

아크릴로니트릴 製造工程에서 아세토니트릴 回收에 관한 研究

[†]朴東源 · 崔成旭 · 金英一 *

東亞大學校 化學工學科, 東西大學校 化學工學科 *

A Study on the Recovery of Acetonitrile in the Process of Manufacturing Acrylonitrile

[‡]Dong-Won Park, Sung-Wook Choi and Young-II Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Dong-A University 604-714 Pusan, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Dong-Seo University 617-716 Pusan, Korea

要　　約

아크릴로니트릴 제조공정 중 부산물로 생성되는 물과 아세토니트릴 공비혼합물을 분리, 회수하기 위하여 혼합용매로서 toluene-ethylacetate를 선택하여 25°C에서 4성분계 toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-ethylacetate(4)에 대한 액-액평형 데이터를 구하였다. Tie-line 계산치를 예측하기 위하여 실험치를 UNIFAC 모델식의 피라미터와 상호연관시켜 비교하였다. 또한 용매의 성능을 비교하기 위하여 분배계수 및 선택도를 고찰하였다.

주제어: 회수, 아세토니트릴, 액-액평형, UNIFAC모델식

ABSTRACT

In the process of manufacturing acrylonitrile, azeotrope of water-acetonitrile is formed as by-product. Toluene-ethylacetate mixture was selected as solvent to determine the liquid-liquid equilibria for toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-ethylacetate(4) system. The experimental tie-line data were correlated with the UNIFAC model. The distribution and selectivity for quaternary system was also studied.

Key words: Recovery, acetonitrile, liquid-liquid equilibria, UNIFAC

1. 서　　론

고도의 경제성장과 공업화는 급속한 생산확대, 에너지소비, 자원의 대량소비 등을 가져왔고, 이에 수반하여 부존자원의 고갈, 환경파괴와 오염이 심각한 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제는 이미 세계적인 생태계 파괴로 인하여 전 인류의 생존을 좌우하는 심각한 상황으로 부각되고 있으며, 최근에는 인구의 급속한 증가와 도시 집중으로 각종 유기 용제가 처리되지 않는 상태로

하천이나 바다로 흘러 들어가 하천이나 해양을 오염시켜 수산생물에 큰 영향을 주고 있어. 이에 대한 적극적인 의식전환과 함께 오염물질의 처리와 재활용에 대한 기술발전이 절실히 요구되고 있다.¹⁾

현재 이러한 폐수 중에 존재하는 유기 용제를 처리하기 위하여 용매추출 공정개발과 설계에 많은 연구가 이루어져 왔다. 그 한 예로 아크릴계 합성섬유, 합성고무(NBR), 합성수지, 도료 등의 원료인 아크릴로니트릴의 제조²⁾시 부산물인 아세토니트릴-물 공비혼합물을 폐기물로 현재 소각 처리되고 있다. 소각은 초기 장치비가 비싸고 자원의 회수가 불가능한 단점 이외에, 무엇보다도 폐수 중 연소

† 1998년 11월 20일, 접수 1999년 1월 13일 수리

* Email: dwpark@daum.net.donga.ac.kr

기능한 유기물이 완전 연소되기 위해서는 높은 연소열이 요구되므로 외부에너지의 투입이 필요하고, 불완전 연소시 발생하는 유독물질의 제거 및 처리에도 상당한 비용이 드는 문제로 액-액추출 등 새로운 처리방법이 요구되고 있다. 액-액추출은 용매의 종류나 양 등의 변화만으로도 다양한 조건하에서 쉽게 분리가 가능하며, 보통 선택성이 좋고, 특히 화학반응을 수반하는 추출계의 처리수 중 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 프로세서가 유해물질을 계외로 내지 않고 프로세서 내에서의 순환사용을 지향하고 있다는 점에서 중요하다.³⁾

현재까지 발표된 액-액평형 연구의 대부분은 2성분 혹은 3성분계에 대한 것으로서 실제 화학공업에서 발생 가능한 4성분계 이상의 다성분계 액-액평형에 대한 실험결과는 매우 드물게 발표되고 있는 실정으로 실제 화학공정에 적용하기 위한 4성분 이상의 다성분계 연구가 많이 요구되고 있다.

