

Oxazole-Acetonitrile-Water 삼성분계의 정압 기액평형

박소진 · A. P. Schmidt*

충남대학교 공과대학 화학공학과
*독일 프랑크푸르트 헤스트 중앙연구소
(1990년 8월 9일 접수, 1991년 1월 28일 채택)

Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Ternary System Oxazole-Acetonitrile-Water

So Jin Park and Adolf P. Schmidt*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University
*Zentral Forschungs-institut, Hoechst AG., Frankfurt, Germany
(Received 9 August 1990; accepted 28 January 1991)

요 약

서독 Hoechst사의 acrylonitrile 제조시 부산되는 oxazole-acetonitrile-water계의 분리공정 설계를 위하여, 이들 삼성분계의 새로운 기액평형데이터를 recirculating still에 의해 1013 mbar에서 측정하였으며, 이로부터 각 성분의 활동도 계수를 구하였다. 각 성분의 활동도 계수는 Wilson 및 NRTL의 식으로서 합치시켜 각각의 상수를 계산하였으며, 측정된 삼성분계 데이터는 systematic error를 포함했는지의 여부를 보기 위하여, 다성분계를 위한 two point consistency test에 따라 수행한 열역학적 일치성시험을 만족함을 확인하였다.

Abstract—New vapor-liquid equilibrium data for the ternary mixture oxazole-acetonitrile-water, which are by-products of acrylonitrile manufacturing process in Hoechst Co., were determined by using recirculating still at 1013 mbar. These experimental data were satisfactorily correlated by Wilson and NRTL equation for the activity coefficient and were found to be thermodynamically consistent by two point consistency test for a multicomponent.

1. 서 론

화학공정의 대부분은 다성분계나 다상계로 이루어지며 이들의 분리공정은 화학공에서 가장 빈번히 대두되는 공정중의 하나로써, 상평형 데이터는 분리공정의 해석시에 또는 분자열역학의 연구 및 공정개선에 필수적인 요소가 된다[1-3].

Acrylonitrile의 중합체는 1950년도 이래 기존의 plastics나 elastomer, synthetic fiber에 매우 중요한 원료로써 뿐만 아니라, 최근의 인조펠프의 원료로써도 그

사용처가 급증하고 있으며, 주로 acetylene이나 ethylene oxide 또는 Sohio 법으로 대표되는 propylene을 원료로 하는 공정에 의해서 제조된다[4, 5]. 이 때 이들 대부분의 acrylonitrile 제조공정에 의하면 acetonitrile과 다량의 water가 부산물로써 생성되며, 지금까지 이들을 분리하기 위한 공정 설계 데이터로써, 주요부산물인 acetonitrile-water 이성분계에 대해서, 또는 acrylonitrile-acetonitrile-water 삼성분계에 대해서 몇몇 기액평형 데이터가 발표된 바 있다[6-8]. 한편 독일 Hoechst사의 acrylonitrile 제조공정에 의하면 acetonitrile,

water와 함께 oxazole이 부산물로 생성되며, 이 중에 oxazole은 염료, 의약품 등 고가의 정밀화학제품의 원료가 되므로, acrylonitrile 제조공정시에 부산물로 생성되는 oxazole을 단순히 분리사용할 시에는 상당한 부가 가치를 손쉽게 얻을 수 있게 된다[9].

따라서 본 연구에서는 이와 관련하여 Hoechst 사의 acrylonitrile 제조공법에 의해 부산되는 oxazole을 단순히 분리 사용하려는 프로젝트의 일환으로써, oxazole-acetonitrile-water 삼성분계의 정압 기액평형 데이터를 dynamic method로써 Dr. Sieg & Roeck 형의 recirculating still[10]을 이용하여 측정하였다. 이들 측정된 데이터를 Wilson[11]과 NRTL[12] 식에 합치시켜 각각의 상수를 구하였으며, 이들 데이터를 two point consistency test에 따른 열역학적 일치성시험을 거쳐 신뢰성을 확인한 후에 oxazole-acetonitrile-water계의 분리를 위한 공정설계 자료로써 제시하고자 한다.

