

## Solvent-water-pyridine계에 대한 삼성분계의 액-액 평형

서진기 · 이진우 · 박동원

동아대학교 공과대학 화학공학과  
(1991년 8월 21일 접수, 1991년 10월 30일 채택)

### Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems with Solvent-Water-Pyridine

Jin Gi Seo, Jin Woo Lee and Dong Won Park

Department of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A Univ., Busan 604-714, Korea  
(Received 21 August 1991; accepted 30 October 1991)

#### 요 약

25°C에서 solvent(cyclohexane, o-xylene, monochlorobenzene, n-buthyl acetate, aniline, ethyl acetate)-water-pyridine계에 대한 용해도곡선을 측정하여 tie line, plait point를 구하였다. Tie line 계산을 예측하기 위하여 tie line 실험치를 UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델식에 상호연관시켜 모델 중의 파라미터를 결정하였다. 또한 tie line 실험데이터의 건전성과 3성분계에 대한 분배곡선과 선택도곡선을 결정하여 용매의 추출성능을 고찰하였다.

**Abstract**—The experimental binodal curve, tie line and plait point were determined for the ternary systems of pyridine-water with cyclohexane, o-xylene, aniline, monochlorobenzene, n-butyl acetate and ethyl acetate as solvents at 25°C, and those tie line data were used to test thermodynamic consistency. The experimental tie line data were correlated with the UNIQUAC and modified UNIQUAC models, and the parameters in each model and the calculated values of tie lines were predicted. The distribution and selectivity curves in the equilibrium of ternary systems were determined to find the extraction effect.

#### 1. 서 론

화학공업에서 다성분계의 액액 평형의 측정 및 분석은 용매추출 공정의 설계에 있어서 기-액 평형데이터와 함께 평형특성치 추산에 중요한 과제가므로 많은 연구자들[1-7]에 의해 여러 가지 실험데이터가 제시되어 왔다. 또한 이러한 실험데이터의 계산에 의한 만족할 만한 예측은 평형특성치 추산을 하는데 대단히 중요하므로 여러 가지 모델식을 사용, 다양하게 다루어 왔다. 그러한 모델 중 하나는 성분의 분배율을 조성의 함수

로서 경험적으로 나타내주는 모델로서 대표적으로 Othmer-Tobias[8]와 Ishida[9]의 방법 등이 있으며 이러한 모델들은 경험적인 식들이기 때문에 실험데이터의 검증이나 내삽에만 간접적으로 적용되어 왔다. 또 다른 영역의 모델식들은 액체혼합물의 액상의 조성과 온도의 함수로 나타내는 excess Gibbs free energy항이나 활동도계수(activity coefficient) 등으로 혼합물의 상평형을 나타내 주는 모델식으로 NRTL[10], UNIQUAC[11], modified UNIQUAC[12]식과 평형실험치가 없을 때 임의적으로 분류한 group에 의하여 개략적으로 평형추

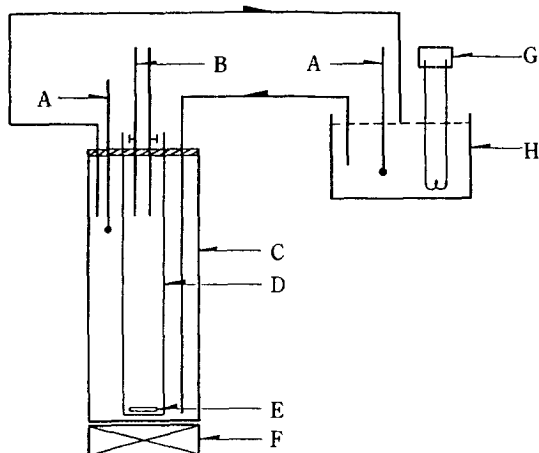


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment.

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

산할 수 있는 UNIFAC[13]식 등이 최근에 활발히 연구되어지고 있다. 또한 용매추출에서 실험데이터의 모델적용과 함께 중요한 것은 추출해 내고자 하는 수용액속의 유기용질에 대한 용매선택으로 평형분배도와 용매의 선택도이며 이러한 성질을 이용하여 용매를 선택하는 연구들도 현재까지 많이 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 25°C solvent-water-pyridine계에서 액-액 평형데이터를 경험적인 모델식과 excess Gibbs free energy식으로 나타나는 여러 가지 모델식과 상호 연관시켜 모델 내의 파라미터를 추산하고 용매층과 물층사이의 분배도와 선택도를 계산, 용매의 추출성능에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

Solvent-water-pyridine계의 binodal curve와 tie line을 결정하기 위하여 Haddad와 Edmister[14]의 cloud-point titrator를 응용한 실험장치는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 투명한 자켓 내의 200 ml 정도의 시료병을 항온으로 유지하기 위하여  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 오차범위 내에 있는 항온조에서 자켓으로 물을 순환시켰고 적정시료의 정확성을 기하기 위하여 눈금폭이 0.01 ml인 microburet을 사용하였다.

