

Solvent+Water+2-Methyl Pyrazine 삼성분계의 액-액 평형

박소진[†] · 원동복 · 김현희 · 김병현* · 이상봉* · 최명재*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*한국화학연구원 환경자원기술연구팀

(2001년 5월 25일 접수, 2001년 9월 15일 채택)

Ternary Liquid-Liquid Equilibria for the Systems of Solvent+Water+2-Methyl Pyrazine

So-Jin Park[†], Dong-Bok Won, Hyun-Hee Kim, Byung-Hyun Kim*, Sang-Bong Lee* and Myung-Jae Choi*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Advanced Chemical Technology Research Division, Korea Research Institute of Chemical and Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received 25 March 2001; accepted 15 September 2001)

요 약

의약 중간체용으로 사용되는 2-methyl pyrazine(2 MP)를 추출할 선택적 용매를 결정하기 위해 298.15 K에서 solvent(cyclohexane, *n*-hexane, *n*-heptane, methylcyclohexane(MCH), methylcyclopentane(MCP), ethylacetate)+water+2MP 혼합물계의 용해도 곡선을 측정하고, 대용선과 상계점을 구하였다. 대용선 계산치를 얻기 위해 NRTL 모델식에 상호 연관시켜 파라미터를 추산하고 대용선 계산값을 구하였다. 각각의 3성분계에 대한 분배곡선, 선택도 곡선을 결정하여 용매의 추출성능을 조사하였다.

Abstract – The experimental binodal curves were determined for the ternary systems of water+2 MP with cyclohexane, *n*-hexane, *n*-heptane, MCH, MCP and ethylacetate as solvents at 298.15 K for finding a selective solvent to extract 2 MP, used for pharmaceutical intermediate. Tie-line and plait point were also determined. The experimental tie line data were correlated with the NRTL model and extraction effectiveness of solvents was also examined by means of determining of distribution and selectivity curves.

Key words: 2-Methyl Pyrazine, Extraction, Binodal Curve, Tie-Line, Plait Point

1. 서 론

화학공업에서 운전비의 40-80%를 차지하는 주된 공정은 물리적 후처리 공정인 분리·정제 공정이며, 이것은 상간접촉에 따른 물질전달의 형태로 분리되는 확산, 증류, 흡수 및 추출공정 등이 일반적이다. 실제로 화학공업에서 대상이 되는 액체 혼합물은 2성분 이상의 다성분 혼합물로, 휘발도가 거의 같은 공비혼합물로 이루어진 경우가 많으며, 이러한 계에 적당한 용매를 가하여 선택도를 다르게 해주면 혼합물을 추출에 의하여 효과적으로 분리할 수 있다. 용매를 선택하는 데 고찰해야 할 중요한 성질은 평형분배계수(equilibrium distribution coefficient)와 용매의 선택도(selectivity)이다. 평형분배계수는 혼합물이 액-액 평형을 이룰 때 추출될 용질이 추출잔류상(raffinate phase)과 추출상(extract phase)에 분배되는 정도를 나타내는 척도로서, 분리하고자 하는 용질의 분리 정도에 따라 용매의 양과 추출단수에 영향을 미친다. 또한 선택도는 추출상에서 용질의 분배계수에 대한 추출잔류상에서의 용질의 분배계수의 비로써 이는 용질의 분배정도에 따라 용매의 양과 추출단수에 영향

을 미치므로 추출상과 추출잔류상 사이의 평형분배계수와 선택도를 계산하여 최적용매를 선택할 수 있다. 한편 액-액 평형 데이터를 해석하기 위한 모델식으로는 성분의 분배율을 조성의 함수로서 경험적으로 나타내주는 모델로서 Othmer-Tobias[1]와 Ishida[2] 방법이 있으며, excess Gibbs free energy 항이나 활동도 계수(activity coefficient)를 매개로 혼합물의 상평형을 나타내는 NRTL[3], UNIQUAC[4], modified UNIQUAC[5] 식과, 그룹기여법에 의하여 추산할 수 있는 UNIFAC[6] 식 등이 주로 이용된다.

