

혼합용매(*o*-xylene + 1-butanol)를 이용한 Acetonitrile의 회수

박상일, 옥동석, 박동원*
 동아대학교 화학공학과
 (dwpark@dau.ac.kr*)

The Recovery of Acetonitrile using (*o*-xylene / 1-Butanol) Mixture

Sang-ill Park, Dong-seok Ok, Dong-won Park*
 Department of Chemical Engineering, Dong-A University
 (dwpark@dau.ac.kr*)

서론

아크릴계 합성섬유, 합성고무(NBR), 합성수지, 도료 등의 원료인 acrylonitrile의 제조시에 부산물인 acetonitrile - water 공비혼합물은 폐기물로 소각 처리되고 있다. 소각은 초기 장치비가 비싸고 자원의 회수가 불가능한 단점 이외에, 무엇보다도 폐수 중 연소 가능한 유기물이 완전 연소되기 위해서는 높은 연소열이 요구되므로 외부에너지의 투입이 필요하고, 불완전 연소시에 발생하는 유독물질의 제거 및 처리에도 상당한 비용이 들어 문제가 된다.^{1,2}

그러나 액-액 추출은 보통 선택성이 좋고, 특히 화학반응을 수반하는 추출계는 처리수 중의 특정 성분만을 추출할 수 있고, 또한 물질이동이 액-액 상 사이에서 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 외에 내지 않고 프로세서 내에서의 순환 사용을 지향하고 있다는 점에서 중요하다.^{3,4}

본 연구에서는 자원의 회수와 재활용의 측면에서 acrylonitrile 제조시 부산물인 acetonitrile - water 혼합물에서 acetonitrile을 추출을 적용하여 회수하기 위한 용매로서 *o*-xylene, methyl isobutyl ketone (MIBK), ethyl acetate (EAc), 1-butanol을 사용하여 용해도 곡선을 구한 후, 에너지 사용의 측면에서 효율을 높이기 위해 2상영역이 크게 형성되는 용매와 작게 형성되는 용매를 혼합하여 이용하기 위한 4성분 액-액 추출계를 설정하였다. water - acetonitrile - (solvent 1 / solvent 2) 혼합물 계의 용해도 곡선과 tie-line으로부터 액-액 평형 데이터를 구하였으며, Othmer - Tobias 등의 경험식으로부터 실험데이터의 건전성을 확인하였으며 solvent층과 water층 사이의 분배도와 선택도를 계산하여 용매의 추출 성능에 대하여 고찰하였다.

실험

본 실험은 25 °C에서 실시하였으며 water - acetonitrile - solvent 3성분계에 사용된 추출 용매는 *o*-xylene, MIBK, EAc, 1-butanol으로 특급시약을 정제 없이 사용하였으며 시료중의 물은 2차 증류 후 사용하였다. 실험장치는 Haddad와 Edmister의 cloud - point titrator를 응용하여 제작하였으며 ±0.1 °C의 오차 범위 내에 있는 항온조에서 투명한 자켓내로 물을 순환시켜 항온을 유지하였다.^{5,6} 적정시료의 정확성을 기하기 위하여 최소눈금이 0.01 ml 인 마이크로 뷰렛을 사용하였다.

용해도곡선은 Othmer 등의 방법에 의해 25 °C로 유지되는 자켓 내의 200 ml 시료병에 기지의 용매를 넣고 교반하면서 water와 acetonitrile을 번갈아 가며 적정하여 맑아지는 영역과 흐려지는 영역의 경계점을 연결하여 결정하였다.⁷⁻⁸

4성분계의 용해도 곡선은 온도와 압력이 일정할 때 정사면체의 좌표계로 나타내며 본

실험에서 설정한 4성분계는 Treybal 등이 분류한 4성분계 종류 중 Type 2에 해당하는 경우로서, 2개의 부분 혼합계를 포함하고 있다. 따라서 4종류의 3성분계 용해도 곡선을 측정 후 2가지 용매를 75/25, 50/50과 25/75의 중량비율로 혼합하여 단일용매를 사용하는 3성분계의 용해도 곡선 측정방법과 동일하게 실시하였다.

