

2-Propanol수용액을 포함한 4성분계의 액-액평형

정상훈 · 박동원[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 3월 25일 접수, 1997년 7월 28일 채택)

Liquid-Liquid Equilibria for Quaternary Systems Containing 2-Propanol Aqueous Solution

Sang Hoon Jeong and Dong Won Park[†]

Department of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea
(Received 25 March 1997; accepted 28 July 1997)

요 약

25 °C에서 2-propanol-water-binary solvent로 이루어진 4성분 액-액추출계의 상평형에 대하여 연구하였다. MIBK-butyl acetate와 ethyl acetate-toluene을 혼합용매로 사용하였으며, 수용액으로부터 2-propanol을 추출함에 있어서 혼합용매 사용의 효과를 고찰하기 위하여 각 4성분계에 대한 용해도곡선, tie-line, 분배도와 선택도를 측정하였다. 또한 실험에 의한 tie-line 데이터를 UNIFAC 모델식에 의해 예측된 값들과 비교하였으며, UNIFAC 모델식이 본 실험에 설정된 4성분계에 대하여 3.16 mole %의 평균 RMSD 범위내에서 tie-line의 예측이 가능함을 알 수 있었다.

Abstract—We studied on the phase equilibria of quaternary liquid-liquid extraction system composed 2-propanol-water-binary solvent at 25 °C. MIBK-butyl acetate and ethyl acetate-toluene were used as binary solvents. Binodal curve, tie-line, distribution and selectivity for each quaternary system have been determined in order to investigate the effect of using binary solvent in extracting 2-propanol from aqueous solution. And these experimental tie-line data were also compared with the values predicted by UNIFAC model. It was shown that UNIFAC model is capable of predicting the tie-line in these quaternary systems within an average RMSD of 3.16 mole %.

Key words: Quaternary, Liquid-Liquid Equilibria, 2-Propanol

1. 서 론

화학관련 산업에서 추출은 조작조건의 선택면에 있어서 용매의 종류나 양을 달리할 수 있다는 장점 때문에 매우 융통성 있는 분리기술로 알려져 있으며, 특히 최근의 에너지 비용 상승에 따라 액-액추출에 기본원리를 둔 새로운 분리기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 액-액추출 분야와 관련된 장치 설계의 가장 필수적인 요소는 액-액평형 데이터로서, 현재까지 많은 연구결과들이 문헌을 통해 보고되고 있다.

그러나 대부분의 실험들은 3성분계에 대한 것으로서 실제 화학공업에서 발생가능한 4성분계 이상의 다성분계 액-액평형에 대한 실험결과는 매우 드물게 발표되고 있는 실정이다[1-6]. 다성분으로 이루어지는 추출계로는 유지 중의 불포화지방산 에스테르의 분리, 윤활유 제조에 의한 파라핀류와 올레핀류의 분리 등과 같이 여러 가지 성분으로 이루어진 혼합물을 단일 추출용매로 분리하는 경우와, 2가지 이상이 혼합된 추출용매를 사용하여 공비점을 갖는 2성분 혼합물을 분리하는 경우 등으로 나누어지며, 후자의 경우 공정에서 발생하는 미정제 회수용매를 추출용매로서 사용할 수 있는 장점을 지니

고 있다.

액-액평형을 나타내는 모델식으로는 UNIQUAC, NRTL식 등이 가장 널리 사용되며 이 모델식을 사용할 경우 모델식내에 필요한 파라미터들이 실험결과로부터 얻어지므로, 주어진 계의 액-액평형 조성의 정확한 계산이 가능하다. 그러나 실제공정에서 발생 가능한 다성분 액-액추출계의 종류는 매우 다양하므로 요구하는 다성분계에 대한 상평형 데이터가 존재하지 않을 경우 이러한 모델식을 적용하기 위해서는 직접 실험을 통해 필요한 파라미터를 구해야만 한다. 따라서 추출용매의 선정에 있어서 많은 실험과 시행오차를 겪어야 한다는 어려움을 지니고 있으며 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력으로 Fredenslund 등[7]이 상평형계의 구성성분들이 지니고 있는 관성기 사이의 상호작용 관계를 고려한 UNIFAC(Universal quasichemical Functional Group Activity Coefficients) 모델식을 개발하였고, 이후 여러 연구자들에 의해 수정, 보완되고 있다[8, 9].

본 연구에서는 공비혼합물을 형성하는 2-프로판올 수용액을 두 가지 성분으로 구성된 혼합용매로서 분리하기 위한 4성분 액-액추출계를 설정하여 25 °C에서 실험을 통해 용해도곡선 및 액-액평형 조성을 구하고, 이 데이터를 UNIFAC 모델식으로부터 계산된 평형 조성

과 비교하여 4성분계 평형조성의 예측에 대한 신뢰성을 검토하고자 하였다. 또한 분배도 및 선택도를 구하여 각 경우에 대한 분리특성을 비교하였다.

