

용매-물-아세토니트릴계의 액-액 평형에서 염효과

이진우 · 서진기 · 박동원[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 8월 8일 접수, 1995년 4월 20일 채택)

Salt Effect in Liquid-Liquid Equilibrium for Solvent-Water-Acetonitrile System

Jin Woo Lee, Jin Gi Seo and Dong Won Park[†]

Department of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A Univ., Pusan, Korea
(Received 8 August 1994; accepted 20 April 1995)

요 약

Acrylonitrile 제조시 부산물로 생성되는 acetonitrile-water 공비혼합물에 용매로 benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate 및 monochlorobenzene을 선택하여 25°C에서 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계와 solvent(1)-halogen salt solution(KF, NaCl, NaBr, NaI)(2)-acetonitrile(3)계에 대한 액-액 평형 데이터를 구하였다. 각 실험 데이터를 여러 관계식들로부터 건전성을 조사하였으며, 대응선 계산치를 예측하기 위하여 대응선 실험치를 NRTL, UNIQUAC 및 modified UNIQUAC 모델식에 상호 연관시켜 각 모델 내의 파라미터를 추산하고 대응선 계산치를 구하였다. 또한 염의 종류에 따른 염첨가 효과를 고찰하였다.

Abstract—In the process of manufacturing acrylonitrile, azeotrope of acetonitrile-water was come into being as by-product. Benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate and monochlorobenzene as solvents were selected in order to determine the liquid-liquid equilibria for solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3) and solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3) systems. The consistency test for the experimental data was investigated using several correlations. The experimental tie line data were correlated with the NRTL, UNIQUAC and modified UNIQUAC models. The parameters contained in these models were determined. The salt effect on liquid-liquid equilibrium was also studied.

1. 서 론

액-액 평형 데이터는 추출 분리 공정의 개발과 설계에 필요한 열역학적 물성이며, 그 추산은 상평형의 가장 중요한 문제이므로 물질분리를 위해서는 평형 특성치를 구하여야 한다. 이러한 목적으로 상온이나 상압에서 비 전해질 및 전해질 혼합물에 대하여 액체 모델을 적용하거나 개발하는 연구가 많이 진행되어 왔다[1-7]. 이러한 연구들 중에는 전해질 수용액인 혼합용매(mixed

solvent)-염계의 상평형에 대한 고찰은 염을 포함한 액체 혼합물의 종류, 액-액 추출, 전해질 용액으로부터의 염 침전과 같은 단위조작에 실제로 유용하게 이용된다. 3성분계 액-액 평형에서 염을 첨가했을 때 염에 의하여 상호용해도가 감소되어 부분 혼합영역이 증가되는 현상인 salting out 효과와 그 반대로 염에 의하여 상호용해도가 증가되어 부분 혼합영역이 감소되는 현상인 salting in 효과가 연구되어 왔다[8-14].

과잉 Gibbs 에너지로 나타내어지는 액체 모델을 이

용하여 액-액 평형에 대한 염효과를 예측하기 위하여 염을 포함한 4성분계의 액-액 평형을 염을 첨가한 상태에서 용해도 곡선, 대응선을 결정한 후 용해도 곡선은 단일상 영역과 2상 영역의 경계이나 단일상 영역에 속한다고 가정하여 염수용액에서 염농도 만큼 염을 빼면 염을 첨가하지 않는 3성분 상태(salt-free base)가 된다고 하였다[15, 16].

그러므로 본 연구에서는 acrylonitrile 제조시 부생되는 acetonitrile-water 공비혼합물에 용매로서 benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate 및 monochlorobenzene을 선택하여 25°C에서 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계의 용해도 곡선과 대응선을 구하였으며 5% halogen salt solution(KF, NaCl, NaBr, NaI)을 제조하여 solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3)계의 액-액 평형 데이터를 구하였고, 또한 염의 종류에 따른 액-액 평형 거동을 고찰하였으며 NRTL[17], UNIQUAC[18] 및 modified UNIQUAC[19] 모델에 대응선 데이터를 상호 연관시켜 모델 내의 파라미터를 추산하고 대응선 계산치를 구하였으며 염첨가에 따른 분배계수와 선택도를 계산하여 용매추출 성능에 대한 염효과를 고찰하였다.

2. 실험

Solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계의 용해도 곡선과 대응선을 결정하기 위하여 Haddad와 Edmister[20]의 cloud point titration 법을 응용하였다. 실험은 항온조에서 투명한 jacket 내로 물을 순환시켜 시료병의 온도를 일정하게 유지하며 실험하였고, 시료 중의 물은 재증류하여 사용하였으며 그 외의 모든 시료는 특급시약을 그대로 사용하였다.

실험방법으로서 용해도 곡선은 Othmer 등[21]의 방법을 응용하여 항온이 유지되는 시료병에 기지의 solvent를 넣고 교반하면서 물, acetonitrile로 번갈아 적정시킨다. 이 때 백탁이 생기는 영역과 투명하게 되는 영역의 경계선을 추적하여 결정하였다.

대응선은 cross section method[22]에 의하여 solvent(1)-water(2)의 성분비를 중량조성비 (A) 70:30, (B) 50:50, (C) 30:70으로 정하여 각각의 성분비에 acetonitrile의 조성을 증가시키면서 교반 후 혼합용액이 평형에 도달하도록 24시간 충분히 방치해 둔다. 상이 2개의 층으로 분리된 것을 확인한 후 각 층에서 시료를 채취하여 acetonitrile의 증가에 따른 굴절률을 측정하여 plot하였다. 이 때 액-액 평형을 이루는 대응선상에서는 굴절률이 일정하므로 임의의 굴절률이 같은 3개의 점(A, B, C)을 연결하여 용해도 곡선과 만나는 점에서 대응

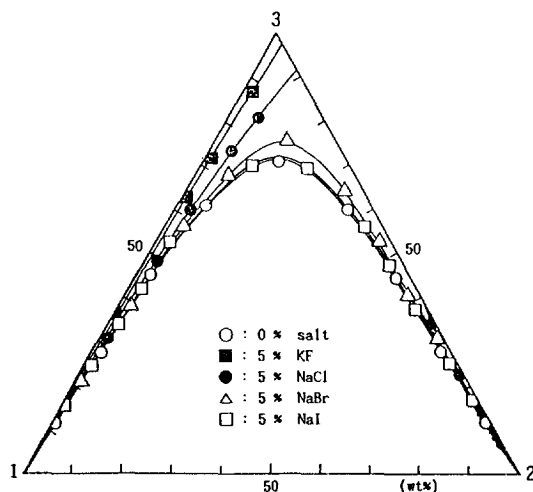


Fig. 1. Salt effect on binodal curve of benzene(1)-water (2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

선을 결정하였다. 또한 염을 포함한 solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3)계에 대해서도 같은 방법으로 용해도 곡선과 대응선을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험 데이터

용매로서 benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate 및 monochlorobenzene을 사용하여 25°C에서 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계와 5% halogen salt solution(KF, NaCl, NaBr, NaI)를 제조하여 solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3)계에 대한 용해도 곡선을 대표적으로 benzene-water-acetonitrile계에 대하여 Fig. 1에 도시하였으며 그 데이터는 Table 1에 나타내었다. 또한 대응선의 평형조성은 Table 2에 나타내었다.

상계점 조성은 Treybal 등[23]이 제시한 방법으로 결정하였다. 용매층의 solvent, water, acetonitrile의 농도를 X_{11} , X_{21} , X_{31} 이라 하고 물층에서는 각각을 X_{12} , X_{22} , X_{32} 라 하면 Hand가 제시한 식을 이용하여 다음의 관계식으로 부터 구하였다.