2-Methyl pyrazine(2MP)는 결핵치료제의 원료로써 propylene glycol(PG)과 ethylene diamine(EDA)의 탈수, 탈수소 고리화 반응에 의해 생성되는 것으로 의약품과 식품공업에 이용되는 고부가가치의 중간체로서 제조공정에서 합성되는 수용액에서 2MP를 분리하여야 하나 물과 공비점을 형성하므로 분리·정제에 어려움이 있다. 2MP의 분리와 관련한 공정설계자료의 경우 순수성분의 물질만 연구되어 있을 뿐, 이를 포함한 혼합계에 대한 자료는 전무한 상태로써 공비증류의 분리제 연구를 위해 이성분계의 등온 기액평형 데이터와 과잉성질 등에 대해 연구된 결과[7]가 전부이다. 따라서 2MP 수용액의 효과적인 분리를 위한 공정 개발을 위해서는 관련 계의 상평형 자료와 혼합물의 물성에 관한 더욱 다양한 자료가 필요하다. 본고에서는 2MP 분리를 위한 용매연구로써,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@cnu.ac.kr

Table 1. Physical properties of the liquids used

Chemicals	Supplier	Density(at 25 °C)		Purity (by G.C. wt%)
		this work	lit. value ^a	
2MP	Aldrich	1.0205	1.0259 ^b	99.8
<i>n</i> -hexane	Aldrich	0.6558	0.6548	no impurity
Cyclohexane	D.S.P	0.7739	0.7739	99.9
<i>n</i> -heptane	Junsei	0.6800	0.6795	no impurity
MCH	Junsei	0.7651	0.7651	no impurity
MCP	Junsei	0.7452	0.7439	99.9
Benzene	D.S.P	0.8737	0.8737	99.9
Acetonitrile	Junsei	0.7779	0.7766	99.9
Ethylacetate	Junsei	0.8946	0.8946	99.9

a: Data from Dortmund Data Bank (DDB, version 1998).

b: At 20 °C.

cyclohexane, *n*-hexane, *n*-heptane, MCH, MCP, ethylacetate를 대상 용매로 solvent(1)+water(2)+2MP(3)에 대한 삼성분계의 액-액 평형 데이터를 298.15 K에서 측정하고 대응선과 상계점을 구하였다. 측정된 값은 혼합물의 상평형을 상관시키는 모델식 중에서 NRTL 모델식을 사용하여 상관시켜 보았다. 또한 유기상과 수용액상 사이의 분배계수와 선택도를 계산하여 2MP 추출용으로 검토한 6개의 유기용매들을 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 시약

용해도 곡선 결정에 사용한 시약으로 2MP, *n*-hexane은 Aldrich사의 시판 시약을 사용하였고, *n*-heptane, MCH, MCP, ethylacetate, acetonitrile은 Junsei사의 제품을 사용하였다. 또한 cyclohexane과 benzene은 D.S.P의 제품을 사용하였으며 물은 실험실에서 이온교환수를 두 번 증류하여 사용하였다. 2MP는 molecular sieve 3 Å에 24시간 이상 정지하여 불순물을 제거한 후에 사용하였고, 다른 시약들은 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였다. 각 시약의 순도 및 기본 물성은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험장치 및 방법

2-2-1. 용해도 곡선 측정

삼성분계의 용해도 곡선(binodal curve)은 Othmer[8] 등의 방법을 보완한 Haddad와 Edmister[9]의 cloud point 적정법을 사용하였다. 장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 삼중자켓으로 최 외각 셀은 진공상태로 외부와 단열시켰으며, 가운데 셀은 항온조와 연결하여 298.15 K의 물을 ± 0.05 K의 오차범위로 순환시켜 항온시켜 주고, 시료는 맨 안쪽 셀에 넣어 일정온도를 유지할 수 있게 하였다. 또한 정확한 적정을 위하여 최소눈금이 0.001 ml인 motor driven burette(775 Dosimat, Metrohm)을 사용하여 적정하였다. 자켓안의 시료는 2MP와 용매로 일정 조성을 갖도록 임의로 제조하였으며, motor burette을 이용하여 물로 적정하며 용액이 뿌옇게 흐려지는 점을 읽었다. 이때의 용매, 물 및 2MP의 조성을 계산하였으며, 다음 조성의 측정을 위하여 2MP를 첨가하면 시료는 다시 맑아지게 된다. 이 상태에서 맑아진 시료에 다시 물로 적정하면서 같은 방법으로 용해도 곡선의 조성을 측정하였다.