본 연구에서는 자원의 회수와 재활용의 측면에서 아세토니트릴-물 공비혼합물에서 아세토니트릴을 추출하여 회수하고자 용매로서 toluene-ethylacetate 혼합용매를 사용하여 4성분계 액-액평형계를 구성, 용해도곡선과 tie-line 으로부터 액-액평형 데이터를 얻어 액-액평형 분야에서 실질적인 예측모델식으로 분류되는 UNIFAC모델식⁴⁾을 이용하여 실험치와 비교하였으며, 분배계수 및 선택도를 계산하여 추출성능에 대하여 고찰하였다.⁵⁻⁸⁾

2. 01 론

2.1. 평형조성 추정모델

UNIQUAC 및 NRTL 모델식은 계산에 필요한 파라

미터들을 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 민족스러운 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 분자크기나 모양의 차에 의존하는 combinatorial항과 interaction energy에 의존하는 residual항의 합으로 나타낸다.

$$(\chi_i \gamma_i)^I = (\chi_i \gamma_i)^H \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (1)$$

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

Fredenslund 등이 제안한 최초의 UNIFAC 모델식은 기-액평형 조성의 예측을 위하여 개발되었으므로 이 파라미터들을 액-액평형 예측에 적용할 경우 많은 편리를 나타내었다. 그러나 Magnussen 등이 많은 양의 기존 데이터들로부터 액-액평형에 적용할 수 있는 새로운 상호작용 파라미터를 제시함으로써 실질적으로 UNIFAC 모델식의 액-액평형 적용이 가능해졌다. 실험에 사용된 4성분계내에 존재하는 관능기의 종류와 파라미터를 Table 1에 나타내었다.⁹⁾

3. 실 험

3.1. 시료 및 장치

본 실험은 25°C에서 실시하였으며 toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) 4성분계에 대한 용해도곡선을 구하기 위하여 ±0.1°C의 오차범위내에 있는 항온조와 연결된 Haddad와 Edmister¹⁰⁾의 cloud-point

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

	CH_3	CH_2	ACH	ACCH_3	H_2O	CH_3COO	CH_3CN	R_k	Q_k
CH_3	0	0	-114.8	-115.7	1300.0	972.4	696.8	0.9011	0.848
CH_2	0	0	-114.8	-115.7	1300.0	972.4	696.8	0.6744	0.540
ACH	156.5	156.5	0	167.0	859.4	6.0	29.13	0.5313	0.400
ACCH_3	104.4	104.4	-146.8	0	5895.0	5688.0	1208.0	1.2663	0.968
H_2O	342.4	342.4	372.8	203.7	0	-6320	198.3	0.9200	1.400
CH_3COO	-320.1	-320.1	114.8	-170.0	385.9	0	-149.2	1.9031	1.728
CH_3CN	29.08	29.08	56.41	-53.29	63.48	2410	0	1.8701	1.724

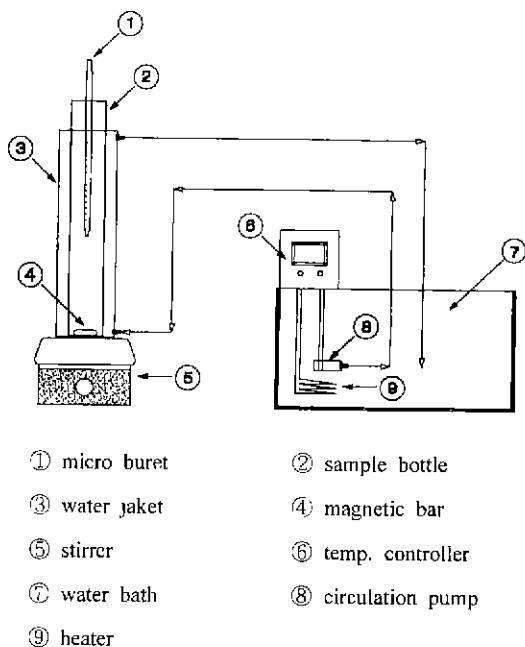


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

titrator를 응용하여 제작하였으며, 적정시료의 정확성을 기하기 위하여 최소눈금이 0.01 ml인 마이크로튜렛을 사용하였다. 실험장치의 개략적인 형태를 Fig. 1에 나타내었다. 시료 중의 물은 2차 증류후 사용하였으며 acetonitrile과 각 용매들은 특급시약을 그대로 사용하였다. 각 시료의 물성치는 Table 2에 나타내었다.¹¹⁾

3.2. 용해도곡선의 측정

3성분계 용해도곡선은 Othmer¹²⁾ 등의 방법에 의해 25°C로 유지되는 자켓내의 200 ml glass 시료병에 가지의 용매를 일정량 넣고 교반하면서 water와 acetonitrile 만을 번갈아 가며 적정하여 맑아지는 영역과 흐려지는 영역의 경계점을 연결하여 결정한다.

