

할로젠염을 포함한 액-액계에 대한 NRTL, UNIQUAC 모델의 적용(part II)

최중소 · 박동원* · 임진남

한양대학교 공과대학 화학공학과

*동아대학교 공과대학 화학공학과

(1987년 1월 12일 접수, 1987년 3월 6일 채택)

Application of NRTL and UNIQUAC Models to Liquid-Liquid System with Halogen Salts (part II)

Joong So Choi, Dong Won Park* and Jin Nam Rhim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong-A University, Pusan 600-02, Korea

(Received 12 January 1987; accepted 6 March 1987)

요 약

25°C에서 halogen salt solution을 15%, 25%의 수용액으로 제조하여 benzene-halogen salt solution-n-propanol계에 대하여 용해도곡선과 tie line을 측정하였다.

Tie line data를 Eisen-Joffe식에 상호연관시켰고, NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델과 상호연관시켜 모델내의 parameter를 추산하고 tie line 계산치를 구하였다.

또한 염농도증가에 따른 액-액평형에 대한 염첨가 효과를 고찰하였다.

Abstract—Binodal curves and tie lines were determined for benzene-halogen salt solution-n-propanol systems at 25°C, using halogen salt solutions prepared in the concentration of 15% and 25% halogen salts.

For the tie line data, the correlations were made with the Eisen-Joffe equation as well as the NRTL, UNIQUAC and modified UNIQUAC models, and the parameters in the models were estimated and the values for the tie lines calculated.

The effect of salt addition on liquid-liquid equilibria was also studied along with the increment of salt concentration.

1. 서 론

화학공업의 분리공정을 위한 장치설계에 있어서 상평형 데이터의 상호관계 및 계산은 대단히 중요하다. 이러한 목적으로 상온이나 상압에서 비전해질 및 전해질 혼합물에 대하여 액체모델을 적용하거나 개발하는 연구 [1-6]가 많이 진행되어왔다.

이러한 연구들 중 전해질 수용액인 혼합용매 (mixed

solvent)-염계의 상평형에 대한 고찰은 염을 포함한 액체혼합물의 증류, 액-액추출 (liquid-liquid extraction), 전해질용액으로 부티의 염침전과 같은 단위조작에서 실제로 유용하다. 이러한 모든 경우에 있어서 액체혼합물에 염이 존재하면 계의 상평형에 커다란 영향을 미치므로 염을 포함한 액체혼합물의 열역학적 성질을 나타내 줄 수 있는 모델이 필요하게 되었다.

최근에 Chen 등[5-6]은 전해질이 용매에 완전히 해

리되는 용매-전해질계에 대하여 이온간의 정전기력(long range contribution)에 기초하여 excess Gibbs energy로 나타난 Pitzer-Debye-Hückel[7]식과 이온과 분자, 분자와 분자간의 모든 작용력(short range contribution)에 기초하여 local composition 개념으로 나타난 excess Gibbs energy식을 합쳐 새로운 모델을 제시하였다. 또한 Sander 등[8]은 Debye-Hückel 식을 modified UNIQUAC 식과 조합하여 혼합용매-염계에 대한 기-액평형의 염효과를 해석할 수 있는 액체모델을 제안하여 질산-물-질산염계에 대한 기-액평형을 예측[9]하는 데 적용하여 훌륭한 결과를 얻었다.

그러나 이와같은 연구들은 모두 염을 포함한 액체혼합물의 기-액평형에 대한 고찰이므로 실제로 액-액평형에 미치는 염효과를 나타내주는 액체모델은 거의 없었다. 단지 3성분의 액-액계에 염을 첨가하여 액-액평형 데이터를 보고한 후 액-액평형에 대한 염효과를 고찰한 연구 등[10-14]이 있을 뿐이었다.

그러므로 본 연구에서는 전보[15, 16]에 이어 할로젠염인 KF, NaCl, NaBr, NaI를 15%, 25%의 수용액으로 제조하여 benzene-halogen salt solution-n-propanol 계에 대한 액-액평형 데이터를 보고하고, 염농도 증가에 따른 액-액평형의 거동을 고찰하였고, NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델에 tie line 데이터를 상호연관시켜 모델내의 parameter를 추산하고 각 실험데이터에 대응하는 계산값을 구하였다.

2. 실험장치 및 방법

25°C에서 할로젠염(KF, NaCl, NaBr, NaI)을 포함하여 제 2성분이 수용액인 4성분계 benzene(1)-halogen salt solution(2)-n-propanol(3)에 대한 용해도곡선 및 tie line을 측정하기 위하여 전보[16]에 나타난 아래와 같이 cloud point titrator를 사용하였다. 장치는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 오차범위의 항온조, 최소눈금 0.1ml인 microburet, 200ml 정도의 시료병, 물순환용 water jacket으로 구성되어 있다.

용해도곡선은 Othmer 등[17]의 방법을 응용하여 구하였는 바, 이는 부분혼합영역(백탁영역)과 염이 석출되는 영역(투명영역)의 경계선을 추적하는 방법이다.

Tie line은 대상으로 하는 계의 용질에 대한 전체혼합물의 굴절률을 측정하므로써 결정되었는 바, 이는

benzene (1)과 일정농도의 염수용액 (2)의 일정혼합점에 n-propanol (3)을 차츰 증가시켜가며 4성분 액체혼합물이 액-액평형에 도달하도록 3-4시간 충분히 방치한 후 윗층이나 아래층에서 시료를 채취하여 굴절률을 측정하고, 다른 일정 혼합점을 정하여 같은 실험을 반복실행하므로써 3개 이상의 굴절률곡선을 결정한 후 이 선도로 부터 임의의 일정한 굴절률에 대한 n-propanol의 조성을 읽어 용해도곡선을 도식한 삼각선도에 옮기면 tie line 상에서 세개 이상의 점들은 일직선으로 되는 방법이며, Choi와 Rhim[18]의 연구에 상세하게 나타나 있다.

한편 plait point는 15%의 NaBr, NaI, 25%의 NaI를 포함하는 계에 나타나므로 Treybal 등[19]의 방법에 의하여 결정하였다.