2-2-2. 대응선(Tie-line) 결정

대응선은 50 ml의 vial에 삼성분 시료를 20 ml 정도 넣고, 298.15 \pm 0.05 K로 유지되는 항온조 안에 넣어 평형에 도달시킨 후 조성을 분석하여 결정하였다. 혼합시료는 용매와 물을 중량비(%)로 50 : 50으로 하고 2MP의 비율을 10%씩 증가시키며 제조하였고, 항온조를 이용하여 평형온도에 도달시킨 후에, 완전한 평형에 도달할 때까지(약 12시간 이상) 자석 교반기로 교반한 후, 24시간 이상 방치하여 서로 불용의 계면으로 분리

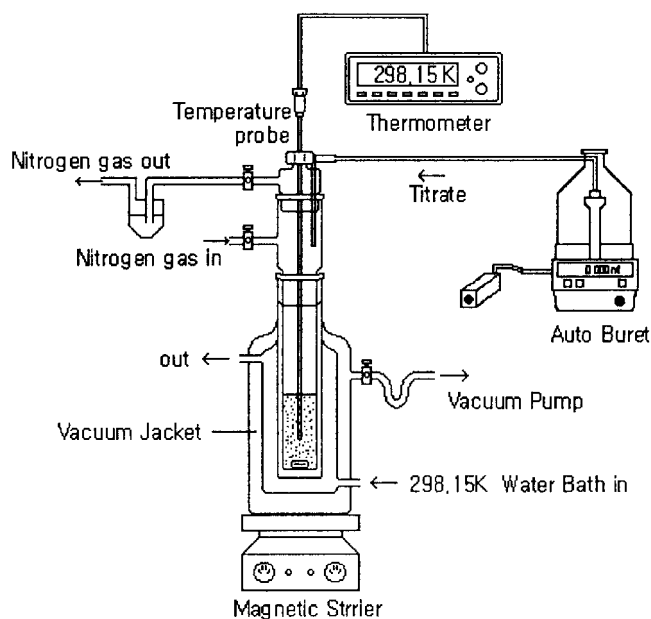


Fig. 1. Schematic diagram of experimental equipment for binodal curve.

시켰다. Vial 내부의 시료가 안정되어 계면으로 분리된 두 액상 층의 시료는 주사기를 이용하여 각각 채취하고 분석하였다.

2-3. 분석

분석은 gas chromatography(Hewlett Packard, 5890 ser. II)를 이용하여 수행하였고, 고정상으로는 polyethylene glycol이 코팅되어 있는 HP-FFAP capillary column(25 m \times 0.2 mm \times 0.3 μ m)을 사용하였으며 TCD를 사용하여 검출하였다. 분석에 사용된 G.C의 carrier gas는 99.999% 이상의 헬륨가스를 사용하였다. Oven의 온도는 30 °C/min으로 승온시켜 80-140 °C에서 그리고 injection과 detector는 각각 170 °C와 200 °C로 일정하게 유지하였다. 조성의 계산은 검출된 각 시료의 크로마토그램의 면적으로부터 식 (1)과 (2)를 이용하여 각 시료의 response factor를 구하고, 이것으로부터 참 조성을 구하였다. 이때 내부 표준물질로는 2MP를 사용하였다.

$$RF_i = \left(\frac{CC_i}{AREA_i} \right) \times \left(\frac{AREA_{ref}}{CC_{ref}} \right) \quad (1)$$

$$CONC_i = \frac{(RF_i)(AREA_i)}{\sum_{i=1}^n (RF_i)(AREA_i)} \times X_F \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 재현성 실험

실험의 재현성과 직접 제작한 장치의 건전성을 알아보기 위해 benzene (1)+water(2)+acetonitrile(3)계에 대해 문헌[10]과 동일 조건에서 예비실험을 수행하여 비교하였다. 혼합시료의 분석방법에 있어, 문헌에서는 굴절률을 이용하였고, 본 실험에서는 gas chromatography로 분석하는 방법을 택하였다. Fig. 2는 이 비교결과를 나타내며, 분석 방법과 사용물질 및 장치의 정도에 따라 두 실험결과간에 조금 차이를 보이긴 하나 그림에서 보듯이 용해도 곡선과 대응선이 문헌치와 비교적 잘 일치함을 알 수 있었으므로, 검토된 방법과 장치로 solvent(1)+water(2)+2MP(3) 혼합계에 대한 액-액평형 측정실험을 실시하였다.

