

Acrylonitrile+Water, Acetonitrile+Water, Acrylonitrile+Acetonitrile 혼합계의 상평형과 과잉부피

박소진[†] · 오종혁 · 최호준 · 백승관 · K. Fischer* · J. Gmehling*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*독일 Oldenburg대학 Technische Chemie(FB9)

(1997년 3월 17일 접수, 1997년 8월 13일 채택)

Phase Equilibria and the Excess Molar Volume for the Systems Acrylonitrile+Water, Acetonitrile+Water, and Acrylonitrile+Acetonitrile

So Jin Park[†], Jong Hyeog Oh, Ho Jun Choi, Seung Kwan Paek, Kai Fischer* and Jürgen Gmehling*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Technische Chemie(FB9), Universität Oldenburg, Postfach 2503, D-26111 Oldenburg, FRG

(Received 17 March 1997; accepted 13 August 1997)

요 약

Acrylonitrile+water, acetonitrile+water, acrylonitrile+acetonitrile 각 이성분계 혼합물에 대한 323.15 K 등은 기액평형을 headspace gas chromatography(H.S.G.C)법으로 측정하였다. Water를 포함한 혼합계에서는 공비점을 나타내었으며, 특히 acrylonitrile+water 혼합계는 acrylonitrile 조성 0.05-0.90 정도에서 불용영역이 있어 불균일 공비점을 보였다. g^E 모델식에 의한 상관과 modified UNIFAC식을 이용한 추산결과 실험치와의 기상조성의 평균편차가 1% 미만의 작은 편차로 일치함을 확인하였다. 298.15 K에서 측정된 과잉부피는 모두 이상성으로부터 음의 편차를 보였으며, Redlich-Kister 다항식에 1% 미만의 편차로 합치되어 좋은 상관관계를 보였고, 매개변수를 이용하여 무한 희석상태의 부분 과잉 몰부피도 계산하였다. Acetonitrile+water 혼합계에 대해 spinning band 증류기를 이용하여 측정한 정확한 공비점은 323.15 K, 279.9 torr에서 $x_1=0.757$ 이었으며, 이는 H.S.G.C에 의한 결과인 $x_1=0.755$ 와 거의 일치한다. 이 계의 공비조성은 압력이 감소할수록 acetonitrile이 농후한 지역으로 이동하였다.

Abstract—Isothermal vapor-liquid equilibria(VLE) for the binary systems of acrylonitrile+water, acetonitrile+water, and acrylonitrile+acetonitrile were measured by headspace gas chromatography(H.S.G.C) at 323.15 K. Both aqueous systems have the azeotropic behaviors. Acrylonitrile+water system has an immiscible region approximately between 0.05 to 0.9 of acrylonitrile mole fractions. VLE data were correlated by common g^E models and compared with predicted values by modified UNIFAC group contribution method. Their mean deviations in vapor phase composition were less than 1%. Excess molar volumes(v^E) of the same binary mixtures at 298.15 K showed negative deviation from the ideality. These data were agreed well within 1% mean deviation with Redlich-Kister equation. Partial molar excess volumes at infinite dilution were calculated from the five Redlich-Kister parameters. Precise azeotropic data were measured directly by spinning band distillator for the acetonitrile+water system. The composition of azeotrope by distillation was $x_1=0.757$ at 323.15 K and 279.9 torr, which was very close to the result, $x_1=0.755$, by H.S.G.C. The compositions of azeotropes moved to acetonitrile rich region with decreasing the system pressure.

Key words: Acetonitrile, Acrylonitrile, VLE, Excess Volume, Azeotropes

1. 서 론

화학공업에서 액상화합물의 분리는 대부분 열 분리법의 일종인 증류공정에 의해 이루어지며, 필요한 상평형은 기액상 평형이다. 효과적인 증류시설의 설계에는 따라서 관련 혼합물의 기액상 평형 이외에도 활동도계수, 공비점의 유무와 나아가서 과잉성질 등과 같은 다양한 열역학 성질과 물성데이터를 필요로 한다. 특히 공비점을 포

함하는 혼합물의 분리에는 제3의 물질을 이용한 공비점의 파괴나 서로 다른 압력하에서의 two column 증류 등을 통해서 공비조성 이상의 순도로 분리 정제를 이룰 수 있으므로, 상평형 데이터와 함께 다양한 열역학 성질들을 필요로 하게 된다.

화학공업에 있어서 기저물질의 하나인 acrylonitrile을 제조하는 SO-HIO공정에서는 다량의 물과 acetonitrile 등이 주된 부산물로 생성되므로, 증류공정 최적화를 위해 이들 물질로 이루어지는 acetonitrile

+water, acrylonitrile+water, acetonitrile+acrylonitrile의 세 가지 이성 분계를 모델로 한, 기액 상평형과 몰당 과잉부피 및 공비점의 정확한 조성 등이 필요하다.

