

## 1 atm 298.15 K에서 4성분 Water+Tetrahydrofuran+Butyl Acetate+Isoamyl Alcohol 계의 액-액평형

김영규 · 옥동석 · 박동원<sup>†</sup>

동아대학교 화학공학과  
604-714 부산광역시 사하구 하단동 840  
(2010년 4월 17일 접수, 2010년 5월 12일 채택)

### Liquid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System Water + Tetrahydrofuran + Butyl Acetate + Isoamyl Alcohol Mixture at 298.15 K and Atmospheric Pressure

Young-Kyu Kim, Dong-Seok Ok and Dong-Won Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea  
(Received 17 April 2010; accepted 12 May 2010)

#### 요 약

1기압 298.15 K에서 water + tetrahydrofuran + butyl acetate + isoamyl alcohol를 포함한 4성분 액-액추출계의 상평형에 대하여 연구하였다. Butyl acetate + isoamyl alcohol을 혼합용매로 사용하였으며, 수용액으로부터 tetrahydrofuran를 추출함에 있어서 혼합용매 사용의 효과를 고찰하기 위하여 각 4성분계에 대한 용해도 곡선, 대응선(Tie-line), 분배도, 선택도를 측정하였다. 또한 실험에 의한 대응선(Tie-line) 데이터를 UNIFAC 모델식으로부터 예측된 값들과 비교한 결과, 액-액평형에 대한 UNIFAC 모델이 본 실험에 설정된 4성분계에 대하여 혼합용매 비율 75/25, 50/50, 25/75에 따라 3.35, 5.21, 5.65%의 편차가 나타남을 알 수 있었다.

**Abstract** – Liquid-liquid equilibrium data for the quaternary system water + tetrahydrofuran + butyl acetate + isoamyl alcohol mixture were measured at 298.15 K and atmospheric pressure. Binodal curves, tie-lines, distribution, and selectivity for the quaternary system have been determined in order to investigate the effect of using binary solvents, butyl acetate and isoamyl alcohol, on extracting tetrahydrofuran from aqueous solution. In addition, these experimental tie-line data were also compared with the values predicted by the UNIFAC model. For the quaternary system, an average root-mean-square deviation for the system in 75/25, 50/50, and 25/75 mass ratios as mixed solvents are(3.35, 5.21 and 5.65) %, respectively.

Key words: Liquid-Liquid Equilibrium, Quaternary System, Ternary System, UNIFAC, Tetrahydrofuran

#### 1. 서 론

화학공업분야에서 배출되는 유기성 폐수는 일반적으로 지방족 및 방향족 탄화수소와 그 화합물이 포함되어 있으며, 이러한 폐수는 유기물질이지만 미생물에 대한 독성 때문에 생물학적 처리가 곤란하다. 따라서 여러 화학공정에서 배출되는 유기물질은 일반 폐기물과는 달리 독성이나 기타 유해물질로 인하여 특정폐기물로 취급되며 주로 소각, 오존처리, 습식공기산화 등의 방법으로 독성을 감소시키거나 분해시키는 방법이 행해지고 있다[1].

최근에는 에너지 비용의 상승에 따라 추출의 원리를 기초로 한 새로운 분리공정이 다양하게 개발되어 액-액 평형에 대한 관심이 집중

되고 있으며, 액-액 추출뿐만 아니라 상점촉을 이용한 분리조작의 개발과 장치설계에 필수적인 상평형 자료와 다성분계 혼합물의 평형특성치에 대한 연구의 필요성이 보다 증대되어 많은 연구결과들이 문헌을 통해 발표되고 있다[2-9].

액-액 추출은 보통 선택성이 좋고, 특히 화학반응을 수반하는 추출계는 처리수 중의 특정 성분만을 추출할 수 있고, 또한 물질이동이 액-액간에서 이루어지므로 연속화 및 대량처리가 간단하고 더욱이 추출 반복에 의한 분리효과의 향상도 기대되며, 또한 유해성분 제거뿐만 아니라 공업폐수 중의 유용성분 회수에도 쓰일 수 있고 이러한 특성은 장래의 공업 프로세스가 유해물질을 계 외로 내지 않고 프로세스 내에서의 순환사용을 지향하고 있다는 점에서 중요하다[10].

그러나 현재까지 보고된 액-액평형 연구의 대부분은 2성분 혹은 3성분계에 대한 것으로 실제 화학공업에서 발생 가능한 4성분계 이상의 다성분계 액-액평형에 대한 실험결과는 매우 드물게 발표되고 있

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: dwpark@dau.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

으며, DECHEMA에서 정리한 대표적인 상평형에 관한 문헌도 약 40여종의 실험결과만이 수록되어 있다[11-16]. 따라서 실제 화학공정에 적용하기 위한 4성분 이상의 다성분계 연구가 강력히 요구되고 있으며 화학공업에서 다성분 추출계의 대표적인 예로서는 유지 중의 불포화지방산 에스테르의 분리, 윤활유 제조에 의한 파라핀유와 올레핀유의 분리 등과 같이 화학공업에서 다성분 혼합물을 단일 추출 용매로 분리하는 경우와 2가지 이상이 혼합된 추출용매를 사용하여 공비점을 갖는 2성분 혼합물을 분리하는 경우로 대별되며 후자의 경우 화학공정에서 발생하는 미정제 회수용매를 추출용매로서 사용할 수 있는 장점을 지니고 있다.