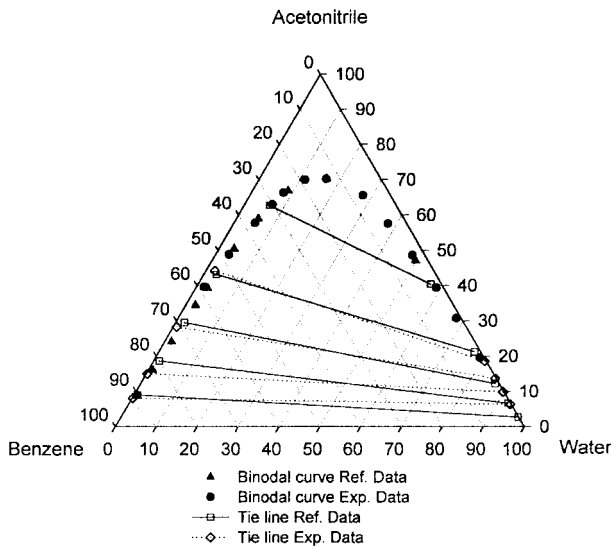


Fig. 2. LLE data for benzene(1)+water(2)+acetonitrile(3) system at 298.15 K (Comparison with reference[10] data).

3-2. Solvents(1)+water(2)+2MP(3)의 액-액 평형

298.15 K에서 solvents(1)+water(2)+2MP(3) 삼성분계에 대한 용해도 곡선과 대응선을 측정하였다. 용매로는 cyclohexane, *n*-hexane, *n*-heptane, MCH, MCP, ethyl acetate를 검토하였으며, 각 용매에 대한 용해도 곡선 측정 결과를 Table 2에 표기하였다. 각각의 혼합계에서 추출상에서는 대체로 정확한 종말점을 찾을 수 있었으나, 상계점 이후의 추출잔류상의 실험에서는 육안으로 정확한 종말점을 관찰하기가 어렵고, 재현성에서도 떨어져 실험상 오차가 예견되었다. Ethylacetate 혼합계를 제외하고는 cyclohexane, *n*-hexane, *n*-heptane, MCH, MCP의 혼합계에서 용해도 곡선과 대응선이 같은 경향을 가지며, 2MP 조성이 0.8이상의 높은 곳에서 상계점이 관찰되었다. 추출상에서는 2MP의 물 분율이 0.5 이하에서 물은 거의 용해되지 않았고, 그 이상 조성에서는 아주 적은 양만이 용해되었다.

3-3. NRTL식에 의한 상관

298.15 K에서 측정된 Table 3의 삼성분계 대응선 데이터를 NRTL식을 이용하여 상관시켜 보았다. 상관방법은 *k*상에서 *j*성분의 대응선 실험치

를 $X_{jk}^{exp}(i)$ 라하고 매개 변수에 의한 대응선 계산치를 $X_{jk}^{cal}(i)$ 라 할 때 다음의 목적함수 *F*를 최소화시키는 방법을 택하였다.

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

목적함수를 만족하는 매개변수를 추산하기 위하여 Abrams와 Prausnitz[4], Anderson과 Prausnitz[5]가 excess Gibbs free energy형태로 나타낸 식을 mixing Gibbs free energy식과 조합하여 사용하였다. 이상으로부터 계산된 파라미터와 편차를 Table 4에 나타내었다. Ethylacetate와 *n*-heptane 계를 제외하고는 1 mole% 대의 편차로 좋은 일치성을 보였으며, 실험치와 계산치 간의 비교선도는 대표적으로 *n*-hexane(1)+water(2)+2MP(3)에 대하여 Fig. 3에 도시하였다.