본 연구에서는 따라서 세 가지 이성분계에 대해, 이전까지 본 연구자들이 사용해왔던 H.S.G.C(headspace gas chromatography)에 의한 방법[1,2]에 Soave-Redlich-Kwong(SRK) 상태방정식을 도입하여 323.15 K에서의 기액평형을 측정하였으며, vibrating tube densimeter를 이용하여 측정한 밀도로부터 과잉 몰부피를 계산하였고, 약 120단의 이론단수를 갖는 spinning band 증류기를 사용하여 공비점의 정확한 조성을 알아 보았다.

측정된 기액평형 실험치는 두 개 또는 세 개의 매개변수를 갖는 g^E 모델식에 합치시켜 그 상관관계를 알아보았고, acetonitrile+water계의 경우 modified UNIFAC[3,4]식을 이용하여 순수하게 예측한 기액평형 값과도 비교해 보았다. 과잉 몰부피의 경우는 Redlich-Kister의 다항식을 이용하여 5개의 매개변수로써 그 상관관계를 알아 보고, 또한 매개변수를 이용하여 무한 희석상태의 부분 과잉 몰부피를 예측하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 기액평형

상평형식을 기액상 평형에 적용하여 전개할 때 일반적으로 식 (1)과 같다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i \Phi_i^s P_i^s \exp \left[\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT} \right] \quad (1)$$

식 (1)의 fugacity coefficient Φ 와 Φ^s 는 상태방정식과 virial식 및 대용상태원리로부터 유도할 수 있으나, 낮은 압력하에서 이들은 서로 상쇄시킬 수 있고 poynting factor는 거의 1에 가까운 값을 가지므로 식 (2)와 같이 간단히 할 수 있다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \quad (2)$$

본 연구자들이 몇차례 발표한 바[1,2]와 같이, Kolb[5]의 실험결과와 Redlich와 Kister가 제안한 열역학적 일치성 시험식[6]을 이용하면, 실험으로부터 얻어지는 이성분 혼합계의 활동도계수의 비 γ_1/γ_2 를 구할 수 있으며, 이를 식 (3)과 (4)에 대입하여 각각의 활동도계수를 계산하게 된다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{x_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (3)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (4)$$

이와 같은 계산을 통해 얻어진 활동도계수를 식 (2)에 대입하여, 분압과 전압, 그리고 액상평형조성을 얻을 수 있다.

이때 액상 혼합물은 평형용기로 사용되는 glass vial 내에서 평형에 이르는 동안 기상으로 휘발하게 되므로, 정확한 조성은 SRK(Soave-Redlich-Kwong) 상태방정식[7]으로 계산하여 보정하였으며, SRK 상태방정식의 이용시 수렴값은 Newton-Raphson법[8]을 이용하였다. 본 실험방법은 여타의 다른 H.S.G.C를 이용한 기액평형 측정방법과는 달리, Wilson식 등의 매개변수를 이용하지 않고 Redlich-Kister의 열역학적 일치성 시험식을 계산 중에 포함하고 있으며, 이미 발표된 여러 가지 혼합계의 결과와 비교를 실시하여 본 방법의 정확성을 검증한 바 있다. 이 결과와 자세한 계산과정은 이미 발표된 바와 같다 [1,2].

2-2. 과잉 부피

모든 유체를 상태방정식으로 취급할 수 있다면, 다양한 열역학적 성질을 기존의 열역학 관계식만으로써 충분히 상관시킬 수 있다. 그러나 용액의 경우 mixing rule 등의 불완전으로 이의 단순한 적용이란 요원하게 보이며, 실제용액의 이해를 위해서는 이상용액으로부터 벗어나는 정도를 나타내는 과잉성질을 사용하는 것이 더 편리할 때가 많다. 이와 같은 시량 열역학적 과잉성질 중에 과잉 몰부피(v^E)는 직접 측정이 가능한 항으로써 여러 다른 과잉성질에 비해 특히 유용하다.

본 실험에서 몰당 과잉부피는 밀도를 측정하여 환산하는 방법을 취하였으며, 측정된 순수 및 혼합물의 밀도를 식 (5)에 대입하여 이성분 혼합계의 과잉 몰부피를 계산할 수 있다[9].

$$v^E = \left[\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} \right] - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (5)$$

식 (6)은 실험결과와 상관관계를 보기 위한 Redlich-Kister의 다항식이며, 실험값과 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 합치한 값과의 평균편차(S_d)는 식 (7)을 이용하여 계산할 수 있다. 여기서 N은 실험 데이터의 수, 그리고 n은 Redlich-Kister 다항식의 매개변수의 수로써 본 실험에서는 5개의 매개변수를 이용하여 합치하였다.

$$v^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (6)$$

$$S_d = \left[\frac{\sum_i (v_{calc}^E - v_{exp}^E)_i^2}{(N - n)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