시료 중의 물은 2차 증류하여 사용하였고, 사용된 시료는 특급시약을 사용하였으며 그 물성치는 Table 1에 나타내었다. 실험방법은 용해도곡선(binodal curve)의

Table 1. Physical properties of chemicals used

Chemicals	Density (25°C)	Ref. index (25°C)	B. P. (°C)	Source	Purity (%)
cyclohexane	0.7699	1.4310	80.7	Junsei	99.9
o-xylene	0.8700	1.5054	144.4	Junsei	98.5
monochlorobenzene	1.0924	1.5279	131.6	Junsei	99.5
n-butyl acetate	0.8655	1.3982	126.1	Junsei	99.5
aniline	1.0111	1.5880	184.4	Junsei	99.5
ethyl acetate	0.8922	1.3772	77.1	Junsei	99.5
pyridine	0.9742	1.5148	115.2	Junsei	99.8
water	0.9970	1.3325	100.0		

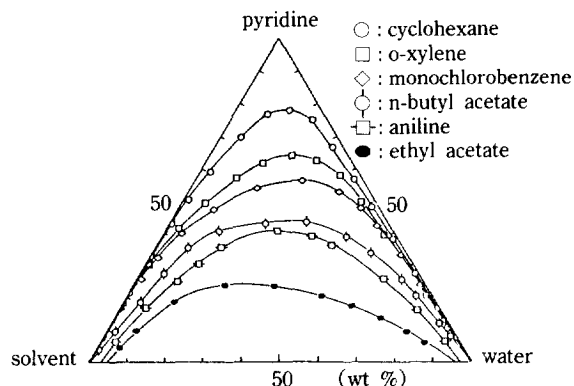


Fig. 2. Comparison of binodal curve for solvent(1)-water (2)-pyridine at 25°C.

결정에는 Othmer[15] 등의 방법을 응용하여 항온이 유지되는 자켓 내의 시료병에 기지의 solvent를 넣고 교반하면서 물, pyridine을 각각 넣은 microburet으로 번갈아 적정시킨다. 이 때 뿌렇게 되는 영역과 맑게 되는 영역의 경계선을 추적하여 결정하였으며 용해도곡선을 이루는 점들은 적정액에 의하여 민감하게 이루어졌다. Tie line은 cross section method[16]에 의하여 solvent (1)-water(2)의 성분비를 중량조성으로 나타내는 점 (A) 70 : 30, (B) 50 : 50, (C) 30 : 70으로 정하고 각각의 성분비에 pyridine의 조성을 증가시켜가며 교반한 후 혼합액체가 액-액 평형에 도달하도록 각각 24시간 충분히 방치해 둔다. 갈린 두 개의 상에서 각각 시료를 채취하여 pyridine 증가에 따른 굴절률을 측정하여 pyridine 농도에 대하여 plot하였다. 이 선도로부터 임의의 굴절률에 따른 pyridine의 조성을 읽어 용해도곡선을 표시한 삼각선도에 있는 A, B, C 점을 따라 pyridine 조성이 증가하는 방향으로 plot한다. 이 때 굴절률은 액-액 평형을 이루는 tie line선상에서 일정하므로 굴절률이

같은 3개의 점을 연결하여 용해도곡선과 만나는 점에서 tie line을 결정하였고 사용된 굴절계는 Abbe 굴절계를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 실험데이터

25°C에서 부분혼합계가 한쌍(solvent-water계)만 존

재하는 type I형태인 3성분계 solvent-water-pyridine계에 대하여 용해도곡선과 tie line데이터를 구하였다. 이때 용매로는 monochlorobenzene, o-xylene, n-butyl acetate, ethyl acetate, aniline, cyclohexane을 사용하였다.