4성분계의 용해도곡선은 온도와 압력이 일정할 때 정사면체의 좌표계로 나타내며 본 실험에서 설정한 4성분

계는 Prausniz¹³⁾ 등이 분류한 4성분계 종류 중 type C에 해당하는 경우로서, 2개의 부분혼합계를 포함하고 있다. 따라서 3종류의 3성분계 용해도곡선을 측정한 후 2가지 용매를 75:25, 50:50과 25:75의 중량비율로 혼합하여 단일용매를 사용하는 3성분계의 용해도곡선 측정 방법과 동일하게 실시하였다.

3.3. Tie-line의 측정

Tie-line을 측정하기 위한 혼합시료는 물과 용매를 70:30의 중량비를 유지한 상태에서 acetonitrile의 농도를 5% 간격으로 증가시켜 제조하였으며, 충분히 혼합시킨 후 항온조내에서 24시간 이상 맹치하여 분리시켰다. 평형조성은 분리된 각 상을 채취하여 GC에 의해 직접 측정하였고, TCD detector, 150 mesh의 Porapac-Q를 충진한 6 ft. 1/8 in. OD 스테인레스 칼럼을 사용하였다. GC분석은 3성분계를 구성하고 있는 각 성분이 혼합되어 있을 때 충분리가 일어나지 않는 영역의 조성비를 갖도록 제조한 기지 조성의 혼합시료 분석을 3회이상 실시하여 각 시료에 대한 칼럼의 감응도 차이를 나타내는 중량보정인자를 구하였으며, 분리된 각 상에서 채취한 시료의 GC분석결과에 이 값을 적용하여 평형조성비를 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 용해도곡선 측정결과

먼저 25°C에서 4성분계를 구성하는 각 상의 3성분계에 대한 용해도곡선을 구하여 이 중 acetonitrile을 포함하지 않는 toluene(1)-water(2)-EAc(3) 3성분계는 부분 혼합계가 2쌍 존재하여 3성분계 Type2의 형태를 나타내고 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 toluene-EAc 혼합용매를 사용한 경우 2상영역의 범위가 작은 ethylacetate를 단독으로 사용한 경우에 toluene을 첨가함에 따라 2상영역의 크기가 비례적으로 증가됨을 보여 주고 있으며, 이와 같은 결과는 순성분의 증기압에 의한 기-액관계의 혼합률 분압형성과 매우 유사한 현상임

Table 2. Physical properties of chemicals used

chemical name	structural formula	mw	bp, °C	density	solubility		purity (%)
					in aq	aq in	
acetonitrile	CH ₃ CN	41.053	81.60	0.7766	infinite	infinite	99.+
toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.142	110.625	0.8623	0.0515	0.0334	99.0
ethylacetate	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	88.107	77.114	0.8946	8.08	2.94	99.+

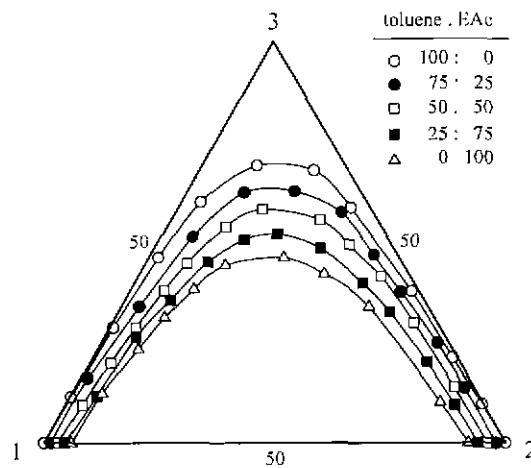


Fig. 2. The effect of mixing ratio on binodal curves for toluene (1)-water (2)-acetonitrile (3)-EAc (4) quaternary system at 25°C (wt%).