각 성분 i의 무한 희석시 부분 과잉 몰부피($\bar{v}_i^{E,\infty}$)는 5개의 매개변수를 사용할 때, 식 (8), (9)와 같이 Redlich-Kister 다항식의 매개변수만을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\bar{v}_1^{E,\infty} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{v}_1^E = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \left[v^E + x_2 \frac{dv^E}{dx_1} \right] = A_1 - A_2 + A_3 - A_4 + A_5 \quad (8)$$

$$\bar{v}_2^{E,\infty} = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{v}_2^E = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left[v^E - x_1 \frac{dv^E}{dx_1} \right] = -(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5) \quad (9)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

등온하의 기액평형 측정에 사용된 H.S.G.C 장치는 Hewlett-Packard사의 HP 19395A headspace sampler(H.S.S)와 5890 ser.II gas chromatography, 그리고 3394 integrator를 연결하여 사용하였다. H.S.S 내에는 25 °C에서 150 °C까지 ± 0.1 °C의 정확도로 항온시킬 수 있는 항온조에 평형용기로 사용되는 24개의 vial을 수용할 수 있다. 평형에 도달한 후 기상시료는 electropneumatic sampling system에 의해 포집되고, gas transfer line을 통해 G.C로 주입되어 분석하게 된다. 분석은 water를 포함하는 혼합물의 분석인 관계로 열전도도 분석기(thermal conductivity detector, TCD)를 사용하였으며, 혼합물의 분리를 위해 porapak N, 25 m 길이의 모세관 칼럼을 사용하였다. 적분기를 통해 적분된 피크의 면적과 다른 순수성분 물질값을 이용하여 기액평형 조성을 계산하는데는 IBM PC를 이용하였다.

과잉부피 계산을 위한 밀도 측정에는 Anton Paar사의 DMA 02D vibrating tube densimeter를 사용하였다. 장치내의 U-tube에 밀도를 측정하고자 하는 물질을 채우고 측정온도로 항온시킨 후 진동주기

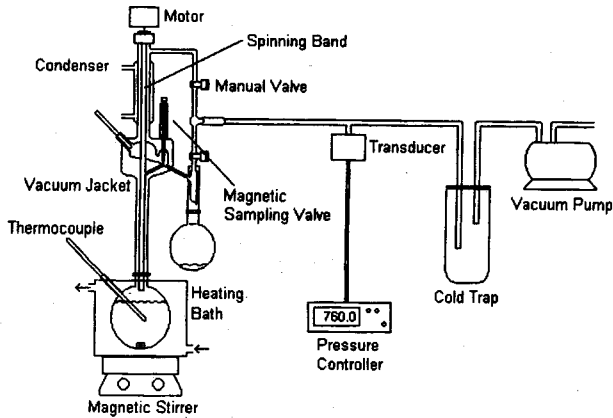


Fig. 1. Schematic diagram for the spinning band distillator.

를 읽는 방법으로, U-tube가 있는 chamber의 온도는 resistance thermometer를 이용하여 $\pm 1 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ 까지 읽어 정확성을 유지하였으며, 측정된 밀도의 정확도는 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ 이다[10].

공비점의 정확한 조성 확인을 위해 사용한 증류장치는 spinning band 증류기로써 이 장치의 개략적인 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 일반적인 증류탑의 칼럼은 접촉효율을 높이기 위해 sieve tray, bubble cap 등의 접촉단을 이용하거나, 일정한 구조의 충전물을 채워놓은 충전탑 등의 구조를 보이지만, spinning band 증류기는 고속으로 회전하는 꼬인 형태의 teflon band를 이용한다. 본 실험에 사용한 장치는 band의 회전속도에 따라 최대 120단 정도의 이상단수를 갖는 B&R instrument사의 24T 모델을 이용하였으며, MKS 압력조절 system에 의해 칼럼내의 압력을 $\pm 0.1 \text{ torr}$ 의 정확도로 유지시켰다.

3-2. 시약

본 실험에서 사용한 acrylonitrile, acetonitrile은 모두 Merck사의 시판시약을 사용하였고, 순도는 G.C 분석 결과 불순물이 발견되지 않았다. Water는 이온교환수를 두 번 증류한 이차증류수를 이용하였으며, densimeter를 이용하여 측정된 각 순수성분의 밀도는 문헌치와 비교하여 Table 1에 명시하였다.

3-3. 실험방법

3-3-1. H.S.G.C를 이용한 기액평형 측정

H.S.S. 내의 항온조의 온도를 실험을 수행하고자 하는 323.15 K로 조절한 후 미리 계산한 조성비에 맞게 정확한 중량을 평량하여 약 3 ml의 혼합액을 만든다. 시료가 담긴 24개의 glass vial을 항온조에 넣고 2시간 이상 기다려 glass vial내에서 휘발된 기상과 액상 사이에 상평형이 이루어지면, 분석을 시작하여 자동시료채취기로 기상만을 채취하여 이를 G.C로 분석하게 된다. 각각의 혼합시료에 대하여 검출되고 적분된 각 성분의 피크면적을 이용하여 앞서 이론에서 살펴본 것과 같은 방법으로 기액 평형조성을 계산한다.