2. 이 론

UNIQUAC 및 NRTL 모델식은 계산에 필요한 파라미터들을 실험을 통하여 결정하는 반면 UNIFAC 모델식은 단순히 계내에 존재하는 관능기들 사이의 상호작용으로부터 계산에 의해 평형조성을 예측하므로 만일 보다 정확한 UNIFAC 상호작용 파라미터가 구해져 있다면 실험에 의하지 않더라도 만족스러운 평형조성의 예측이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

일반적으로 임의의 N개의 성분을 포함하는 다성분계의 액-액평형은 식 (1)과 같이 나타내며, UNIFAC 모델은 식 (2)와 같이 활동도계수의 대수값을 혼합물 중의 분자 크기나 모양의 차에 의존하는 combinatorial 항과 interaction energy에 의존하는 residual 항의 합으로 나타낸다.

$$\gamma_i^L x_i^L = \gamma_i^V x_i^V, \quad i=1, 2, \dots, N \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C (\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i^R (\text{residual}) \quad (2)$$

위의 각 활동도계수 항을 구하는 식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z = 10 \quad (4)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (5)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k, \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} R_k [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (7)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m Q_m \Psi_{mk} \right) - \frac{\sum_m \theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nn}} \right] \quad (8)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j}, \quad \theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (9)$$

$$\Psi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T) \quad (10)$$

Fredenslund 등[7]이 제안한 최초의 UNIFAC 모델식은 기-액평형 조성의 예측을 위하여 개발되었으므로 이 파라미터들을 액-액평형 예측에 적용할 경우 많은 편차를 나타내었다. 그러나 Magnussen 등

Table 2. Physical properties of chemicals used

Chemicals	M.W.	b.p. (°C)	Density (g/cm ³)	Solubility(wt.%)		Source	Purity (%)
				in aq	aq in		
2-Propanol	60.097	82.26	0.78126		infinite	Aldrich	99.5
Ethylacetate	88.107	77.114	0.8946	8.08	2.94	Junsei	99.5
Butylacetate	116.161	126.114	0.8764	0.43	1.86	Junsei	99.5
Methyl iso-butyl ketone	100.162	116.500	1.3993	1.70	1.90	Junsei	99.5
Toluene	92.142	110.625	0.8623	0.0515	0.0334	Junsei	99.5

[10]이 많은 양의 기존 데이터들로부터 액-액평형에 적용할 수 있는 새로운 상호작용 파라미터를 제시함으로써 실질적으로 UNIFAC 모델식의 액-액평형 적용이 가능해 졌다.

Magnussen 등이 제시한 액-액평형 계산용 파라미터 중 특별히 1-propanol 및 2-propanol은 일반 알코올류와 같이 OH 관능기로 적용할 경우 실험값과의 편차가 매우 심하여 별도로 P1과 P2로 구분하여 파라미터를 나타내고 있으며 본 실험에서도 이 값을 적용하였다. 실험에 사용된 4성분계내에 존재하는 관능기의 종류와 파라미터를 Table 1에 나열하였다.

3. 실험

3-1. 실험장치 및 시약

25 °C에서 solvent1(1)-water(2)-2-propanol(3)-solvent2(4) 4성분계에 대한 용해도 곡선을 구하기 위하여 ± 0.1 °C의 오차범위내에 있는 항온조와 연결된 Haddad와 Edmister[11]의 cloud-point titrator를 사용하였다. 시료 중의 물은 2차 증류 후 사용하였으며 2-propanol과 각 용매들은 특급시약을 그대로 사용하였다. 각 시료의 물성 및 공급처는 Table 2에 나타내었다.

혼합용매의 설정은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 solvent(1)-water(2)-2-propanol(3)에 대한 3성분계 실험을 미리 실시하여 2상영역의 차이가 큰 toluene-EAc(ethyl acetate), 2상영역이 유사한 BAC(butyl acetate)-MIBK(methyl isobutyl ketone)를 각각 혼합한 2개의 4성분계를 구성하여 각 경우에 대한 분리특성을 알아보려고 하였다.