$$\frac{X_{32}}{X_{22}} = \frac{X_{31}}{X_{21}} = \frac{X_3}{X_2} \quad (1)$$

$$\frac{X_{31}}{X_{11}} = \frac{X_{32}}{X_{12}} = \frac{X_3}{X_1} \quad (2)$$

대표적으로 benzene-water-acetonitrile계에 대하여 Fig. 2에 나타내었으며, 나머지 계에 대해서도 마찬가지로

Table 1. Experimental binodal curve data for solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3) system at 25°C(wt%)
 (1) benzene-halogen salt solution-acetonitrile (2) toluene-halogen salt solution-acetonitrile

	benzene	water	aceto- nitrile	salt		toluene	water	aceto- nitrile	salt
0% salt	90.11	0.86	9.03		0% salt	93.74	0.22	6.04	
	82.76	1.27	15.97			88.17	0.51	11.32	
	74.11	1.78	24.08			79.55	1.08	19.37	
	63.18	2.43	34.39			64.12	2.26	33.62	
	57.81	2.87	39.32			56.29	2.78	40.93	
	45.86	3.78	50.36			48.83	3.42	47.75	
	35.67	5.46	58.87			39.01	4.52	56.47	
	24.44	8.73	66.83			28.74	6.89	64.37	
	13.27	16.49	70.24			13.16	15.83	71.01	
	3.08	49.87	47.05			2.95	49.16	47.89	
5% KF	90.86	0.16	8.97	0.01	5% KF	91.36	0.48	8.13	0.03
	76.24	0.52	23.21	0.03		74.68	0.90	24.37	0.05
	66.09	0.83	33.04	0.04		61.07	1.34	37.52	0.07
	49.68	1.35	48.90	0.07		49.11	1.78	49.02	0.09
	32.51	1.69	65.71	0.07		37.35	1.81	60.74	0.10
	21.30	1.92	76.68	0.10		23.72	2.34	74.03	0.12
	10.47	2.06	87.36	0.11		12.06	12.61	85.19	0.14
	0.11	92.99	2.01	4.89		0.07	91.42	3.70	4.81
	0.13	82.95	12.55	4.37		0.13	83.93	11.52	4.42
	0.08	73.19	22.88	3.85		0.05	74.20	21.84	3.91
5% NaCl	93.85	0.11	6.03	0.01	5% NaCl	93.87	0.89	5.19	0.05
	76.04	0.65	23.28	0.03		80.58	1.74	17.59	0.09
	61.42	1.28	37.23	0.07		70.05	2.39	27.43	0.13
	55.28	1.62	43.01	0.09		56.97	3.23	39.63	0.17
	37.29	2.99	59.56	0.16		37.37	4.45	57.95	0.23
	29.83	3.81	66.16	0.20		21.36	5.54	72.81	0.29
	11.68	6.21	81.78	0.33		12.43	6.38	80.85	0.34
	0.17	92.25	2.72	4.86		0.05	91.22	3.93	4.80
	0.10	84.71	10.73	4.46		0.03	80.09	15.66	4.22
	0.03	71.53	24.68	3.76		0.01	64.89	31.68	3.42
5% NaBr	87.64	0.14	12.21	0.01	5% NaBr	93.34	0.20	6.45	0.01
	83.21	0.62	16.14	0.03		80.51	0.32	19.15	0.02
	75.08	1.01	23.86	0.05		72.82	0.51	26.63	0.03
	68.65	1.42	29.86	0.07		65.68	0.68	33.60	0.04
	58.74	2.12	39.03	0.11		56.09	0.96	42.90	0.05
	49.02	2.78	48.05	0.15		46.07	1.25	52.61	0.07
	32.72	5.19	61.82	0.27		38.62	1.45	59.85	0.08
	24.53	6.93	68.18	0.36		22.45	1.87	75.58	0.10
	11.45	8.22	79.90	0.43		10.51	5.43	83.77	0.29
	3.03	49.14	45.24	2.59		2.23	38.07	57.70	2.00
5% NaI	89.43	0.46	10.09	0.02	5% NaI	93.95	0.12	5.92	0.01
	86.12	0.64	13.21	0.03		82.27	0.81	16.88	0.04
	78.39	1.08	20.47	0.06		74.49	1.15	24.30	0.06
	67.15	1.62	31.14	0.09		67.24	1.49	31.19	0.08
	53.87	2.23	43.78	0.12		58.74	2.14	39.01	0.11
	46.11	2.89	50.85	0.15		49.92	2.99	46.93	0.16
	38.86	3.53	57.42	0.19		39.32	4.06	56.41	0.21
	23.91	7.56	68.13	0.40		24.07	8.28	67.21	0.44
	11.58	16.57	70.98	0.86		13.24	14.79	71.19	0.78
	3.15	46.47	47.93	2.45		2.67	47.90	46.91	2.52

Table 1. Continued

(3) o-xylene-halogen salt solution-acetonitrile

(4) ethylacetate-halogen salt solution-acetonitrile

	o-xylene	water	aceto-nitrile	salt		ethyl-acetate	water	aceto-nitrile	salt
0% salt	92.53	0.74	6.73		0% salt	94.03	3.11	2.86	
	83.63	1.28	15.09			87.17	4.45	8.38	
	73.53	1.75	24.72			79.06	6.41	14.53	
	67.85	2.17	29.98			68.84	8.54	22.62	
	58.26	2.73	39.01			54.92	11.63	33.45	
	49.34	3.32	47.34			43.46	15.92	40.62	
	37.34	4.63	58.03			31.96	22.19	45.85	
	26.74	7.52	65.74			21.78	33.94	44.28	
	13.23	16.34	70.43			14.02	51.23	34.75	
5% KF	2.12	50.24	47.64		5% KF	8.11	90.67	1.22	
	90.05	0.15	9.79	0.01		93.14	0.60	6.23	0.03
	77.09	0.51	22.37	0.03		79.42	0.88	19.65	0.05
	57.58	0.89	41.48	0.05		53.86	1.44	44.62	0.08
	49.03	1.08	49.83	0.06		46.79	1.65	51.47	0.09
	26.29	1.59	72.04	0.08		33.04	1.80	65.06	0.10
	17.48	1.88	80.54	0.10		15.48	2.19	82.21	0.12
	8.53	2.10	89.26	0.11		7.32	2.38	90.17	0.13
	0.03	91.76	3.38	4.83		4.21	88.61	2.52	4.66
5% NaCl	0.08	85.53	9.89	4.50	5% NaCl	2.13	81.20	12.40	4.27
	0.04	73.80	22.28	3.88		0.46	72.25	23.49	3.80
	92.13	0.28	7.58	0.01		93.41	0.83	5.72	0.04
	79.35	0.91	19.69	0.05		78.16	1.88	19.86	0.10
	64.58	1.80	33.53	0.09		57.83	3.35	38.64	0.18
	55.04	2.37	42.47	0.12		35.93	5.30	58.49	0.28
	32.41	3.87	63.52	0.20		24.31	5.87	69.51	0.31
	23.76	5.01	70.97	0.26		17.58	6.57	75.50	0.35
	11.52	7.02	81.46	0.35		7.75	7.44	84.42	0.39
5% NaBr	0.11	91.69	3.37	4.83	5% NaBr	2.75	88.75	3.83	4.67
	0.37	77.59	17.96	4.08		1.81	77.86	16.23	4.10
	0.13	63.77	32.74	3.36		0.45	62.21	34.07	3.27
	88.17	0.13	11.69	0.01		92.95	0.60	6.42	0.03
	79.52	0.29	20.17	0.02		83.37	0.93	15.65	0.05
	66.58	0.62	32.77	0.03		72.08	1.40	26.45	0.07
	57.42	0.99	41.54	0.05		61.87	1.84	36.19	0.10
	47.90	1.49	50.53	0.08		51.84	2.31	45.73	0.12
	37.35	1.91	60.64	0.10		42.82	2.77	54.26	0.15
5% NaI	26.68	2.31	70.89	0.12	5% NaI	32.17	4.00	63.62	0.21
	19.64	3.20	76.99	0.17		26.45	6.77	67.48	0.30
	10.37	8.24	80.96	0.43		13.15	13.41	72.73	0.71
	1.68	40.75	55.75	2.14		8.59	55.51	32.98	2.92
	91.03	0.20	8.76	0.01		93.16	1.26	5.51	0.07
	82.87	0.53	16.57	0.03		85.74	2.40	11.73	0.13
	75.26	0.83	23.87	0.04		77.54	3.79	18.48	0.19
	67.83	1.28	30.82	0.07		69.59	4.96	25.19	0.26
	58.69	2.12	39.08	0.11		57.07	7.86	34.66	0.41
	49.57	2.94	47.34	0.15		46.92	10.51	42.02	0.55
	34.24	4.97	60.53	0.26		38.79	15.46	44.94	0.81
	22.13	9.10	68.29	0.48		23.26	30.88	44.23	1.63
	13.21	14.69	71.33	0.77		12.11	56.02	28.92	2.95
	5.42	29.94	63.06	1.58		7.31	84.19	4.07	4.43