이상에서 사용된 시료들의 성질은 전보[16]와 같으며 KF, NaCl, NaBr, NaI의 수용액은 15%, 25%로 제조하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험데이터의 건전성판별

전보[16]에 이어 25°C에서 할로젠염인 KF, NaCl, NaBr, NaI의 각각을 15%, 25%의 수용액으로 제조하여 benzene (1)-halogen salt solution (2)-n-propanol (3) 계에 대하여 용해도곡선, tie line, plait point를 측정하여 각각 Table 1-Table 3에 나타내었고, 이들 중 tie line 데이터를 Eisen-Joffe 식[10]과 상호연관시켜 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 그 결과 선도에서 볼 수 있듯이 모든 계에 대하여 거의 직선관계로 나타나 Eisen-Joffe 식을 만족하므로 실험데이터는 간접적으로 건전하다고 판정하였다.

다음은 건전성판정에 사용된 Eisen-Joffe 식이다.

$$\text{Log} \frac{x_{31}}{x_{11}} = \text{Log} A + B \text{Log} \frac{x_{32}}{x_{22}} \quad (1)$$

where

$$\text{Log} A = a + bX_2$$

$$B = c + dX_2$$

3-2. Parameter 추산 및 tie line 계산

건전성판정에 의하여 건전함이 확인된 실험 tie line 데이터는 Saravanan과 Srinivasan[13], Ramasubramanian과 Srinivasan[14]들이 연구한 방법과 같

Table 1. Experimental binodal curve data for benzene (1)-halogen salt solution (2)- n-propanol (3) systems at 25°C (Wt.%).

(1) 15% aqueous salt solution

Salt Conc.	Ben-zene	Water	n-Pro-panol	KF Conc.	Salt Conc.	Ben-zene	Water	n-Pro-panol	NaBr
15%	100.00	0.00		0.00	15%	100.00	0.00		0.00
	83.45	0.80	15.51	0.14		83.24	1.29	15.24	0.23
	70.76	1.51	27.46	0.27		62.70	2.43	34.44	0.43
	55.00	2.22	42.39	0.39		55.67	3.03	40.70	0.53
	48.75	2.67	48.11	0.47		38.30	4.75	56.11	0.84
	41.64	3.48	54.27	0.61		27.63	5.63	65.75	0.99
	34.07	3.97	61.26	0.70		11.03	14.18	72.29	2.50
	26.92	4.23	68.10	0.75		8.54	16.57	71.96	2.93
	18.28	4.54	76.38	0.80		6.78	19.58	70.19	3.45
	11.35	5.08	82.67	0.90		3.66	29.62	61.49	5.23
		7.11	91.64	1.25		2.84	36.17	54.61	6.38
	0.00	85.00		15.00		2.09	46.18	43.58	8.15
	0.35	82.60	2.47	14.58		1.40	56.58	32.04	9.98
	0.41	80.59	4.78	14.22		0.60	72.81	13.74	12.85
		79.04	7.01	13.95		0.00	85.00	0.00	15.00

Salt Conc.	Ben-zene	Water	n-Pro-panol	NaCl	Salt Conc.	Ben-zene	Water	n-Pro-panol	NaI
15%	100.00	0.00		0.00	15%	100.00	0.00		0.00
	82.88	1.62	15.21	0.29		83.24	1.29	15.24	0.23
	71.49	2.98	25.00	0.53		71.52	1.95	26.19	0.34
	54.29	5.48	39.26	0.97		64.47	2.77	32.27	0.49
	37.93	6.88	53.97	1.22		55.18	3.75	40.41	0.66
	26.38	8.49	63.63	1.50		44.21	6.09	48.62	1.08
	18.07	9.54	70.71	1.68		37.72	8.86	51.86	1.56
	10.38	10.57	77.19	1.86		31.59	11.40	55.00	2.01
	6.42	11.04	80.59	1.95		23.06	16.91	57.04	2.99
		11.91	85.99	2.10		20.35	20.35	55.71	3.59
	0.00	85.00	0.00	15.00		15.41	26.78	53.08	4.73
	0.11	83.69	1.43	14.77		10.10	37.41	45.89	6.60
	0.35	82.59	2.48	14.58		5.41	51.49	34.01	9.09
	0.54	77.96	7.74	13.76		1.67	67.37	19.07	11.89
		76.97	9.45	13.58		0.64	78.18	7.38	13.80

(2) 25% aqueous salt solution

Salt Conc.	Ben-zene	Water	n-Pro-panol	KF	Salt Conc.	Ben-zene	Water	n-Pro-panol	NaBr
	100.00	0.00		0.00	25%	100.00	0.00		0.00
	84.78	0.70	14.29	0.23		83.21	1.61	15.24	0.39
	73.31	0.92	25.46	0.31		70.53	1.30	27.74	0.43
	62.88	1.93	34.54	0.65		56.39	1.74	41.29	0.58
	57.55	2.05	39.71	0.69		38.91	3.07	57.00	1.02
	46.05	2.52	50.59	0.84		31.46	3.88	63.36	1.29
	33.93	2.96	62.12	0.99		23.47	5.83	68.76	1.94
	19.11	3.50	76.22	1.17		15.00	10.12	71.50	3.38

	10.65	3.76	84.34	1.25		2.33	23.19	66.73	7.73
	7.45	4.21	86.94	1.40		1.71	25.99	63.64	8.66
		4.64	93.81	1.55		0.68	29.61	59.84	9.87
	0.00	75.00		25.00			33.31	55.58	11.11
	0.44	73.36	1.75	24.45			66.94	10.74	22.32
	0.49	73.11	1.03	24.37		0.95	67.87	8.56	22.62
		71.77	4.31	23.92		0.64	68.99	7.37	23.00

Salt Conc.	Benzene	Water	n-Propanol	NaCl	Salt Conc.	Benzene	Water	n-Propanol	NaI
	100.00	0.00		0.00		100.00	0.00		0.00
	81.32	3.12	14.52	1.04		83.40	1.00	15.27	0.33
	74.93	4.09	19.62	1.36		75.69	1.18	22.73	0.40
	66.91	5.16	26.21	1.72		62.52	2.35	34.34	0.79
	43.02	8.41	45.77	2.80		55.56	3.28	40.07	1.09
	32.65	10.17	53.79	3.39		48.94	4.69	44.80	1.57
	18.67	12.28	64.96	4.09		39.56	7.31	50.69	2.44
25%	9.55	13.49	70.52	4.50	25%	27.26	13.39	54.89	4.46
	5.43	14.26	75.56	4.75		21.09	18.64	54.06	6.21
		15.07	79.91	5.02		19.16	20.72	53.21	6.91
	0.00	75.00		25.00		15.18	26.03	50.11	8.68
	0.14	73.06	2.45	21.35		10.87	34.06	43.72	11.35
	0.55	67.60	9.32	22.53		4.79	48.21	30.93	16.07
	0.84	66.04	11.11	22.01		3.39	54.65	23.74	18.22
		59.96	20.05	19.99		0.97	64.00	13.69	21.34

Table 2. Experimental tie line data for benzene (1)-halogen salt solution(2)-n-propanol(3) systems at 25°C (mole%).

