	0.0000	0.8626	0.1374
	0.1717	0.1751	0.6532	0.0011	0.7116	0.2873		0.1584	0.1934	0.6483	0.0000	0.7256	0.2743
	0.0980	0.2576	0.6444	0.0058	0.5901	0.4041		0.0818	0.2488	0.6694	0.0002	0.6000	0.3998
10 %	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	10 %	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.4713	0.0543	0.4744	0.0000	0.9528	0.0472		0.4783	0.0692	0.4526	0.0000	0.9583	0.0416
	0.2375	0.1464	0.6161	0.0001	0.8592	0.1408		0.2444	0.1520	0.6036	0.0001	0.8554	0.1446
	0.1590	0.2081	0.6329	0.0005	0.7740	0.2256		0.1646	0.2086	0.6267	0.0005	0.7704	0.2291
	0.1102	0.2643	0.6255	0.0019	0.6891	0.3090		0.1099	0.2669	0.6232	0.0019	0.6891	0.3090
15 %	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	15 %	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.4927	0.0729	0.4344	0.0000	0.9840	0.0160		0.5012	0.0808	0.4180	0.0000	0.9643	0.0357
	0.2436	0.1878	0.5685	0.0000	0.9383	0.0617		0.2551	0.1771	0.5678	0.0000	0.9202	0.0798
	0.1363	0.2693	0.5944	0.0001	0.8722	0.1278		0.1302	0.2791	0.5907	0.0001	0.8690	0.1309
	0.1002	0.3198	0.5800	0.0003	0.8256	0.1741		0.0955	0.3209	0.5836	0.0002	0.8310	0.1688
20 %	0.9624	0.0295	0.0082	0.0000	0.9997	0.0003	20 %	0.9637	0.0071	0.0292	0.0000	0.9993	0.0007
	0.4601	0.1576	0.3823	0.0000	0.9708	0.0292		0.4578	0.1555	0.3867	0.0000	0.9778	0.0222
	0.2458	0.2836	0.4706	0.0001	0.9427	0.0572		0.2421	0.2842	0.4737	0.0000	0.9510	0.0490
	0.1643	0.3604	0.4753	0.0001	0.9254	0.0745		0.1607	0.3605	0.4788	0.0000	0.9305	0.0695
	0.1112	0.4303	0.4585	0.0002	0.9087	0.0911		0.1084	0.4281	0.4635	0.0001	0.9076	0.0923
25 %	0.9486	0.0049	0.0465	0.0000	0.9983	0.0017	25 %	0.9493	0.0085	0.0422	0.0000	0.9959	0.0041
	0.6158	0.1858	0.1984	0.0009	0.9801	0.0190		0.6568	0.2275	0.1157	0.0034	0.9785	0.0181
	0.3125	0.5755	0.1120	0.0035	0.9747	0.0218		0.4305	0.4867	0.0828	0.0079	0.9724	0.0197
	0.1046	0.8428	0.0527	0.0053	0.9710	0.0237		0.1110	0.8526	0.0364	0.0142	0.9683	0.0220
	0.0168	0.9556	0.0276	0.0060	0.9695	0.0245		0.0186	0.9583	0.0231	0.0160	0.9613	0.0227

났다.

이러한 액-액 평형에서의 염효과에 대한 분배곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

이 선도에서 보는 바와 같이 5-15% 농도범위로 NaCl salt를 첨가하면 염을 포함하지 않은 3 성분계와 비교하여 solvent layer로의 acetone분배를 증가시켜주므로 이 농도범위는 solvent의 성능을 향상시켜주는 것으로 나타났다.

이상에서 사용된 분배계수는 다음과 같다.

$$K = \frac{\text{Acetone mole \% in solvent layer}}{\text{Acetone mole \% in water layer}} = \frac{x_{31}}{x_{32}} \quad (16)$$

#### 4. 결 론

염을 포함한 4 성분계 monochlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3)의 tie line 실험치는 Eisen-Joffe 식과 상호연관시켜 건전성을 확인하였다. 이러한 tie line 데이터를 UNIQUAC, modified U-



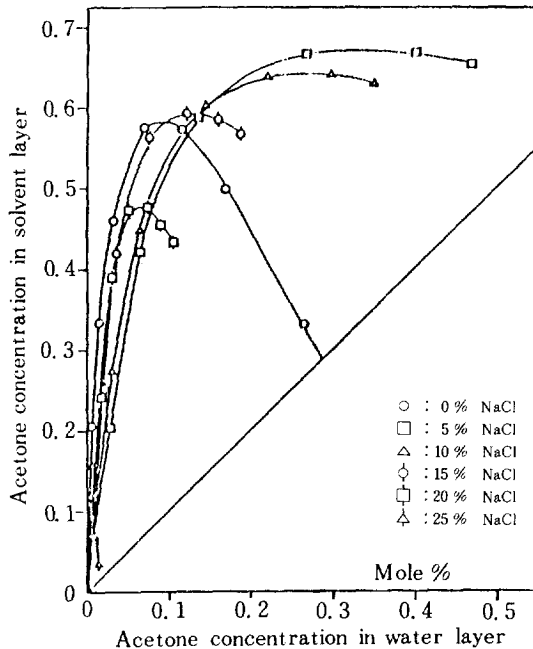


Fig. 3. Equilibria distribution curves for mono-chlorobenzene(1)-NaCl salt solution(2)-acetone(3) at 25°C.