Table 1. Continued

(5) monochlorobenzene-halogen salt solution-acetonitrile

	monochloro- benzene	water	aceto- nitrile	salt
0% salt	90.26	1.02	8.72	
	84.92	1.21	13.87	
	73.87	2.12	24.01	
	65.36	2.93	31.71	
	58.23	3.72	38.05	
	47.66	4.43	47.91	
	39.42	5.75	54.83	
	28.32	8.73	62.95	
	17.19	13.48	69.33	
5% KF	8.76	71.22	20.02	
	93.07	0.11	6.81	0.01
	75.43	0.60	23.94	0.03
	57.85	1.36	40.72	0.07
	49.07	1.78	49.06	0.09
	24.41	2.14	73.34	0.11
	15.32	2.34	82.23	0.12
	7.56	2.62	89.68	0.14
	0.04	92.96	2.11	4.89
5% NaCl	0.02	81.77	13.91	4.30
	0.01	73.11	23.03	3.85
	90.73	0.22	9.04	0.01
	72.78	1.05	26.11	0.06
	56.58	1.58	41.76	0.08
	36.84	3.31	59.48	0.13
	28.87	4.20	66.71	0.22
	15.53	5.98	78.18	0.31
	7.18	6.74	85.73	0.35
5% NaBr	0.04	97.29	2.62	4.87
	0.03	83.82	11.74	4.41
	0.01	69.42	26.92	3.65
	91.76	0.15	8.08	0.01
	83.21	0.46	16.31	0.02
	72.83	0.86	26.26	0.05
	64.19	1.19	34.56	0.06
	56.38	1.70	41.83	0.09
	47.69	2.31	49.88	0.12
5% NaI	37.39	2.93	59.53	0.15
	26.03	3.91	69.85	0.21
	11.42	10.89	77.12	0.57
	6.73	16.38	76.03	0.86
	90.15	0.15	9.69	0.01
	79.64	0.39	19.95	0.02
	70.36	0.79	28.81	0.04
	62.03	1.04	36.88	0.05
	55.73	1.44	42.75	0.08
	44.12	2.82	52.91	0.15
	35.04	4.97	59.73	0.26
	24.03	8.49	67.03	0.45
	11.25	18.65	69.12	0.98
	3.85	17.52	53.97	2.11

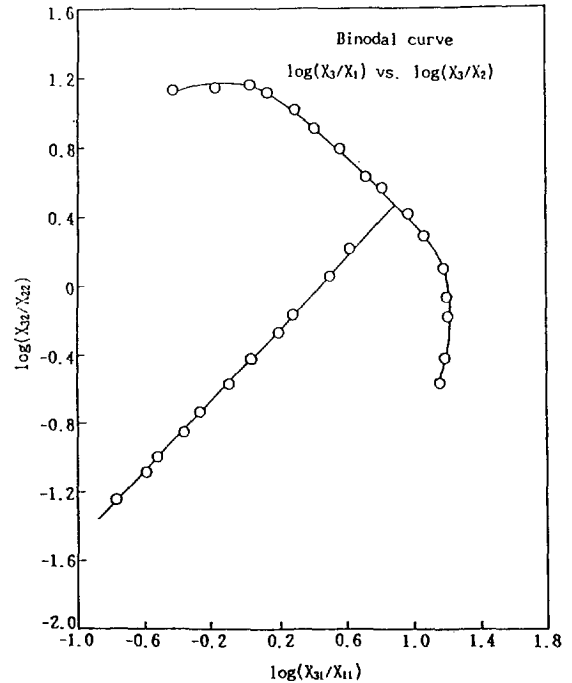


Fig. 2. Plait point determination for benzene(1)-water(2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

구하여 Table 3에 나타내었다.

3-2. 실험 데이터의 건전성

Solvent(1)-water(or halogen salt solutions)(2)-acetonitrile(3)계에 대한 실험 데이터의 건전성을 확인하기 위하여 대응선 데이터를 Table 4에 있는 6가지의 식들에 적용시켜 상관계수값을 구하였으며, 실험 데이터가 주어진 상관계수값 범위에서 관계식을 잘 만족시키고 있고 이들 중 대표적으로 benzene-halogen salt solution-acetonitrile계를 Hand식과 상호 연관시켜 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 직선 관계로 나타나 실험 데이터는 간접적으로 건전하다고 판정하였다.

3-3. 파라미터의 추산과 액-액 평형 조성 계산

실험에 의한 대응선 데이터를 Saravanan과 Srinivasan[15], Ramasubramanian과 Srinivasan[16] 등이 연구한 방법과 같이 용해도 곡선상에서 염농도 만큼 염을 제거하여 4성분계의 액-액 평형을 3성분계의 액-액 평형으로 전환시킨 후 대응선 조성으로 NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델 내의 파라미터를 계산하였다.

계산하는 방법은 k상에서 j성분의 실험치 대응선 조

Table 2. Experimental tie line data for solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3) system at 25°C
salt-free basis(mole%)

salt	benzene layer			water layer			salt	toluene layer			water layer		
	X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}		X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
A	0.8118	0.0336	0.1546	0.0004	0.9875	0.0121	A	0.8648	0.0104	0.1249	0.0002	0.9877	0.0121
	0.6570	0.0510	0.2919	0.0016	0.9679	0.0305		0.6815	0.0334	0.2852	0.0008	0.9755	0.0237
	0.5090	0.0716	0.4194	0.0026	0.9391	0.0584		0.5116	0.0603	0.4281	0.0018	0.9512	0.0469
	0.3606	0.0885	0.5509	0.0041	0.8885	0.1074		0.3889	0.0823	0.5288	0.0029	0.9244	0.0727
	0.1738	0.1557	0.6705	0.0081	0.7565	0.2354		0.1581	0.1555	0.6865	0.0064	0.7840	0.2096
B	0.8363	0.0068	0.1569	0.0003	0.9872	0.0126	B	0.8143	0.0233	0.1624	0.0004	0.9904	0.0092
	0.6212	0.0194	0.3594	0.0003	0.9620	0.0376		0.6632	0.0301	0.3067	0.0004	0.9750	0.0246
	0.4982	0.0285	0.4733	0.0003	0.9405	0.0592		0.5251	0.0383	0.4365	0.0003	0.9571	0.0426
	0.3629	0.0399	0.5972	0.0003	0.9042	0.0956		0.3557	0.0506	0.5937	0.0002	0.9143	0.0855
	0.2982	0.0476	0.6542	0.0002	0.8763	0.1235		0.2458	0.0615	0.6927	0.0001	0.8728	0.1271
C	0.8208	0.0091	0.1701	0.0004	0.9875	0.0121	C	0.8510	0.0436	0.1054	0.0001	0.9918	0.0081
	0.6171	0.0239	0.3590	0.0003	0.9671	0.0326		0.6736	0.0661	0.2603	0.0001	0.9775	0.0224
	0.4766	0.0389	0.4845	0.0002	0.9436	0.0562		0.5231	0.0834	0.3935	0.0001	0.9247	0.0752
	0.3827	0.0514	0.5659	0.0002	0.9214	0.0784		0.3801	0.1030	0.5169	0.0001	0.9247	0.0752
	0.2013	0.0923	0.7064	0.0001	0.8370	0.1630		0.1955	0.1253	0.6793	0.0000	0.8312	0.1688
D	0.8764	0.0086	0.1151	0.0006	0.9922	0.0072	D	0.8474	0.0019	0.1507	0.0001	0.9844	0.0155
	0.7130	0.0242	0.2628	0.0013	0.9782	0.0205		0.6432	0.0139	0.3429	0.0008	0.9591	0.0401
	0.5606	0.0423	0.3971	0.0025	0.9583	0.0392		0.5384	0.0204	0.4412	0.0013	0.9386	0.0601
	0.3865	0.0734	0.5401	0.0045	0.9166	0.0789		0.3564	0.0328	0.6108	0.0026	0.8780	0.1193
	0.1882	0.1362	0.6756	0.0076	0.8093	0.1831		0.1922	0.0454	0.7624	0.0047	0.7547	0.2406
E	0.8278	0.0139	0.1583	0.0004	0.9837	0.0158	E	0.8510	0.0145	0.1345	0.0003	0.9888	0.0109
	0.6413	0.0405	0.3182	0.0010	0.9630	0.0359		0.6611	0.0349	0.3040	0.0009	0.9687	0.0304
	0.4645	0.0585	0.4770	0.0019	0.9252	0.0729		0.5014	0.0509	0.4476	0.0016	0.9433	0.0552
	0.3658	0.0692	0.5649	0.0026	0.8890	0.1084		0.3726	0.0730	0.5544	0.0026	0.9080	0.0894
	0.1522	0.1529	0.6949	0.0083	0.7252	0.2665		0.1735	0.1440	0.6825	0.0052	0.7887	0.2061