3-3-2. Vibrating tube densimeter를 이용한 과잉부피 측정

Vibrating tube를 이용한 밀도측정은 기준물질의 진동주기와 밀도를 이용한 비교 측정법으로, 본 실험에서는 기준물질로 건조공기와

Table 1. Purities and measured densities of pure components with literature values

Chemicals	Purities (wt.%)	Density(g cm^{-3}) at 25°C	
		Present study	Lit. value
Acrylonitrile	100	0.80046	0.8004[11]
Acetonitrile	100	0.77640	0.77671[12]

물을 선택하여 순수물질 및 혼합시료의 밀도를 측정하였다. 제조된 시료는 자동 시료 공급장치에 의해 U-tube내에 공급되고, 온도 평형에 도달한 후의 진동주기를 측정하게 된다. 측정된 진동주기는 밀도로 환산되고 이를 이용하여 과잉부피를 계산할 수 있다. 이와 같은 방법으로 한 시료의 밀도 측정후에는 acetone과 methanol로 U-tube를 세척하고 압축공기로 충분히 건조시킨 후 다음 시료를 측정하게 된다. 측정은 대기압하에서 수행하였으며, 정확한 대기압 측정을 위해 Wallace & Tiernan사의 정밀 수은 마노미터를 이용하였다

3-3-3. Spinning band 증류기를 이용한 공비점 측정

Acetonitrile+water혼합계의 경우, 기액평형 측정실험에서 불용영역 없이 공비점을 형성하였으므로 spinning band 증류기를 이용하여 직접 증류함으로써 정확한 공비점의 조성을 측정하였다. 임의의 조성으로 제조한 이성분 혼합물을 증류 플라스크에 주입하고 환류비를 무한대로 하며 증류기내의 액상조성이 323.15 K 등온에서 평형 상태를 유지하도록 압력을 조절하였다. 압력이 조정되면 그 압력에서 일정시간의 평형시간을 두고 혼합물을 비등시켜 평형시간 이후의 증류액을 20:1의 환류비로 채취하였다. Band의 회전속도는 2500 rpm으로 조절하였고, 이때의 이론단수는 약 50단이었다. 응축되어 얻어진 증류액의 조성은 곧 공비조성이므로 이 조성을 G.C를 이용하여 분석하였고, 내부 표준물질에 의한 감응인자법을 이용하여 정량분석하였다. 또한 동일 혼합계에 대한 실험을 서로 다른 압력하에서 시행하여 공비점의 이동경향도 알아보았다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 등온 기액평형

Acrylonitrile+water, acetonitrile+water, acrylonitrile+acetonitrile 각 이성분계의 기액평형을 H.S.G.C를 이용하여 323.15 K에서 측정하였다. 앞서 이론에서 살펴본 바와 같이 기상조성의 분석을 통해 얻은 크로마토그램의 피크면적과 열역학적 관계수식을 이용하여, 기발표된 방법[1, 2]에 의해 기액평형 데이터를 구하였다. Table 2에는 실험결과와 계산에 사용한 각 시료들의 Antoine 상수 및 물리적 특성치들을 나타내었다[13, 14]. 측정된 기액평형 데이터는 Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC 등의 g^E 모델식으로 상관관계를 알아보았으며, 이때 사용된 g^E 모델 매개변수는 다음과 같다.

Wilson	:	$A_{ij}=(\gamma_i - \gamma_j)$	cal/mole
NRTL	:	$A_{ij}=(g_{ij} - g_{ji})$	cal/mole
UNIQUAC	:	$A_{ij}=(u_{ij} - u_{ji})$	cal/mole

Table 3과 Fig. 2에는 acrylonitrile+water, acetonitrile+water, acrylonitrile+acetonitrile 이성분 혼합계의 323.15 K 등온 기액평형 데이터

Table 2. Antoine constants and physical properties of pure components[13, 14]

Properties	Acrylonitrile	Acetonitrile	Water
Molecular weight	53.06	41.05	18.02
Molar volume(V_i^L)	66.30	52.86	18.07
Tc($^{\circ}\text{C}$)	262.85	274.85	374.15
Pc(bar)	45.6	48.3	221.2
Acentric factor(ω)	0.3369	0.3076	0.344
UNIQUAC parameter R	2.3144	1.8702	0.9200
UNIQUAC parameter Q	2.0520	1.7240	1.4000
Antoine constant A(mmHg)	6.94171	7.33986	8.07131
Antoine constant B	1255.939	1482.290	1730.630
Antoine constant C	231.297	250.523	233.426

a: at 25°C value.