Tie-line을 측정하기 위한 혼합시료는 물과 용매를 50/50의 중량비로 유지한 상태에서 acetonitrile의 농도를 5 wt% 간격으로 증가시켜 제조하였으며, 충분히 혼합시킨 후 항온조 내에서 24 h 이상 방치하여 분리시켰다. 평형조성은 분리된 각 상을 채취하여 Gas Chromatograph (HP5890 seriesII)에 의해 측정하였고 TCD 검출기, 150 mesh의 Porapac-Q를 충전한 $\frac{1}{8}$ in. 스테인레스 칼럼을 사용하였으며, 이때 사용한 Gas Chromatograph 측정조건은 주입부 온도 200 °C, 검출기 온도 230 °C, column head pressure는 35 psi, 오븐의 온도 200 °C로 하였으며, 운반기체는 He(Gas flow rate : 30 mL/min)을 사용하였다.

결과 및 고찰

용매에 따른 각 3성분계와 4성분계의 용해도 곡선을 Fig. 1와 Fig. 2에 도시하였다. 25 °C에서 4성분계를 구성하는 각각의 3성분계에 대한 용해도 곡선 데이터를 측정하여 Fig. 1의 삼각좌표계를 통해 추출용매의 종류에 따른 2상 분리영역을 비교하였다. 본 실험에 적용한 4가지 용매에 대하여는 *o*-xylene > MIBK > EAc > 1-butanol 순으로 2상 분리영역 크기에 차이가 있었으며, 4가지 용매 중 2상영역의 차가 가장 큰 *o*-xylene과 1-butanol을 혼합용매로 사용하여 4성분계를 구성하였다. Fig. 2의 실험결과를 통해 알 수 있는 바와 같이 water (1) - acetonitrile (2) - (*o*-xylene / 1-butanol) 혼합물(3)의 4성분계에 대하여 *o*-xylene의 첨가량이 증가할수록 2상 분리영역이 증가됨을 알 수 있으나, 순수한 *o*-xylene을 사용하는 3성분계 용해도 곡선상의 2상 분리영역 이상으로는 증가되지 못함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 순성분의 증기압에 의한 기-액 관계의 혼합물 분압형성과 매우 유사한 현상임을 알 수 있었다.

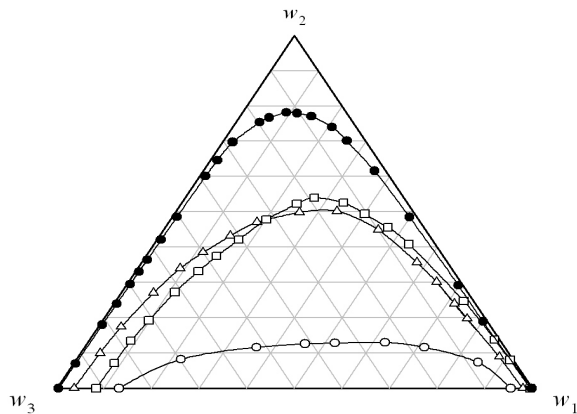


Fig. 1. Comparison of binodal curve for water (1) - acetonitrile (2) - solvent (3) system at 25 °C (wt%); ●, *o*-xylene; □, MIBK; △, EAc; ○, 1-butanol.

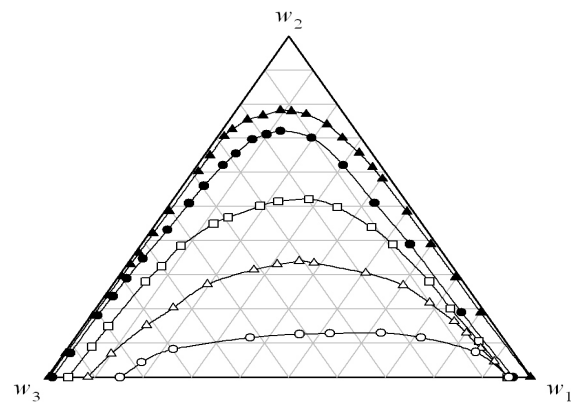


Fig. 2. The effect of mixing ratio on binodal curves for water (1) - acetonitrile (2) - (*o*-xylene / 1-butanol) mixture (3) quaternary system at 25 °C (wt%); ▲, 100/0; ●, 75/25; □, 50/50; △, 25/75; ○, 0/100.