salt	o-xylene layer			water layer			salt	ethylacetate layer			water layer		
	X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}		X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
A	0.8096	0.0382	0.1522	0.0003	0.9893	0.0104	A	0.8149	0.1319	0.0531	0.0178	0.9764	0.0058
	0.6424	0.0580	0.2996	0.0007	0.9669	0.0324		0.6351	0.1897	0.1752	0.0190	0.9611	0.0199
	0.4977	0.0699	0.4324	0.0012	0.9429	0.0560		0.5125	0.2378	0.2497	0.0206	0.9428	0.0366
	0.3668	0.0881	0.5451	0.0019	0.9075	0.0906		0.3651	0.2838	0.3511	0.0231	0.9081	0.0688
	0.1740	0.1273	0.6987	0.0037	0.7860	0.2103		0.1538	0.4282	0.4180	0.0337	0.7800	0.1863
B	0.8654	0.0016	0.1329	0.0000	0.9919	0.0081	B	0.8500	0.0281	0.1219	0.0090	0.9794	0.0116
	0.7022	0.0144	0.2834	0.0001	0.9797	0.0202		0.6978	0.0333	0.2689	0.0069	0.9640	0.0291
	0.5874	0.0215	0.3911	0.0001	0.9678	0.0321		0.5696	0.0390	0.3914	0.0050	0.9419	0.0531
	0.3657	0.0314	0.6029	0.0001	0.9204	0.0795		0.4245	0.0453	0.5302	0.0034	0.9117	0.0849
	0.2487	0.0382	0.7131	0.0001	0.8723	0.1276		0.2825	0.0514	0.6661	0.0009	0.8742	0.1249
C	0.8122	0.0151	0.1727	0.0002	0.9848	0.0150	C	0.8497	0.0388	0.1115	0.0061	0.9847	0.0092
	0.6850	0.0298	0.2852	0.0003	0.9723	0.0274		0.6694	0.0667	0.2639	0.0054	0.9607	0.0339
	0.5465	0.0474	0.4061	0.0006	0.9507	0.0487		0.5086	0.0878	0.4036	0.0047	0.9357	0.0596
	0.3977	0.0687	0.5336	0.0007	0.9115	0.0878		0.3662	0.1094	0.5244	0.0035	0.8957	0.1008
	0.2155	0.0950	0.6895	0.0003	0.8237	0.1760		0.1764	0.1486	0.6750	0.0008	0.8024	0.1968

Table 2. Continued

salt	o-xylene layer			water layer			salt	ethylacetate layer			water layer		
	X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂		X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂
D	0.8578	0.0027	0.1395	0.0001	0.9888	0.0111	D	0.8466	0.0281	0.1253	0.0154	0.9748	0.0098
	0.6669	0.0108	0.3223	0.0003	0.9689	0.0308		0.6850	0.0394	0.2756	0.0161	0.9551	0.0288
	0.5449	0.0169	0.4382	0.0005	0.9482	0.0513		0.5301	0.0529	0.4170	0.0176	0.9276	0.0548
	0.3681	0.0329	0.5990	0.0011	0.9007	0.0982		0.3792	0.0692	0.5536	0.0199	0.8773	0.1028
	0.1599	0.0591	0.7810	0.0025	0.7472	0.2503		0.1701	0.1089	0.7210	0.0271	0.6879	0.2850
E	0.8633	0.0038	0.1329	0.0001	0.9882	0.0117	E	0.8357	0.0584	0.1059	0.0155	0.9762	0.0083
	0.6425	0.0256	0.3319	0.0004	0.9658	0.0338		0.6956	0.1004	0.2040	0.0163	0.9644	0.0193
	0.5297	0.0361	0.4341	0.0007	0.9454	0.0540		0.5331	0.1537	0.3132	0.0173	0.9435	0.0392
	0.3396	0.0761	0.5843	0.0014	0.8934	0.1052		0.3321	0.2355	0.4323	0.0194	0.8970	0.0837
	0.1783	0.1183	0.7034	0.0026	0.7922	0.2052		0.2050	0.3410	0.4540	0.0281	0.8255	0.1464

salt	monochlorobenzene layer			water layer		
	X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂
A	0.8646	0.0307	0.1047	0.0004	0.9897	0.0099
	0.6508	0.0580	0.2912	0.0013	0.9645	0.0342
	0.5651	0.0701	0.3648	0.0015	0.9495	0.0490
	0.3832	0.1075	0.5093	0.0019	0.9042	0.0939
	0.1227	0.1976	0.6797	0.0064	0.7014	0.2922
B	0.8275	0.0067	0.1658	0.0001	0.9906	0.0093
	0.6738	0.0153	0.3109	0.0001	0.9773	0.0226
	0.5204	0.0272	0.4524	0.0001	0.9561	0.0438
	0.3617	0.0465	0.5918	0.0000	0.9185	0.0815
	0.2515	0.0599	0.6886	0.0000	0.8727	0.1273
C	0.8467	0.0028	0.1505	0.0001	0.9916	0.0083
	0.6453	0.0293	0.3254	0.0001	0.9784	0.0215
	0.5262	0.0423	0.4315	0.0001	0.9650	0.0349
	0.3653	0.0521	0.5826	0.0001	0.9386	0.0613
	0.1847	0.0883	0.7270	0.0000	0.8611	0.1389
D	0.8922	0.0041	0.1037	0.0001	0.9911	0.0088
	0.6359	0.0229	0.3412	0.0006	0.9655	0.0339
	0.5456	0.0322	0.4222	0.0008	0.9495	0.0497
	0.3853	0.0469	0.5678	0.0013	0.9090	0.0897
	0.1499	0.0893	0.7608	0.0035	0.7461	0.2504
E	0.8903	0.0041	0.1056	0.0001	0.9918	0.0081
	0.6701	0.0143	0.3156	0.0003	0.9687	0.0310
	0.5250	0.0238	0.4512	0.0006	0.9424	0.0570
	0.3653	0.0410	0.5945	0.0012	0.8959	0.1029
	0.1706	0.1228	0.7066	0.0029	0.7734	0.2237

A: 0% salt, B: 5% KF, C: 5% NaCl, D: 5% NaBr, E: 5% NaI

Table 3. Plait points calculated for solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile system at 25°C salt-free basis(wt%)

system	solvent	water	acetonitrile
A	8.76	23.17	68.07
B	7.79	18.07	74.14
C	9.53	20.26	70.21
D	7.74	24.28	67.98
E	6.26	10.81	82.93
F	10.33	19.52	70.15
G	8.82	23.46	67.72
H	5.73	13.45	80.82
I	9.68	20.64	69.73
J	21.63	33.81	44.56
K	13.15	14.12	72.73
L	23.26	32.51	44.23
M	10.74	21.62	67.64
N	6.73	17.24	76.03
O	11.25	19.63	69.12

A: benzene(1)-water(2)-acetonitrile(3)
 B: benzene(1)-5% NaBr(2)-acetonitrile(3)
 C: benzene(1)-5% NaI(2)-acetonitrile(3)
 D: toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)
 E: toluene(1)-5% NaBr(2)-acetonitrile(3)
 F: toluene(1)-5% NaI(2)-acetonitrile(3)
 G: o-xylene(1)-water(2)-acetonitrile(3)
 H: o-xylene(1)-5% NaBr(2)-acetonitrile(3)
 I: o-xylene(1)-5% NaI(2)-acetonitrile(3)
 J: ethylacetate(1)-water(2)-acetonitrile(3)
 K: ethylacetate(1)-5% NaBr(2)-acetonitrile(3)
 L: ethylacetate(1)-5% NaI(2)-acetonitrile(3)
 M: monochlorobenzene(1)-water(2)-acetonitrile(3)
 N: monochlorobenzene(1)-5% NaBr(2)-acetonitrile(3)
 O: monochlorobenzene(1)-5% NaI(2)-acetonitrile(3)

Table 4. Correlation of equilibrium data for benzene-halogen salt solution-acetonitrile system at 25°C

equation	0% salt	5% KF	5% NaCl	5% NaBr	5% NaI
Bachman-Brown[24]	A = 0.6540	0.7344	0.7678	0.7245	0.6730
$X_{11}/X_{22} = A X_{11} + B$	B = 0.3421	0.2689	0.2355	0.2752	0.3301
	r = 0.9998	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
Hand[25]	C = 0.9505	1.0252	1.0072	0.9718	1.0241
$\log(X_{31}/X_{11}) =$	D = 0.4427	0.5740	0.6109	0.5580	0.4869
C $\log(X_{32}/X_{22}) + D$	r = 0.9996	0.9998	0.9995	0.9998	0.9997
Major-Swenson[26]	E = 0.7339	1.0156	0.9874	0.9423	0.9855
$\log[(100-X_{31})/X_{31}] =$	F = 0.4098	-0.5602	-0.5834	-0.5213	-0.4419
E $\log[(100-X_{32})/X_{32}] + F$	r = 0.9984	0.9997	0.9994	0.9994	0.9991
Ishida[27]	G = 0.4585	0.0362	-0.6727	0.3944	0.4597
$\log[(X_{31}X_{12})/(X_{32}X_{11})] =$	H = 0.0997	-2.1383	-5.6676	0.0824	0.0732
G $\log[(X_{21}X_{12})/(X_{22}X_{11})] + H$	r = 0.9934	0.8334	0.7315	0.9966	0.9997
Othmer-Tobias[28]	I = 2.0705	1.0481	1.0414	0.9998	1.0336
$\log[(100-X_{11})/X_{11}] =$	J = -2.1056	0.5990	0.6509	0.5611	0.4951
I $\log[(100-X_{22})/X_{22}] + J$	r = 0.9987	0.9997	0.9994	0.9999	0.9997
Hirata-Fujita[29]	K = 0.9177	1.0154	0.9873	0.9423	1.0018
$\log[X_{31}/(100-X_{31})] =$	L = 0.4015	0.5600	0.5833	0.5213	0.4582
K $\log[X_{32}/(100-X_{32})] + L$	r = 0.9997	0.9997	0.9994	0.9994	0.9995