Table 3. Experimental VLE data of the systems containing acrylonitrile or acetonitrile at 323.15 K(P and x_1 are calculated values)

P(torr)	x_1	y_1	γ_1	γ_2	P(torr)	x_1	y_1	γ_1	γ_2
acrylonitrile+water									
136.78	.0041	.3279	36.8163	1.0001	360.08	.2506	.7493	3.5913	1.3050
165.21	.0068	.4450	35.9308	1.0002	362.90	.3370	.7529	2.7037	1.4655
281.97	.0213	.6787	29.9222	1.0029	362.51	.4511	.7519	2.0152	1.7752
362.08	.0456	.7525	19.9478	1.0172	361.00	.6084	.7490	1.4822	2.5067
363.93	.1046	.7534	8.7442	1.0857	361.74	.7720	.7555	1.1806	4.2037
361.29	.1540	.7514	5.8788	1.1502	341.69	.9477	.8399	1.0099	11.3414
370.85	.1982	.7597	4.7397	1.2043					
acetonitrile+water									
115.01	.0087	.2043	10.5581	1.0002	281.45	.4454	.7118	1.7600	1.5847
156.61	.0270	.4255	9.6449	1.0019	285.73	.6612	.7306	1.2353	2.4618
205.08	.0571	.5713	8.0343	1.0100	285.19	.8096	.7705	1.0620	3.7247
263.26	.1561	.6799	4.4864	1.0819	274.07	.9308	.8778	1.0113	5.2464
276.69	.2754	.7017	2.7584	1.2342	268.92	.9578	.9139	1.0041	5.9390
acrylonitrile+acetonitrile									
256.14	.0120	.0142	1.0145	1.0000	283.41	.5966	.6326	1.0022	1.0101
257.54	.0402	.0478	1.0202	.9998	287.63	.7049	.7328	.9972	1.0191
259.65	.0813	.0961	1.0235	.9996	292.15	.8186	.8383	.9978	1.0190
263.98	.1660	.1926	1.0213	1.0000	295.29	.9076	.9189	.9971	1.0142
268.31	.2544	.2888	1.0158	1.0015	298.58	.9688	.9741	1.0012	.9702
272.63	.3468	.3855	1.0106	1.0036	299.14	.9812	.9839	1.0004	1.0036
279.01	.4932	.5317	1.0031	1.0088					

와 기액상 조성에 따른 전압을 나타내었으며, Table 4에는 동일 혼합계의 실험결과를 g^E 모델식과 상관시킨 결과를 나타내었다. Table 3에서 계산값으로 표시한 압력과 액상 평형조성은 모델식으로 상관시키거나 추산한 결과가 아닌, 기상 평형조성의 측정치와 열역학적 관계수식을 이용하여 계산한 값이다. 측정된 기상 평형조성과, g^E 모델식들에 의해 합치한 결과로 얻은 매개변수를 이용하여 계산한 기상 평형조성간의 평균편차는 $\Delta y(y_{exp} - y_{cal})$ 로 표시하였다.

Acrylonitrile+water 혼합계의 경우 acrylonitrile 조성 약 0.05-0.90 사이에서 불용영역을 보였다. 이와 같은 불용영역에서의 기액평형 실험결과는 무의미하며, 상대적으로 액-액-기상평형(L-L-VE)의 연구가 필요하다고 할 수 있다. 본 실험에서는 이 영역에서의 평형조성이 일직선인 관계로 상관편차가 상대적으로 큰 값을 보였으며, 모델식 중 NRTL식에 가장 작은 편차를 보였고, 이때의 기상편차의 평균값은 약 0.82%였다.

Acetonitrile+water 혼합계의 경우에는 불용영역없이 균일계의 최소 공비점을 보였으며 기액평형을 통해 얻어진 공비조성은 약 0.755였다. 이 혼합계도 역시 acrylonitrile+water 혼합계와 마찬가지로 g^E

모델식 중 NRTL식에 가장 작은 편차를 보이며 합치되었는데, 이는 통계적으로 살펴볼 때 수용액의 경우 일반적으로 NRTL식에 가장 좋은 상관관계를 보인다는 것과 일치한다. 실험치와 계산치와의 기상조성의 평균편차는 0.0030의 작은 값을 보였으며, Raoult의 법칙으로부터 양의 편차를 보이고 있었다. 특히 이 혼합계는 modified UNIFAC식을 통한 추산결과와도 비교를 실시하여 Fig. 2에 나타내었으며, 역시 1% 미만의 작은 기상조성 편차로 일치함을 확인하였다.

