

아세톤-에탄올-물 삼성분용액의 혼합엔탈피

변헌수 · 서홍삼 · 곽 철

경남대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 4월 28일 접수, 1992년 7월 27일 채택)

Enthalpy of Mixing for Acetone-Ethanol-Water Ternary Liquid Mixtures

Hun-Soo Byun, Hong-Sam Suh and Chul Kwak

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University
(Received 28 April 1992; accepted 27 July 1992)

요 약

본 연구는 298.2 K에서 acetone-ethanol, acetone-water, 그리고 ethanol-water 이성분계의 혼합엔탈피와 acetone-ethanol-water 삼성분계의 혼합엔탈피를 실험에 의하여 측정하였다. 또한 Wilson식과 NRTL식을 이용하여 이성분계 혼합엔탈피 데이터로부터 얻은 매개변수를 이용하여 삼성분계 혼합엔탈피를 예측하였다. 본 실험에서 얻은 실험치와 각 모델로부터 예측된 추산치를 서로 비교하여 본 결과 2개의 매개변수를 갖은 용액모델로서 혼합엔탈피를 잘 예측할 수 있음을 알았다.

Abstract—The enthalpies of mixing for the binary systems of acetone-ethanol, acetone-water and ethanol-water and for the corresponding ternary liquid system of acetone-ethanol-water were measured at 298.2 K. The ternary enthalpies of mixing were estimated from the results of three binary systems by the Wilson equation and the NRTL equation, and the predicted values were found to be in a good agreement with the experimental data.

1. 서 론

액체혼합물에서 비이상성이 발생하는 주요 원인[1]은 액체혼합물을 형성하는 화학성분들의 분자크기의 차이에 의하여 액체혼합물을 이룰 때 분자배열의 변화를 들 수 있다. 또한 액체혼합물을 구성하는 분자간의 상호작용에너지의 차이에 의하여 나타나는 불규칙적이 아닌 분포현상 그리고 액체혼합물 분자간의 의사화학반응의 일종인 회합현상 등의 요인으로도 해석된다.

액체혼합물의 비이상성에 가장 예민한 열역학적인 성질이 혼합엔탈피(혼합열)라고 할 수 있으므로 액체의

혼합에 동반되는 혼합엔탈피의 변화는 용액의 비이상성을 측정하는데 중요한 자료가 된다. 이로부터 액체혼합물의 분자배열 및 상호작용에너지를 검토할 수 있다.

보통의 화학공정에서 분리조작을 하고자 하는 액체혼합물은 주로 삼성분 이상의 다성분 혼합물로서 그들의 종류가 다양하므로 각 경우의 혼합물에 대한 평형데이터 및 과잉열역학적인 성질을 일일이 실험적으로 얻기란 많은 시간과 노력이 소요된다[2]. 이런 점들에 비추어 볼 때 액체혼합물의 과잉열역학적인 성질이나 평형데이터를 이론적으로 해석하므로써 측정변수를 줄일 수

있는 방법을 모색함은 의의있는 일이라 생각된다.

혼합엔탈피에 대한 이론적 해석에는 일반적으로 그룹용액모델[3, 4]과 회합모델[5, 6]을 이용하고 있으나, 본 연구에서는 액상활동도계수를 ASOG(analytical solution of group)이론에 의하여 구하고, 이로부터 Wilson식과 NRTL(non-random two liquid)식에 의하여 이성분 매개변수들을 구하여 이들 이성분계 매개변수들을 가지고 이성분계의 혼합엔탈피를 표시하는 식과 아울러 삼성분계 혼합엔탈피를 추산하는데 이용하고자 한다. 또한 어느 식이 acetone-ethanol-water계에 대하여 양호한 예측을 할 수 있는지 비교 검토하였다.