3-1. 용해도곡선의 측정

4성분계의 용해도곡선은 온도와 압력이 일정할 때 정사면체의 좌표계로 나타내며 본 실험에서 설정한 4성분계는 Treybal 등[12]이 분류한 4성분계 종류 중 Type 2에 해당하는 경우로서, 2개의 부분혼합계를 포함하고 있다. 따라서 3종류의 3성분계 용해도곡선을 측정 한 후 2가지 용매를 75:25, 50:50과 25:75의 중량비율로 혼합하여 단일용매를 사용하는 3성분계의 용해도곡선 측정방법과 동일하게 실시하였다. Fig. 2는 BAC(1)-water(2)-2-propanol(3)-MIBK(4) 4성분계에

Table 1. The UNIFAC group volume(R_k), surface area(Q_k) and interaction parameters(a_{mn})

	CH ₃	CH ₂	CH	ACH	ACCH ₃	P2	H ₂ O	CH ₂ CO	COOC	R _k	Q _k
CH ₃	0	0	0	-114.8	-115.7	310.7	1300.0	472.6	972.4	0.9011	0.848
CH ₂	0	0	0	-114.8	-115.7	310.7	1300.0	472.6	972.4	0.6744	0.540
CH	0	0	0	-114.8	-115.7	310.7	1300.0	472.6	972.4	0.4469	0.228
ACH	156.5	156.5	156.5	0	167.0	577.3	859.4	593.7	6.0	0.5313	0.400
ACCH ₃	104.4	104.4	104.4	-146.8	0	906.8	5695.0	916.7	5688.0	1.2663	0.963
P2	-131.9	-131.9	-131.9	-252.0	-273.6	0	5.89	353.8	487.1	3.2491	3.124
H ₂ O	342.4	342.4	342.4	372.8	203.7	104.9	0	-171.8	-6.32	0.9200	1.400
CH ₂ CO	66.56	66.56	66.56	-78.31	-73.87	-127.6	634.8	0	258.7	1.4457	1.180
COOC	-320.1	-320.1	-320.1	114.8	-170.0	-152.8	385.9	58.84	0	1.9031	1.728

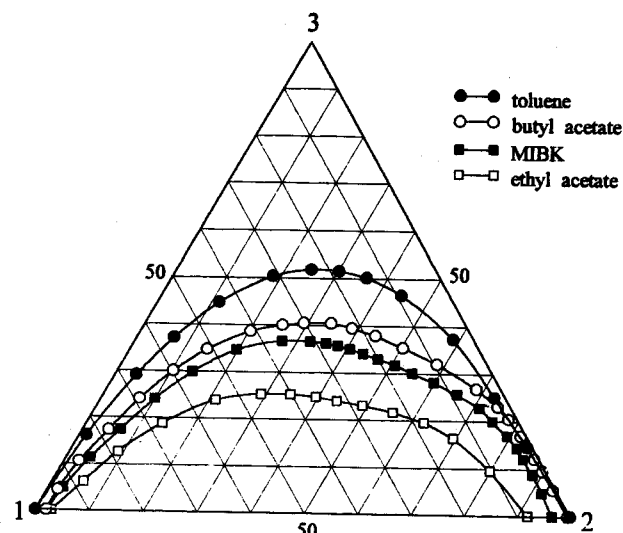


Fig. 1. Comparison of binodal curves for solvent(1)-water(2)-2-propanol(3) systems at 25 °C(wt. %).

대한 용해도곡선 측정결과로서 총 6가지 실험을 통해 구하였다.

3-2. Tie-line의 측정

Tie-line을 측정하기 위한 혼합시료는 물과 용매를 50:50의 중량비를 유지한 상태에서 2-propanol의 농도를 5% 간격으로 증가시켜 제조하였으며, 충분히 혼합시킨 후 항온조내에서 24시간 이상 방치하여 분리시켰다. 평형조성은 분리된 각 상을 채취하여 Gas Chromatograph(HP5890 seriesII)에 의해 직접 측정하였고 TCD detector, 150 mesh의 Porapac-Q를 충전한 1/8 in. 스테인레스 칼럼을 사용하였다. 대표적으로 toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) 4성분계를 구성하고 있는 3가지 3성분계에 대한 용해도곡선 및 tie-line 실험결과를 모델식에 적용하기 위해 mole %로 환산하여 Fig. 3에 나타내었다.

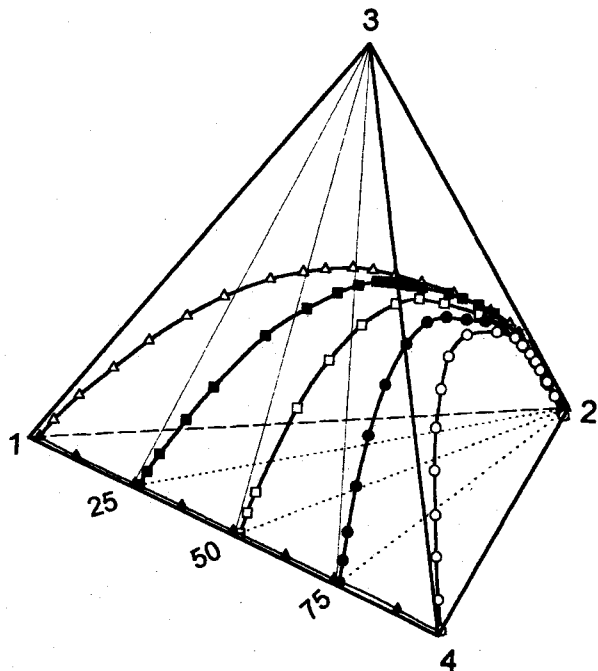


Fig. 2. Representation of binodal curves for BA(1)-water(2)-2-propanol(3)-MIBK(4) quaternary system at 25 °C(wt. %).