(1) 15% aqueous salt solution
salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7865	0.0312	0.1823	0.0008	0.9970	0.0021
A	0.6070	0.0520	0.3410	0.0012	0.9942	0.0046
	0.4567	0.0859	0.4573	0.0017	0.9893	0.0090
	0.3042	0.1154	0.5804	0.0008	0.9817	0.0175
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7849	0.0609	0.1542	0.0018	0.9918	0.0065
B	0.6008	0.1190	0.2802	0.0028	0.9818	0.0153
	0.4506	0.1635	0.3859	0.0026	0.9710	0.0264
	0.3247	0.2100	0.4653	0.0018	0.9576	0.0407
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7739	0.0445	0.1817	0.0005	0.9782	0.0213
C	0.6220	0.0713	0.3067	0.0008	0.9564	0.0428
	0.4646	0.1119	0.4235	0.0022	0.9220	0.0759
	0.3194	0.1474	0.5331	0.0039	0.8671	0.1290

	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8186	0.0346	0.1468	0.0005	0.9855	0.0140
D	0.6429	0.0717	0.2854	0.0014	0.9651	0.0334
	0.4843	0.1155	0.4002	0.0037	0.9333	0.0631
	0.3454	0.1941	0.4605	0.0082	0.8920	0.0998

(2) 25% aqueous salt solution
salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8186	0.0278	0.1536	0.0004	0.9988	0.0008
A	0.6316	0.0523	0.3160	0.0011	0.9966	0.0023
	0.4503	0.0817	0.4680	0.0016	0.9929	0.0055
	0.3047	0.0957	0.5996	0.0013	0.9881	0.0106
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6824	0.1270	0.1906	0.0012	0.9939	0.0048
B	0.5007	0.1895	0.3098	0.0015	0.9867	0.0118
	0.3627	0.2413	0.3961	0.0017	0.9760	0.0223
	0.2103	0.3024	0.4874	0.0017	0.9543	0.0441
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000

	0.8103	0.0306	0.1591	0.0009	0.9938	0.0052
C	0.6404	0.0464	0.3131	0.0018	0.9874	0.0108
	0.4946	0.0694	0.4360	0.0023	0.9771	0.0207
	0.3595	0.0923	0.5482	0.0016	0.9620	0.0364
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8144	0.0246	0.1611	0.0004	0.9895	0.0100
D	0.6702	0.0441	0.2857	0.0010	0.9759	0.0232
	0.5040	0.0959	0.4001	0.0020	0.9540	0.0440
	0.3370	0.1945	0.4684	0.0060	0.9172	0.0762

A: KF, B: NaCl, C: NaBr, D: NaI

Table 3. Experimental plait point data for benzene (1)-halogen salt solution(2)-n-propanol(3) systems at 25°C (mole %).

salt-free basis

System	Benzene	Water	n-Propanol
A	0.0350	0.4765	0.4885
B	0.0850	0.5555	0.3595
C	0.0692	0.6172	0.3136

A: benzene(1)-15% NaBr solution(2)-n-propanol(3)

B: benzene(1)-15% NaI solution(2)-n-propanol(3)

C: benzene(1)-25% NaI solution(2)-n-propanol(3)

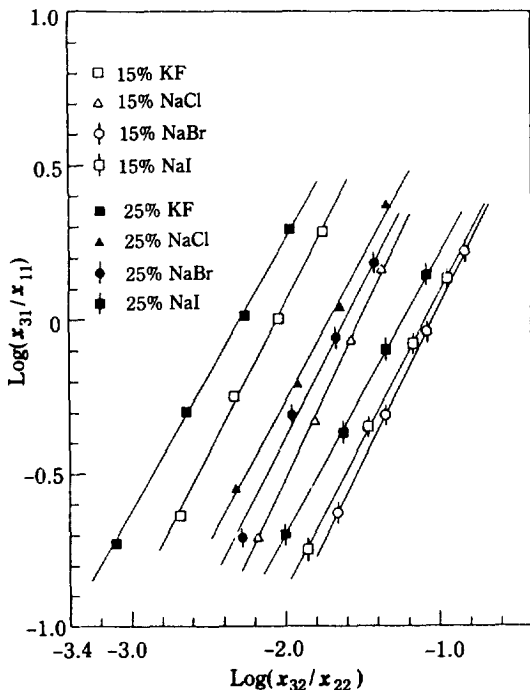


Fig. 1. Eisen-Joffe correlation for benzene (1)-halogen salt solution (2)-n-propanol (3) systems at 25°C.

이 용해도곡선상에서 염농도만큼 염을 제하여 4성분계의 액-액평형을 3성분계의 액-액평형으로 전환시킨 후 excess Gibbs energy 식으로 나타낸 NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC 식과 mixing Gibbs energy 식을 조합하여 Varhegyi와 Eon[20]의 방법에 의하여 tie line 데이터만으로 모델내의 parameter를 추산하고 tie line 계산치를 구하였다.

이상의 계산에 사용된 각 모델의 표현식은 다음 (2) 식-(13)식과 같다.

(a) NRTL model

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji}^* G_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}} \quad (2)$$

$$G_{ji} = \exp(-a_{ji} \tau_{ji}^*) \quad (3)$$

where $a_{ji} = a_{ij}$

$$\tau_{ji}^* = (g_{ji} - g_{ii})/RT \quad (4)$$

(b) modified UNIQUAC model (or UNIQUAC)

$$G^E = G^E(\text{combinatorial}) + G^E(\text{residual}) \quad (5)$$

$$G^E/RT(\text{com.}) = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (6)$$

$$G^E/RT(\text{res.}) = - \sum_i q'_i x_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) \quad (7)$$

$$\phi_i = r_i x_i / \sum_j (r_j x_j) \quad (8)$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_j (q_j x_j) \quad (9)$$

$$\theta'_i = q'_i x_i / \sum_j (q'_j x_j) \quad (10)$$

$$\tau_{ji} = \exp[-(U_{ji} - U_{ii})/RT] \quad (11)$$

When q' is equal to q , the modified UNIQUAC model is reduced to the UNIQUAC model.