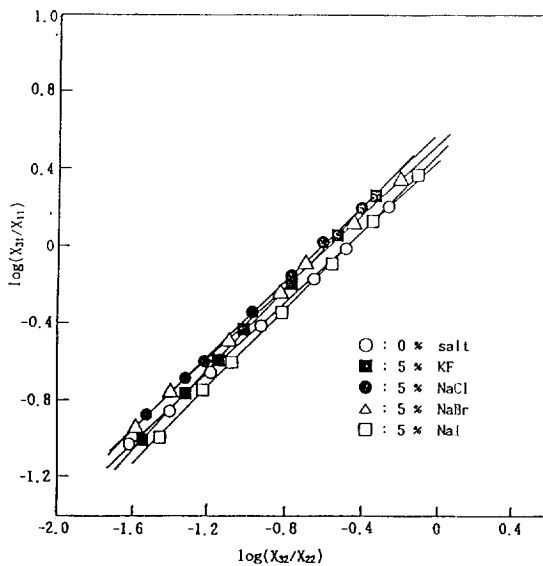


Fig. 3. Hand correlation for benzene(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

성을 $X_{jk}^{exp}(i)$ 라 하고 실제 파라미터에서 계산치 대응선 조성을 $X_{jk}^{cal}(i)$ 라 할 때 다음 목적함수

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

을 최소화시켰다. 목적함수를 만족시키는 파라미터를 추산하고 대응선의 조성을 계산하기 위하여 Renon과 Prausnitz, Anderson과 Prausnitz가 excess Gibbs energy 형태로 나타낸 NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC식을 mixing Gibbs energy식과 조합하여 사용하였으며, 계산에 사용된 각 모델의 표현식은 다음과 같다.

(a) NRTL model

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i X_i \frac{\sum_j X_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_j X_j G_{ji}} \quad (4)$$

(b) UNIQUAC model

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^E}{RT} (\text{combinatorial}) + \frac{G^E}{RT} (\text{residual}) \quad (5)$$

$$\frac{G^E}{RT} (\text{com.}) = \sum_i X_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} \sum_q X_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (6)$$

$$\frac{G^E}{RT} (\text{res.}) = - \sum_i q_i X_i \ln (\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad (7)$$

(c) modified UNIQUAC model

$$\frac{G^E}{RT} (\text{com.}) = \sum_i X_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} \sum_q X_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (8)$$

Table 5. Model parameters for solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3) system at 25°C

(a) NRTL model

	g_{11}	g_{22}	g_{33}	g_{12}	g_{13}	g_{23}	α_{12}	α_{13}	α_{23}	RMSD
benzene										
0% salt	1000.00	2925.18	3103.00	4615.98	1675.22	3677.00	0.2990	0.0148	0.3500	0.1570
5% KF	1000.00	3462.80	4756.98	5374.23	2803.00	4009.00	0.1710	0.6640	0.0043	0.0266
5% NaCl	1000.00	2778.97	3310.00	6249.12	1926.00	3622.00	0.2530	0.1800	0.0430	0.0404
5% NaBr	1000.00	2914.02	3120.00	6498.91	1618.88	3590.00	0.2730	0.0840	0.1430	0.1427
5% NaI	1000.00	3618.00	4799.98	4577.00	2742.00	3985.00	0.1560	0.6430	0.0020	0.1092
toluene										
0% salt	1000.00	2968.00	3057.00	6061.00	1538.00	3568.00	0.2800	0.0920	0.1380	0.1609
5% KF	1000.00	2770.01	3395.62	4947.98	2505.00	3706.00	0.2740	0.5628	0.0220	0.0021
5% NaCl	1000.00	2913.00	3353.97	6576.79	2394.97	3691.00	0.2950	0.5365	0.0060	0.0487
5% NaBr	1000.00	2638.91	4864.37	9065.14	3461.80	3831.17	0.1980	0.9568	0.0740	0.3430
5% NaI	1000.00	2849.18	3355.80	6707.48	1814.09	3624.00	0.2780	0.0855	0.0010	0.4053
o-xylene										
0% salt	1000.00	2941.01	3191.17	4394.07	1687.00	3619.00	0.2780	0.1122	0.1380	0.1002
5% KF	1000.00	2691.08	4518.22	9014.26	3313.01	3865.01	0.1960	0.9790	0.0010	0.0790
5% NaCl	1000.00	2936.98	4629.88	8964.75	3295.00	3877.01	0.2180	0.9965	0.0518	0.0401
5% NaBr	1000.00	3488.80	4714.20	5677.77	2903.98	4067.00	0.1870	0.7820	0.2998	0.1390
5% NaI	1000.00	3619.01	4682.80	5465.01	2809.00	3971.00	0.1950	0.7640	0.0010	0.1767
ethylacetate										
0% salt	1000.00	3460.00	665.00	8562.00	1447.00	2823.00	0.2200	0.9870	0.2310	0.4589
5% KF	1000.00	3301.20	692.80	8152.78	3602.77	2726.98	0.2600	0.6150	0.0010	0.1076
5% NaCl	1000.00	3035.60	887.80	8416.80	3645.38	2683.00	0.2570	0.7090	0.0770	0.3632
5% NaBr	1000.00	3569.00	517.00	8193.73	3330.85	2704.00	0.2570	0.9528	0.0340	0.4631
5% NaI	1000.00	3767.43	108.59	9053.50	1463.71	2915.21	0.1985	0.9043	0.2198	0.5532
monochlorobenzene										
0% salt	1000.00	3096.00	2988.61	4280.02	1980.00	3489.00	0.2280	0.6098	0.2058	0.2032
5% KF	1000.00	2793.00	3397.00	6592.00	2625.00	3718.00	0.2470	0.6750	0.0010	0.0139
5% NaCl	1000.00	2874.00	3335.00	6434.00	2124.00	3691.00	0.2520	0.4950	0.0590	0.1357
5% NaBr	1000.00	3526.61	4717.01	7043.46	2892.00	4041.00	0.1980	0.7680	0.1880	0.1786
5% NaI	1000.00	3874.00	4827.98	5399.96	2813.98	4082.00	0.1550	0.7320	0.0010	0.1533

(b) UNIQUAC model

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
benzene							
0% salt	1000.00	3726.20	6108.32	4529.32	2586.13	3728.60	0.2496
5% KF	1000.00	3611.01	3901.00	8682.98	2797.80	3838.00	0.1687
5% NaCl	1000.00	3254.06	6876.86	6830.00	2216.80	3394.00	0.1849
5% NaBr	1000.00	3176.06	3322.37	7140.68	1995.33	3172.06	0.2644
5% NaI	1000.00	3971.00	4945.98	9410.80	2779.80	3958.00	0.3163
toluene							
0% salt	1000.00	3513.60	7185.51	4982.40	2240.12	3442.96	0.3729
5% KF	1000.00	3110.16	4844.25	9381.00	2101.88	3212.01	0.1614
5% NaCl	1000.00	3527.33	5698.00	4088.80	2411.55	3568.45	0.3908
5% NaBr	1000.00	2818.65	4263.88	9905.00	3501.78	4102.01	0.1943
5% NaI	1000.00	3485.20	5824.43	5627.71	2231.97	3402.90	0.2264