3-4. 상계점 조성의 결정

용해도 곡선상의 상계점 조성을 Treybal과 Weber[11]가 제시한 방법으로 Hand[12]가 제시한 식 (4)를 이용하여 구하였다. 불용상의 두 층 즉, 유기상에서의 용매, 물, 2MP의 농도를 각각 X_{11} , X_{21} , X_{31} 이라 하고, 수용액상에서의 용매, 물, 2MP의 농도를 각각 X_{12} , X_{22} , X_{32} 라 하면 유기상과 수용액상간의 대응선 조성비는 식 (4)와 같이 직선으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{X_{31}}{X_{11}} = m \left[\frac{X_{32}}{X_{22}} \right]^n \quad (4)$$

한편, 상계점에서는 불용 영역이 사라지므로 위의 식 (4)에서 X_{31}/X_{11} 과 X_{32}/X_{22} 는 식 (5)와 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{X_{32}}{X_{22}} = \frac{X_{31}}{X_{21}} = \frac{X_3}{X_2} \quad (5)$$

$$\frac{X_{31}}{X_{11}} = \frac{X_{32}}{X_{12}} = \frac{X_3}{X_1} \quad (6)$$

또한, 상계점은 대응선과 용해도 곡선의 공존점이므로 식 (4)에 상용대수를 취하여 $\log(X_{31}/X_{11})$ 과 $\log(X_{32}/X_{22})$ 를 log-log좌표에 도시하면 직선관계로 나타나고, 식 (5)와 (6)을 식 (4)에 대입하여 $\log(X_3/X_1)$ 과 $\log(X_3/X_2)$ 를 도시하면 곡선이 형성되어 직선과의 교점에서 만난다. 이 교점에서 횡축 좌표 $\log(X_3/X_2)$ 와 종축좌표 $\log(X_3/X_1)$ 를 읽고 $\sum X_i = 1$

Table 2. Binodal curve data for solvent(1)+water(2)+2MP(3) at 298.15 K(wt%)

$X_1(A)$	X_2	X_3	$X_1(B)$	X_2	X_3	$X_1(C)$	X_2	X_3
67.06	1.27	31.67	68.13	0.60	31.27	78.69	0.26	21.06
56.05	1.00	42.94	64.23	0.71	35.06	67.71	0.39	31.90
46.01	1.93	52.07	58.20	1.11	40.68	58.07	0.59	41.33
38.56	2.04	59.40	48.78	1.18	50.04	49.13	1.05	49.82
28.39	4.00	67.01	39.08	2.09	58.83	39.21	1.93	58.86
18.52	7.54	73.94	29.21	2.96	67.83	28.14	3.02	68.83
8.62	13.29	78.09	18.31	4.90	76.79	19.07	4.81	76.12
3.96	18.18	77.86	9.45	8.17	82.38	9.10	8.80	82.10
$X_1(D)$	X_2	X_3	$X_1(E)$	X_2	X_3	$X_1(F)$	X_2	X_3
88.52	0.20	11.28	88.97	0.00	11.03	86.43	4.13	9.44
68.13	0.38	31.49	80.31	0.00	19.69	76.16	5.94	17.90
58.87	0.68	40.45	72.36	0.30	27.34	48.11	18.64	33.25
37.61	2.60	59.79	62.39	0.52	37.09	35.65	28.51	35.84
18.70	7.01	74.29	39.91	2.31	57.79	18.97	52.47	28.56
8.88	11.66	74.60	30.73	4.15	65.12	17.56	57.51	24.93
3.39	23.62	72.98	18.93	6.39	74.67	14.94	66.84	18.22
1.19	77.62	21.19	9.16	9.62	81.23	12.07	78.42	9.50

(A) Cyclohexane, (B) *n*-hexane, (C) *n*-heptane, (D) Methylcyclohexane, (E) Methylcyclopentane, (F) Ethylacetate

Table 3. Experimental tie lines for solvent(1)+water(2)+2MP(3) at 298.15 K(mol%)