(c) mixing Gibbs energy equation

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{\Delta G^{id}}{RT} \quad (12)$$

where

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum_i x_i \ln x_i \quad (13)$$

본 연구에서 행한 최소화방법은 전보와 동일하며 parameter의 초기값설정도 동일하게 하였다. 또한 계산과정 중 목적함수는 다음 (14)식

$$F = \sum_i^n \min_j \sum_k^2 [x_{jk}^{exp}(i) - x_{jk}^{cal}(i)]^2 \quad (14)$$

과 같으며 NRTL 모델을 실험 tie line 데이터에 적용시킬 때는 8개의 parameter(g_{22} , g_{33} , g_{12} , g_{13} , g_{23} ,

α_{12} , α_{13} , α_{23})를 추산하였고, modified UNIQUAC (or UNIQUAC) 모델을 적용시킬 때는 5개의 parameter (U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23})를 추산하였다. 또한 실험치와 계산값 사이의 오차는 다음 (15)식으로 구하였

Table 4. Plait points calculated by different models for benzene(1)-halogen salt solutions(2)-n-propanol(3) systems at 25°C (mole%).

(a) NRTL: salt-free basis

System	Benzene	Water	n-Propanol
A	0.0345	0.4738	0.4917
B	0.0842	0.5538	0.3620
C	0.0682	0.6145	0.3173

(b) UNIQUAC: salt-free basis

System	Benzene	Water	n-Propanol
A	0.0280	0.4714	0.5006
B	0.0788	0.5540	0.3672
C	0.0680	0.6115	0.3205

(c) modified UNIQUAC: salt-free basis

System	Benzene	Water	n-Propanol
A	0.0219	0.4785	0.4996
B	0.0800	0.5565	0.3635
C	0.0633	0.6185	0.3182

A: benzene(1)-15% NaBr solution(2)-n-propanol(3)

B: benzene(1)-15% NaI solution(2)-n-propanol(3)

C: benzene(1)-25% NaI solution(2)-n-propanol(3)

Table 5. Model parameters for benzene(1)-halogen salt solution(2)-n-propanol(3) systems at 25°C.

(1) 15% aqueous salt solution

(a) NRTL model

Salt	g_{11}	g_{22}	g_{33}	g_{12}	g_{13}	g_{23}	α_{12}	α_{13}	α_{23}	RMSD
A	1000.00	1400.45	519.89	7234.14	50.00	2006.04	0.238	0.227	0.221	0.1153
B	1000.00	2108.74	332.88	7068.12	251.95	1922.39	0.234	0.001	0.072	0.2232
C	1000.00	1698.49	1334.05	6282.63	875.21	2003.10	0.234	0.005	0.001	0.2478
D	1000.00	1592.26	1052.35	7315.87	509.16	1704.06	0.211	0.046	0.128	0.2314

(b) UNIQUAC model

Salt	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
A	1000.00	1619.26	1160.00	7320.80	973.38	1697.07	0.1704
B	1000.00	1745.38	683.73	7004.19	701.66	1439.34	0.3114
C	1000.00	1768.64	1388.93	7900.93	1192.35	1720.00	0.2526
D	1000.00	1839.76	1110.46	7251.60	998.52	1630.00	0.1738

다.

$$\text{RMSD} = 100 \left[\frac{\sum_i \min_j \sum_k \frac{1}{2} (x_{jk}^{exp} - x_{jk}^{cal} (i))^2 / 6n}{\sum_i} \right]^{1/2} \quad (15)$$

이상에서 추산한 모델의 interaction energy parameter는 Table 5에 RMSD 값과 함께 나타내었으며, 계산된 tie line 값은 Table 6에 나타내었다.

마찬가지로 계산된 plait point는 Table 4에 나타내었다. 계산에 사용된 순성분 parameter r, q, q' 는 문헌 [21]에서 인용하였으며, 계산된 tie line 값과 실험치간의 비교선도는 전보와 거의 비슷한 결과를 얻었으므로 생략하였으나 계산오차는 Annesini 등[22]의 결과와 비교하여 더 나은 결과를 얻었다.

3-3. 액-액평형에 대한 할로젠염 첨가효과의 고찰

용매추출에 있어서 염을 첨가하지 않은 액-액계에 염을 첨가하여 물층에 녹아있는 용질을 용매층으로 이동시켜 분리효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 분리효과와 척도로 사용되는 것은 일반적으로 분배계수와 선택도이나 때로는 염의 첨가에 의하여 결정된 용해도곡선이 될 수도 있다.

그러므로 전보에서는 5% KF, 5% NaCl, 5% NaBr, 5% NaI의 할로젠염 수용액의 분리효과에 대하여 고찰한 것에 이어 본 연구에서는 각 염의 농도를 15%, 25%로 증가시켜가며 염농도에 따른 액-액계의 변화를 고찰하였다.

15%, 25%의 각 염수용액이 액-액계에 미치는 염효과 선도는 전보의 데이터와 함께 Fig. 2-Fig. 5에 도시

(c) modified UNIQUAC model

Salt	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
A	1000.00	1649.36	945.90	7022.54	253.04	1749.09	0.1813
B	1000.00	2117.34	2154.82	7171.39	208.53	1655.91	0.2970
C	1000.00	1467.41	2987.03	6661.42	585.24	1320.08	0.2099
D	1000.00	1975.73	1312.05	6318.34	468.34	1491.61	0.1693

(2) 25% aqueous salt solution

(a) NRTL model

Salt	g_{11}	g_{22}	g_{33}	g_{12}	g_{13}	g_{23}	α_{12}	α_{13}	α_{23}	RMSD
A	1000.00	1320.02	328.51	8011.78	50.80	2086.57	0.238	0.001	0.265	0.1271
B	1000.00	1542.80	384.10	8258.51	56.14	1733.41	0.222	0.035	0.215	0.2415
C	1000.00	1342.11	950.85	7400.50	570.16	1990.59	0.237	0.001	0.151	0.1322
D	1000.00	1528.00	1214.58	7230.61	550.60	1845.02	0.213	0.281	0.305	0.1605