Table 5. Continued
(b) UNIQUAC model

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	RMSD
o-xylene							
0% salt	1000.00	3926.93	7812.00	4603.11	2803.01	3920.97	0.1608
5% KF	1000.00	3576.80	3627.89	9630.00	2943.94	3889.82	0.0269
5% NaCl	1000.00	4173.00	4617.33	9515.03	2901.00	4086.00	0.2824
5% NaBr	1000.00	3613.79	5965.01	9781.55	2961.59	3927.77	0.3215
5% NaI	1000.00	3777.00	6478.93	7980.35	2540.00	3688.20	0.2791
ethylacetate							
0% salt	1000.00	3345.05	1321.97	3744.88	1115.62	2762.26	0.4764
5% KF	1000.00	2737.10	2802.87	3312.57	2476.16	3060.03	0.1678
5% NaCl	1000.00	2357.87	1653.13	8853.22	1406.09	2261.00	0.2276
5% NaBr	1000.00	2104.98	2432.85	9382.20	1551.01	2276.00	0.3592
5% NaI	1000.00	2955.18	1142.15	9941.39	853.00	2354.88	0.4662
monochlorobenzene							
0% salt	1000.00	3682.77	7160.68	4305.03	2511.96	3622.87	0.2973
5% KF	1000.00	3098.00	3428.00	3948.61	2706.80	3566.00	0.0229
5% NaCl	1000.00	3308.71	3010.84	7154.20	2362.11	3450.00	0.1963
5% NaBr	1000.00	3685.97	4849.20	8292.20	2790.00	3876.98	0.2316
5% NaI	1000.00	3974.30	5355.97	7168.07	2749.73	3944.12	0.1821

(c) modified UNIQUAC model

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	RMSD
benzene							
0% salt	1000.00	3245.00	5877.66	4679.24	2610.97	3533.00	0.1805
5% KF	1000.00	3144.97	4612.40	8465.92	3053.00	3895.01	0.1565
5% NaCl	1000.00	3260.00	7573.68	8113.37	2864.42	3841.98	0.1672
5% NaBr	1000.00	2777.00	3497.88	7303.57	2178.01	3122.20	0.2653
5% NaI	1000.00	4125.67	5753.25	7520.94	3482.43	4441.11	0.3112
toluene							
0% salt	1000.00	3355.92	6725.16	6932.40	2549.69	3552.13	0.3367
5% KF	1000.00	2659.86	4307.88	8748.98	2375.00	3237.00	0.2593
5% NaCl	1000.00	3033.91	5685.73	3912.40	2510.15	3442.89	0.3190
5% NaBr	1000.00	3068.51	5567.80	9858.11	3331.18	4060.87	0.4252
5% NaI	1000.00	3129.46	6930.26	7244.37	2412.71	3355.86	0.2457
o-xylene							
0% salt	1000.00	3298.87	6973.65	4593.39	2722.11	3593.00	0.2497
5% KF	1000.00	3103.01	3927.71	9733.00	3197.00	3942.80	0.0313
5% NaCl	1000.00	3642.09	5727.17	9919.00	3082.97	3959.00	0.1054
5% NaBr	1000.00	3009.63	3699.03	9061.80	3076.00	3831.00	0.2709
5% NaI	1000.00	3385.00	5590.31	9456.90	2776.02	3658.80	0.1494
ethylacetate							
0% salt	1000.00	3173.93	1639.87	3942.37	1332.00	2726.00	0.4590
5% KF	1000.00	2018.14	2720.80	3818.33	2412.97	2924.98	0.1478
5% NaCl	1000.00	3302.48	5454.40	9877.00	2656.43	3535.86	0.1936
5% NaBr	1000.00	1881.00	2955.77	9622.66	1890.00	2480.91	0.3552
5% NaI	1000.00	4204.73	2582.09	9241.34	1875.72	3660.26	0.4917

Table 5. Continued

(c) modified UNIQUAC model

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
monochlorobenzene							
0% salt	1000.00	3394.80	6894.98	4478.00	2677.00	3578.00	0.3257
5% KF	1000.00	2853.77	3614.20	5187.77	2730.97	3544.97	0.0420
5% NaCl	1000.00	3076.02	3171.22	6827.60	2577.98	3492.97	0.1194
5% NaBr	1000.00	3366.60	5375.70	8368.17	3106.80	3994.00	0.1748
5% NaI	1000.00	3552.68	5402.60	6580.61	2946.29	3874.71	0.3501

Constraint: $50 \leq U \leq 9999$, $50 \leq g \leq 9999$, $0.001 \leq \alpha \leq 0.999$ Table 6. Tie lines calculated for solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3) system at 25°C
salt-free basis(mole%)

salt	benzene layer			water layer			salt	toluene layer			water layer		
	X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}		X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
A	0.8063	0.0361	0.1576	0.0005	0.9885	0.0110	A	0.8385	0.0143	0.1472	0.0001	0.9936	0.0063
	0.6564	0.0502	0.2934	0.0006	0.9701	0.0293		0.6793	0.0322	0.2875	0.0001	0.9812	0.0186
	0.5093	0.0663	0.4243	0.0010	0.9402	0.0588		0.5102	0.0576	0.4323	0.0003	0.9558	0.0439
	0.3619	0.0906	0.5476	0.0018	0.8890	0.1092		0.3902	0.0791	0.5307	0.0007	0.9235	0.0757
	0.1746	0.1594	0.6660	0.0045	0.7607	0.2347		0.1607	0.1598	0.6795	0.0034	0.7860	0.2106
B	0.8360	0.0096	0.1544	0.0001	0.9867	0.0132	B	0.8149	0.0219	0.1633	0.0003	0.9894	0.0103
	0.6211	0.0188	0.3601	0.0001	0.9627	0.0372		0.6630	0.0310	0.3059	0.0003	0.9753	0.0244
	0.4979	0.0268	0.4753	0.0002	0.9417	0.0581		0.5257	0.0390	0.4353	0.0003	0.9557	0.0440
	0.3627	0.0396	0.5977	0.0002	0.9045	0.0953		0.3554	0.0502	0.5943	0.0003	0.9147	0.0850
	0.2983	0.0485	0.6532	0.0002	0.8761	0.1237		0.2463	0.0618	0.6919	0.0002	0.8719	0.1279
C	0.8204	0.0092	0.1704	0.0001	0.9891	0.0108	C	0.8498	0.0190	0.1312	0.0000	0.9916	0.0084
	0.6164	0.0252	0.3584	0.0001	0.9686	0.0313		0.6729	0.0589	0.2682	0.0000	0.9785	0.0215
	0.4763	0.0394	0.4844	0.0002	0.9442	0.0556		0.5224	0.0875	0.3901	0.0001	0.9586	0.0413
	0.3836	0.0510	0.5654	0.0003	0.9200	0.0798		0.3804	0.1024	0.5171	0.0001	0.9242	0.0757
	0.2006	0.0907	0.7087	0.0007	0.8368	0.1625		0.1945	0.1270	0.6785	0.0003	0.8325	0.1672
D	0.8710	0.0077	0.1213	0.0000	0.9945	0.0054	D	0.8478	0.0013	0.1510	0.0000	0.9839	0.0161
	0.7117	0.0243	0.2640	0.0001	0.9826	0.0173		0.6447	0.0110	0.3443	0.0000	0.9573	0.0427
	0.5595	0.0450	0.3955	0.0002	0.9622	0.0376		0.5392	0.0187	0.4421	0.0000	0.9385	0.0615
	0.3873	0.0741	0.5386	0.0008	0.9185	0.0807		0.3542	0.0336	0.6123	0.0000	0.8831	0.1169
	0.1904	0.1349	0.6747	0.0076	0.8093	0.1871		0.1932	0.0458	0.7610	0.0000	0.7578	0.2422
E	0.8270	0.0233	0.1496	0.0004	0.9825	0.0172	E	0.8455	0.0119	0.1426	0.0000	0.9910	0.0089
	0.6447	0.0351	0.3202	0.0005	0.9581	0.0414		0.6595	0.0370	0.3035	0.0001	0.9729	0.0270
	0.4670	0.0534	0.4795	0.0007	0.9222	0.0771		0.5005	0.0598	0.4397	0.0003	0.9455	0.0541
	0.3657	0.0695	0.5648	0.0010	0.8905	0.1085		0.3739	0.0805	0.5456	0.0008	0.9077	0.0915
	0.1497	0.1552	0.6954	0.0036	0.7327	0.2638		0.1750	0.1426	0.6824	0.0029	0.7880	0.2091

salt	o-xylene layer			water layer			salt	ethylacetate layer			water layer		
	X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}		X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
A	0.7969	0.0457	0.1574	0.0009	0.9901	0.0090	A	0.7992	0.0710	0.1298	0.0000	0.9893	0.0107
	0.6397	0.0543	0.3060	0.0010	0.9732	0.0258		0.6165	0.1528	0.2307	0.0000	0.9652	0.0348
	0.4962	0.0654	0.4384	0.0012	0.9466	0.0522		0.5064	0.2212	0.2724	0.0000	0.9524	0.0476
	0.3675	0.0813	0.5512	0.0016	0.9068	0.0916		0.3701	0.2951	0.3348	0.0001	0.9264	0.0735
	0.1755	0.1367	0.6879	0.0030	0.7879	0.2091		0.1609	0.4278	0.4113	0.0021	0.8062	0.1917