액-액평형을 나타내는 모델식으로는 NRTL(nonrandom two-liquid), UNIQUAC(universal quasi chemical)식 등이 가장 널리 사용되며 이 모델식을 사용할 경우 모델식 내에 필요한 파라미터들이 실험결과로부터 얻어지므로, 주어진 계에 대한 액-액평형 조성의 정확한 예측이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 실제공정에서 발생 가능한 다성분 액-액추출계의 종류는 매우 다양하므로 요구하는 다성분계에 대한 상평형 자료가 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[17]이 상평형계의 구성성분들이 지니고 있는 관능기 사이의 상호작용 관계를 고려한 UNIQUAC 모델을 기본으로 UNIFAC(Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients) 모델식을 개발하였고, 이후 여러 연구가들에 의해 수정, 보완되고 있다[18,19].

Tetrahydrofuran(THF)는 화학공업에서 다양한 분야에 사용되는 유용한 물질이다. 예를 들면, 스판텍스 생산을 위한 원료인 Polytetramethylene Ether Glycol(PTMEG)의 생산, 자성 테이프, 바인더, 반응용매, 제약, 합성피혁 분야 등을 들 수 있다. 본 연구에서는 1,4-Butandiol로부터 THF를 생산하여 PTMEG를 합성한 후 스판텍스를 생산하는 공정 중에 생성되는 water+THF 2성분계로부터 THF를 효율적으로 분리하기 위한 액-액 평형에 대한 것이다. 자원의 회수와 재활용 건지에서 에너지사용의 측면에서 유리한 두가지 성분으로 구성된 혼합용매를 이용하여 THF를 분리하기 위한 4성분 액-액추출계를 설정하여 1기압, 298.15 K에서 실험을 통해 용해도 곡선 및 액-액 평형 조성을 구하였다. 이 데이터를 UNIFAC 모델식으로부터 계산된 평형 조성 과 비교하여 4성분계 평형조성의 예측에 대한 신뢰성을 검토하고자 하였다. 또한 분배계수 및 선택도를 구하여 각 경우에 대한 분리특성을 비교하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치 및 시약

298.15 K에서 water(1)+THF(2)+butyl acetate(3)+isoamyl alcohol(4) 4성분계에 대한 용해도 곡선을 구하기 위하여 실험장치는 Haddad와 Edmister[20]의 cloud-point titrator를 응용하여 제작하였으며 Lee 등[21]이 사용한 실험방법과 같이  $\pm 0.1$  K의 오차범위 내에 있는 항온조에서 투명한 자켓 내로 물을 순환시켜 항온을 유지하였고, 적정시료의 정확성을 기하기 위하여 최소눈금이 0.01 mL 마이크로뷰렛을 사용하였다. 시료중의 물은 2차 증류 후 사용하였으며 THF와 각 용매들은 특급시약을 그대로 사용하였다.

### 2-2. 용해도 곡선의 측정

4성분계의 용해도 곡선은 온도와 압력이 일정할 때 정사면체의 좌표계로 나타내며 본 실험에서 설정한 4성분계는 Treybal 등[22]이 분류한 4성분계 종류 중 Type 2에 해당하는 경우로서, 2개의 부분혼합계를 포함하고 있다. 따라서 3성분계 용해도 곡선을 측정한 후 혼합 용매로 butyl acetate, isoamyl alcohol을 75 : 25, 50 : 50과 25 : 75의 중량비율로 혼합하여 단일용매를 사용하는 3성분계의 용해도 곡선 측정방법과 동일하게 실시하였다.

### 2-3. 대응선(Tie-line)의 측정

대응선(Tie-line)을 측정하기 위한 혼합시료는 물과 용매를 50 : 50의 중량비로 유지한 상태에서 THF의 농도를 5% 간격으로 증가시켜 제조하였으며, 충분히 혼합시킨 후 항온조 내에서 24시간 이상 방치하여 분리시켰다. 평형조성은 분리된 각 상을 채취하여 Gas Chromatograph(HP5890 seriesII)에 의해 직접 측정하였고 TCD 검출기, 150 mesh의 Porapac-Q를 충전한 1/8 in. 스테인레스 칼럼을 사용하였으며, 이때 사용한 Gas Chromatograph 측정조건은 주입부 온도와 검출기 온도는 각각 473.15 K, column head pressure는 35 psi, 오븐의 온도 403.15~473.15 K으로 70 K/min의 온도프로그램을 하였으며, 운반기체는 He(Gas flow rate : 30 mL/min)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 용해도 곡선 측정결과