Solvent	Organic phase			Aqueous phase		
	X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂
Cyclohexane	97.7109	0.0000	2.2890	0.0688	84.4397	15.4916
	95.7478	0.0000	4.2522	0.0583	69.6981	30.2437
	92.3177	0.0762	7.6061	0.1356	56.2310	43.6333
	88.2844	0.0598	11.6558	0.2536	45.3603	54.3861
	79.4798	0.1229	20.3972	0.6220	34.4234	64.9537
	70.0337	0.2373	29.7290	1.4162	26.1746	72.4093
	60.8140	0.4579	38.7317	2.6960	20.9256	76.3783
<i>n</i> -hexane	95.9863	0.5965	3.4172	0.1065	85.3212	14.5723
	94.3454	0.8064	4.8482	0.1255	71.5984	28.2761
	93.6410	0.0564	6.3589	0.1265	59.0479	40.8256
	86.2773	0.5397	13.2069	0.1732	41.9446	57.8822
	83.6058	0.3689	16.0582	0.2853	36.7637	62.9510
	77.6754	0.1609	22.2063	0.7753	27.8764	71.3483
	69.8568	0.2347	29.9861	1.9277	20.4817	77.5906
<i>n</i> -heptane	97.1736	0.0487	2.7776	0.3557	82.1288	17.5137
	93.8632	0.0000	6.1368	0.0325	59.2935	40.6740
	93.6743	0.2351	6.0906	0.0362	65.2254	34.7384
	89.1889	0.1444	10.6667	0.0834	47.9825	51.9341
	85.7046	0.1964	14.1237	0.1985	35.9766	63.8148
	79.8626	0.0874	20.0500	0.6374	26.0457	73.3169
	75.3579	0.1493	24.4928	1.3571	20.4761	78.1668
Methylcyclohexane	95.9727	0.0000	4.0272	0.2788	81.0256	18.6956
	94.4992	0.1982	5.4809	0.0447	68.4982	31.4571
	92.9116	0.0000	7.0884	0.8689	55.8716	43.2595
	88.5458	0.0395	11.4147	0.3184	45.9705	53.7111
	83.6408	0.0000	16.3592	0.8229	35.6263	63.5507
	74.6658	0.1035	25.2306	1.3123	26.5028	72.1849
	60.0676	0.6011	39.3313	3.6462	17.5829	78.7708
Methylcyclopentane	96.8821	0.0686	3.0669	0.0547	85.2576	14.6877
	95.0152	0.0496	4.9526	0.8732	71.3535	27.7733
	91.8943	0.0849	8.0736	0.0847	57.1959	42.7195
	86.7236	0.0329	13.2435	0.2558	44.6762	55.0679
	80.7545	0.0998	19.1704	0.4769	36.3073	63.2158
	76.6408	0.1103	23.2866	0.7093	32.0074	67.2833
	57.8909	0.5913	41.7176	3.3678	19.4306	77.2016
Ethyl acetate	95.1314	2.6176	3.3546	6.4930	91.8852	1.6219
	90.7503	3.7135	6.7789	7.8377	86.7030	5.4593
	87.0460	4.3282	10.0557	8.9992	80.9403	10.0605
	77.5436	6.1002	18.3945	12.8441	64.4797	22.6762
	67.2910	9.2868	26.5106	18.5979	49.5663	31.8358

Table 4. NRTL parameters solvent(1)+water(2)+2MP at 298.15 K

Solvent	g ₁₁	g ₂₂	g ₃₃	g ₁₂	g ₁₃	g ₂₃	α ₁₂	α ₁₃	α ₂₃	RMSD
Cyclohexane	1.0	1.0	1.0	0.0346	0.2821	1.5957	0.2	0.7268	0.6888	0.0151
<i>n</i> -hexane	1.0	1.0	1.0	0.0380	0.4779	0.1017	0.2	0.4386	0.6888	0.0174
<i>n</i> -heptane	1.0	1.0	1.0	0.7148	0.2901	0.1169	0.2	0.5679	0.6888	0.0932
MCH	1.0	1.0	1.0	0.0438	0.6472	0.6740	0.2	0.3	0.6888	0.0206
MCP	1.0	1.0	1.0	0.0500	0.7517	0.7958	0.2	0.2733	0.6888	0.0178
EA	1.0	1.0	1.0	0.4050	1.1699	0.0115	0.2	0.3	0.6888	0.1066

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

인 것을 고려하면 X₁, X₂, X₃의 상계점 조성을 구할 수 있다. 이와 같이 각각의 삼성분 혼합물계에 대하여 298.15 K에서 구해진 상계점의 조성(wt%)은 Table 5에 나타내었다.