Table 6. Continued

salt	o-xylene layer			water layer			salt	ethylacetate layer			water layer		
	X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂		X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂
B	0.8658	0.0012	0.1330	0.0000	0.9908	0.0092	B	0.8547	0.0068	0.1385	0.0000	0.9796	0.0204
	0.7034	0.0079	0.2887	0.0000	0.9777	0.0223		0.7014	0.0209	0.2777	0.0000	0.9635	0.0365
	0.5887	0.0155	0.3958	0.0000	0.9655	0.0345		0.5706	0.0342	0.3952	0.0000	0.9446	0.0554
	0.3647	0.0329	0.6024	0.0000	0.9220	0.0780		0.4235	0.0472	0.5293	0.0000	0.9165	0.0835
	0.2508	0.0418	0.7074	0.0000	0.8691	0.1309		0.2801	0.0584	0.6615	0.0000	0.8791	0.1209
C	0.8138	0.0069	0.1793	0.0000	0.9827	0.0173	C	0.8474	0.0203	0.1323	0.0000	0.9728	0.0272
	0.6862	0.0216	0.2922	0.0000	0.9698	0.0302		0.6681	0.0596	0.2723	0.0000	0.9670	0.0330
	0.5468	0.0464	0.4068	0.0000	0.9504	0.0496		0.5073	0.0965	0.3962	0.0000	0.9431	0.0569
	0.3951	0.0728	0.5321	0.0000	0.9169	0.0831		0.3618	0.1157	0.5225	0.0000	0.9056	0.0944
	0.2183	0.0908	0.6909	0.0000	0.8211	0.1789		0.1890	0.1344	0.6766	0.0000	0.7949	0.2051
D	0.8578	0.0081	0.1341	0.0001	0.9875	0.0124	D	0.8528	0.0053	0.1419	0.0000	0.9796	0.0204
	0.6680	0.0146	0.3174	0.0001	0.9658	0.0341		0.6903	0.0220	0.2877	0.0000	0.9575	0.0425
	0.5454	0.0203	0.4343	0.0001	0.9469	0.0530		0.5358	0.0479	0.4163	0.0000	0.9308	0.0692
	0.3679	0.0320	0.6001	0.0000	0.9019	0.0980		0.3819	0.0753	0.5428	0.0000	0.8889	0.1111
	0.1618	0.0578	0.7804	0.0002	0.7472	0.2526		0.1714	0.1088	0.7198	0.0000	0.7100	0.2900
E	0.8595	0.0159	0.1246	0.0001	0.9867	0.0132	E	0.8407	0.0173	0.1420	0.0000	0.9680	0.0320
	0.6441	0.0327	0.3232	0.0002	0.9607	0.0391		0.6893	0.0706	0.2402	0.0000	0.9620	0.0380
	0.5307	0.0448	0.4245	0.0002	0.9430	0.0568		0.5325	0.1491	0.3184	0.0000	0.9518	0.0482
	0.3394	0.0746	0.5860	0.0004	0.8946	0.1050		0.3378	0.2530	0.4092	0.0001	0.9203	0.0796
	0.1771	0.1243	0.6986	0.0011	0.7970	0.2019		0.2074	0.3380	0.4546	0.0003	0.8583	0.1414

salt	monochlorobenzene layer			water layer			salt	monochlorobenzene layer			water layer		
	X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂		X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂
A	0.8496	0.0432	0.1072	0.0011	0.9897	0.0092	D	0.8929	0.0027	0.1044	0.0000	0.9901	0.0099
	0.6498	0.0620	0.2882	0.0012	0.9663	0.0325		0.6381	0.0168	0.3451	0.0000	0.9611	0.0389
	0.5639	0.0719	0.3642	0.0012	0.9524	0.0464		0.5471	0.0253	0.4276	0.0000	0.9475	0.0525
	0.3832	0.0999	0.5169	0.0014	0.9043	0.0943		0.3849	0.0465	0.5686	0.0000	0.9108	0.0892
	0.1268	0.2000	0.6732	0.0037	0.6995	0.2968		0.1516	0.0938	0.7546	0.0001	0.7475	0.2524
B	0.8275	0.0081	0.1644	0.0000	0.9899	0.0101	E	0.8915	0.0109	0.0976	0.0001	0.9886	0.0113
	0.6736	0.0197	0.3067	0.0000	0.9771	0.0229		0.6735	0.0213	0.3052	0.0002	0.9603	0.0395
	0.5199	0.0328	0.4473	0.0000	0.9565	0.0435		0.5274	0.0320	0.4407	0.0003	0.9395	0.0638
	0.3616	0.0457	0.5927	0.0000	0.9187	0.0813		0.3661	0.0513	0.5826	0.0006	0.8951	0.1043
	0.2516	0.0567	0.6917	0.0000	0.8736	0.1264		0.1680	0.1171	0.7149	0.0030	0.7735	0.2235
C	0.8370	0.0084	0.1546	0.0000	0.9927	0.0073							
	0.6451	0.0265	0.3284	0.0000	0.9796	0.0204							
	0.5257	0.0397	0.4346	0.0000	0.9670	0.0330							
	0.3655	0.0581	0.5764	0.0001	0.9376	0.0623							
	0.1847	0.0874	0.7279	0.0001	0.8609	0.1390							

A: 0% salt, B: 5% KF, C: 5% NaCl, D: 5% NaBr, E: 5% NaI

$$\frac{G^E}{RT}(\text{res.}) = -q_i' X_i \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad (9)$$

(d) mixing Gibbs energy equation

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{\Delta G^{id}}{RT} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum_i X_i \ln y_i \quad (11)$$

본 연구에서는 추산하려고 하는 모델 내의 파라미터는 Varhegyi와 Eon[30]이 제시한 방법에 의하여 NRTL 식에서는 g_{11} , UNIQUAC과 modified UNIQUAC식에서

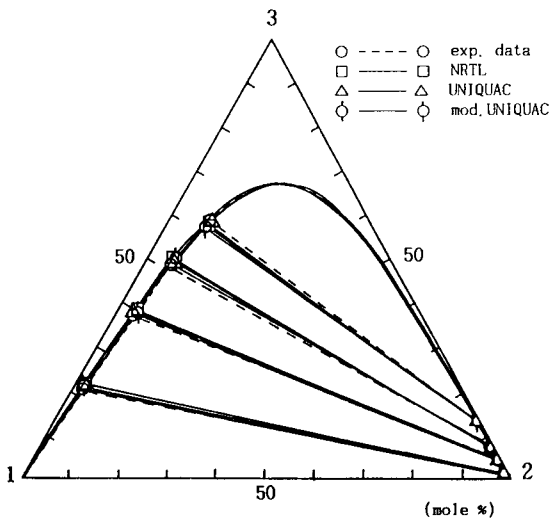


Fig. 4. Comparison of experimental data and values calculated by liquid models for benzene(1)-water(2)-acetonitrile(3) system at 25°C.

는 U_{11} 을 고정시키고, 3성분의 액-액 평형계에서 NRTL 식은 다음 8개의 파라미터 g_{22} , g_{33} , g_{12} , g_{13} , g_{23} , α_{12} , α_{13} , α_{23} 을 초기 파라미터로 정하고, UNIQUAC과 modified UNIQUAC식은 다음 5개의 파라미터 U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23} 을 초기 파라미터로 설정하여 Hooke-Jeeves[31]의 direct search method로 일정한 증분만큼씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 목적함수 F 를 최소로 할 때의 증분을 취함으로써 대응선이 파라미터 추산 과정 중의 각 단계에서 계산되었다. 또한 각 모델에 있는 파라미터가 물리적 의미있는 용해도 곡선을 나타내도록 하기 위하여 부분 혼합영역에 들어오는 초기치 파라미터를 정하였고 excess Gibbs energy를 최소로 하는 실제 파라미터의 하한치와 상한치를 정해주었고 대응선 실험치와 각 모델에 의하여 계산된 대응선 계산치에 따라 Root-Mean-Square-Deviation을 다음식

$$\text{RMSD} = 100 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^2 \left[\{X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i)\}^2 / 6n \right]^{1/2} \quad (12)$$

으로 계산하였다. 이상에서 추산된 파라미터와 RMSD 값은 Table 5에 나타내었고, 계산된 대응선 값은 대표적으로 NRTL 모델에서 추산된 값을 Table 6에 나타내었으며 실험치와 계산치 간의 비교선도는 대표적으로 benzene(1)-water(2)-acetonitrile(3)계에 대하여 Fig. 4에 도시하였다.