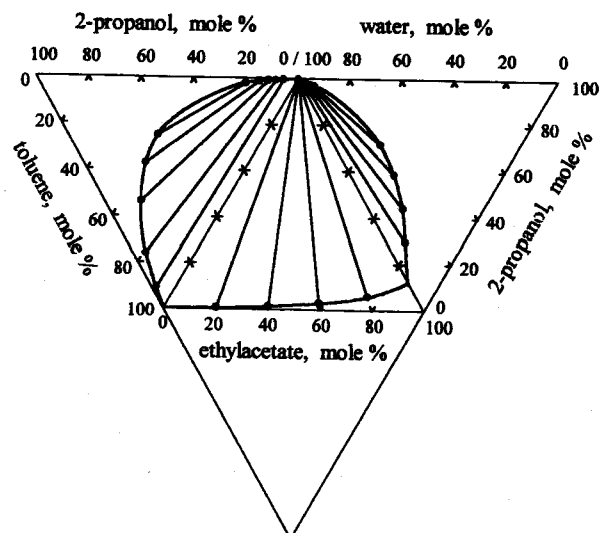


Fig. 3. Experimental binodal and tie-line data for 3 ternary systems, respectively.

(A) toluene(1)-water(2)-2-propanol(3), (B) toluene(1)-water(2)-EAc(3), (C) EAc-water(2)-2-propanol(3) at 25 °C(mole %).

4. 결과 및 고찰

4-1. 용해도곡선 측정결과

먼저 25 °C에서 4성분계를 구성하는 각 쌍의 3성분계에 대한 용해도곡선을 구하여 그 결과를 Table 3에 나타내었으며, 이 중 2-propanol을 포함하지 않는 BA(1)-water(2)-MIBK(3), toluene(1)-water(2)-EAc(3) 3성분계는 부분혼합계가 2상 존재하여 3성분계 Type 2의 형태를 나타내고 있다. 실험에서 구해진 각 3성분계 및 4성분계의 용해도곡선 데이터는 모델식에 적용하기 위하여 mole %로 환산하였으며 용매의 혼합비를 구분하여 Table 4와 5에 나타내었다.

4-2. 실험 및 모델식에 의한 tie-line 측정결과

25 °C에서 실험에 의한 tie-line 측정결과와 UNIFAC 모델식으로부터 계산된 값들을 비교하여 Table 6과 7에 나타내었다. Fig. 4에서 4성분계를 구성하고 있는 각 3성분계의 tie-line 및 용해도곡선을 계산에 의해 구해진 값과 비교하였다.

실험값과 UNIFAC 모델에 의한 예측값의 편차를 나타내는 RMSD (Root Mean Square Deviation)는 3성분계에 대해서는 식 (11), 4성분계에 대해서는 식 (12)로 구하였으며 계산결과를 Table 8에 나타내었다.

$$\text{RMSD}_3 = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^2 [X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i)]^2 / 6N}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^2 [X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i)]^2 / 8N} \right]^{1/2} \quad (11)$$

$$\text{RMSD}_4 = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^4 \sum_{p=1}^2 [X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i)]^2 / 8N}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^4 \sum_{p=1}^2 [X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i)]^2 / 8N} \right]^{1/2} \quad (12)$$

위 결과에 의하면 3성분 액-액평형계 중 Type 2를 이루는 BA(1)-water(2)-MIBK(3), toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)계에 대한 예측이 가장 잘 이루어졌으며 Type 1의 3성분계 중에는 EAc(1)-water(2)-2-propanol(3), 4성분계 중에는 toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) 계에 대한 예측이 비교적 정확하였다. 평균적으로 Type 1의 3성분계는 0.97 mole %, Type 2의 3성분계는 2.39 mole %의 편차를 나타내었으며 BA(1)-water(2)-2-propanol(3)-MIBK(4) 4성분계에 대해서는

Table 3. Binodal curve data for ternary systems at 25 °C(mole %)