3-5. 용매의 선택도와 분배도

용매 추출 공정에서 가장 선결되어야 하는 중요사항은 용매의 선택으로, 용매는 목적용질을 다량 용해하면서, 처음 용질을 함유하고 있는 원

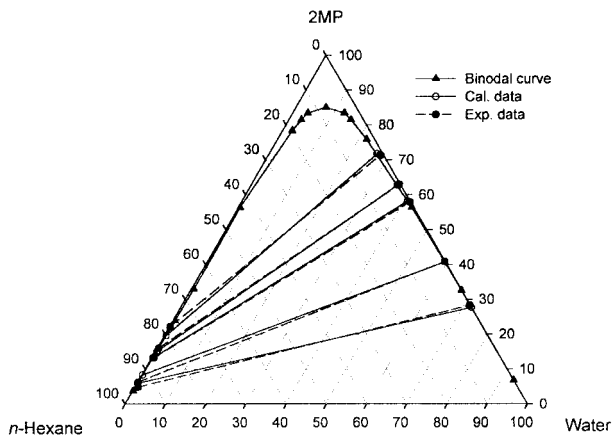


Fig. 3. Liquid-liquid equilibria for *n*-hexane(1)+water(2)+2MP(3) system at 298.15 K.

Table 5. Calculated concentrations of the plait points for each solvent system(wt%)

Solvents	Hand correlation		
	X ₁	X ₂	X ₃
Cyclohexane	3.96	18.18	77.86
<i>n</i> -hexane	2.04	30.47	67.19
<i>n</i> -heptane	4.54	60.40	35.06
Methylcyclohexane	2.74	28.33	68.73
Methylcyclopentane	10.31	11.54	78.13
Ethylacetate	12.07	78.43	9.50

용매와는 불용상을 이루는 선택성이 큰 것이 요구된다. 또한 한성분과 친화력이 큰 용매의 능력을 판정하는 요소인 분배계수가 커야 하고 회수성, 화학적 안정성, 비점 및 응고점, 부식성, 유독성, 밀도차, 경제성 등도 고려되어야 한다. 용매의 이러한 조건 중 가장 중요한 것이 선택도와 분배도이다. 2MP수용액으로부터 2MP를 분리해내는 용매의 선택도는, 2성분 및 3성분 대상용액에 용매를 첨가하여 액액 추출 조작을 행한 후 용매가 존재하지 않을 때의 비로 식 (7)과 같이 solvent-free water layer의 2MP wt%에 대한 solvent-free solvent layer의 2MP wt%비로 나타내며, 분배도는 식 (8)과 같이 나타낸다.

$$S = \frac{X_{31}/(X_{31}+X_{21})}{X_{32}/(X_{32}+X_{22})} \quad (7)$$

$$D = \frac{X_{31}}{X_{32}} \quad (8)$$

식 (7)과 (8)에 의해 계산된 선택도와 분배도를 Fig. 4와 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 대부분의 용매가 비슷한 선택도와 분배도의 경향을 보였으나, *n*-hexane 혼합계의 경우는 선택도가 다른 용매에 비해 떨어짐을 알 수 있었고, 다른 용매들은 비교적 선택도가 좋았다. 그러나, 분배도의 경우 양의 편차를 보여야 좋은 용매라 할 수 있는데, 본 실험에서 사용되어진 용매는 모두 비슷한 경향의 음의 편차를 보였다. 또한 ethylacetate가 낮은 가운데 좋은 분배를 보였으며, *n*-heptane이 가장 낮은 분배를 보였다.