추출용매는 분배비와 선택도가 중요하지만 추출공정에 적용 할 때는 층 분리에 필요한 첨가량을 최소화하는 관점에서 2상 영역을 크게 만들 수 있는 용매를 선택하는 것이 유

리하다. 따라서 순수 *o*-xylene을 사용하는 경우에 비해서는 혼합용매의 사용이 불리하지만 1-butanol의 관점에서 고찰하면 1-butanol을 단독으로 사용한 경우에 비하여 *o*-xylene의 첨가량을 증가시킴에 따라 2상 영역이 확대됨으로서 추출용매로써의 효과가 증대됨을 알 수 있었다.

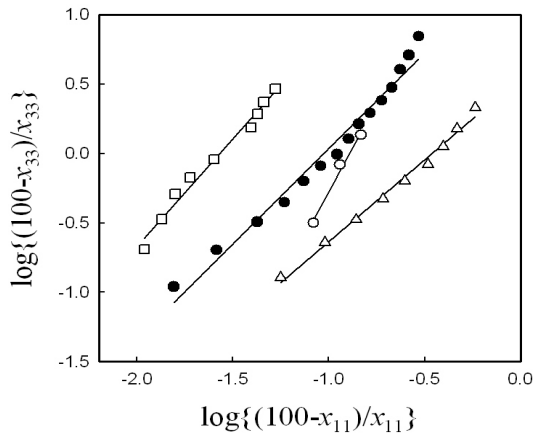


Fig. 3. Othmer - Tobias correlation for water (1) - acetonitrile (2) - solvent (3) system at 25 °C (wt%); ●, *o*-xylene; □, MIBK; △, EAc; ○, 1-butanol.

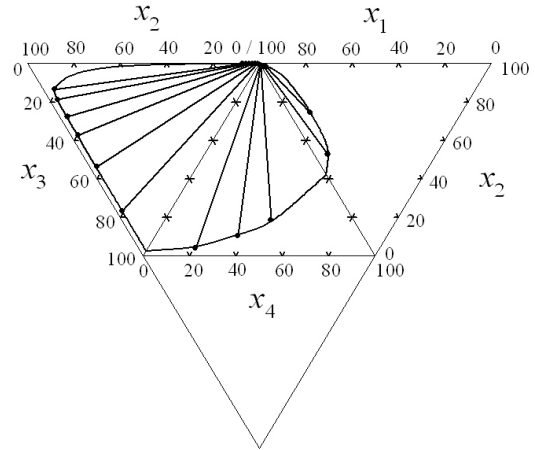


Fig. 4. Experimental binodal and tie-line data for three ternary systems, respectively.

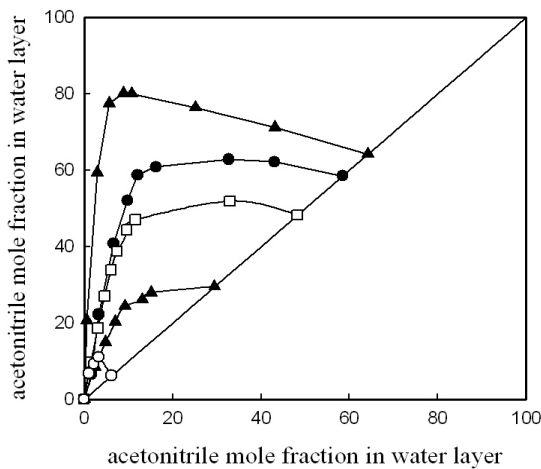


Fig. 5. Distribution coefficient of acetonitrile between water layer and solvent layer at 25 °C; ▲, 100/0; ●, 75/25; □, 50/50; △, 25/75; ○, 0/100.

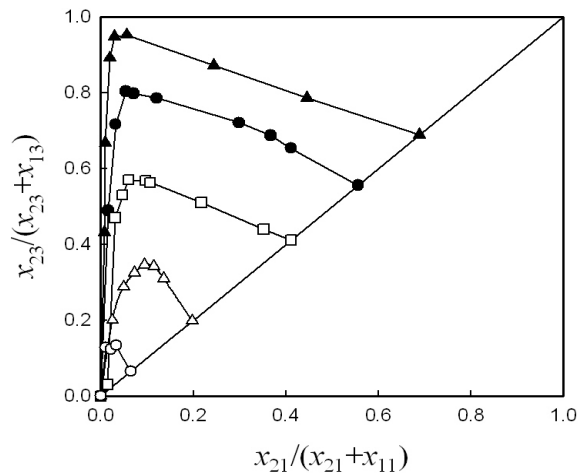


Fig. 6. Selectivity curves for water (1) - acetonitrile (2) - (*o*-xylene / 1-butanol) mixture (3) system at 25 °C; ▲, 100/0; ●, 75/25; □, 50/50; △, 25/75; ○, 0/100.