이들 용매의 성능에 따른 용해도곡선을 고찰하기 위하여 Fig. 2에 도시하였고 각 용매들의 용해도곡선 실험데이터는 Table 2에 나타내었으며, 또한 tie line의 평형 조성은 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Binodal curve data for solvent(1)-water(2)-pyridine(3) at 25°C(wt%)

X <sub>1</sub> (A)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> (B)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> (C)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
95.88	0.13	3.99	67.95	1.70	30.35	72.61	1.58	25.81
84.23	0.45	15.32	50.17	5.02	44.81	55.40	5.22	39.38
72.38	0.90	26.72	39.01	8.74	52.25	35.41	14.24	50.35
66.43	0.83	32.74	20.05	17.29	62.66	20.83	23.65	55.52
48.91	1.64	49.45	16.11	20.27	63.62	15.39	28.56	56.05
38.51	3.08	58.41	10.02	26.82	63.16	10.46	34.85	54.69
18.38	7.29	74.33	7.56	31.21	61.23	6.54	42.92	50.54
9.98	11.78	78.24	3.58	44.28	52.14	3.46	54.09	42.45
4.94	19.31	75.75	1.12	71.01	27.87	1.33	70.86	27.81
X <sub>1</sub> (D)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> (E)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> (F)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
100.00	0.00	0.00	97.01	2.99	0.00	95.10	4.90	0.00
64.56	6.61	28.83	89.40	4.09	6.51	87.39	6.64	5.97
44.04	16.63	39.33	74.86	7.24	17.90	74.07	10.82	15.11
31.68	25.88	42.44	63.62	11.91	24.47	54.65	21.44	23.91
30.91	26.89	42.20	46.50	17.73	35.77	48.28	27.51	24.21
25.98	31.19	42.83	34.46	25.50	40.04	45.25	30.67	24.08
24.21	32.55	43.24	25.91	33.91	40.18	37.89	39.09	23.02
21.43	35.52	43.05	18.16	45.85	35.99	28.22	51.55	20.23
12.42	49.07	38.51	9.79	64.78	25.43	16.63	69.69	13.68
5.26	68.04	26.70	4.24	85.76	10.00	6.21	90.58	3.21

(A) cyclohexane, (B) o-xylene, (C) monochlorobenzene, (D) n-butyl acetate, (E) aniline, (F) ethyl acetate

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

Solvent	Solvent layer			Water layer		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
cyclohexane	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.9518	0.0060	0.0422	0.0028	0.9146	0.0827
	0.9068	0.0092	0.0840	0.0052	0.8375	0.1573
	0.7936	0.0214	0.1850	0.0132	0.6835	0.3033
	0.6891	0.0401	0.2708	0.0206	0.5538	0.4257
o-xylene	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.9153	0.0063	0.0784	0.0001	0.9918	0.0081
	0.8215	0.0288	0.1497	0.0005	0.9804	0.0192
	0.7074	0.0675	0.2251	0.0078	0.8459	0.1463
	0.6169	0.0931	0.2900	0.0122	0.7712	0.2166
monochlorobenzene	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6962	0.0502	0.2536	0.0018	0.9529	0.0453
	0.6039	0.0798	0.3163	0.0024	0.9307	0.0669

Table 3. Continued.

Solvent	Solvent layer			Water layer		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
n-butyl acetate	0.5703	0.0914	0.3323	0.0044	0.8874	0.1082
	0.4953	0.1445	0.3641	0.0103	0.8259	0.1638
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6805	0.1631	0.1564	0.0024	0.9780	0.0197
	0.5749	0.2127	0.2123	0.0054	0.9552	0.0394
aniline	0.5368	0.2351	0.2280	0.0057	0.9487	0.0455
	0.4689	0.2616	0.2635	0.0098	0.9200	0.0702
	0.8625	0.1375	0.0000	0.0055	0.9945	0.0000
	0.6492	0.2367	0.1141	0.0067	0.9857	0.0075
	0.5613	0.2808	0.1580	0.0071	0.9815	0.0114
ethyl acetate	0.4160	0.3880	0.1960	0.0082	0.9743	0.0174
	0.2512	0.5163	0.0325	0.0117	0.9532	0.0351
	0.7986	0.2014	0.0000	0.0080	0.9920	0.0000
	0.6906	0.2568	0.0525	0.0095	0.9872	0.0033
	0.5813	0.3230	0.0957	0.0137	0.9784	0.0079
	0.3739	0.4844	0.1418	0.0241	0.9548	0.0211
	0.1939	0.6890	0.1171	0.0452	0.9127	0.0420

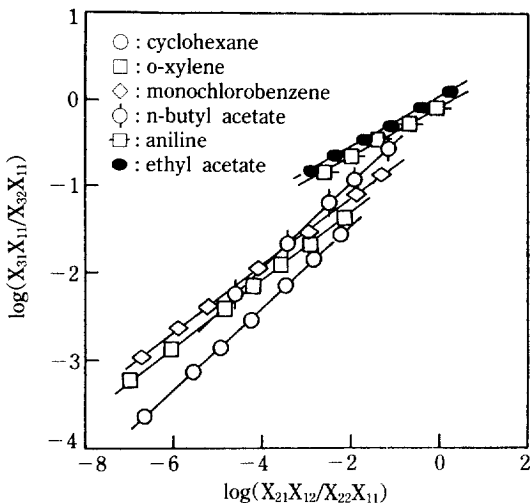


Fig. 3. Ishida correlation for solvent(1)-water(2)-pyridine (3) at 25°C.