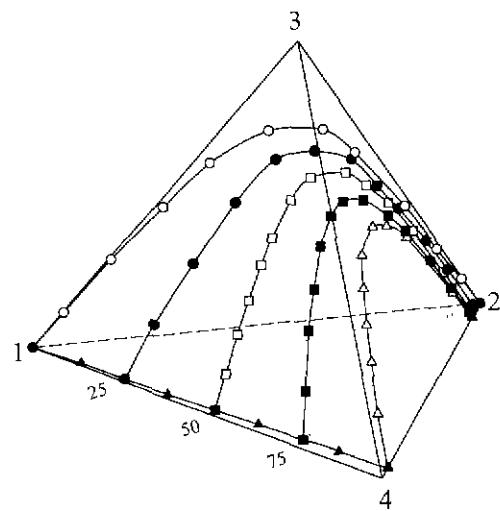


Fig. 3. Representation of binodal curves for toluene (1)-water (2)-acetonitrile (3)-EAc (4) quaternary system at 25°C (wt%).

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

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

을 알 수 있었다. 따라서 순수 toluene을 사용하는 경우에 비해서는 혼합용매의 사용이 불리하지만 ethylacetate의 관점에서 고찰하면 ethylacetate를 단독으로 사용한 경우에 비하여 첨가량을 증가시킴에 따라 2상영역이 확대됨으로써 추출용매로서의 효과가 증대됨을 알 수 있다.

Toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-EAc(4) 4성분계에 대한 용해도곡선 측정결과를 입체적인 삼각뿔좌표계로 전환하여 Fig. 3에 나타내었으며, 4성분계의 각 경우에 대한 용해도곡선, tie-line 측정결과와 UNIFAC 모델식을 사용한 추정치와 비교하였으며 그 결과는 Table 3에 나타내었다.

4.2. 실험 및 모델식에 의한 tie-line 측정결과

25°C에서 실험에 의한 tie-line 측정결과와 UNIFAC 모델식으로부터 계산된 값들을 비교하였다. 실험값과 UNIFAC 모델에 의한 예측값과의 편차를 나타내는 RMSD(Root Mean Square Deviation)식 중 4성분계에 대해서는 식(3)으로 구하였다.

$$\text{RMSD}_4 = 100 \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^2 [X_{jk}^{\text{exp}}(i) - X_{jk}^{\text{cat}}(i)]^2 / 8 \right]^{1/2} \quad (3)$$

4.3. 분배계수 및 선택도

액-액추출 공정에서 가장 중요한 것은 용매의 선택으로서, 용매는 분배계수가 커야 하며 목적성분인 용질은 잘 용해하면서 처음 용질을 용해시켰던 원용매와는 용해하지 않는 선택성이 커야 한다. 또한 회수성, 화학적 안정성, 비점 및 응고점, 부식성, 유독성, 밀도차, 경제성 등이 고려되어야 한다. 이러한 성질 중 가장 중요한 것은 분배계수(D)와 선택도(S)로서 식(4)와 (5)에 각각 나타내었다.

$$D = \frac{\text{acetonitrile wt\% in solvent layer}}{\text{acetonitrile wt \% in water layer}} = \frac{X_{31}}{X_{32}} \quad (4)$$

$$S = \frac{\text{acetonitrile wt \% in solvent-free solvent layer}}{\text{acetonitrile wt\% in solvent-free water layer}} \\ = \frac{X_{31}/(X_{31} + X_{21})}{X_{32}/(X_{32} + X_{22})} \quad (5)$$

실험에 사용한 4가지 용매중에서는 Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 순수한 toluene의 분배도와 선택도가 가장 크며 ethylacetate를 첨가함에 따라 점차적으로 감

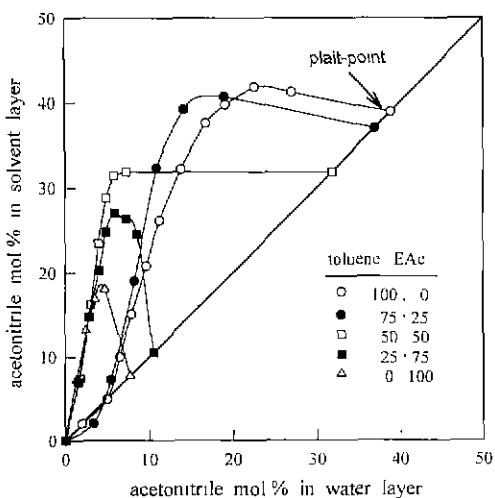


Fig. 4. Distribution of acetonitrile between water layer and solvent layer at 25°C.