X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
BAC-water-2-propanol			MIBK-water-2-propanol			BAC-water-MIBK		
88.32	11.68	0.00	88.84	11.16	0.00	88.32	11.68	0.00
81.74	10.91	7.35	80.03	12.99	6.98	81.57	8.09	10.34
69.37	14.39	16.24	65.70	19.54	14.76	66.66	8.65	24.69
54.73	21.83	23.43	52.70	27.02	20.28	55.36	9.06	35.58
42.77	28.42	28.81	40.89	34.31	24.80	43.78	8.44	47.78
32.37	36.18	31.46	30.66	42.30	27.04	31.88	9.07	59.05
24.29	43.79	31.91	21.50	52.15	26.35	21.52	9.48	69.00
16.65	53.11	30.23	11.40	66.23	22.37	-	-	-
10.15	63.62	26.23	5.98	77.66	16.36	0.08	99.92	0.00
3.49	79.71	16.80	1.09	91.61	7.30	0.00	99.35	0.65
toluene-water-2-propanol			EAc-water-2-propanol			toluene-water-EAc		
99.83	0.17	0.00	87.10	12.90	0.00	87.78	12.22	0.00
72.47	5.97	21.56	70.28	22.49	7.23	75.37	5.70	18.93
50.90	15.30	33.80	55.76	31.03	13.21	58.20	2.81	38.99
37.06	23.76	39.18	41.20	41.91	16.89	39.32	1.38	59.30
23.28	36.12	40.60	28.30	53.64	18.06	19.78	0.63	79.59
13.54	50.74	35.72	20.35	63.16	16.49	0.00	0.24	99.76
9.48	58.83	31.69	16.33	68.63	15.04	-	-	-
6.95	64.40	28.65	11.40	76.12	12.48	0.01	99.94	0.05
2.59	76.04	21.37	7.01	83.24	9.75	0.02	99.87	0.11
0.51	90.22	9.27	1.77	98.73	0.00	0.02	99.80	0.18

3.74 mole %, toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) 4성분계에 대해서는 2.58 mole % 차이가 있어 평균적으로 3.16 mole % 범위 내에서 4성분계에 대한 평형조성의 예측이 가능함을 알 수 있었다.

성, 화학적 안전성, 비점 및 응고점, 부식성과 밀도차 등을 고려한 후 용질에 대한 분배도와 선택도가 큰 물질을 선택해야 한다. 이러한 성질 중 가장 중요한 것은 분배도(D)와 선택도(S)로서 식 (13)과 (14)에 각각 나타내었다.

4-3. 분배도 및 선택도

액-액추출 공정에서 가장 중요한 것은 용매의 선택으로서, 회수

$$D = \frac{2\text{-propanol wt.\% in solvent layer}}{2\text{-propanol wt.\% in water layer}} = \frac{x_{31}}{x_{32}} \quad (13)$$

Table 4. Binodal curve data for BAC(1)-water(2)-2-propanol(3)-MIBK(4) quaternary systems at 25 °C(mole %)

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
(1):(4)=75:25				(1):(4)=50:50				(1):(4)=25:75			
64.54	10.51	0.00	24.95	41.90	9.51	0.00	48.59	20.44	8.45	0.00	71.11
54.18	13.94	10.94	20.94	33.20	16.12	12.17	38.51	18.03	13.24	5.99	62.74
32.94	28.88	25.45	12.73	18.30	34.12	26.36	21.22	15.43	18.20	12.71	53.67
13.07	53.12	28.76	5.05	11.64	46.43	28.42	13.51	11.72	26.80	20.71	40.77
7.35	64.19	25.62	2.84	7.25	57.17	27.16	8.41	8.26	37.05	25.96	28.73
5.34	69.73	22.86	2.07	4.35	66.92	23.69	5.04	3.28	59.34	25.98	11.40
4.31	73.39	20.63	1.67	2.01	79.01	16.65	2.33	1.40	74.88	18.87	4.85
3.22	77.40	18.13	1.25	0.37	90.79	8.41	0.43	0.56	85.19	12.31	1.94
1.61	84.00	13.77	0.62	0.18	94.91	4.70	0.22	0.16	92.76	6.54	0.54
0.73	88.61	10.38	0.28	0.15	99.67	0.00	0.18	0.10	97.18	2.39	0.33

Table 5. Binodal curve data for toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) quaternary systems at 25 °C(mole %)

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
(1):(4)=75:25				(1):(4)=50:50				(1):(4)=25:75			
71.39	3.73	0.00	24.88	45.51	6.89	0.00	47.60	21.74	10.06	0.00	68.20
58.12	8.11	13.51	20.26	33.12	14.55	17.68	34.65	15.14	20.96	16.37	47.51
47.94	13.25	22.09	16.72	21.79	26.33	29.08	22.80	10.87	31.53	23.50	34.10
38.93	18.92	28.58	13.57	13.21	41.25	31.72	13.82	7.88	41.84	25.56	24.72
31.07	24.92	33.18	10.83	8.34	53.99	28.94	8.73	5.01	54.86	24.40	15.73
24.56	30.80	36.07	8.57	4.53	67.08	23.65	4.74	2.87	67.55	20.57	9.01
19.49	37.27	36.45	6.79	2.14	77.49	18.14	2.23	1.58	77.20	16.27	4.95
14.90	44.36	35.55	5.19	0.74	86.35	12.13	0.78	0.97	82.81	13.20	3.02
11.36	51.31	33.37	3.96	0.25	93.93	5.55	0.27	0.49	89.36	8.62	1.53
8.48	57.99	30.57	2.96	0.42	99.14	0.00	0.44	0.30	94.00	4.76	0.94