(b) UNIQUAC model

Salt	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
A	1000.00	1639.65	1148.42	7000.00	1062.03	1795.56	0.2235
B	1000.00	1790.34	532.87	7145.66	659.89	1443.98	0.6199
C	1000.00	1806.40	1112.00	7000.00	1065.69	1748.15	0.2103
D	1000.00	1777.65	1503.74	7020.52	653.24	1532.24	0.2363

(c) modified UNIQUAC model

Salt	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	RMSD
A	1000.00	1974.14	323.91	6961.72	413.90	2182.40	0.2261
B	1000.00	2279.58	173.21	7392.17	50.00	1772.83	0.6038
C	1000.00	1634.41	748.08	7430.62	646.21	1756.36	0.1634
D	1000.00	2152.53	3980.61	8773.08	542.56	1741.87	0.1602

Constraint: $50 \leq U \leq 9999$, $50 \leq g \leq 9999$, $0.001 \leq \alpha \leq 0.999$, A: KF, B: NaCl, C: NaBr, D: NaI

Table 6. Tie lines calculated for benzene(1)-halogen salt solution(2)-n-propanol(3) systems at 25°C (mole %).

(1) 15% aqueous salt solution

(a) NRTL model: salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
A	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7904	0.0111	0.1985	0.0000	0.9989	0.0011
	0.6070	0.0508	0.3423	0.0000	0.9960	0.0040
	0.4563	0.0895	0.4541	0.0000	0.9909	0.0091
	0.3043	0.1171	0.5786	0.0000	0.9811	0.0188
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
B	0.7846	0.0278	0.1875	0.0000	0.9940	0.0060
	0.5971	0.1057	0.2972	0.0000	0.9872	0.0128
	0.4499	0.1682	0.3818	0.0001	0.9757	0.0242

C	0.3258	0.2133	0.4609	0.0001	0.9577	0.0422
	0.9999	0.0001	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7787	0.0144	0.2069	0.0001	0.9788	0.0211
	0.6241	0.0459	0.3299	0.0003	0.9571	0.0426
	0.4640	0.0950	0.4410	0.0009	0.9227	0.0764
	0.3179	0.1561	0.5260	0.0025	0.8711	0.1264
D	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8257	0.0075	0.1668	0.0000	0.9870	0.0130
	0.6416	0.0513	0.3071	0.0001	0.9656	0.0344
	0.4846	0.1221	0.3933	0.0003	0.9381	0.0615
	0.3419	0.2042	0.4458	0.0012	0.8996	0.0992

(b) UNIQUAC model: salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000

	0.7913	0.0129	0.1958	0.0000	0.9971	0.0029
A	0.6097	0.0373	0.3530	0.0000	0.9936	0.0064
	0.4578	0.0706	0.4716	0.0000	0.9898	0.0102
	0.3049	0.1225	0.5726	0.0000	0.9849	0.0151
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7882	0.0298	0.1821	0.0000	0.9943	0.0057
B	0.5981	0.0845	0.3175	0.0000	0.9845	0.0155
	0.4470	0.1505	0.4025	0.0000	0.9720	0.0280
	0.3320	0.2204	0.4475	0.0000	0.9574	0.0425
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7808	0.0187	0.2004	0.0000	0.9762	0.0238
C	0.6277	0.0465	0.3258	0.0000	0.9541	0.0459
	0.4672	0.0937	0.4391	0.0001	0.9203	0.0896
	0.3247	0.1594	0.5159	0.0003	0.3700	0.1297
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8221	0.0188	0.1592	0.0000	0.9859	0.0141
D	0.6433	0.0581	0.2986	0.0000	0.9663	0.0337
	0.4815	0.1150	0.4036	0.0001	0.9393	0.0606
	0.3413	0.1883	0.4703	0.0002	0.9001	0.0996

(c) modified UNIQUAC model: salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7908	0.0148	0.1944	0.0000	0.9994	0.0006
A	0.6102	0.0362	0.3536	0.0000	0.9975	0.0025
	0.4581	0.0658	0.4761	0.0000	0.9933	0.0067
	0.3036	0.1151	0.5813	0.0000	0.9837	0.0163
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7873	0.0351	0.1777	0.0000	0.9965	0.0035
B	0.5981	0.0855	0.3164	0.0000	0.9879	0.0121
	0.4454	0.1473	0.4072	0.0000	0.9742	0.0258
	0.3297	0.2154	0.4548	0.0001	0.9565	0.0435
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.7716	0.0475	0.1809	0.0000	0.9831	0.0169
C	0.6142	0.0542	0.3316	0.0000	0.9628	0.0372
	0.4646	0.0931	0.4422	0.0001	0.9234	0.0765
	0.3277	0.1517	0.5206	0.0004	0.8661	0.1335
	0.9999	0.0001	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8186	0.0300	0.1514	0.0000	0.9872	0.0128
D	0.6424	0.0729	0.2847	0.0000	0.9671	0.0329
	0.4858	0.1302	0.3840	0.0001	0.9383	0.0616
	0.3488	0.2033	0.4478	0.0004	0.9005	0.0991

(2) 25% aqueous salt solution

(a) NRTL model: salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000

	0.8238	0.0070	0.1692	0.0000	0.9992	0.0008
A	0.6320	0.0462	0.3218	0.0000	0.9975	0.0023
	0.4494	0.0863	0.4643	0.0000	0.9939	0.0061
	0.3030	0.1021	0.5949	0.0000	0.9886	0.0114
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6654	0.1009	0.2337	0.0000	0.9959	0.0041
B	0.5028	0.2009	0.2963	0.0000	0.9914	0.0086
	0.3615	0.2516	0.3869	0.0000	0.9799	0.0201
	0.2118	0.2995	0.4888	0.0001	0.9536	0.0463
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8158	0.0086	0.1757	0.0000	0.9955	0.0045
C	0.6414	0.0398	0.3188	0.0000	0.9884	0.0116
	0.4948	0.0710	0.4342	0.0000	0.9782	0.0217
	0.3591	0.0958	0.5451	0.0001	0.9630	0.0369
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8184	0.0056	0.1760	0.0000	0.9909	0.0091
D	0.6696	0.0318	0.2968	0.0001	0.9779	0.0220
	0.5036	0.0984	0.3980	0.0002	0.9571	0.0427
	0.3415	0.2011	0.4575	0.0008	0.9226	0.0766