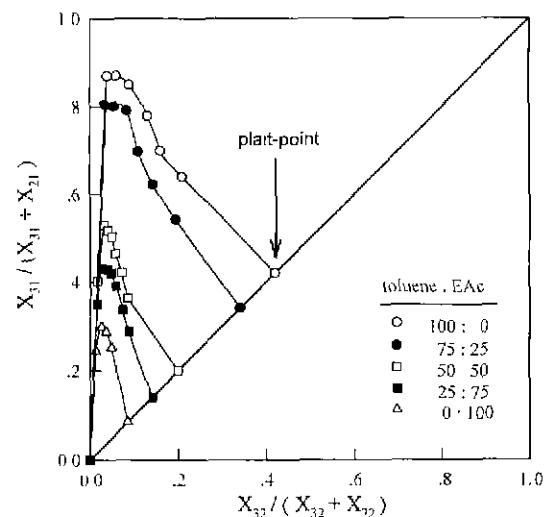


Fig. 5. Selectivity of acetonitrile between water layer and solvent layer at 25°C.

소하는 경향을 보이고 있다. 그러므로 toluene의 첨가량에 비례하여 추출성능이 향상됨을 알 수 있다.

5. 결 론

아크릴계 섭유제조공정 중 발생하는 물과 아세토니트릴 공비혼합물을 비교적 회수率를 용이하고 환경적 측면 및 에너지 비용을 고려할 때 적당한 액-액추출의 방법

으로 분리하였다.

25°C에서 혼합용매로서 toluene과 ethylacetate를 사용하여 4성분계 시스템 toluene(1)-water(2)-acetonitrile(3)-ethylacetate(4)를 구성, 이 시스템에 대한 용해도곡선과 tie-line을 구하였으며, UNIFAC모델식으로 계산된 tie-line값과의 RMSD를 계산하여 두 값들을 비교하였다. 본 실험에 설정된 4성분계는 평균 3.66 mol%의 오차범위에서 예측이 가능함을 알 수 있었다. 또한 각 4성분계에 대해서는 분배도와 선택도가 낮은 ethylacetate에 toluene을 첨가함에 따라 투입량에 비례적으로 추출성능이 향상됨을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1998년도 동아대학교 학술연구조성비(공모 과제) 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- McCabe, W.L., Smith, J.C. and Harriott, P.: Unit Operations of Chemical Engineering, 5th ed., 623-635, McGraw-Hill, UK, London (1993).
- 文星明 :化學藥品大辭典, 上卷, 877, 教育書館, 韓國, 서울 (1995).
- 用水廢水便覽編輯委員會編 :用水廢水便覽, 上, 133-134, 圖書出版 한미, 韓國, 서울 (1992).
- Fredenslund, A.: "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam (1977).
- Marcilla, A., Olaya, M.M. and Ruiz, F.: Fluid Phase Equilibria, 105, 71 (1995).



박동원

- 동아대학교 학사
- 동아대학교 석사
- 한양대학교 박사
- 현재 동아대학교 화학공학과 교수

- Asensi, J.C., Gomis, V. and Ruiz, F.: Fluid Phase Equilibria 106, 203 (1995)
- Hamad, E.Z. and Salam, AB.: Fluid Phase Equilibria, 108, 231 (1995).
- Alnaafa, M.A., Bakr, A. and Salam, S.H.: Ind. Eng. Chem. Res., 33, 689 (1994).
- Magnussen, T.: "UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, 331 (1981).
- Haddad, P.O. and Edmister, W.C.: "Phase Equilibria in Acetic Acid-Diethylketone-Water System", J. Chem. Eng. Data, 17(3), 275 (1972).
- John, A.R. and William, B.B.: "Organic Solvents", John Wiley & Sons, New York (1970).
- Othmer, D.F., White, R.E. and Trueger, E.: "Liquid-Liquid Extraction Data", Ind. Eng. Chem., 33, 1240 (1941).
- Prausnitz, J.M., Anderson, T.F., Grens, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R. and O. Connell, J.P.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, p.73-74 (1980).

김영일



- 동아대학교 학사
- 동아대학교 석사
- 동아대학교 박사
- 현재 동서대학교 화학공학과 교수

최성욱



- 동아대학교 학사
- 동아대학교 석사
- 현재 (주)삼양희학 기술연구소