2. 이론적 고찰

Recirculating still을 사용한 dynamic method에서 기액평형식은 low to moderate pressure 하에서 퓨가시티 계수항은 서로 상쇄하고 poynting correction 항은 1로 볼 수 있으므로, carboxylic acid와 같이 강한 dimerization을 갖는 화합물을 포함한 계가 아닐 경우 식 (1)의 간단한 형태의 식을 사용할 수 있다[13].

$$Y_i P = X_i \gamma_i P_i^o \quad (1)$$

증기압 P_i^o 는 먼저 실험 데이터와 Antoine 식 (2)를 연결해서 Antoine 상수 A, B, C를 구하고, 역으로 이들을 이용해서 각 온도에 따른 증기압을 구할 수 있다. 따라서 식 (2)에 의한 증기압과 실험에 의한 기액상 몰분율을 이용하면 식 (1)로부터 활동도 계수 γ_i 를 구할 수 있다.

$$\log P_i^o = A - B / (C + T(^{\circ}\text{C})) \quad (2)$$

본 실험에서 활동도 계수 γ_i 의 합치에는 Wilson과 NRTL의 합치식을 이용해서 식 (3)의 목적함수로써 Nelder-Mead의 nonlinear least square method로 수행하였으며, 삼성분계 기액평형 측정 데이터의 정확도를 위한 필요조건이 되는 열역학적 일치성시험은 Gibbs-Duhem식으로부터 유도된 two point consistency test [14] 식 (4)에 따라 수행하였고, 식 (4)의 좌항에 따라 계산된 측정 포인트 a, b에 관련된 0으로부터의 편차를 D_{ab} 로 나타내었다.

$$F = \sum_n \sum_i (1 - \gamma_{i,calc} / \gamma_{i,exp})^2_{i,n} \quad (3)$$

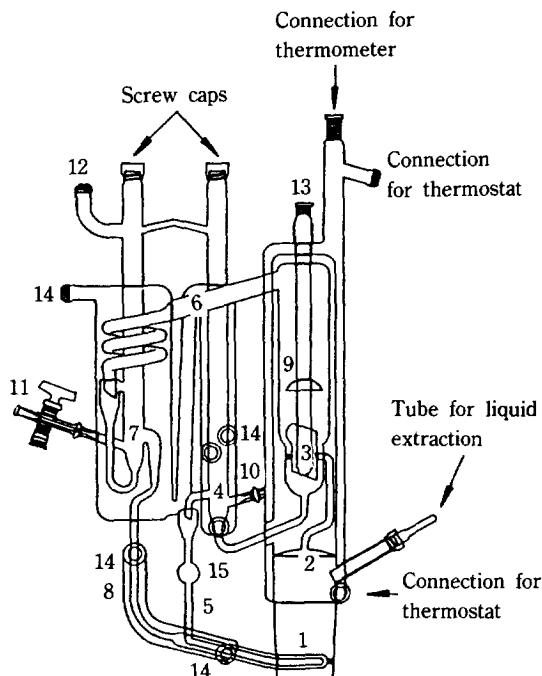


Fig. 1. Schematic diagram of equilibrium recirculating still.

$$\sum_{i=1}^N (X_{ia} - X_{ib}) (\log \gamma_{ib} - \log \gamma_{ia}) = 0 \quad (4)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

Oxazole(1)-Acetonitrile(2)-Water(3)계에 대한 정압 하의 기액평형 실험에는 기상과 액상이 모두 cottrell pump를 통해 함께 순환되는 Fig. 1의 Dr. Sieg & Roeck 형 equilibrium recirculating still을 사용하였으며, 본 실험에서는 이 glass still을 변형시켜, 액상의 순환로에 (15)의 glass ball을 하나 도입함으로써 시료혼합물 속에 포함된 공기나, 갑작스런 비등으로 인하여, 혼합물 시료가 액상시료 채취 부위로 역류하는 것을 방지하였다. Fig. 1에서 (1)은 250 ml의 용적을 갖는 증류 플라스크이며 (2)는 cottrell pump로써 이곳을 통해 비등된 기상과 액상이 pumping되고 액상은 (3)-(4)-(15)-(5)의 경로로 순환되며, 기상은 (6)-(7)-(8)을 통해 응축된 액체로써 증류 플라스크(1)로 순환된다. (9)는 기체가 다시 응축되어 (3)의 액상부위로 유입되는 것을 방지하는 역할을 하며, 액상시료와 기상시료는 각각 (10), (11)을 통하여 채취하고, (12)는 가압 및 감압용이며 (13), (14)는 각각 액상의 온도를 측정기 위한 수은