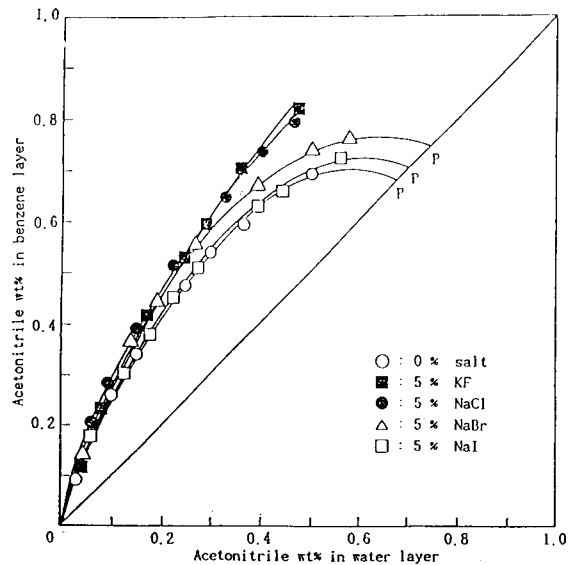


Fig. 5. Salt effect on distribution of acetonitrile between benzene and water layer at 25°C. (salt-free basis)

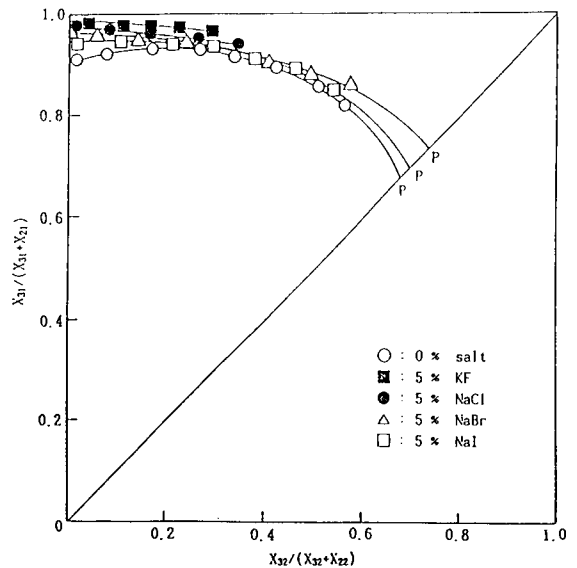


Fig. 6. Salt effect on selectivity for benzene(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3) system at 25°C. (salt-free basis)

3-4. 액-액 평형에 대한 염첨가 효과

Fig. 1에 나타난 바와 같이 3성분계에 대한 염첨가 효과는 용매층과 물층 사이의 용질의 분배계수와 추출탑의 단수 설정에 많은 영향을 주므로 이에 대한 고찰은

매우 중요하다. Solvent-water-acetonitrile의 각 계에 5% KF와 5% NaCl이 첨가되었을 경우 실험에 사용된 모든 용매(benzene, toluene, o-xylene, ethylacetate 및 monochlorobenzene)에 있어서 상계점의 사라져 Type II로 되었으며 상계점 근처에서의 용매 추출이 용이하게 되므로 용매의 성능을 크게 향상시켜 주는 것으로 나타났다. 5% NaBr의 경우는 Type I을 유지하면서 용해도가 크게 나타나 용매의 성능이 향상되었으며 5% NaI의 경우는 용매의 성능에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

3-5. 용매의 분배계수와 선택도

액-액 평형계에 염을 첨가하여 물층에 녹아 있는 용질을 용매층으로 보다 많이 이동시켜 분리효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 분리효과와 척도로 분배계수와 선택도를 사용할 수 있다. 따라서 5% halogen 염의 첨가에 따른 분배계수와 선택도를 대표적으로 benzene (1)-halogen salt solutions(2)-acetonitrile(3) 계를 선택하여 Fig. 5, 6에 각각 나타내었다. 이상에서 사용된 분배계수(D)와 선택도(S)는 다음식

$$D = \frac{\text{acetonitrile wt\% in solvent layer}}{\text{acetonitrile wt\% in water layer}} = \frac{X_{31}}{X_{32}} \quad (13)$$

$$S = \frac{\text{acetonitrile wt\% solvent-free solvent layer}}{\text{acetonitrile wt\% solvent-free water layer}} = \frac{X_{31}/(X_{31} + X_{21})}{X_{32}/(X_{32} + X_{22})} \quad (14)$$

으로 구하였으며, 그림에 나타난 바와 같이 염첨가에 따른 효과는 KF>NaCl>NaBr>NaI 순으로 분배계수와 선택도를 증가시키는 것으로 나타났다.

4. 결 론

25℃에서 solvent(1)-water(2)-acetonitrile(3)계와 5% halogen salt solution을 제조하여 solvent(1)-halogen salt solution(2)-acetonitrile(3)계에 대한 용해도 곡선과 대응선을 구하였으며 실험 데이터가 건전함을 여러 식들로부터 확인하였고 대응선 실험 데이터를 NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델에 상호 연관시켜 파라미터를 추산하고 대응선 계산치를 구하였다. 또한 5% halogen salt이 첨가될 경우 5% KF, 5% NaCl은 Type II의 형태로 상계점 근처에서 용매추출이 용이하여 용매추출 성능을 크게 향상시켜 주는 것으로 나타났다. 5% NaBr은 용해도를 증가시켜 용매의 성능이 향상되는 것으로 나타났으며 5% NaI는 거의 영향이

없는 것으로 나타났다. 염첨가에 따른 분배계수와 선택도는 KF>NaCl>NaBr>NaI순으로 증가시키는 것으로 나타났다.

사용기호

- $\Delta G^M, \Delta G^I, \Delta G^E$: mixing, ideal and excess Gibbs energy, respectively [cal/g·mol]
 g_{ij} : NRTL binary interaction parameter [cal/g·mol]
 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·mol]
 T : absolute temperature [K]
 U_{ij} : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary interaction parameter [cal/g·mol]
 X_i : weight fraction of component i in the liquid phase
 X_{ij} : concentration of component i in j phase

그리스 문자

- α_{ij} : nonrandomness parameter in NRTL model
 γ_i : activity coefficient of component i
 Φ_i : volume fraction
 θ_i : area fraction
 θ_i' : modified area fraction
 τ_{ij} : UNIQUAC, modified UNIQUAC binary interaction parameter

참고문헌

1. Magnussen, T.: *I&EC Pro. Des. Dev.*, **20**, 331(1981).
2. Pitzer, K. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2902(1980).
3. Brandani, V., Chianese, A. and Rossi, M.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 27(1985).
4. Chen, C. C., Britt, H. I. and Evans, L. B.: *AIChE J.*, **28**, 588(1982).
5. Mukhopadhyay, M. and Pathak, A. S.: *I&EC Pro. Des. Dev.*, **25**, 733(1986).
6. Chen, C. C. and Evans, L. B.: *AIChE J.*, **32**, 44(1986).
7. Choi, J. S., Park, D. W. and Rhim, J. N.: *Korean J. Chem. Eng.*, **3**(2), 141(1986).
8. Grimbroum, B., Lavie, R. and Kehat, E.: *I&EC Fundam.*, **24**, 197(1985).

9. Rothmund, V.: *Z. Physik. Chem.*, **33**, 401(1900).
10. Debye, P. and McAulay: *Z. Phys. Z.*, **26**, 22(1925).
11. Debye, P.: *Z. Physik. Chem.*, **130**, 56(1927).
12. Butler, J. A. V.: *J. Phys. Chem.*, **33**, 1015(1929).
13. Tamman, G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **158**, 25(1926).
14. McDevit, W. F. and Long, F. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1773(1952).
15. Saravanan, G. and Srinivasan, D.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 166(1985).
16. Ramasubramanian, J. and Srinivasan, D.: *Chem. Eng. Commun.*, **19**, 335(1983).
17. Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
18. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
19. Anderson, T. F. and Prausnitz, J. M.: *I&EC Pro. Des. Dev.*, **17**, 552(1978).
20. Haddad, P. and Edimister, W. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275(1972).
21. Othmer, D. F., White, R. E. and Trueger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240(1941).
22. Kradecki, A., Kaczmarek, B. and Grazybowski, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 163(1975).
23. Treybal, R. E., Weber, L. D. and Daley, J. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817(1946).
24. Brown, T. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 103(1948).
25. Hand, D. B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961(1930).
26. Major, C. J. and Swenson, Q. J.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 834(1946).
27. Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 693(1960).
28. Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693(1942).
29. Hirata, M. and Fujita, S.: *Kagaku Kikai*, **21**, 201(1957).
30. Varhegyi, G. and Eon, C.: *I&EC Fundam.*, **16**, 182(1977).
31. Hooke, R. and Jeeves, T. A.: *Assoc. Comp. Mach.*, **8**, 212(1961).