액-액 평형 실험데이터의 정확도를 확인하기 위한 여러 식들이 학자들에 의해 발표되었다. 예로는 성분의 분배율을 조성의 함수로 나타낸 Bachman - Brown식, Hand식, Othmer - Tobias식, Major - Swenson식, Hirata - Fujita식, Ishida식 등이 있는데, 본 연구에서는 Othmer - Tobias식을 적용하여 상관계수 값을 구하였고 각 경우에서 모두 직선적으로 관계식을 잘 만족시켰으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

액-액 추출 공정에서 가장 중요한 것은 용매의 선택으로서, 회수성, 화학적 안전성, 비

점 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)이므로 다음 식으로 구하여 본 실험에 사용한 4가지 용매에 대한 분배도와 선택도를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

$$D = \frac{\text{acetonitrile mole fraction in solvent layer}}{\text{acetonitrile mole fraction in water layer}} = \frac{x_{23}}{x_{21}}$$

$$S = \frac{\text{acetonitrile mole fraction solvent-free solvent layer}}{\text{acetonitrile mole fraction solvent-free water layer}} = \frac{x_{23} / (x_{23} + x_{13})}{x_{21} / (x_{21} + x_{11})}$$

water (1) - acetonitrile (2) - (*o*-xylene / 1-butanol) (3)의 4성분계에서 Fig. 5와 Fig. 6에서 보는 바와 같이 선택도가 낮은 1-butanol에 *o*-xylene을 혼합할 경우 *o*-xylene의 첨가량에 비례하여 추출성능이 향상되고 있음을 알 수 있다.

결론

25 °C에서 Water - Acetonitrile - Solvent (*o*-xylene, methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, 1-butanol) 계에 대하여 용해도곡선을 구하여 2상영역 차이가 가장 큰 *o*-xylene과 1-butanol을 혼합용매로 하여 4성분 액-액 추출계를 구성하였다. 실험 데이터는 Othmer - Tobias의 방법에 의해 건전함을 확인하였다.

4성분계에 대해서는 분배도와 선택도가 낮은 1-butanol에 *o*-xylene을 첨가함에 따라 *o*-xylene의 투입량에 비례적으로 추출성능이 향상됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] W. J. Weber and E. H. Smith, "Removing dissolved organic contaminants from water," Environ. Sci. Tech., vol. 20, pp. 33-40, 1986.
- [2] S. D. Cave and B. Mazzarotta, "Liquid - liquid equilibria for ternary systems formed by acetonitrile, water, and aromatic hydrocarbons," J. Chem. Eng. Data, vol. 36, no. 3, pp. 298-303, 1991.
- [3] C. V. S. R. Rao, K. V. Rao, A. Raviprasad, and C. Chiranjiri, "Extraction of acetonitrile from aqueous solutions. 1. Ternary liquid equilibriums," J. Chem. Eng. Data, vol. 23, no. 1, pp. 23-25, 1978.
- [4] I. Nagata and T. Ohta, "Liquid-liquid equilibriums for the systems acetonitrile - benzene - cyclohexane, acetonitrile - toluene - cyclohexane, and methanol - ethanol - cyclohexane," J. Chem. Eng. Data, vol. 28, no. 2, pp. 256-259, 1983.
- [5] D. B. Hand, "Dimeric Distribution," J. Phys. Chem., vol. 34, no. 9, pp. 1961-2000, 1930.
- [6] T. F. Anderson, and J. M. Prausnitz, "Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. 2. Liquid-liquid equilibria," Ind. & Eng. Chem. Process Design and Development, vol. 17, pp. 561-567, 1978.
- [7] D. F. Othmer, R. E. White, and E. Trueger, "Liquid-Liquid Extraction Data," Ind. Eng. Chem., vol. 33, no. 10, 1240-1248, 1941.
- [8] R. E. Treybal, L. D. Weber, and J. F. Daley, "The System Acetone - Water - 1,1,2 - Trichloroethane," Ind. Eng. Chem., vol. 38, no. 8, pp. 817-821, 1946.