### 3-2. 실험데이터의 Consistency

25°C에서 6개의 3성분계인 solvent-water-pyridine계에 대한 실험데이터의 정확도를 확인하기 위하여 Table 4에 있는 6가지의 식들을 적용하여 실험데이터의 상관계수값을 구하였으며 실험데이터가 주어진 상관계수값 범위에서 관계식을 잘 만족시키므로 실험데이터가 건전함을 확인하였으며 대표적으로 solvent-water-pyridine계에 대하여 Ishida식을 적용한 것을 Fig. 3에 도시하여 나타내었다.

### 3-3. 파라미터추산과 액-액 평형조성 계산

25°C에서 3성분계의 액-액 평형을 계산하기 위하여 Table 3에 나타낸 tie line 실험데이터만으로 UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델 내의 파라미터를 계산하였다. 계산방법은 k상에서 j성분의 실험치 tie line을  $X_{jk}^{exp}(i)$ 라 하고 실제 파라미터에서 계산치 tie line을  $X_{jk}^{cal}(i)$ 라 할 때 다음 목적함수

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

를 최소화시켰다. 목적함수를 만족하는 파라미터를 추산하기 위하여 Abrams와 Prausnitz[11], Anderson과 Prausnitz[12]가 각각 excess Gibbs free energy형태로 나타낸 (2)-(8)의 식을 mixing Gibbs free energy식인 (9), (10)과 조합하여 사용하였다.

또한 본 연구에서는 Varhegyi와 Eon[21]이 제시한 방법에 의하여 UNIQUAC, modified UNIQUAC식에서  $U_{11}$ 을 고정시키고 3성분계에서 5개의 파라미터  $U_{22}$ ,  $U_{33}$ ,  $U_{12}$ ,  $U_{13}$ ,  $U_{23}$ 을 초기파라미터로 설정하여 Hooke-Jeeves [22]의 direct search method로 일부분 증분만큼씩 초기파라미터에 더하거나 감해서 목적함수 F를 최소로 할 때의 증분을 취하므로써 tie line 계산치가 computer계산의 각 단계에서 계산되었다. 한편 모델에 있는 파라미터가 물리적으로 의미있는 용해도곡선을 나타내도록 하기 위하여 부분 혼합영역에 들어오는 초기치 파라미터를 정하였고 excess Gibbs free energy는 평형상에서 최소가 된다는 제한조건하에서 mixing Gibbs free en-

Table 4. Correlation of equilibrium data for the solvent-water-pyridine system at 25°C

Equation		o-Xylene	Aniline	n-Butyl acetate	Ethyl acetate	Monochlorobenzene	Cyclohexane
Bachman-Broun[17]	M =	-0.0370	0.0085	-0.0065	0.0069	-0.0099	-0.0841
$X_{11}/X_{22} = MX_{11} + N$	N =	4.3637	0.1714	1.4987	0.3295	1.8393	9.3979
	r =	0.9793	0.9997	-0.7824	0.9992	-0.7809	-0.9965
Hand[18]		0.5164	1.1721	0.7091	0.8910	0.6571	0.9279
$\log(X_{31}/X_{11} = M\log(X_{32}/X_{22})$		-0.4931	0.8041	-0.1185	0.4171	-0.2051	-0.9449
+ N		0.9873	0.9852	0.9872	0.9950	0.9929	0.9983
Othmer-Tobias[8]		0.5239	1.4666	0.6826	1.2001	0.6654	0.9252
$\log[(100 - X_{11})/X_{11}] =$		-0.4778	0.9724	-0.1051	0.5629	-0.1950	-0.9517
$M\log[(100 - X_{22})/X_{22}] + N$		0.9887	0.9765	0.9864	0.9945	0.9933	0.9983
Major-Swenoson[19]		0.5261	1.0208	0.7260	0.8062	0.6630	0.9661
$\log[(100 - X_{31})/X_{31}] =$		0.4824	-0.5297	0.1098	-0.2431	0.2001	0.9140
$M\log[X_{32}/(100 - X_{32})] + N$		0.9837	0.9655	0.9886	0.9811	0.9933	0.9955
Hirata-Fujita[20]		0.5261	1.0208	0.7260	0.8062	0.6630	0.9661
$\log[X_{31}/(100 - X_{31})] =$		-0.4824	0.5297	-0.1098	0.2431	-0.2001	-0.9140
$M\log[X_{32}/(100 - X_{32})] + N$		0.9837	0.9655	0.9886	0.9811	0.9933	0.9955
Ishida[9]		0.3994	0.3745	0.4812	0.3040	0.3915	0.4952
$\log[(X_{31}X_{11}/X_{32}X_{11})] =$		-0.5120	0.0815	-0.0211	0.0700	0.3556	-0.4076
$M\log(X_{21}X_{12}/X_{22}X_{11}) + N$		0.9955	0.9567	0.9973	0.9892	0.9971	0.9938