UNIQUAC model에 상호연관시켜 parameter와 tie line 계산치를 예측하였다.

그 결과 tie line 계산치는 UNIQUAC model에서 0.0812-0.6274, modified UNIQUAC model에서 0.1785-0.8863 RMSD 값 이내로 실험 데이터와 비교적 양호하게 일치하였다.

그러나 염수용액의 포화농도부근(25%)에서는 계산치와 실험치간에 약간의 편차를 보였다.

한편 3 성분계의 액-액평형에 NaCl 염을 첨가하면 plait point가 사라져 type II로 되어 Table 4에서 보는 바와 같이 RMSD 값이 감소되었고, plait point 근처에서의 용매추출이 용이하게 되었으며, 5-15% NaCl 농도 범위에서는 용매의 성능이 향상되는 결과를 얻었다.

## NOMENCLATURE

- a,b,c,d : constants defined by Eisen-Joffe eq. (2)  
 A,B : constants defined by Eisen-Joffe eq. (2)

- F : objective function defined by eq. (13)  
 $G^E, \Delta G^{id}, \Delta G^M$  : excess, ideal, mixing Gibbs free energy (cal/g-mole)  
 K : distribution coefficient defined by eq. (16)  
 min : minimum  
 $m_1, n_1$  : constants defined by Othmer-Tobias eq. (1)  
 n : number of experimental tie lines  
 $q_i$  : 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-mole K)  
 RMSD : root mean square deviation  
 T : absolute temperature (K)  
 $U_{jk}$  : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary interaction parameter (cal/g-mole)  
 $x_{jk}$  : tie line mole fraction of component  $j$  in layer  $k$   
 $x_i$  : mole fraction of component  $i$  in liquid phase  
 $x_{jk}^{exp}(i)$  : the  $i$ -th experimental tie line mole fraction of component  $j$  in layer  $k$   
 $x_{jk}^{cal}(i, P)$  : the  $i$ -th calculated tie line mole fraction of component  $j$  in layer  $k$  on arbitrary parameter  
 $X_s$  : salt concentration (weight %)  
 Z : lattice coordination number (set equal to 10)

## Greek letters

- $\phi_i$  : volume fraction defined by eq. (7)  
 $\theta_i$  : area fraction defined by eq. (8)  
 $\theta'_i$  : modified area fraction defined by eq. (9)  
 $\tau_{jk}$  : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary interaction parameter

## REFERENCES

1. Eisen, E.O. and Joffe, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 480 (1966).
2. Eisen, E.O. and Desai, M.L.: *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 200 (1971).

3. Ramasubramanian, J, and Srinivasan, D.: *Chem. Eng. Commun.*, **19**, 335 (1983).
4. Saravanan, G. and Srinivasan, D.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 166 (1985).
5. Shah, D.J. and Tiwari, K.K.: *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 375 (1981).
6. Glasstone, S. and Pound, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2660 (1925).
7. Butler, J.A.V.: *J. Phys. Chem.*, **33**, 1015 (1929).
8. McDevit, W.F. and Long, F.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1773 (1952).
9. Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M.: *AIChE. J.*, **21**, 116 (1975).
10. Anderson, T.F. and Prausnitz, J.M.: *I&EC Pro. Des. Dev.*, **17**, 552 (1978).
11. Varhegyi, G. and Eon, C.H.: *I&EC Fundam.*, **16**, 182 (1977).
12. Haddad, P.O. and Edmister, W.C.: *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275 (1972).
13. Othmer, D.F., White, R.E. and Trueger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).
14. Radecki, A., Kaczmarek, B. and Grybowski, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 163 (1975).
15. Renon, H. and Prausnitz, J.M.: *AIChE. J.*, **14**, 135 (1968).
16. Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M.: *AIChE. J.*, **21**, 1086 (1975).
17. Wilson, G.M. and Deal, C.H.: *I&EC Fundam.*, **1**, 20 (1962).
18. Hooke, R. and Jeeves, T.A.: *J. Assoc. Comp. Mach.*, **8**, 212 (1961).
19. Choi, J.S. and Rhim J.N.: *WHAHAK KONG-HAK*, **24**, 185 (1986).
20. Prausnitz, J.M., Anderson, T.F., Grens, E.A., Ekert, C.A., Hsieh, R., and O'connell, J.P.: "Computer Calculations for Multi-component Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood, N.J., 145 (1980).
21. Othermer, D.F. and Tobias, P.E.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 87 (1946).