Table 6. Experimental and calculated tie-line data for BAc(1)-water(2)-2-propanol(3)-MIBK(4) quaternary systems at 25 °C(mole %)

	Solvent layer				Water layer			
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{41}	x_{12}	x_{22}	x_{32}	x_{42}
(1):(4)=75:25								
Experimental	61.06	10.42	4.95	23.57	0.09	98.54	1.26	0.11
Calculated	58.53	13.98	4.89	22.60	0.04	98.75	1.16	0.05
Experimental	54.21	13.94	10.94	20.91	0.10	97.20	2.58	0.12
Calculated	49.97	20.46	10.29	19.28	0.06	97.37	2.50	0.07
Experimental	42.58	21.27	19.74	16.41	0.08	95.85	3.89	0.08
Calculated	37.77	30.34	17.33	14.56	0.12	95.19	4.58	0.11
Experimental	25.44	28.88	25.44	12.74	0.17	94.43	5.26	0.14
Calculated	28.47	38.48	22.08	10.97	0.19	93.15	6.51	0.15
(1):(4)=50:50								
Experimental	37.62	12.28	6.50	43.60	0.09	98.40	1.27	0.24
Calculated	35.51	16.88	6.45	41.16	0.03	98.89	1.00	0.08
Experimental	33.23	16.12	12.17	38.48	0.10	97.07	2.59	0.24
Calculated	29.89	23.94	11.56	34.62	0.04	97.98	1.88	0.10
Experimental	25.82	22.60	19.26	32.32	0.08	95.68	3.96	0.28
Calculated	21.88	33.07	17.66	27.39	0.04	96.63	3.17	0.14
Experimental	18.32	34.12	26.36	21.20	0.14	94.36	5.22	0.28
Calculated	15.67	42.95	23.25	18.13	0.10	94.40	5.29	0.21
(1):(4)=25:75								
Experimental	18.04	13.24	5.98	62.74	0.04	98.22	1.32	0.42
Calculated	17.44	15.82	6.27	60.57	0.01	99.23	0.65	0.11
Experimental	15.24	18.20	12.70	53.86	0.06	96.89	2.68	0.37
Calculated	13.85	24.85	12.36	48.94	0.02	98.43	1.42	0.13
Experimental	11.72	26.80	20.73	40.75	0.07	95.64	3.90	0.39
Calculated	10.04	35.68	19.37	34.91	0.03	96.98	2.81	0.18
Experimental	8.39	37.05	25.96	28.60	0.09	94.26	5.21	0.44
Calculated	7.29	44.06	23.81	24.84	0.05	95.26	4.44	0.25

Table 7. Experimental and calculated tie-line data for toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) quaternary systems at 25 °C(mole %)

	Solvent layer				Water layer			
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{41}	x_{12}	x_{22}	x_{32}	x_{42}
(1):(4)=75:25								
Experimental	58.40	6.42	9.23	25.95	0.42	95.43	4.13	0.02
Calculated	51.98	12.62	12.30	23.10	0.81	95.27	3.89	0.03
Experimental	47.64	10.25	17.77	24.34	0.48	92.76	6.73	0.03
Calculated	41.86	18.45	18.30	21.39	1.25	91.99	6.68	0.08
Experimental	33.11	18.37	27.84	20.68	0.55	90.67	8.72	0.06
Calculated	33.53	22.88	22.65	20.94	1.76	88.55	9.51	0.18
Experimental	19.62	28.87	35.21	16.30	0.66	88.27	10.96	0.11
Calculated	26.21	25.78	26.23	21.78	2.31	84.46	12.83	0.40
(1):(4)=50:50								
Experimental	42.66	8.59	4.03	44.72	0.62	97.68	1.66	0.04
Calculated	44.99	3.43	4.42	47.16	0.33	98.52	1.13	0.02
Experimental	39.12	10.38	9.34	41.16	0.51	95.95	3.51	0.03
Calculated	40.94	6.04	9.94	43.08	0.46	96.67	2.84	0.03
Experimental	32.67	14.86	17.68	34.79	0.25	94.32	5.19	0.26
Calculated	34.30	11.48	17.69	36.53	0.08	93.05	6.09	0.08
Experimental	24.42	21.75	26.66	27.17	0.54	92.72	6.65	0.09
Calculated	26.97	18.68	24.35	30.00	1.42	88.01	10.32	0.25
(1):(4)=25:75								
Experimental	19.53	12.79	6.60	61.08	0.01	97.72	1.63	0.64
Calculated	20.21	9.73	6.85	63.21	0.01	97.38	2.00	0.61
Experimental	16.47	18.82	13.40	51.31	0.03	96.00	3.12	0.85
Calculated	17.06	16.46	13.35	53.13	0.03	94.60	4.39	0.98
Experimental	12.63	28.19	20.92	38.26	0.05	94.10	4.77	1.08
Calculated	13.62	25.76	19.37	41.25	0.08	90.96	7.35	1.61
Experimental	8.78	39.62	25.52	26.08	0.11	91.99	6.53	1.37
Calculated	9.38	38.74	24.03	27.85	0.21	86.17	10.98	2.64