2. 이 론

2-1. ASOG에 의한 활동도계수의 계산

그룹모델용액[7-9]에 의하여 혼합용액 중의 각 그룹의 활동도계수를 정의하고 최저한의 데이터로 결정하여 용액 중의 각 성분의 활동도계수를 구하는 것이다. 즉 용액 중의 성분의 과잉 화학 퍼텐셜은 성분분자의 크기와 상호작용력의 차이의 합으로 주어진다. 따라서 그룹 활동도계수는 온도와 용액 내의 각 그룹의 물분율의 함수이며 Wilson식에 의하여 해석되어 진다. 또한 그룹 상호작용파라미터를 이용하여 활동도계수를 구할 수 있다. 상호작용파라미터는 온도의 함수로 나타내므로써 ASOG에서 활동도계수를 예측하는데 상호작용파라미터를 적용하여 그룹 쌍파라미터는 온도에 독립적이며 최소한의 데이터로부터 결정된다. 본 연구에 사용된 그룹 쌍파라미터는 문헌치[10]를 이용하였다.

2-2. 혼합엔탈피

혼합엔탈피는 과잉깁스 자유에너지로부터 다음의 깁스-헬름홀츠 관계식에 의하여 주어진다.

$$H^E = -T^2 \left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T} \right)_{p, x} \quad (1)$$

또한 과잉자유에너지 또는 함수 Q는 활동도계수와 다음의 관계가 있다.

$$Q = G^E/RT = \chi_1 \ln \gamma_1 + \chi_2 \ln \gamma_2 \quad (2)$$

Wilson의 이성분계에 대한 과잉자유에너지를 나타내는 식은 다음과 같다.

$$G^E/RT = -\chi_1 \ln(\chi_1 + \Lambda_{12} \chi_2) - \chi_2 \ln(\Lambda_{21} \chi_1 + \chi_2) \quad (3)$$

(3)식을 (1)식에 적용시키면 다음과 같은 이성분계에 대한 혼합엔탈피를 표시하는 식을 얻을 수 있다.

$$H^E = RT^2 \chi_1 \chi_2 \left(\frac{\Lambda'_{12}}{\chi_1 + \chi_2 \Lambda_{12}} + \frac{\Lambda'_{21}}{\chi_1 \Lambda_{21} + \chi_2} \right) \quad (4)$$

여기서 $\Lambda'_{ij} = \partial \Lambda_{ij} / \partial T$ 이다.

2-1절에서 구한 γ 의 값을 (2), (3)식과 관련시켜 목적함수를

$$F_Q = \sum_{i=1}^n (Q - Q_{calc})_i^2 \quad (5)$$

과 같이 놓고 Λ_{ij} 를 비선형회귀법에 의하여 구한다. 여기서 Q는 실험치를 가지고 식 (2)로부터 구한 값이고 Q_{calc} 은 최적화의 과정에서 (3)식에 의하여 계산되는 값이다. 이러한 과정을 거쳐서 구한 Λ_{ij} 의 값을 (4)식에 대입하여 목적함수를

$$F_H = \sum_{i=1}^n (H^E_{exp} - H^E_{calc})_i^2 \quad (6)$$

와 같이 놓고 Λ'_{ij} 를 최적화법에 의하여 구할 수 있으며 이렇게 하여 구한 이성분 매개변수들에 의하여 (4)식에서 이성분계 혼합엔탈피를 전 조성범위에 걸쳐 계산할 수 있다.

또한 삼성분계에 대한 혼합엔탈피는 Wilson식에 의하여 다음과 같이 표시된다.

$$H^E = RT^2 \left(\chi_1 \frac{\chi_2 \Lambda'_{12} + \chi_3 \Lambda'_{13}}{\chi_1 + \chi_2 \Lambda_{12} + \chi_3 \Lambda_{13}} + \chi_2 \frac{\chi_1 \Lambda'_{21} + \chi_3 \Lambda'_{23}}{\chi_1 \Lambda_{21} + \chi_2 + \chi_3 \Lambda_{23}} + \chi_3 \frac{\chi_1 \Lambda'_{31} + \chi_2 \Lambda'_{32}}{\chi_1 \Lambda_{31} + \chi_2 \Lambda_{32} + \chi_3} \right) \quad (7)$$

앞서 구한 이성분계 매개변수 Λ_{ij} 와 Λ'_{ij} 를 (7)식에 관련시켜 삼성분계에 대한 혼합엔탈피를 추산할 수 있다.

한편 NRTL식에서 이성분계의 과잉자유에너지를 나타내는 식은 다음과 같다.

$$G^E/RT = \chi_1 \chi_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{\chi_1 + \chi_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{\chi_2 + \chi_1 G_{12}} \right] \quad (8)$$

여기서

$$\tau_{ij} = (g_{ji} - g_{ii})/RT \quad (9)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (10)$$

이다.