Table 1. G. C parameters for analysis of the system oxazole-acetonitrile-water

Parameters	Temp.(°C)	Parameters	Specification
Oven temp.	165	Detector	T. C. D
Injection port temp.	200	Packing material	Porapak N 1.5 m
Detector temp.	210	Carrier gas	He

온도계의 주입구와 냉각수 순환로의 표시이다. Still 내의 압력은 NORMAG normstat 75 electric pressure controller와 Wallace & Tiernan제 정밀 수은압력계로써 ± 0.05 mbar의 정확도로 유지시켰으며, still과 수은압력계 사이에는 cooling trap을 3개 두어 각각을 dry ice와 ethanol이 채워진 dewar bottle 속에 넣고 equilibrium still에서 나오는 증기가 수은 압력계를 오염시켜 부정확한 압력을 나타내는 것을 방지하였다[15].

3-2. 시료

3-2-1. Oxazole-acetonitrile-water 혼합물

독일 Hoechst AG. Bayern 공장에서 acrylonitrile 제조시 부산물로 나오는 oxazole 40% 혼합물을 회전증발기로 농축시키고, 1.5 m 충전탑에서 단증류하여 얻은 oxazole 88.21 wt%, acetonitrile 8.93 wt%, water 2.86 wt%의 혼합물

3-2-2. Acetonitrile-water 혼합물

독일 Riedel de Haen제 99.9% acetonitrile 시판시약에, 이온교환수를 두번 증류한 bidistilled water를 다음의 비율로 섞은 혼합액

M₁: 80% acetonitrile + 20% water

M₂: 60% acetonitrile + 40% water

M₃: 40% acetonitrile + 60% water

M₄: 20% acetonitrile + 80% water

3-3. 분석

기액 상평형 조성분석에는 Perkin-Elmer F22 가스 크로마토그래피를 이용하였다. 충전물질은 예비실험에 의해 porapak N 1.5 m steel column을 사용하였으며, 검출된 각 시료의 피크 면적으로부터 식 (5)를 이용하여 각 시료의 response factor를 구하였고, 식 (6)으로써 기액상의 정확한 농도를 구하였다.

$$RF_i = (CC_i/A_i) \times (A_{ref}/CC_{ref}) \quad (5)$$

$$CO_i = [RF_i \times A_i / (\sum RF_i \times A_i)] \times X_F \quad (6)$$

본 실험에서는 acetonitrile을 reference component로 하여 oxazole과 water의 response factor를 구하였으며, 그밖의 크로마토그래피 분석조건은 Table 1과 같다.

3-4. 실험방법

3-4-1. 증기압 측정

Oxazole의 증기압 측정은 equilibrium still을 사용하여 측정하였으며, 정밀 수은압력계와 진공조절기로 still 내의 압력은 ± 0.05 mbar로 유지하고, oxazole의 비점 온도가 일정하게 유지되면, 온도를 5분 간격으로 3회 측정하여 이 온도의 평균값과 압력을 이용해서 식 (2)로써 Antoine 상수를 계산하였다. Acetonitrile과 water의 Antoine 상수는 직접 측정없이 문헌치[13]를 사용하였다.

3-4-2 Recirculating still에 의한 삼성분계 기액평형 측정

Oxazole-acetonitrile-water계에 대한 기액평형 실험은 실험 수행 전에 recirculating still안을 5 mbar 정도의 진공상태로 수시간 방치하여, 만족할 만한 밀폐도를 확인한 후, acetone으로 2시간 이상 비등 순환시켜 세척한 다음 N₂ 가스를 1 시간 이상 흘려보내주며 완전히 건조시켰다. 다음 3-2-1의 oxazole-acetonitrile-water 혼합액을 모액으로 해서 3-2-2의 M₁-M₄ acetonitrile-water 혼합액을 임의의 비율로 가하여, 혼합물의 조성을 바꾸어가며 실험을 수행하였다. Recirculating still 내의 증류플라스크에는 cottrell pump에 의해 용이하게 pumping이 가능하게끔, 예비실험에 의해 혼합물 시료를 250 ml 정도 취하였으며, still 내부는 정밀 수은압력계와 진공 펌프 및 압축기를 이용하여 1013 \pm 0.05 mbar로 조절한 다음 가열하였다. 기·액상의 온도가 일정온도에 도달하면 distillate를 분당 30-40 drop 정도로 유지시키며, 3시간 이상 더 기액상을 순환시켜 평형에 도달되게 한 후, 시료를 채취한 다음, 가스 크로마토그래피로 두번 분석한 평균값을 기·액상 평형조성으로 취하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 증기압

Table 2에는 equilibrium still에 의해 직접 측정된 oxazole의 증기압 데이터로부터 계산된 Antoine 상수와, 측정없이 본 기액평형 계산에 인용 사용한 acetonitrile과 water의 Antoine 상수 문헌값을 나타내었다. Oxazole의 경우 실험에 의한 증기압의 대수값과 절대 온도의 역수값이 직선관계를 이루어 Antoine식에 따라 잘 합치되었음을 확인할 수 있었다.