4. 결 론

2MP+water 공비혼합물을 분리하기 위한 추출공정 연구로써, 298.15 K에서 cyclohexane, *n*-hexane, *n*-heptane, MCH, MCP, ethylacetate 6개의

화학공학 제39권 제6호 2001년 12월

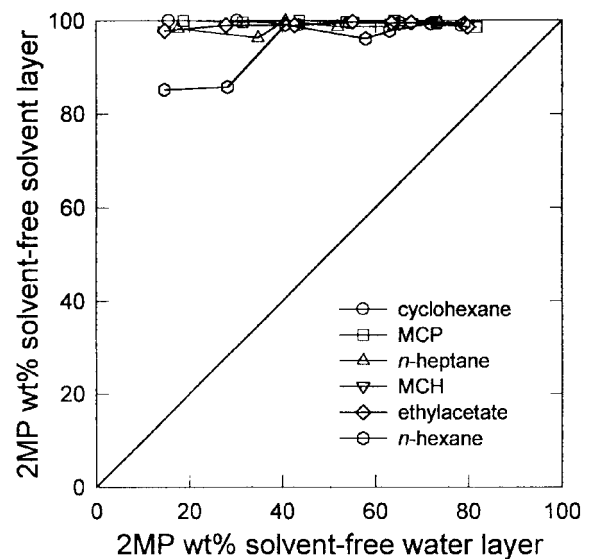


Fig. 4. Selectivity curves for solvent(1)+water(2)+2MP(3) system at 298.15 K.

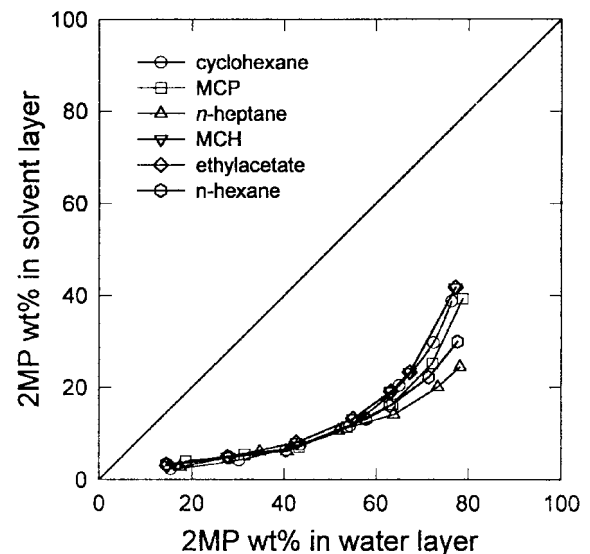


Fig. 5. Distribution of 2 MP between water layer and solvent layer at 298.15 K.

용매에 대하여 삼성분계 용해도 곡선과 대응선을 측정하고, NRTL 모델식으로 상관시킨 결과 *n*-heptane과 ethylacetate계를 제외하고 비교적 좋은 일치성을 보였다. 용매의 선택도와 분배도 검토결과에서는, 사용된 모든 용매에서, 분배는 모두 추출잔류상 쪽으로 잘 일어남을 알 수 있었다. 선택도는 *n*-hexane이 다소 떨어지지만 모든 용매에서 우수한 값을 보였으나, 분배도는 상대적으로 낮아 향후 2MP 추출공정의 용매로써, 분배도가 좋은 새로운 용매를 찾기 위한 후속연구가 필요하다.

감 사

본 연구는 '99 환경기술연구개발사업의 일환으로 한국화학연구원 연구비 지원에 의해 이루어진 결과의 일부이며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693(1942).
- Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 693(1960).

3. Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
4. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
5. Anderson, T. F. and Prausnitz, J. M.: *I and EC PRO. Des. Dev.*, **17**, 552(1978).
6. Fredensland, A., Jones, R. I. and Prausnitz, J. M.: *AIChE. J.*, **21**, 1086 (1975).
7. Park, S. J., Han, K. J. and Choi, M. J.: *Fluid Phase Equilibria*, **180**, 361(2001).
8. Othmer, D. F., White, R. E. and Trueger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).
9. Haddad, P. O. and Edmister, W. C.: *J. Chem. Eng.*, **17**, 275(1972).
10. Lee, J. W. and Park, D. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 89(1995).
11. Treybal, R. E. and Weber, D.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 87(1946).
12. Hand, D. B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961(1930).