Table 5. Model parameters for solvent(1)-water(2)-pyridine(3) at 25°C

(a) UNIQUAC model

Solvent	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	RMSD
cyclohexane	1000.00	1667.23	2574.12	3556.33	1808.26	1512.00	0.2906
o-xylene	1000.00	1448.53	52.83	2699.44	2955.19	2104.00	0.5428
monochlorobenzene	1000.00	374.55	3346.56	5749.94	1927.52	1812.93	0.6143
n-butyl acetate	1000.00	1582.20	1434.20	2764.96	1510.11	1570.88	0.3498
aniline	1000.00	822.30	1635.83	1145.54	1622.24	1349.25	0.3400
ethyl acetate	1000.00	1670.67	822.64	1654.73	1027.23	1203.71	0.4509

(b) modified UNIQUAC model

Solvent	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>	RMSD
cyclohexane	1000.00	1467.59	2677.32	5195.64	1939.46	1502.10	0.2688
o-xylene	1000.00	1957.53	127.07	3976.52	3425.90	2254.60	0.5289
monochlorobenzene	1000.00	1742.69	3259.20	7106.64	1879.47	1829.96	0.5950
n-butyl acetate	1000.00	1468.63	1536.69	2591.60	1533.84	1560.10	1.0717
aniline	1000.00	869.20	1588.17	1174.00	1689.76	1352.01	0.6641
ethyl acetate	1000.00	2113.54	1104.29	2774.52	2653.20	1476.42	0.5704

(Constraint : 50 ≤ U ≤ 9999)

ergy를 최소화하는 실제 파라미터의 상한치와 하한치를 정해주었다. 이상으로부터 계산된 파라미터는 Table 5에 나타내었고 또 액-액 평형계산값은 Table 6에 나타내었다.

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

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

으로부터 계산 Table 6에 나타내었으며 실험치와 계산치 간의 비교선도는 대표적으로 o-xylene-water-pyridine에 대하여 Fig. 4에 도시하였다. 이상의 계산은 IBM 386 DX로 행하였다.

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

(a) UNIQUAC model

Solvent	Solvent layer			Water layer		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
cyclohexane	0.9935	0.0065	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.9410	0.0102	0.0487	0.0000	0.9179	0.0821
	0.9051	0.0128	0.0821	0.0000	0.8424	0.1576
	0.8057	0.0199	0.1744	0.0003	0.6918	0.4221
o-xylene	0.9884	0.0023	0.0009	0.0000	0.9998	0.0002
	0.9037	0.0040	0.0923	0.0005	0.9926	0.0069
	0.8464	0.0488	0.1048	0.0006	0.9785	0.0209
	0.7002	0.0645	0.2353	0.0015	0.8498	0.1487
monochlorobenzene	0.6769	0.0831	0.2400	0.0089	0.7748	0.1362
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6660	0.0932	0.2408	0.0015	0.9623	0.0362
	0.5984	0.1001	0.3015	0.0020	0.9311	0.0668
n-butyl acetate	0.5545	0.1058	0.3397	0.0030	0.8911	0.1059
	0.5120	0.1117	0.3762	0.0051	0.8279	0.1669
	0.9815	0.0185	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6801	0.1662	0.1537	0.0020	0.9700	0.0280
aniline	0.5669	0.2177	0.2154	0.0032	0.9501	0.0467
	0.5321	0.2241	0.2438	0.0041	0.9411	0.0548
	0.4665	0.2711	0.2624	0.0081	0.9211	0.0708
	0.8621	0.1377	0.0002	0.0032	0.9940	0.0028
ethyl acetate	0.6472	0.2331	0.1197	0.0066	0.9811	0.0123
	0.5612	0.2800	0.1588	0.0077	0.9842	0.0001
	0.4153	0.3870	0.1977	0.0081	0.9771	0.0148
	0.2552	0.5162	0.2286	0.0127	0.9531	0.0342
	0.7984	0.2016	0.0000	0.0078	0.9922	0.0000
	0.6911	0.2561	0.0528	0.0094	0.9875	0.0031
	0.5811	0.3233	0.0956	0.0135	0.9781	0.0084
	0.3739	0.4841	0.1420	0.0241	0.9508	0.0251
	0.1933	0.6877	0.1190	0.0420	0.9159	0.0421