Fig. 1은 용해도 곡선을 삼각뿔좌표계로 나타낸 것이다. 실험 데이터 중 THF를 포함하지 않는 butyl acetate(3)-water(1)-isoamyl alcohol(4) 3성분계는 부분혼합계가 2쌍 존재하는 3성분계 Type 2의 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이에 대해 각 3성분계의 용해도 곡선, 대응선(Tie-line)을 Fig. 2에 나타냈고, 그 조성은 Table 1, 2에 각각 나타내었다. Table 3은 Fig. 1에 나타낸 삼각뿔좌표계의 4성분계 용해도 곡선에 대하여 각 성분의 조성을 수치적으로 나타낸 것이고, Fig. 3를 통해 알 수 있는 바와 같이 water(1)+THF(2)+butyl acetate(3)

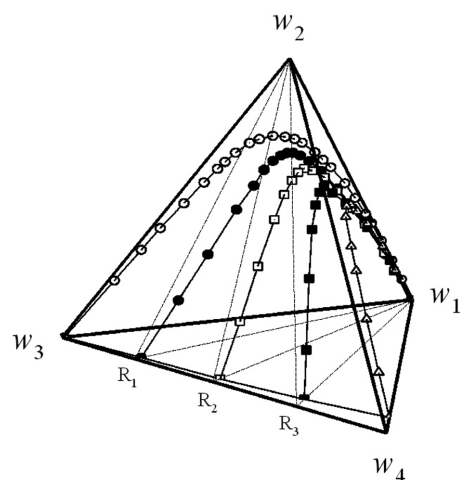


Fig. 1. Phase equilibrium of water (1) + THF (2) + butyl acetate (3) + isoamyl alcohol (4) mixture at 298.15 K.  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_3$  denote quaternary sectional planes;  $\circ$ ,  $w_3/w_4$  (100/0);  $\bullet$ ,  $w_3/w_4$  (75/25);  $\square$ ,  $w_3/w_4$  (50/50);  $\blacksquare$ ,  $w_3/w_4$  (25/75);  $\triangle$ ,  $w_3/w_4$  (0/100).

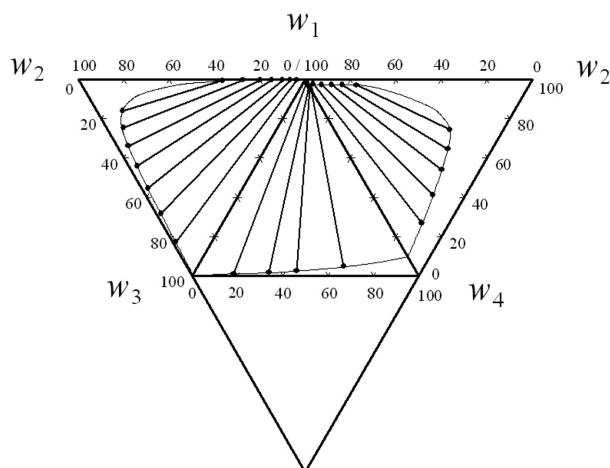


Fig. 2. Binodal curves and tie-lines of three ternary mixtures making up water (1) + THF (2) + butyl acetate (3), water (1) + THF (2) + isoamyl alcohol (4), and water (1) + butyl acetate (3) + isoamyl alcohol (4) at 298.15 K, respectively.

+isoamyl alcohol(4) 4성분계에 대하여 butyl acetate의 첨가량이 증가할수록 2상 분리영역이 증가됨을 알 수 있으나 순수한 butyl acetate를 사용하는 3성분계 용해도 곡선상의 2상 분리영역 이상으로는 증가되지 못함을 알 수 있었다.

### 3-2. 실험 및 모델식에 의한 대응선(tie-line) 측정결과

298.15 K에서 실험에 의한 대응선(Tie-line) 측정결과와 UNIFAC 모델식으로부터 계산된 값들을 비교하여 Table 4에 나타내었다. Table 4의 대응선(Tie-line) 데이터는 4성분계에 대한 액-액평형 조성을 나타내는 것으로서 3성분계와 같이 평면상의 작도에 의해 그 특성을 나타낼 수 없으므로 삼각별좌표계를 사용하여 입체적으로 나타내어야 하지만 삼각별좌표계에 의해 각 4성분계의 평형조성을 나타낼 경우 대응선(Tie-line)이 매우 복잡한 형태로 작도되어 실질적인 비교가 불가능하므로 4성분계에 대해서는 일반적으로 추출상과 추출상으로의 분배도 및 선택도를 통하여 추출용매의 선택에 따른 분리특성을 비교한다. 본 연구에서도 대응선(Tie-line) 데이터로부터 THF에 대한 각 상으로의 분배도 및 선택도를 구하여 Fig. 4와 5에 나