Acrylonitrile+acetonitrile 혼합계의 경우에는 acrylonitrile과 acetonitrile의 구조적인 유사성으로 인해 이상적인 혼합을 하고 있었으며, 이로 인해 Raoult의 법칙과 거의 일치함을 보인다. g^E 모델식에 대한 상관관계를 알아본 결과도 이상혼합인 이유로 초기의 Margules식과 van Laar식에도 역시 좋은 일치를 보였다. 이때의 기상조성의 평균편차는 0.0007이었으며 모델식 중 NRTL식의 매개변수 α 는 0.1에서 0.8 사이에 수렴하지 않아 0.3으로 고정하여 합치하였다[15]. Fig. 2의 기액평형 도표에서 실선은 acrylonitrile+acetonitrile계의 경우 Margules식을 통해 계산된 결과이며, 나머지 두 혼합계는 NRTL식에 의해 계산된 결과이다.

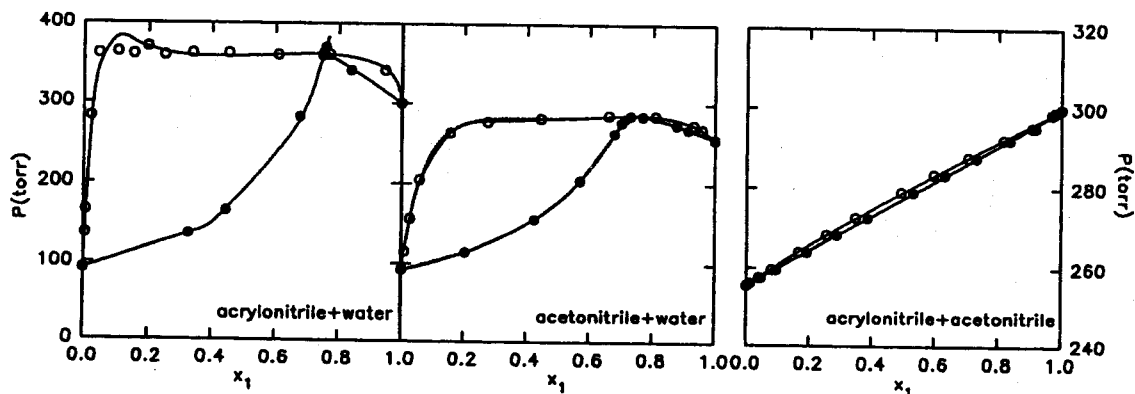


Fig. 2. x-y-P diagrams of the systems containing acrylonitrile and acetonitrile at 323.15 K.
(○ liq. phase; ● vap. phase; — g^E model eq.; - - - mod. UNIFAC eq.)

Table 4. Fitted g^E model parameters and mean deviations between vapor phase mole fraction of the systems containing acrylonitrile or acetonitrile at 323.15 K

	A_{12}	A_{21}	α	Δy
acrylonitrile+water				
Margules	2.9657	2.2733		0.0660
van Laar	3.0362	2.2822		0.0555
Wilson	1458.6459	1806.7811		0.0256
NRTL	1357.1815	1806.7811	0.4280	0.0082
UNIQUAC	731.9085	163.7811		0.0466
acetonitrile+water				
Margules	2.2976	1.8296		0.0112
van Laar	2.3302	1.8422		0.0091
Wilson	608.5650	1466.0384		0.0131
NRTL	675.0022	1132.3617	0.3831	0.0030
UNIQUAC	434.3854	211.7630		0.0061
acrylonitrile+acetonitrile				
Margules	0.0342	0.0087		0.0007
van Laar	0.0342	0.0152		0.0007
Wilson	163.5557	-91.4884		0.0007
NRTL	-324.8116	400.3288	0.300	0.0007
UNIQUAC	-157.4482	194.5279		0.0007

4-2. 과잉부피

Table 5에는 298.15 K에서의 과잉 몰부피를 나타내었다. Acrylonitrile+water 혼합계의 경우 앞서 기술했듯이 acrylonitrile 조성 0.05-0.9 정도에서 불용영역을 보이므로, 이 영역은 측정을 수행하지 않았다. 측정된 V^E 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 혼합계에서 이상성으로부터 음의 편차를 보였고, acrylonitrile+water, acetonitrile+water 혼합계는 비교적 water가 농후한 지역으로 편향된 값을 보였으며, 쌍극자 모멘트가 큰 극성물질인 water와의 혼합에 따라 비교적 큰 음의 편차를 보였다. Acrylonitrile+acetonitrile 혼합계의 경우는 거의 좌우 대칭형의 값을 나타내었으며, 이 혼합계의 경우 두 성분의 비슷한 구조로 인해 이상적인 혼합을 보여, 이상성으로부터의 편차가 다른 혼합계보다 매우 작은 값을 보였다.