(b) modified UNIQUAC model

Solvent	Solvent layer			Water layer		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
cyclohexane	0.9995	0.0005	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.9414	0.0080	0.0507	0.0000	0.9180	0.0820
	0.9036	0.0126	0.0838	0.0000	0.8426	0.1574
	0.8028	0.0235	0.1736	0.0001	0.6926	0.3072
o-xylene	0.6866	0.0336	0.2799	0.0006	0.5762	0.4232
	0.9976	0.0024	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.9043	0.0464	0.0049	0.0001	0.9944	0.0055
	0.8264	0.0488	0.1248	0.0001	0.9884	0.0115
monochlorobenzene	0.7064	0.0611	0.2325	0.0103	0.8430	0.1467
	0.6198	0.0987	0.2905	0.0103	0.7773	0.2124
	0.9591	0.0409	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6958	0.0807	0.2235	0.0000	0.9526	0.0473
	0.6262	0.0939	0.2799	0.0001	0.9247	0.0752
	0.5665	0.1071	0.3264	0.0001	0.8921	0.1078

Table 6. Continued.

Solvent	Solvent layer			Water layer		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
n-butyl acetate	0.4866	0.1263	0.3871	0.0004	0.8382	0.1614
	0.9486	0.0514	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6717	0.2051	0.1232	0.0001	0.9793	0.0207
	0.5739	0.2193	0.2068	0.0001	0.9599	0.0400
	0.5424	0.2244	0.2332	0.0001	0.9517	0.0482
aniline	0.4761	0.2366	0.2874	0.0001	0.9283	0.0715
	0.8641	0.1359	0.0000	0.0086	0.9914	0.0000
	0.6442	0.2361	0.1197	0.0094	0.9835	0.0071
	0.5630	0.2801	0.1569	0.0069	0.9811	0.0120
	0.4154	0.3881	0.1965	0.0088	0.9701	0.0211
ethyl acetate	0.2503	0.5161	0.2336	0.0111	0.9511	0.0378
	0.7971	0.2029	0.0000	0.0076	0.9924	0.0000
	0.6942	0.2563	0.0495	0.0091	0.9874	0.0035
	0.5812	0.3234	0.0954	0.0136	0.9780	0.0084
	0.3731	0.4843	0.1426	0.0241	0.9544	0.0215
	0.1937	0.6881	0.1180	0.0451	0.9122	0.0427

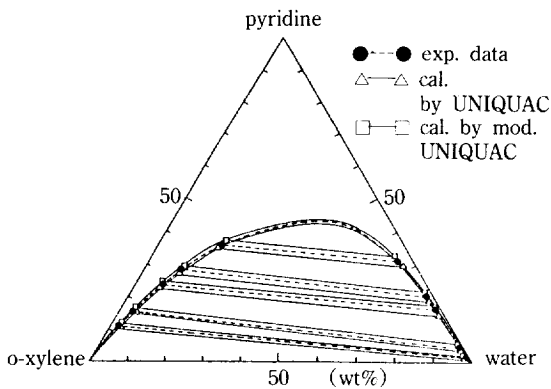


Fig. 4. Comparison of experimental data and values calculated by liquid models for o-xylene(1)-water(2)-pyridine(3) system at 25°C.

## 3-4. Plait point 조성의 결정

용해도곡선상의 plait point 조성은 Treybal과 Weber가 제시한 방법으로 Hand[18]와 Othmer-Tobias[8]가 제시한 식을 이용하여 다음의 관계식으로부터 구하였으

$$\text{Hand: } \frac{X_{32}}{X_{22}} = \frac{X_{31}}{X_{21}} = \frac{X_3}{X_2} \quad (12)$$

$$\frac{X_{31}}{X_{11}} = \frac{X_{32}}{X_{12}} = \frac{X_3}{X_1} \quad (13)$$

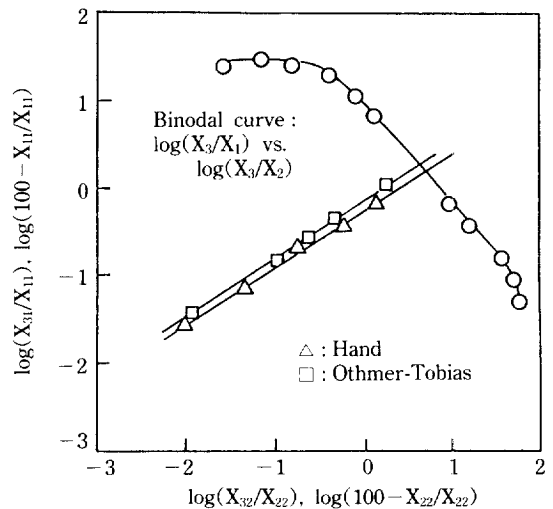


Fig. 5. Plait point determination for monochlorobenzene (1)-water(2)-pyridine(3) at 25°C.