Table 2. Antoine constants of each chemicals(mm Hg)

Chemicals	Molecular form	Antoine constants		
		A	B	C
Oxazole	C ₃ H ₃ NO	7.18330	1254.643	222.044
Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	7.33986	1482.290	250.523
Water	H ₂ O	8.07131	1730.630	233.426

4-2. Recirculating still에 의한 삼성분계 기액평형

본 연구에서의 기액평형 조성분석시 acetonitrile에 대한 oxazole과 water의 상대 response factor는 각각 1.475와 0.897이었으며, 실험에 의한 정확한 기액상의 조성은 이들 response factor와 식 (6)을 연결하여 계산할 수 있다. Table 3에는 recirculating still로써 temp. = 69.65–77.95°C, $X_1=0.0601-0.7723$, $X_2=0.1021-0.5857$, $X_3=0.0962-0.8378$ 범위에서 수행한 1013 mbar 정압하에서의 oxazole-acetonitrile-water 삼성분계에 대한 기액평형 측정 데이터와, 식 (4)의 two point consistency test식의 좌항에 따른 관련 a, b 측정 포인트의 편차 D_{ab} 를 나타내었다.

Fig. 2는 Table 3의 기액상 평형 조성의 삼각선도로써 “○”표시는 액상평형 조성을 나타내며, 그에 대응하는 기상평형 조성은 “●”표로 표시하였고 두 기액평형 조성간에는 직선으로 상호 연결하여 나타내었다.

Table 3의 삼성분계 데이터로부터 Wilson, NRTL상수 결정에는 Nelder-Mead 방법에 따라 nonlinear least square method로써 합치하였으며, Table 4에는 이렇게 조정 결정된 Wilson과 NRTL의 상수를 나타내었다. 합치된 Wilson과 NRTL 상수[(Wilson, $A_{ij}=(\lambda_{ij}-\lambda_{ii})$;

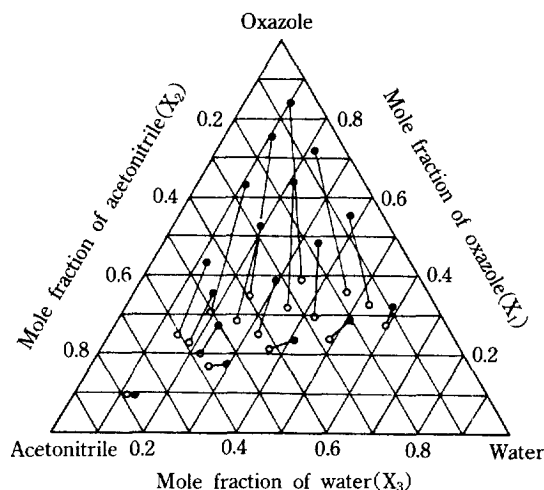


Fig. 2. Vapor-liquid equilibrium compositions for the system oxazole-acetonitrile-water at 1013 mbar. ○ : Liquid phase, ● : Vapor phase

NRTL, $A_{ij}=(g_{ij}-g_{ji})$ 로써, 이들의 활동도 계수 합치식과 연결하여 각 성분의 활동도 계수를 구할 수 있으며, 식 (1)을 이용하면 삼성분계의 각 성분에 대한 기상평형 조성을 계산할 수 있다. Table 5는 직접 측정된 실험 데이터와 Wilson식과 NRTL식에 의해 계산된 기상평형 데이터의 비교표이다. Table 5에서와 같이 실험 데이터와 계산된 평형온도 및 기상평형 조성이 적은 평균편차 $\{\Delta Y=(\Delta Y_1+\Delta Y_2+\Delta Y_3)/3\}$ 로 일치함으로써, 이들 삼성분계가 Wilson식과 NRTL식에 공히 잘 합치되었음을

Table 3. The experimental vapor-liquid equilibrium data for the system oxazole-acetonitrile-water at 1013 mbar