Table 6에는 측정된 과잉부피 데이터를 상관시켜 얻은 5개의 Redlich-Kister 매개변수, 그리고 실험치와 계산치와의 평균편차(S_d)를 나

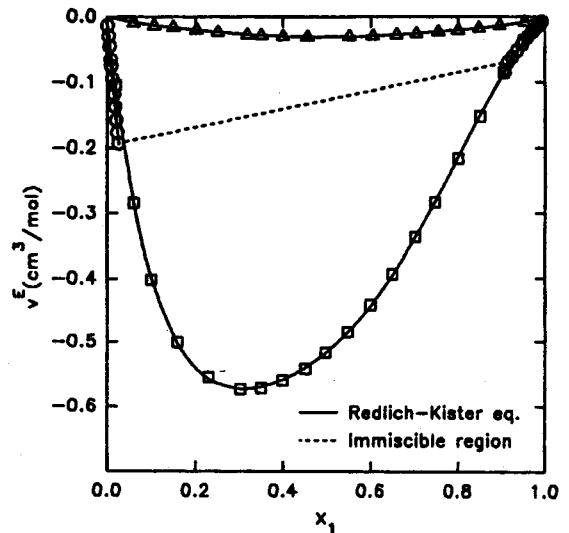


Fig. 3. Excess molar volumes of the systems containing acrylonitrile and acetonitrile at 298.15 K.

(○ acrylonitrile+water; □ acetonitrile+water; △ acrylonitrile+acetonitrile).

타내었으며, Redlich-Kister식에 1% 미만의 편차로 좋은 상관관계를 보임을 알 수 있다. 무한 희석상태의 부분 과잉 몰부피는 Redlich-Kister식의 매개변수를 이용하여 식 (8)과 (9)를 이용하여 계산하였으며, 이 결과를 역시 Table 6에 나타내었다.

4-3. Spinning band 증류기에 의한 공비점

Acetonitrile+water 혼합계는 불용영역 없이 공비점을 가지고 있으므로 정확한 공비점을 측정하기 위해 spinning band 증류기를 이용하여 증류하고, 그 증류액의 조성을 분석하였다. 앞서 H.S.G.C에 의해 측정된 기액평형조성에 따른 공비점의 조성은 0.755 정도의 값이었는데, 증류에 의해 얻어진 기상 평형조성을 분석한 결과 공비조성은 323.15 K, 279.9 torr에서 0.757로서 기액평형측정시의 결과와 거의 일치하였다.

공비점을 형성하는 혼합물의 분리는 일반적으로 제3의 물질을 첨

Table 5. Excess molar volumes ($V^E/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) of the systems containing acrylonitrile or acetonitrile at 298.15 K

x_1	V^E	x_1	V^E	x_1	V^E	x_1	V^E
acrylonitrile+water							
0.0018	-0.0137	0.0155	-0.1189	0.9242	-0.0620	0.9752	-0.0194
0.0038	-0.0297	0.0180	-0.1375	0.9359	-0.0519	0.9793	-0.0164
0.0058	-0.0449	0.0207	-0.1582	0.9474	-0.0415	0.9822	-0.0152
0.0084	-0.0652	0.0232	-0.1762	0.9595	-0.0314	0.9835	-0.0135
0.0098	-0.0758	0.0260	-0.1925	0.9678	-0.0246	0.9854	-0.0129
0.0123	-0.0952	0.9149	-0.0693	0.9726	-0.0216	0.9932	-0.0071
acetonitrile+water							
0.0196	-0.1046	0.3024	-0.5735	0.5486	-0.4846	0.8008	-0.2165
0.0600	-0.2835	0.3501	-0.5717	0.5997	-0.4415	0.8506	-0.1526
0.1001	-0.4020	0.3988	-0.5600	0.6499	-0.3930	0.9051	-0.0855
0.1596	-0.5006	0.4505	-0.5426	0.7021	-0.3367	0.9103	-0.0802
0.2299	-0.5547	0.4972	-0.5168	0.7474	-0.2831	0.9502	-0.0364
acrylonitrile+acetonitrile							
0.0593	-0.0082	0.3181	-0.0268	0.6046	-0.0287	0.8481	-0.0167
0.1062	-0.0125	0.3502	-0.0284	0.6595	-0.0271	0.8952	-0.0128
0.1500	-0.0156	0.4001	-0.0298	0.7045	-0.0255	0.9525	-0.0073
0.2027	-0.0194	0.4553	-0.0306	0.7548	-0.0230		
0.2511	-0.0229	0.5514	-0.0299	0.8002	-0.0203		

Table 6. Fitted Redlich-Kister parameters for V^E of the system containing acrylonitrile or acetonitrile and water at 298.15 K

	acrylonitrile +water	acetonitrile +water	acrylonitrile +acetonitrile
A_1	-3.89172	-2.06287	-0.12314
A_2	4.11281	1.14346	0.00458
A_3	0.65525	-0.58321	0.01846
A_4	-0.55115	1.53889	-0.01802
A_5	-1.17356	-0.69887	-0.06024
$S_d(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	0.0008	0.0023	0.0004
$\bar{V}_1^{E,\infty}$	-7.97196	-6.02730	-0.15148
$\bar{V}_2^{E,\infty}$	0.84837	0.66260	0.17836