Othmer-Tobias

$$\frac{100 - X_{11}}{X_{11}} = \frac{100 - X_{12}}{X_{12}} = \frac{X_3}{X_1} \quad (14)$$

$$\frac{100 - X_{22}}{X_{22}} = \frac{100 - X_{21}}{X_{21}} = \frac{X_3}{X_2} \quad (15)$$

대표적으로 monochlorobenzene-water-pyridine 계에 대

Table 7. Estimated plait point data for solvent(1)-water(2)-pyridine(3) systems at 25°C(wt%)

Solvent	Hand			Othmer-Tobias		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
cyclohexane	29.69	4.20	66.11	29.97	4.37	65.66
o-xylene	28.26	13.00	58.74	27.46	12.09	60.45
monochlorobenzene	34.91	11.03	54.06	30.28	12.05	57.67
n-butyl acetate	33.24	21.11	45.65	31.07	21.82	47.11
aniline	17.06	48.08	34.86	18.11	46.08	35.81
ethyl acetate	26.84	54.54	18.62	27.24	52.55	20.21

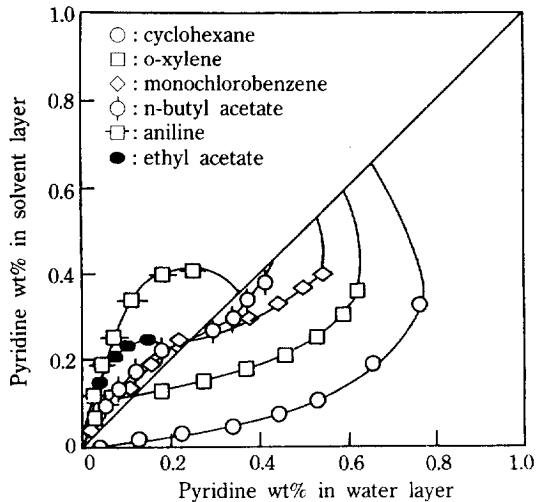


Fig. 6. Distribution of pyridine between water layer and solvent layer at 25°C.

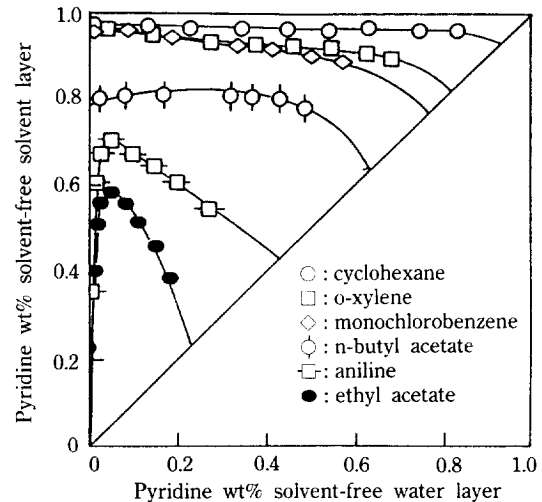


Fig. 7. Selectivity curves for solvent(1)-water(2)-pyridine (3) at 25°C.

하여 Fig. 5에 나타내었다. 나머지 계에 대해서도 마찬가지로 구하여 Table 7에 나타내었다.

### 3-5. 용매의 선택

용매추출 공정에 사용되는 용매를 선택하는 데는 용매의 선택도와 분배도, 회수성, 밀도차, 비등점 등을 고려하여야 한다. 이러한 성질 중 가장 중요한 것은 분배도와 선택도이므로 solvent에 의한 pyridine의 추출 효과를 pyridine의 분배도(D)와 pyridine수용액으로부터 pyridine을 분리해 내는 solvent의 선택도(S)를 다음식

$$D = \frac{\text{pyridine wt\% in solvent layer}}{\text{pyridine wt\% in water layer}} = \frac{X_{31}}{X_{32}} \quad (16)$$

$$S = \frac{\text{pyridine wt\% solvent-free solvent layer}}{\text{pyridine wt\% solvent-free water layer}} = \frac{X_{31}/(X_{31} + X_{21})}{X_{32}/(X_{32} + X_{22})} \quad (17)$$