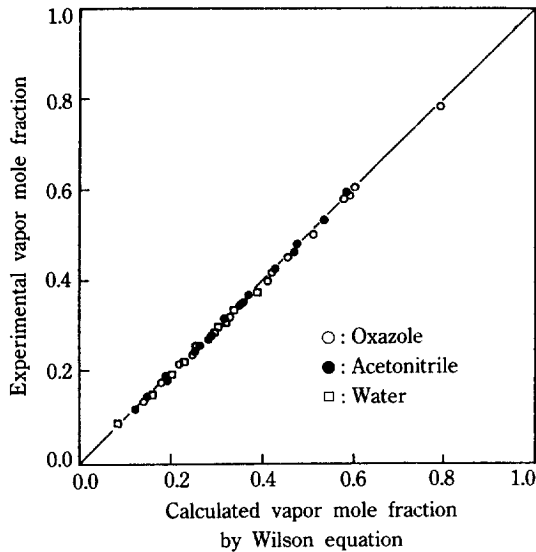
T(°C)	X_1	X_2	Y_1	Y_2	γ_1	γ_2	γ_3	D_{ab}
69.65	0.7723	0.1315	0.7852	0.1225	1.020	1.379	3.140	-0.0179
71.02	0.5337	0.2923	0.5970	0.2574	1.050	1.246	2.740	0.0068
72.50	0.3515	0.4146	0.4224	0.3738	1.088	1.215	2.550	-0.0045
73.95	0.2077	0.5101	0.2732	0.4854	1.137	1.223	2.355	-0.0034
75.38	0.0930	0.5857	0.1332	0.5905	1.183	1.238	2.229	0.0179
71.20	0.5031	0.2276	0.5826	0.2218	1.094	1.371	2.247	-0.0075
72.95	0.3162	0.2939	0.4269	0.3211	1.205	1.451	1.856	-0.0017
74.50	0.1808	0.3405	0.2845	0.4226	1.336	1.568	1.646	-0.0051
76.00	0.0780	0.3726	0.1454	0.5326	1.509	1.720	1.480	0.0122
71.54	0.4753	0.1703	0.5894	0.1857	1.159	1.517	1.935	-0.0060
73.48	0.2854	0.1924	0.4557	0.2636	1.401	1.789	1.509	-0.0018
75.12	0.1578	0.2074	0.3247	0.3547	1.713	2.117	1.323	-0.0025
76.72	0.0678	0.2191	0.1814	0.4685	2.117	2.515	1.204	-0.0071
71.92	0.4514	0.1190	0.6093	0.1484	1.246	1.713	1.692	0.0010
74.00	0.2640	0.1111	0.5070	0.1927	1.657	2.226	1.320	-0.0072
75.85	0.1420	0.1032	0.4042	0.2517	2.315	2.950	1.159	-0.0088
77.95	0.0601	0.1021	0.2657	0.3564	3.366	3.948	1.051	

Table 4. Fitted Wilson & NRTL constants for the system oxazole-acetonitrile-water(cal/mol)

Constants ij	Wilson		NRTL		
	A_{ij}	A_{ji}	A_{ij}	A_{ji}	α_{ij}
12	-334.778	634.929	562.331	-256.405	0.298
13	446.579	1144.301	102.876	1230.989	0.300
23	333.545	1638.652	618.696	935.896	0.274

Table 5. Data fit in correlations for the system oxazole-acetonitrile-water

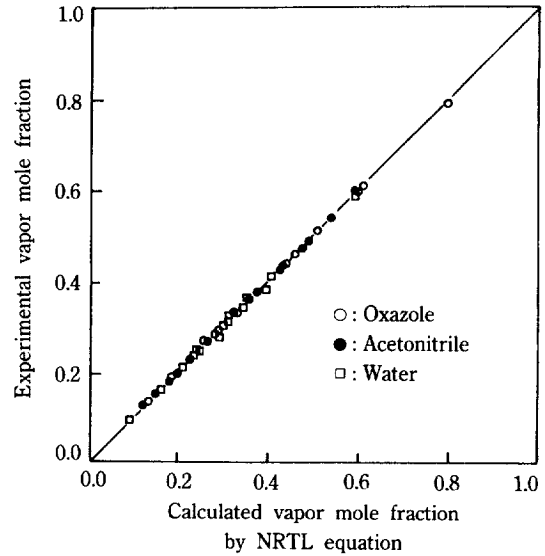
System	Wilson		NRTL	
	$\frac{Mean.}{Max.} \Delta T(^{\circ}C)$	ΔY	$\Delta T(^{\circ}C)$	ΔY
Oxazole-acetonitrile-water	0.23	0.0025	0.22	0.0040
	0.54	0.0186	0.66	0.0145

**Fig. 3. Comparison of measured values with calculated values.**

알 수 있다.