Table 2. Tie-Line Data for the Ternary Systems at 298.15 K; Water (1)+THF (2)+Butyl acetate (3), Water (1)+THF (2)+Isoamyl alcohol (4), and Water (1)+Butyl acetate (3)+Isoamyl alcohol (4)

t/°C	Water (1)+THF (2)+Butyl acetate (3)			
	Organic layer (w <sub>i</sub> '')		Aqueous layer (w <sub>i</sub> ')	
	100w <sub>1</sub> ''	100w <sub>2</sub> ''	100w <sub>1</sub> '	100w <sub>2</sub> '
25	1.42	15.70	96.00	3.87
	2.12	29.46	93.30	6.57
	2.85	41.60	89.89	9.97
	3.76	52.07	85.03	14.82
	5.15	61.09	79.95	19.89
	7.42	67.96	72.38	27.43
	11.47	72.46	63.25	36.24
t/°C	Water (1)+THF (2)+Isoamyl alcohol (4)			
	Organic layer (w <sub>i</sub> '')		Aqueous layer (w <sub>i</sub> ')	
	100w <sub>1</sub> ''	100w <sub>2</sub> ''	100w <sub>1</sub> '	100w <sub>2</sub> '
25	12.07	14.83	95.40	2.32
	14.28	26.90	91.44	5.89
	16.81	37.21	87.02	10.26
	19.44	45.19	82.36	14.89
	23.58	50.90	76.13	21.10
t/°C	Water (1)+Butyl acetate (3)+Isoamyl alcohol (4)			
	Organic layer (w <sub>i</sub> '')		Aqueous layer (w <sub>i</sub> ')	
	100w <sub>1</sub> ''	100w <sub>3</sub> ''	100w <sub>1</sub> '	100w <sub>3</sub> '
25	0.97	81.15	98.46	0.23
	1.73	65.26	96.63	0.16
	2.41	52.73	95.61	0.14
	94.81	0.10	4.64	30.74

타내었으며 이를 통해 용매의 추출성능을 비교하였다.

측정된 대응선(Tie-line) 조성의 신뢰도는 Othmer-Tobias[23]와 Hand[24] 식에 의해 확인 하였으며, 이를 도식화하여 Fig. 6, 7에 나타내었다. 선형상관계수는 butyl acetate+isoamyl acetate 혼합용매를 75/25, 50/50, 25/75 비율로 사용한 경우에 대해 0.9980, 0.9924, 0.9889 (Othmer-Tobias식), 0.9915, 0.9857, 0.9882(Hand식)으로 각각 나타났다.

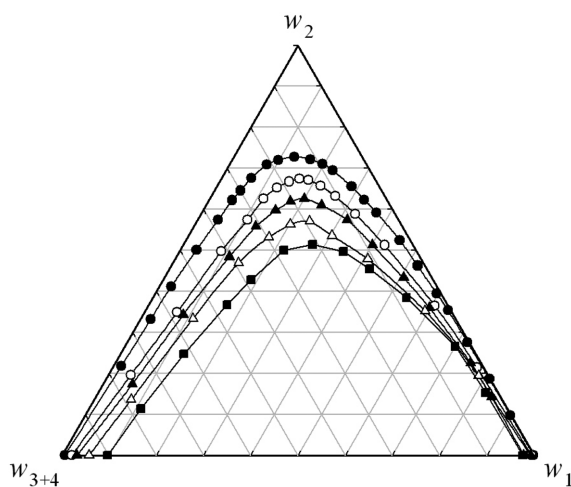
Table 5는 본 실험의 UNIFAC 모델에 사용된 group volume, surface area, interaction parameter을 나타낸 것이다[25]. 실험값과 UNIFAC

Table 1. Binodal Curve Data for the Ternary Systems at 298.15 K; Water (1)+THF (2)+Butyl acetate (3), Water (1)+THF (2)+Isoamyl alcohol (4), and Water (1)+Butyl acetate (3)+Isoamyl alcohol (4)

t/°C	Water (1)+THF (2)+Butyl acetate (3)		Water (1)+THF (2)+Isoamyl alcohol (4)		Water (1)+Butyl acetate (3)+Isoamyl alcohol (4)	
	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>2</sub>	100 w <sub>1</sub>	100 w <sub>3</sub>
25	0.65	0.00	9.68	0.00	0.00	99.35
	6.35	67.65	11.14	11.32	1.05	79.73
	12.85	72.82	13.52	24.69	1.37	67.09
	19.72	71.03	16.61	36.74	2.02	56.73
	22.71	69.43	18.63	42.84	3.07	44.35
	37.05	59.19	21.96	50.04	4.10	33.85
	45.32	52.47	27.45	51.41	6.53	15.85
	52.25	46.21	34.81	49.67	9.68	0.00
	59.70	39.42	42.47	45.46		
	72.14	27.54	53.81	38.39		
	81.27	18.58	70.09	26.48		
	90.11	9.76	82.17	15.22		
	99.89	0.00	97.58	0.00		