으로 나타내어 Fig. 6, 7에 나타내었으며 이 때 분배도로부터 o-xylene, monochlorobenzene, n-butyl acetate가 solutropy현상이 일어남을 알 수 있었고 cyclohexane은 선택도는 크나 분배도가 낮음을 알 수 있고 선택도와 분배율이 크며 비등점 차이가 큰 aniline이 pyridine에 대한 solvent로 적합한 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

25°C에서 solvent-water-pyridine계에 대한 용해도곡선 실험데이터와 tie line 실험데이터를 구하였으며 tie line 실험데이터의 건전성 판정에 의하여 건전함을 확인하였고 이 tie line 실험데이터를 이용하여 UNIQUAC식과 modified UNIQUAC식 중의 파라미터를 결정하고 또한 tie line 계산치를 구하였다.

용해도곡선상의 plait point는 Treybal과 Weber가 제시한 방법을 사용하여 Table 7에 나타내었다. 또한 pyridine 수용액에서 pyridine을 추출하는데 사용한 용매



중 o-xylene, monochlorobenzene, n-butyl acetate가 분배시 solutropy 현상이 일어나며 선택도와 분배도가 크며 비등점 차이가 큰 aniline이 pyridine 추출시 훌륭한 용매임을 확인하였다.

## APPENDIX

### (a) UNIQUAC model

$$G^E = G^E(\text{combinatorial}) + G^E(\text{residual}) \quad (2)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i X_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i q_i X_i \ln (\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad (3)$$

### (b) modified UNIQUAC model

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i X_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i X_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i q_i X_i \ln (\sum_j \theta'_j \tau_{ji}) \quad (4)$$

$$\Phi_i = r_i X_i / \sum_j (r_j X_j) \quad (5)$$

$$\theta_i = q_i X_i / \sum_j (q_j X_j) \quad (6)$$

$$\theta'_i = q'_i X_i / \sum_j (q'_j X_j) \quad (7)$$

$$\tau_{ji} = \exp[-(U_{ji} - U_{ii})/RT] \quad (8)$$

### (c) mixing Gibbs free energy

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G^{id}}{RT} \quad (9)$$

여기서

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum_i X_i \ln X_i \quad (10)$$

## NOMENCLATURE

$\Delta G^M$ ,  $\Delta G^{id}$ ,  $G^E$ : mixing, ideal and excess Gibbs free energy, respectively [cal/g·mole]  
 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·mole]  
 T : absolute temperature [K]  
 $U_{ji}$  : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary inter-

action parameter [cal/g·mole]

$X_i$  : mole fraction of component i in the liquid phase

$X_{jk}$  : tie line mole fraction of component j in k phase

$X_{jk}^{exp}(i)$ : the i-th experimental tie line mole fraction of component j in k phase

$X_{jk}^{cal}(i)$ : the i-th calculated tie line mole fraction of component j in k phase

Z : lattice coordination number(set equal to 10)

## Greek Letters

$\Phi_i$  : volume fraction

$\theta_i$  : area fraction

$\theta'_i$  : modified area fraction

$\tau_{ji}$  : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary interaction parameter

## REFERENCES

1. Bottini, S.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 84(1986).
2. Tochigi, K., Hiraga, M. and Kojima, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **13**, 159(1980).
3. Choi, J. S. and Rhim, J. N.: *WHAHAK KONGHAK*, **14**, 185(1986).
4. Choi, J. S., Park, D. W. and Rhim, J. N.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **3**(2), 141(1986).
5. Choi, J. S.: Ph. D., Hanyang-Univ.(1987).
6. Park, D. W.: Ph. D., Hanyang-Univ.(1987).
7. Ana, L. B., Camen, P. and Jose, C.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 285(1990).
8. Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693(1942).
9. Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 693(1960).
10. Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
11. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
12. Anderson, T. F. and Prausnitz, J. M.: *I&EC Pro. Des. Dev.*, **17**, 552(1978).
13. Fredenslund, A., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 1086(1975).
14. Haddad, P. and Edmister, W. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275(1972).
15. Othmer, D. F., White, R. E. and Trueger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240(1941).
16. Radecki, A., Kaczmark, B. and Grazyboski, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 163(1975).

17. Brown, T. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 103(1948).
18. Hand, D. B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961(1930).
19. Major, C. J. and Swenson, Q. J.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 834(1946).
20. Hirata, M. and Fujita, S.: *Kagaku Kikai*, **21**, 201 (1957).
21. Varhegyi, G. and Eon, C.: *I&EC Fundam.*, **16**, 182 (1977).
22. Hooke, R. and Jeeves, T. A.: *Assoc. Comp. Mach.*, **8**, 212(1961).