Fig. 3, 4는 비교의 편리를 위해 실험 데이터와 Wilson 및 NRTL식에 의해서 계산된 기액평형 데이터를 비교했을 때의 기상평형 조성 편차도표이다. 도표에서와 같이 특정농도 범위에서 큰 편차를 보임이 없이, 전 농도범위에 걸쳐 적은 편차로써 잘 합치되었음을 보여 준다.

본 연구에서 측정한 삼성분계 기액평형 데이터의 신뢰성여부를 위해 실시하였던 식 (4)에 따른 다성분계를 위한 two point consistency test에 있어서, 임의의 a, b 측정 포인트에 대한 Gibbs-Duhem 식으로부터의 직

**Fig. 4. Comparison of measured values with calculated values.**

접적인 편차 D_{ab} [14]는 Table 3과 같이, 특정 포인트에서 큰 편차를 보임이 없이 평균 0.007 정도로 비교적 좋은 일치성을 보였다. 따라서 이를 근거로 본 연구에서 측정한 oxazole-acetonitrile-water계의 삼성분계 기액평형 데이터를 분리목적에 따른 신빙성 있는 공정설계 자료로 제시하고자 한다.

5. 결 론

Acrylonitrile 제조시 부산되는 oxazole-acetonitrile-water 삼성분계의 기액평형 데이터를 1013 mbar 정압 하에서 recirculating still에 의하여 측정하였으며, Wilson 및 NRTL식에 의해 평균 0.5% 이하의 작은 오차로써 합치시켰다. 이들 삼성분계 데이터가 다성분계를 위한 two point consistency test에 의한 열역학적 일치성 시험을 만족함에 따라 본 삼성분계 기액평형 데이터를 oxazole-acetonitrile-water계의 분리를 위한 공정설계 자료로써 제시한다.

NOMENCLATURE

- A : constant in Antoine vapor pressure equation
- A_i : the area of the component i peak
- A_{ref} : the area of the reference component in mixture
- B : constant in Antoine vapor pressure equation

C : constant in Antoine vapor pressure equation
 CC_i : the amount of component i in the calibration sample
 CC_{ref} : the amount of the reference component in mixture
 CO_i : the percentage of component i present in the analysis sample
 D_{ab} : deviation of pair of points a and b
 F : objective function
 g_{ij} : interaction parameter in the NRTL equation
 i : component
 n : data point
 N : number of components
 P_i^o : vapor pressure of pure component i
 P : total pressure
 RF_i : the response factor for component i
 X_F : the total percentage of the analysis sample
 X_i : liquid phase mole fraction of component i
 X_{ia} : liquid phase mole fraction of component i at point a
 Y_i : vapor phase mole fraction of component i

Greek Letters

α_{ij} : nonrandomness parameter
 γ_i : activity coefficient of component i
 γ_{ia} : activity coefficient of component i at point a
 λ_{ij} : interaction parameter in the Wilson equation

REFERENCES

1. King, C. J.: "Separation Process", McGraw-Hill (1981).
2. Kenemy, S. and Chikany, G.: *Pure & Appl. Chem.*, **61**, 6(1989).
3. Dornal, R.: *Fluid Phase Equilibria*, 9(1982).
4. Kirk and Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley Interscience Pub.(1978).
5. Mark, H. F., Gaylord, N. G. and Bikales, N. M.: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 1, John Wiley & Sons(1964).
6. Blacford, D. S. and York, R.: *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 130(1979).
7. Wilson, S. R. and Patel, R. B.: *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 130(1979).
8. Volpicelli, G.: *Chim. Ind.*, **49**, 720(1967).
9. Schmidt, A. P.: Personal Communication.
10. Hala, E., Pick, J. and Fried, V.: "Vapor-Liquid Equilibrium", Pergamon Press(1967).
11. Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
12. Renon, H. and Prausnitz, J.: *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
13. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA (1981).
14. McDermott, C. and Ellis, S. R. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**(1965).
15. Park, S. J. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**(3), 259(1987).
1. King, C. J.: "Separation Process", McGraw-Hill