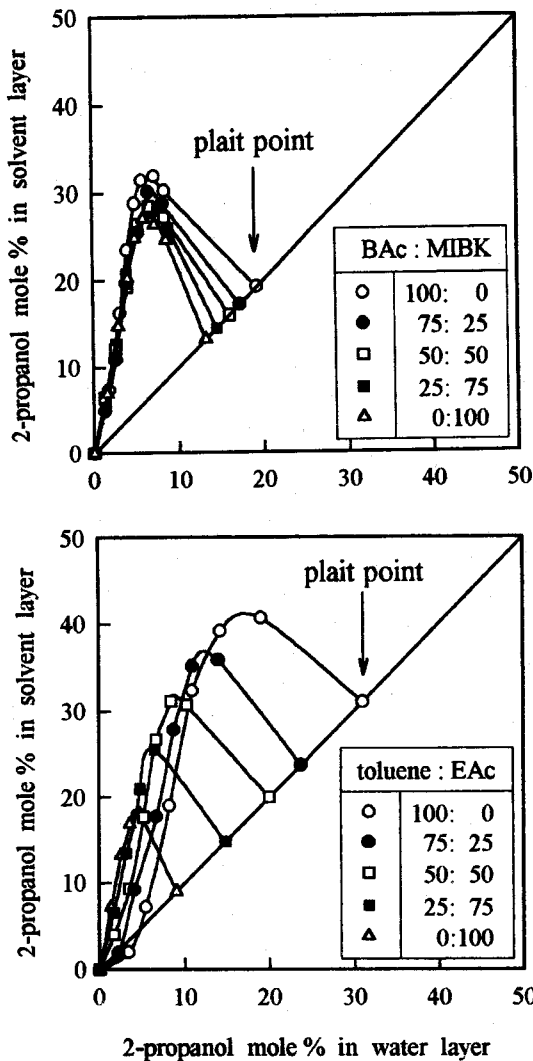


Fig. 4. Distribution of 2-propanol between water layer and solvent layer at 25 °C.

$$S = \frac{\text{2-propanol wt\% in solvent-free solvent layer}}{\text{2-propanol wt\% in solvent-free water layer}} = \frac{x_{31}/(x_{31} + x_{21})}{x_{32}/(x_{32} + x_{22})} \quad (14)$$

실험에 사용한 4가지 용매 중에서는 Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 toluene의 분배도와 선택도와 가장 크며 BAc>MIBK>EAc 순으로 나타났다.

Table 8. RMSD between experimental and calculated values(mole %)

System	RMSD
BAc-water-2-propanol	4.24
MIBK-water-2-propanol	2.34
BAc-water-MIBK	1.07
Toluene-water-2-propanol	1.49
EAc-water-2-propanol	1.47
Toluene-water-EAc	0.87
BAc-water-2-propanol-MIBK (75:25)	4.11
BAc-water-2-propanol-MIBK (50:50)	3.73
BAc-water-2-propanol-MIBK (25:75)	3.37
Toluene-water-2-propanol-EAc (75:25)	2.54
Toluene-water-2-propanol-EAc (50:50)	2.82
Toluene-water-2-propanol-EAc (25:75)	2.40