**Table 3. Binodal Curve Data for Water (1)+THF (2)+Butyl acetate (3)+Isoamyl alcohol (4) Quaternary System at 298.15 K**

$t/^{\circ}\text{C}$	$w_3/w_4 = 75/25$			$w_3/w_4 = 50/50$			$w_3/w_4 = 25/75$		
	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$	100 $w_1$	100 $w_2$	100 $w_3$
25	2.11	0.00	73.42	3.18	0.00	48.41	5.76	0.00	23.56
	10.66	57.43	23.93	11.29	48.39	20.16	7.89	13.54	19.64
	14.72	66.74	13.90	17.49	61.88	10.31	11.11	33.33	13.89
	16.59	67.37	12.03	20.06	62.57	8.69	13.93	46.95	9.78
	18.64	67.09	10.71	24.52	60.95	7.27	17.21	53.22	7.39
	21.90	65.70	9.30	31.71	57.41	5.44	20.23	56.31	5.87
	26.32	63.16	7.89	40.15	51.26	4.30	23.98	57.01	4.75
	32.70	58.86	6.33	50.74	43.25	3.01	30.46	53.57	3.99
	42.70	51.24	4.55	59.88	35.93	2.10	40.83	47.89	2.82
	60.75	36.45	2.10	75.29	22.53	1.09	59.32	35.17	1.38
	77.26	21.35	1.04	83.87	14.28	0.93	78.55	19.31	0.54
	99.46	0.00	0.41	99.28	0.00	0.36	97.76	0.00	0.56

**Fig. 3. The effect of mixing ratio on binodal curves of water (1) + THF (2) + butyl acetate (3) + isoamyl alcohol (4) mixture for the quaternary system at 298.15 K; ●,  $w_3/w_4$  (100/0); □,  $w_3/w_4$  (75/25); ▲,  $w_3/w_4$  (50/50); ▽,  $w_3/w_4$  (25/75); ■,  $w_3/w_4$  (0/100).**

모델에 의한 예측값과의 편차를 나타내는 RMSD(Root Mean Square Deviation)는 3성분계에 대해서는 식 (1), 4성분계에 대해서는 식 (2)로 구하였다.

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

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

위 결과에 의하면 3성분 액-액평형계 중 Type 1을 이루는 water(1) + THF(2) + butyl acetate(3), water(1) + THF(2) + isoamyl alcohol(3)의 각 계에 대해 1.25%, 3.76%의 편차가 나타났고, Type 2를 이루는 butyl acetate(3) + isoamyl alcohol(4) + water(1)계는 3.39%로 나타났다. water(1) + THF(2) + butyl acetate(3) + isoamyl alcohol(4) 4성분계에 대해서는 혼합용매 비율 75/25, 50/50, 25/75에 따라 3.35, 5.21, 5.65%의 편차가 나타나는 것을 알 수 있었다.

### 3-3. 분배계수 및 선택도

액-액추출 공정에서 가장 중요한 것은 용매의 선택으로서, 회수성,

**Table 4. Calculated and Experimental Tie-Line Compositions for Water (1)+THF (2)+Butyl acetate (3)+Isoamyl alcohol (4) Quaternary System at 298.15 K**

	Organic layer ( $w_i''$ )			Aqueous layer ( $w_i'$ )		
	100 $w_1''$	100 $w_2''$	100 $w_3''$	100 $w_1'$	100 $w_2'$	100 $w_3'$
$w_3/w_4 = 75/25$						
Exp.	4.19	15.09	60.70	96.11	1.67	0.38
Calc.	4.69	19.34	62.54	97.69	0.94	0.15
Exp.	5.13	27.73	50.29	94.51	3.60	0.25
Calc.	5.06	34.59	49.59	96.75	2.07	0.10
Exp.	6.12	40.06	40.31	92.74	5.75	0.12
Calc.	5.50	46.89	39.07	95.70	3.33	0.05
Exp.	7.46	50.71	31.37	90.78	7.97	0.12
Calc.	6.03	56.90	30.36	94.56	4.65	0.05
Exp.	9.26	59.01	23.80	88.86	10.08	0.12
Calc.	6.68	65.11	23.04	93.39	5.93	0.05
Exp.	12.12	65.25	16.99	87.25	12.09	0.00
Calc.	7.48	71.88	16.82	92.37	7.17	0.00
$w_3/w_4 = 50/50$						
Exp.	7.72	15.35	38.49	92.80	2.61	0.30
Calc.	8.16	20.00	43.60	96.33	1.25	0.10
Exp.	8.57	28.20	31.59	90.38	5.52	0.30
Calc.	7.93	35.46	34.28	95.14	2.66	0.10
Exp.	10.15	39.29	25.20	88.25	8.38	0.12
Calc.	8.02	47.72	26.69	94.05	4.09	0.05
Exp.	11.65	48.55	19.83	86.14	11.03	0.12
Calc.	8.33	57.48	20.52	92.97	5.46	0.05
Exp.	13.91	56.16	14.91	84.36	13.41	0.11
Calc.	8.77	65.40	15.44	92.05	6.70	0.05
Exp.	17.49	61.53	10.44	82.96	15.42	0.00
Calc.	9.35	71.81	11.20	91.30	7.78	0.00
$w_3/w_4 = 25/75$						
Exp.	10.11	14.16	19.06	90.58	3.41	0.12
Calc.	13.11	20.26	22.65	94.37	1.88	0.05
Exp.	11.70	26.88	15.50	88.21	6.51	0.12
Calc.	12.37	35.75	17.53	93.04	3.64	0.05
Exp.	13.50	37.04	12.35	86.51	9.12	0.12
Calc.	12.02	47.78	13.50	92.05	5.16	0.05
Exp.	15.68	47.07	9.37	85.26	11.30	0.00
Calc.	11.91	57.26	10.26	91.33	6.44	0.00
Exp.	18.61	53.72	6.98	84.15	13.14	0.00
Calc.	11.93	64.87	7.67	90.72	7.52	0.00