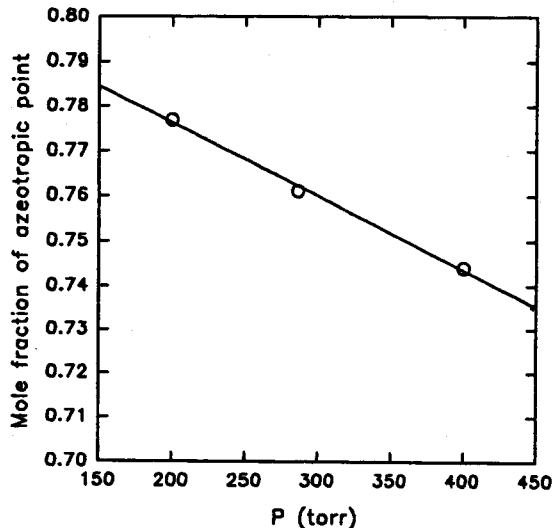


Fig. 4. Relationship between pressure and acetonitrile composition of azeotropic point of the acetonitrile+water system.

가하거나, 압력을 변화시켜 공비점을 이동시키는 방법을 취하므로, 압력의 변화에 따른 공비조성의 이동에 대한 정보는 공비점을 형성하는 혼합물의 분리를 위한 공정설계의 자료로 사용된다. 이를 위해 200-400 torr에서 spinning band distillator를 이용하여 증류를 실시하였고, 각각에서 얻어진 탑상 생성물의 조성을 분석한 결과 acetonitrile+water 혼합계의 경우 공비점은 압력이 낮을수록 acetonitrile의 조성이 농후한 지역으로 이동함을 알 수 있다. Fig. 4에 이 결과를 나타내었다.

5. 결 론

Acrylonitrile+water, acetonitrile+water, acrylonitrile+acetonitrile 각 이성분계 혼합물에 대한 323.15 K 등은 기액평형조성은 모든 혼합계에서 Raoult의 법칙으로부터 양의 편차를 보였고, 상용 g^E 모델식에 의해 기상평형조성의 평균편차가 1% 미만의 작은 값을 보이며 좋은 상관관계를 보였다. Acrylonitrile+acetonitrile 혼합계를 제외한 다른 혼합계에서는 최소 공비점을 보였으며, 특히 acrylonitrile+water 혼합계는 acrylonitrile 조성 0.05-0.9 정도에서 불용영역을 가지고 있었다. Acetonitrile+water 혼합계는 mod. UNIFAC식을 이용한 추산결과와도 역시 1% 미만의 작은 편차로 일치하였다.

과잉부피는 모두 이상성으로부터 음의 편차를 보였으며, Redlich-Kister 다항식에 1% 미만의 편차로 합치되어 좋은 상관관계를 보였다.

불용영역없이 공비점을 보인 acetonitrile+water 혼합계에 대해 spin-

ning band 증류기를 이용하여 정확한 공비조성을 검증한 결과, 기액평형 측정에서 얻은 공비조성과 일치하는 결과를 얻었으며, 압력이 감소할수록 acetonitrile의 공비조성이 증가함을 알 수 있었다.

사용기호

A, B, C : Antoine constant

A_i : parameters in the Redlich-Kister polynomial

A_{ij} : parameter in the equations of Margules, Van Laar, Wilson, NRTL

M_i : molecular weight

P : total pressure

P_i : partial pressure

R : gas constant

S_d : standard deviation

T : absolute temperature [K]

t : temperature [°C]

V : volume

V_i : molar volume of pure liquid component i

V^E : excess molar volume

x_i : liquid phase mole fraction of component i

y_i : vapor phase mole fraction of component i

그리스 문자

α : nonrandomness parameter

γ_i : activity coefficient of component i

γ_{ij} : interaction energy between component i and j

μ : chemical potential

참고문헌

- Oh, J. H., Park, S. J., Ryu, S. K. and Lee, Y. K.: *Hwahak Konghak*, **32**, 549(1994).
- Oh, J. H. and Park, S. J.: *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 517(1997).
- Weidlich, U. and Gmehling, J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1372 (1987).
- Gmehling, J., Li, J. and Schiller, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 178(1993).
- Kolb, B.: *J. Chromatogr.*, **122**, 553(1976).
- Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
- Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197(1972).
- Rao, S. S.: "Engineering Optimization-Theory and Practice", 3rd ed., John Wiley & Sons(1996).
- Oh, J. H., Doh, M. S. and Park, S. J.: *Hwahak Konghak*, **34**, 23 (1996).
- Park, S. J. and Gmehling, J.: *Kor. J. of Chem. Eng.*, **12**, 152(1995).
- Budavari, S.: "Merck Index", 11th ed., Merck & Co. Inc., New Jersey(1989).
- Sugi, H. and Katayama, T.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **11**, 167(1978).
- Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA(1981).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., McGraw-Hill(1987).
- Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).