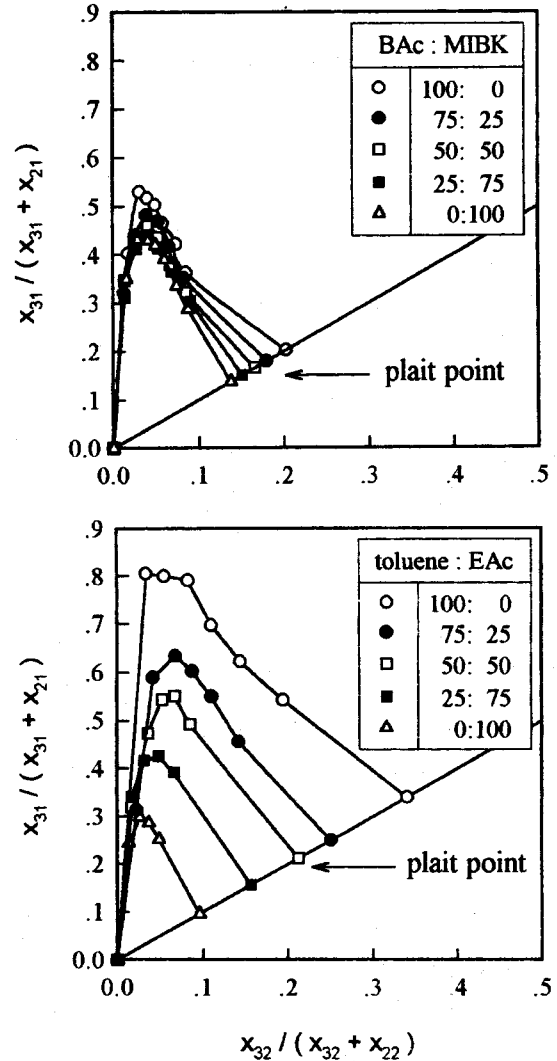


Fig. 5. Selectivity of 2-propanol between water layer and solvent layer at 25 °C.

로 나타났다. Toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) 4성분계에서 선택도가 낮은 EAc에 toluene을 혼합할 경우 toluene의 첨가량에 비례하여 추출능력이 향상되고 있음을 알 수 있으며 BAc(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) 4성분계에 대해서도 상대적으로 분배도 및 선택도가 낮은 MIBK에 혼합된 BAc의 양에 비례하여 추출능력이 향상됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

25 °C에서 toluene(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4)와 BAc(1)-water(2)-2-propanol(3)-EAc(4) 4성분계에 대한 용해도곡선과 tie-line을 구하였으며 UNIFAC 모델식으로 계산된 tie-line 값과의 RMSD를 계산하여 Table 8에 나타내었다. 본 실험에 설정된 3성분계 중 Type 1을 이루는 경우는 평균 0.97 mole %, Type 2의 경우는 평균 2.39 mole %의 편차를 나타내었으며 4성분계는 평균 3.16 mole %의 오차 범위에서 예측이 가능함을 알 수 있었다. 또한 각 용매의 2-propanol에 대한 분배도 및 선택도를 측정하여 추출용매로서의 성능을 비교하였으며 상대적으로 toluene-EAc 혼합용매가 BAc-MIBK 혼합용매에 비하여 추출능력이 우수하였다. 각 4성분계에 대해서는 분배도와 선택도가 낮은 MIBK에 BAc를 첨가하고, EAc에 toluene을 첨가함에

따라 투입량에 비례적으로 추출능력이 향상됨을 알 수 있었다.

참고문헌

사용기호

- α_{ij} : interaction parameter for i-j interaction
 l_k : pure-component constant defined in Eq. (4)
 Q_k : surface area parameter, for group j
 q_i : molecular surface area parameter, for component i
 R_k : volume parameter, for group k
 γ_i : molecular volume parameter, for component i
 T : absolute temperature
 x_i : mole percent for component i
 z : lattice coordination number

그리스 문자

- Γ_k : residual group activity coefficient for group k
 γ_i : activity coefficient for component i
 γ_i^c : activity coefficient, combinatorial part
 γ_i^R : activity coefficient, residual part
 θ_i : surface area fraction
 θ_{ij} : surface area fraction, local for around j
 Φ_i : volume fraction for component i in mixture
 v_{ki} : number of groups k present in molecule i
 Ψ_m : UNIFAC parameter defined in Eq. (10)

1. Marcilla, A., Olaya, M. M. and Ruiz, F.: *Fluid Phase Equilibria*, **105**, 71(1995).
2. Asensi, J. C., Gomis, V. and Ruiz, F.: *Fluid Phase Equilibria*, **106**, 203(1995).
3. Hamad, E. Z. and Salam, A. B.: *Fluid Phase Equilibria*, **108**, 231 (1995).
4. Alnaafa, M. A., Bakr, A. and Salam, S. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 689(1994).
5. Nagata, I. and Tamura, K.: *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 873(1996).
6. Garcia, A. N., Marcilla, A. and Olaya, M. M.: *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 910(1996).
7. Fredenslund, A.: "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam(1977).
8. Gupte, P. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2036(1987).
9. Larsen, B. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2274(1987).
10. Magnussen, T.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 331(1981).
11. Treybal, R. E.: "Liquid Extraction", McGraw-Hill, New York(1963).
12. Haddad, P. O. and Edmister, W. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275 (1972).
13. Higashiuchi, H., Sakuragi, Y., Nagatani, M. and Aral, Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 277(1992).