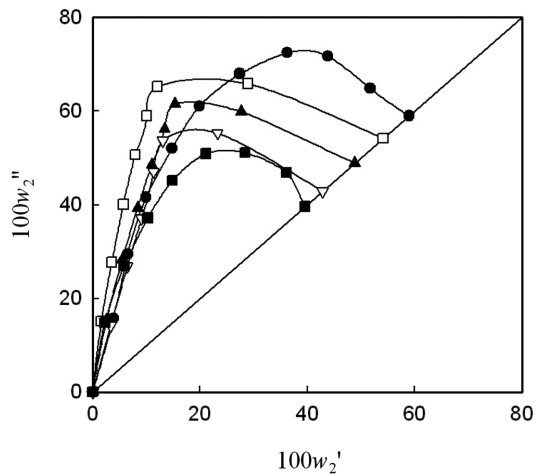


Fig. 4. Distribution of THF mass fraction between aqueous and organic layer for the quaternary system water (1) + THF (2) + butyl acetate (3) + isoamyl alcohol (4) mixture at 298.15 K; ●,  $w_3/w_4$  (100/0); □,  $w_3/w_4$  (75/25); ▲,  $w_3/w_4$  (50/50); ▽,  $w_3/w_4$  (25/75); ■,  $w_3/w_4$  (0/100).

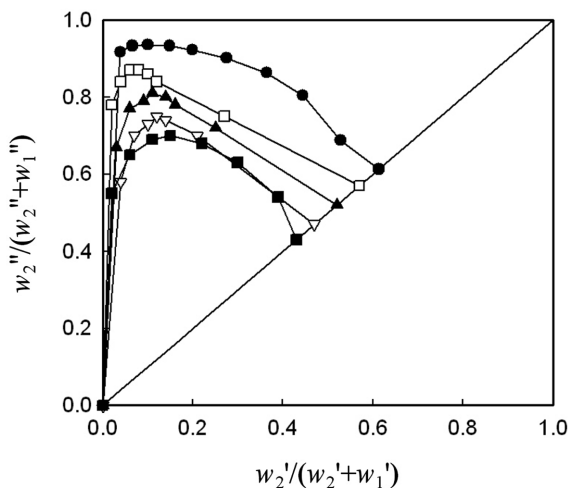


Fig. 5. Selectivity of THF mass fraction between aqueous and organic layer for the quaternary system water (1) + THF (2) + butyl acetate (3) + isoamyl alcohol (4) mixture at 298.15 K; ●,  $w_3/w_4$  (100/0); □,  $w_3/w_4$  (75/25); ▲,  $w_3/w_4$  (50/50); ▽,  $w_3/w_4$  (25/75); ■,  $w_3/w_4$  (0/100).

화학적 안전성, 비점 및 응고점, 부식성과 밀도차 등을 고려한 후 용질에 대한 분배계수와 선택도가 큰 물질을 선택해야 한다. 이러한 성질 중 가장 중요한 것은 분배계수(D)와 선택도(S)로서 식 (3)과 (4)에 각각 나타내었다.