(b) UNIQUAC model: salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8244	0.0082	0.1674	0.0000	0.9980	0.0020
A	0.6373	0.0272	0.3354	0.0000	0.9959	0.0041
	0.4530	0.0594	0.4877	0.0000	0.9939	0.0061
	0.3047	0.0997	0.5956	0.0000	0.9922	0.0078
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6808	0.0608	0.2584	0.0000	0.9922	0.0078
B	0.4885	0.1371	0.3744	0.0000	0.9831	0.0169
	0.3497	0.2174	0.4329	0.0000	0.9733	0.0267
	0.2272	0.3168	0.4560	0.0000	0.9611	0.0389
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8143	0.0144	0.1712	0.0000	0.9941	0.0059
C	0.6409	0.0429	0.3162	0.0000	0.9889	0.0111
	0.4951	0.0691	0.4357	0.0000	0.9751	0.0249
	0.3613	0.1143	0.5244	0.0000	0.9727	0.0273
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8137	0.0218	0.1645	0.0000	0.9971	0.0029
D	0.6624	0.0573	0.2803	0.0000	0.9829	0.0171
	0.4972	0.1144	0.3884	0.0000	0.9655	0.0344
	0.3448	0.1968	0.4584	0.0002	0.9190	0.0808

(c) modified UNIQUAC model: salt-free basis

Salt	Benzene layer			Water layer		
	x_{11}	x_{21}	x_{31}	x_{12}	x_{22}	x_{32}
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8238	0.0101	0.1661	0.0000	0.9990	0.0010

A	0.6377	0.0272	0.3352	0.0000	0.9972	0.0028
	0.4538	0.0560	0.4901	0.0000	0.9943	0.0057
	0.3036	0.0968	0.5987	0.0000	0.9905	0.0095
B	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.6851	0.0631	0.2517	0.0000	0.9968	0.0032
	0.4753	0.1476	0.3771	0.0000	0.9864	0.0136
C	0.3391	0.2178	0.4431	0.0000	0.9786	0.0214
	0.2291	0.3139	0.4570	0.0001	0.9539	0.0460
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
D	0.8155	0.0123	0.1721	0.0000	0.9942	0.0058
	0.6448	0.0305	0.3247	0.0000	0.9867	0.0133
	0.4972	0.0552	0.4476	0.0000	0.9774	0.0226
	0.3591	0.0926	0.5484	0.0000	0.9644	0.0356
	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
	0.8138	0.0274	0.1588	0.0000	0.9900	0.0100
	0.6680	0.0591	0.2728	0.0000	0.9782	0.0218
	0.5043	0.1113	0.3845	0.0000	0.9583	0.0617
	0.3365	0.1959	0.4676	0.0001	0.9243	0.0756

A: KF, B: NaCl, C: NaBr, D: NaI

하였고, 분배계수 선도는 Fig. 6-Fig. 9에 도시하였다.

Fig. 2-Fig. 5에서 보는 바와 같이 염이 존재하지 않은 benzene-water-n-propanol 계의 용해도곡선에 대한 각각의 할로젠염의 영향에 대하여 고찰해 보면 KF와 NaCl 경우는 염의 농도가 증가할수록 용해도곡선은 오른쪽으로 이동하는 현상을 보였으며, NaBr 인 경우는 염이 석출되는 영역쪽으로 이동하였고, NaI

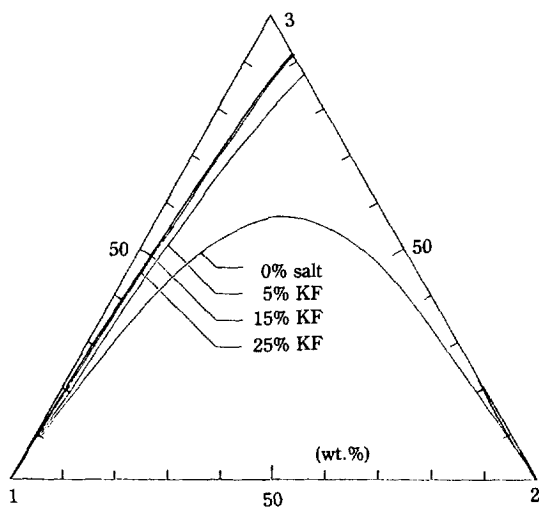


Fig. 2. Effect of KF on binodal curve of benzene (1)-water (2)-n-propanol (3) system at 25°C.

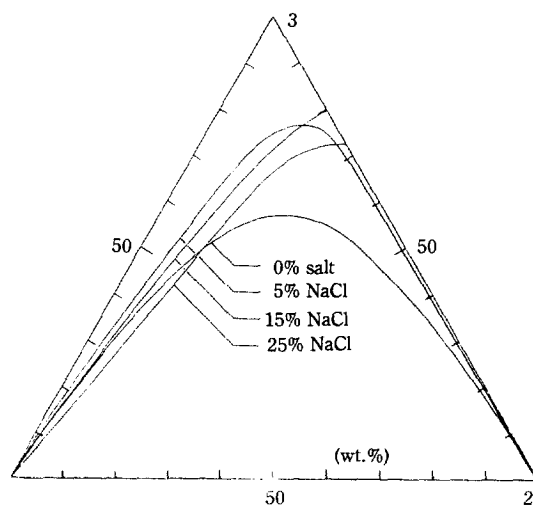


Fig. 3. Effect of NaCl on binodal curve of benzene (1)-water (2)-n-propanol (3) system at 25°C.

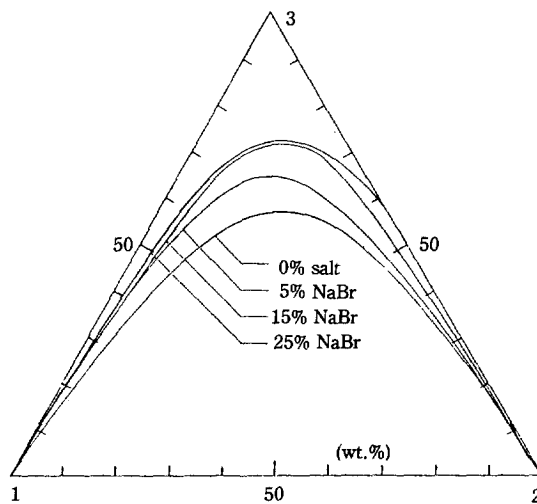


Fig. 4. Effect of NaBr on binodal curve of benzene (1)-water (2)-n-propanol (3) system at 25°C.

는 NaBr의 반대 현상을 보였다. 이와 같이 각각의 할로젠염은 염이 존재하지 않은 용해도곡선에 대하여 서로 다른 영향을 미쳤으나, 공통적으로 용해도곡선 영역을 증가시켰다.

또한 Fig. 6-Fig. 9에 나타난 바와 같이 15% NaBr, 15% NaI에서의 분배곡선은 약간의 실험오차가 있었으나 각각의 할로젠염 수용액의 농도가 증가할수록 전반적으로 용매층으로의 용질의 분배는 향상되고 있는 경향으로 나타났다.

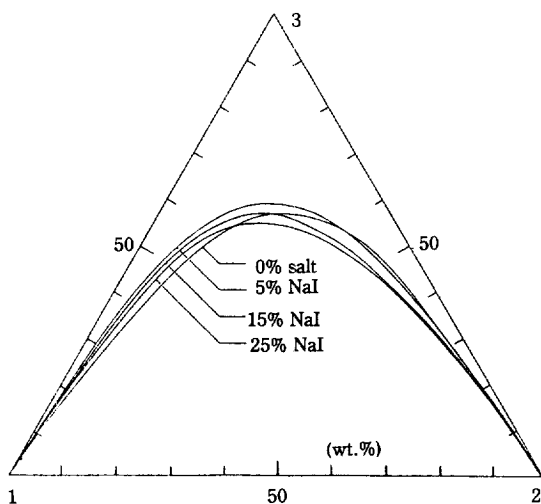


Fig. 5. Effect of NaI on binodal curve of benzene (1)-water (2)-n-propanol (3) system at 25°C.

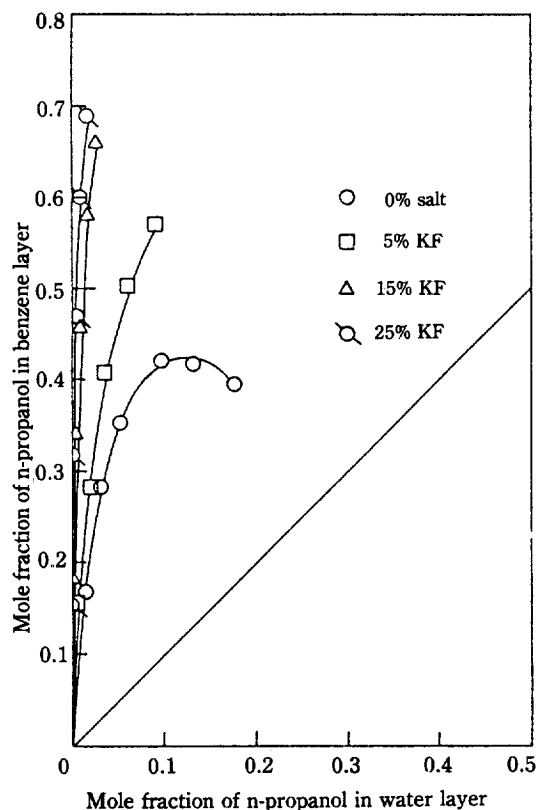


Fig. 6. Effect of KF on distribution of n-propanol between benzene and water layer at 25°C (salt-free basis).

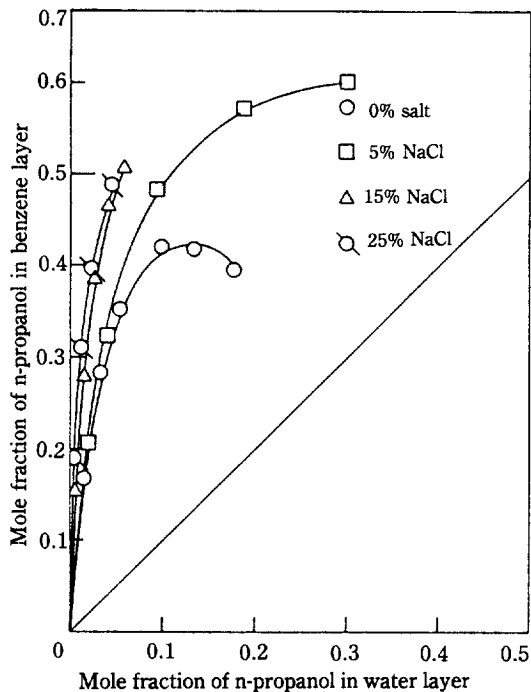


Fig. 7. Effect of NaCl on distribution of n-propanol between benzene and water layer at 25°C (salt-free basis).

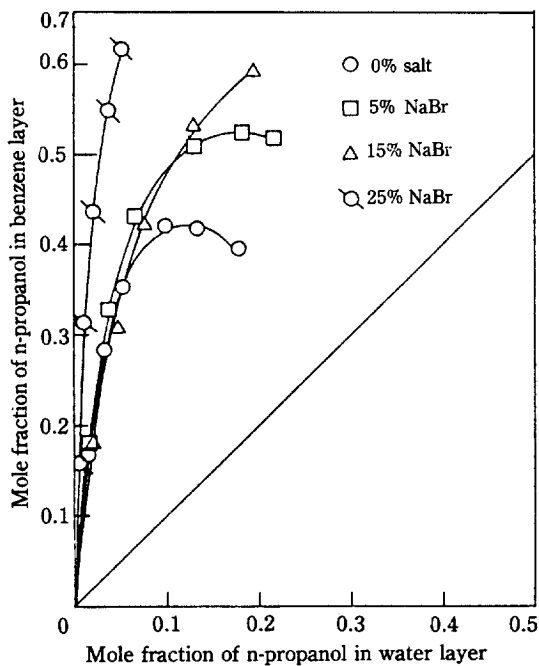


Fig. 8. Effect of NaBr on distribution of n-propanol between benzene and water layer at 25°C (salt-free basis).