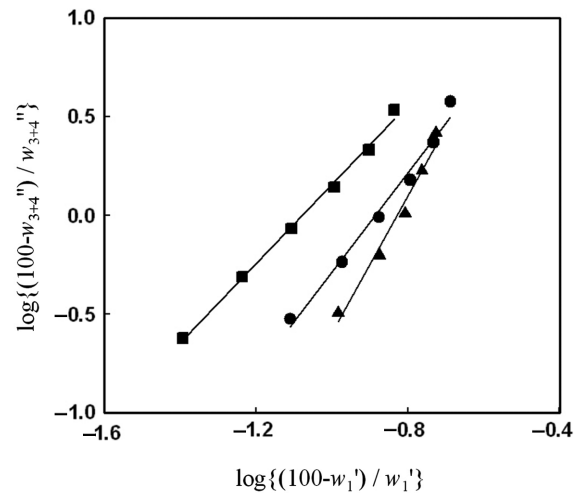


Fig. 6. Othmer-Tobias plots of water (1) + THF (2) + butyl acetate (3) + isoamyl alcohol (4) mixture at 298.15 K; ■,  $w_3/w_4$  (75/25); ●,  $w_3/w_4$  (50/50); ▲,  $w_3/w_4$  (25/75).

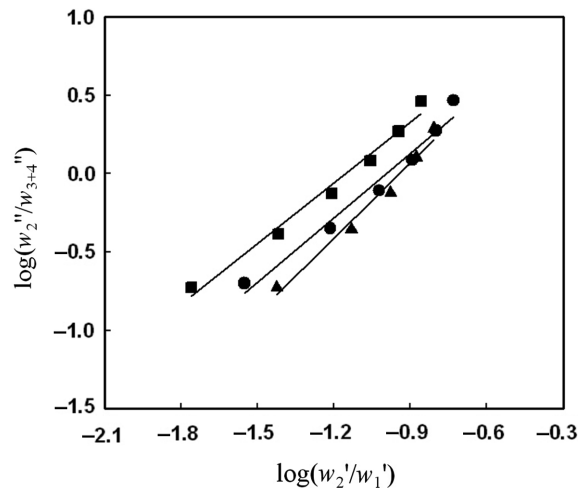


Fig. 7. Hand plots of water (1) + THF (2) + butyl acetate (3) + isoamyl alcohol (4) mixture at 298.15 K; ■,  $w_3/w_4$  (75/25); ●,  $w_3/w_4$  (50/50); ▲,  $w_3/w_4$  (25/75).

$$D = \frac{w_2''}{w_2'} \quad (3)$$

$$S = \frac{w_2''/(w_2''+w_1'')}{w_2'/(w_2'+w_1')} \quad (4)$$

본 실험에서 Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 water(1)+THF(2)+butyl acetate(3)+isoamyl alcohol(4) 4성분계에서 선택도가 상대적으로 낮

Table 5. The UNIFAC Group Volume ( $R_k$ ), Surface Area ( $Q_k$ ) and Interaction Parameters ( $a_{nm}$ )

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	OH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COO	FCH <sub>2</sub> O	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	644.60	1300.00	972.40	662.10	0.9011	0.8480
CH <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	644.60	1300.00	972.40	662.10	0.6744	0.5400
CH	0.00	0.00	0.00	644.60	1300.00	972.40	662.10	0.4469	0.2280
OH	328.20	328.20	328.20	0.00	28.73	195.60	262.50	1.0000	1.2000
H <sub>2</sub> O	342.40	342.40	342.40	-122.40	0.00	-6.32	64.42	0.9200	1.4000
CH <sub>3</sub> COO	-320.10	-320.10	-320.10	180.60	385.90	0.00	-235.70	1.9031	1.7280
FCH <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.9138	1.1000

은 isoamyl alcohol에 butyl acetate를 혼합할 경우 butyl acetate의 첨가량에 비례하여 추출능력이 향상됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