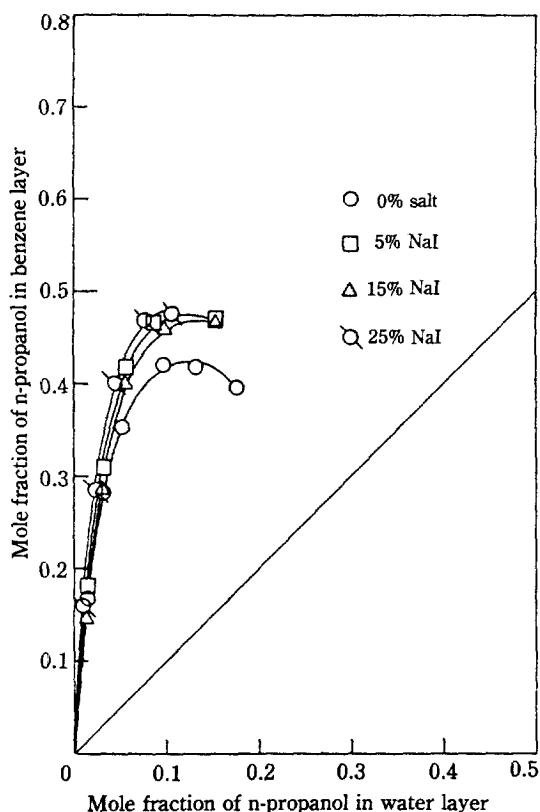


Fig. 9. Effect of NaI on distribution of n-propanol between benzene and water layer at 25°C (salt-free basis).

이상에서 사용된 분배계수는 다음과 같다.

$$K = \frac{x_{11}}{x_{22}} \quad (16)$$

4. 결 론

25°C에서 할로젠염인 KF, NaCl, NaBr, NaI를 15%, 25%의 수용액으로 제조하여 benzene-halogen salt solution-n-propanol 계에 대한 tie line 데이터는 Eisen-Joffe 식에 의하여 전진함을 확인하였다. 이러한 tie line 데이터를 NRTL, UNIQUAC, modified UNIQUAC 모델에 상호연관시켜 parameter를 추산하고 tie line의 계산치를 구하였다.

그 결과 tie line 계산치는 15%, 25%의 염수용액에 대하여 Talbe 5와 같은 RMSD 값 이내에서 실험치와 일치하였고, 이는 Annesini 등[22]의 연구결과와 비교하여 향상된 결과를 얻었다.

한편 전보의 데이터와 함께 염을 첨가하지 않은 benzene-water-n-propanol 계에 대한 염첨가효과는 각각의 할로젠염의 농도가 증가할수록 각각의 염에 따라 3-3절에서 고찰한 바와 같이 서로 다른 영향을 미쳤으나 용해도곡선 영역은 모두 증가하였다. 또한 분배곡선에 의하면 염농도 증가에 따라 용매의 성능은 향상되는 결과로 나타났다.

NOMENCLATURE

- A-B : Eisen-Joffe constant
- a-d : Eisen-Joffe constant
- F : objective function
- G^E : excess Gibbs energy (cal/g-mole)
- ΔG^{id} : ideal Gibbs energy (cal/g-mole)
- ΔG^M : mixing Gibbs energy (cal/-mole)
- G_{ji} : NRTL binary interaction parameter
- g_{ji} : NRTL binary interaction parameter (cal/g-mole)
- K : distribution coefficient
- min : minimum
- q_i : area parameter for pure component i
- q'_i : modified area parameter of pure component i
- r_i : volume parameter of pure component i
- R : gas constant (cal/g-mole K)
- T : absolute temperature (K)
- U_{ji} : UNIQUAC (or modified UNIQUAC) interaction parameter (cal/g-mole)
- x_i : mole fraction of component i in the liquid phase
- x_{jk} : mole fraction of component j in k phase
- $x_{jk}^{exp(i)}$: the i-th experimental tie line of component j in k phase
- $x_{jk}^{cal(j)}$: the i-th calculated tie line of component j in k phase
- X_s : salt concentration
- Z : lattice coordination number (set equal to 10)

Greek Letters

- α_{ii} : nonrandomness parameter in NRTL eq.
- θ_i : area fraction defined by eq.(9)
- θ'_i : modified area fraction defined by eq.(10).
- ϕ_i : volume fraction defined by eq.(8)
- τ'_{ii} : NRTL binary interaction parameter
- τ_{ii} : UNIQUAC (or modified UNIQUAC) binary interaction parameter

REFERENCES

1. Magnussen, T.: I & EC Pro. Des. Dev., **20**, 331 (1981).

2. Brandani, V., Chianese, A. and Rossi, M.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 27 (1985).
3. Mukhopadhyay, M. and Pathak, A.S.: *I & EC Pro. Des. Dev.*, **25**, 733 (1986).
4. Pitzer, K.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2902 (1980).
5. Chen, C.C., Britt, H.I. and Evans, L.B.: *AIChE J.*, **28**, 588 (1982).
6. Chen, C.C. and Evans, L.B.: *AIChE J.*, **32**, 44 (1986).
7. Pitzer, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2902 (1980).
8. Sander, B., Fredenslund, A. and Rasmussen, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1171 (1986).
9. Sander, B., Rasmussen, P. and Fredenslund, A.: *ibid*, **41**, 1185 (1986).
10. Eisen, E.O. and Joffe, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 480 (1966).
11. Desai, M.L. and Eisen, E.O.: *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 200 (1971).
12. Shah, D. and Tiwari, K.K.: *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 375 (1981).
13. Saravanan, G. and Srinivasan, D.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 166 (1985).
14. Ramasubramanian, J. and Srinivasan, D.: *Chem. Eng. Commun.*, **19**, 335 (1983).
15. Choi, J.S., Bae, S.Y. and Rhim, J.N.: *WHAHAK KONGHAK*, **24**, 321 (1986).
16. Choi, J.S., Park, D.W. and Rhim, J.N.: *Korean J. Chem. Eng.* **4**(2), (1987) (in print).
17. Othmer, D.F., White, R.E. and Trueger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).
18. Choi, J.S. and Rhim, J.M.: *WHAHAK KONGHAK*, **24**, 185 (1986).
19. Treybal, R.E., Weber, D. and Daley, J.F.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817 (1946).
20. Varhegyi, G. and Eon, C.H.: *I & EC Fundam.*, **16**, 182 (1977).
21. Prausnitz, J.M., Anderson, T.F., Grens, E.A., Ekert, C.A., Hsieh, R. and O'Connell, J.P.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood, N.J., 145 (1980).
22. Annesini, M.C., Gironi, F. and Marrelli, L.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 195 (1985).