298.15 K에서 water(1)+THF(2)+butyl acetate(3)+isoamyl alcohol(4) 4성분계에 대한 용해도 곡선과 대응선(Tie-line)을 구하였으며 UNIFAC 모델식으로 계산된 대응선(Tie-line) 값과의 RMSD를 계산하였다. 본 실험에서 설정된 3성분 액-액평형계 중 Type 1을 이루는 water(1)+THF(2)+butyl acetate(3), water(1)+THF(2)+isoamyl alcohol(3)의 각 계에 대해 1.25%, 3.76%의 편차가 나타났고, Type 2를 이루는 butyl acetate(3)+isoamyl alcohol(4)+water(1)계는 3.39%로 나타났다. water(1)+THF(2)+butyl acetate(3)+isoamyl alcohol(4)로 설정된 4성분계에 대해서는 혼합용매 비율 75/25, 50/50, 25/75에 따라 3.35%, 5.21%, 5.65%의 편차가 나타나는 것을 알 수 있었다. 4성분계에 대해서 분배계수와 선택도가 상대적으로 낮은 isoamyl alcohol에 butyl acetate를 첨가함에 따라 투입량에 비례적으로 추출능력이 향상되며 순수한 isoamyl alcohol만을 사용하는 경우에 비해서도 추출효과가 매우 향상됨을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 논문은 2010학년도 동아대학교 학술연구지원금에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Weber, W. J. and Smith, E. H., "Removing Dissolved Organic Contaminants from Water," *Environ. Sci. Tech.*, **20**(10), 970-979 (1986).
- Arce, A., Blanco, A., Martinez-Ageitos, J. and Vidal, I., "LLE Data for The Systems Water+(methanol or ethanol)+n-amyl Acetate," *Fluid Phase Equilib.*, **109**(2), 291-297(1995).
- Fernandez-Torres, M. J., Gomis-Yagues, V., Ramos-Nofuentes, M. and Ruiz-Bevia, F., "The Influence of the Temperature on the Liquid-Liquid Equilibrium of the Ternary System 1-Pentanol-Ethanol-Water," *Fluid Phase Equilib.*, **164**(2), 267-273(1999).
- Al-Muhtaseb, S. A. and Fahim, M. A., "Phase Equilibria of the Ternary System Water/Acetic acid/2-Pentanol," *Fluid Phase Equilib.*, **123**(1-2), 189-203(1996).
- Alkandary, J. A., Aljimaz, A. S., Fandary, M. S. and Fahim, M. A., "Liquid-Liquid Equilibria of Water+MTBE+Reformate," *Fluid Phase Equilib.*, **187-188**, 131-138(2001).
- Peschke, N. and Sandler, S. I., "Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate+Water+Hydrocarbon Mixtures. 1," *J. Chem. Eng. Data*, **40**(1), 315-320(1995).
- Helinger and Sandler, S. I., "Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate+Water+Hydrocarbon Mixtures. 2," *J. Chem. Eng. Data*, **40**(1), 321-325(1995).
- Wisniewska-Gocłowska, B. and Malanowski, S. K., "A New Modification of the UNIQUAC Equation Including Temperature Dependent Parameters," *Fluid Phase Equilib.*, **180**(1-2), 103-113(2001).
- Ghannadzadeh, H., "Elección de Disolventes Selectivos Para La Extracción en Fase Líquida de Alcoholes C4 (ABE) a Partir de Biomasa," Ph.D. Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Spain(1993).
- Water and Waste Water Handbook Committee, "Water and Waste Water Handbook," Hanmi, Seoul(1992).
- Marcilla, A., Olaya, M. M. and Ruiz, F., "Liquid-Liquid-Solid Equilibria of the Quaternary System Water-Ethanol-1-Butanol-Sodium Chloride at 25 °C," *Fluid Phase Equilibria*, **105**(1), 71-91 (1995).
- Asensi, J. C., Gomis, V. and Ruiz, F., "Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium: Water-Acetic Acid-2-Butanone-Cyclohexane at 25 °C," *Fluid Phase Equilibria*, **106**(1-2), 203-211(1995).
- Hamad, E. Z. and Salem, A. B., "Liquid-Liquid Equilibrium of the Five Component System of n-Hexane-n-Heptane-Toluene-o-Xylene-Propylene Carbonate," *Fluid Phase Equilibria*, **108**(1-2), 231-241(1995).
- Alnaafa, M. A., Bakr, A. and Salem, S. H., "Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium of n-Heptane-Toluene-o-Xylene-Propylene Carbonate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**(3), 689-692(1994).
- Nagata, I. and Tamura, K., "Quaternary Liquid-Liquid Equilibria of Acetonitrile+2-Propanol+Cyclohexane+Heptane at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, **41**(4), 873-875(1996).
- Garcia, A. N., Marcilla, A. and Olaya, M. M., "Liquid-Liquid-Solid Equilibria for the Quaternary System Water+Acetone+1-Butanol+Sodium Chloride at 25 °C," *J. Chem. Eng. Data*, **41**(4), 910-917 (1996).
- Fredenslund, A., "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC," Elsevier, Amsterdam(1977).
- Gupte, P. A., "Prediction of Liquid-Liquid Equilibria with UNIFAC: a Critical Evaluation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(10), 2036-2042(1987).
- Larsen, B. L., "A modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(10), 2274-2286(1987).
- Haddad, P. O. and Edmister, W. C., "Phase Equilibria in Acetic Acid-Diethylketone-Water System," *J. Chem. Eng. Data*, **17**(3), 275-278(1972).
- Lee, J. W. and Park, D. W., "A Study on the Recovery of Acetonitrile in the Preprocess of Acrylonitrile," *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **5**(6), 1016-1023(1994).
- Treybal, R. E., "Liquid Extraction," McGRAW-HILL, New York (1963).
- Othmer, D. F. and Tobias, P. E., "Tie Line Correlation," *Ind. Eng. Chem.*, **34**(6), 690-696(1942).
- Hand, D. B., "Dimeric Distribution," *J. Phys. Chem.*, **34**(9), 1961-2000(1930).
- Magnussen, T., Rasmussen, P. and Fredenslund, A., "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria," *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, **20**(2), 331-339(1981).