(8)식에서 τ_{ij} , G_{ji} , α_{ji} 를 구하는 여러 가지 방법이 있겠으나, 본 연구에서는 2-1절에서 구한 γ 의 값을 (4)식과 (8)식에 관련시켜 목적함수를 (5)식과 같이 놓고 τ_{ij} , G_{ji} , α_{ji} 를 비선형회귀법에 의하여 구한다. (8)식을 (1)

식에 적용시키면 이성분계에서의 NRTL식으로 표시되는 혼합엔탈피는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H^E = -RT^2 \chi_1 \chi_2 \left[\frac{\tau_{21}' G_{21}}{(\chi_1 + \chi_2 G_{21})} + \frac{\tau_{12}' G_{12}}{(\chi_2 + \chi_1 G_{12})} + \frac{\chi_1 \tau_{21} G_{21}'}{(\chi_1 + \chi_2 G_{21})^2} + \frac{\chi_2 \tau_{12} G_{12}'}{(\chi_2 + \chi_1 G_{12})^2} \right] \quad (11)$$

여기서 $\tau_{ij}' = \partial \tau_{ij} / \partial T$, $G_{ij}' = \partial G_{ij} / \partial T$ 이다.

앞서 구한 τ_{ij} , G_{ij} , α_{ij} 를 (11)식에 적용시키고 (11)식에서 다시 목적함수를 (6)식과 같이 놓고, 이성분계 용액의 전 조성범위에 걸친 혼합엔탈피 데이터로부터 τ_{ij}' 와 G_{ij}' 를 구하여 (11)식에 의하여 이성분계의 혼합엔탈피를 표시할 수 있다.

또한 $(g_i - g_i^0)$ 를 온도의 함수라고 할 때 (11)식을 삼성분계로 확장하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$H^E = -RT^2 \left[\chi_1 \frac{\chi_1 \chi_2 A_{21} + \chi_1 \chi_3 A_{31} + \chi_2^2 \tau_{21}' G_{21}'' + \chi_3^2 \tau_{31}' G_{31}'' + \chi_2 \chi_3 A_{11}}{(D_1)^2} + \chi_2 \frac{\chi_2 \chi_3 A_{32} + \chi_2 \chi_1 A_{12} + \chi_3^2 \tau_{32}' G_{32}'' + \chi_1^2 \tau_{12}' G_{12}'' + \chi_3 \chi_1 A_{22}}{(D_1)^2} + \chi_3 \frac{\chi_3 \chi_1 A_{13} + \chi_3 \chi_2 A_{23} + \chi_1^2 \tau_{13}' G_{13}'' + \chi_2^2 \tau_{23}' G_{23}'' + \chi_1 \chi_2 A_{33}}{(D_3)^2} \right] \quad (12)$$

여기서,

$$\begin{aligned} A_{21} &= \tau_{21}' G_{21} + \tau_{21} G_{21}' \\ A_{31} &= \tau_{31}' G_{31} + \tau_{31} G_{31}' \\ A_{32} &= \tau_{32}' G_{32} + \tau_{32} G_{32}' \\ A_{12} &= \tau_{12}' G_{12} + \tau_{12} G_{12}' \\ A_{13} &= \tau_{13}' G_{13} + \tau_{13} G_{13}' \\ A_{23} &= \tau_{23}' G_{23} + \tau_{23} G_{23}' \\ A_{11} &= \tau_{31}' G_{31} G_{21} + \tau_{31} G_{31}' G_{21} + \tau_{21}' G_{21} G_{31} + \tau_{21} G_{21}' G_{31} \\ &\quad - \tau_{31} G_{31} G_{21}' - G_{31}' \tau_{21} G_{21} \\ A_{22} &= \tau_{12}' G_{12} G_{32} + \tau_{12} G_{12}' G_{32} + \tau_{32}' G_{32} G_{12} + \tau_{32} G_{32}' G_{12} \\ &\quad - \tau_{12} G_{12} G_{32}' - G_{12}' \tau_{32} G_{32} \\ A_{33} &= \tau_{23}' G_{23} G_{13} + \tau_{23} G_{23}' G_{13} + \tau_{13}' G_{13} G_{23} + \tau_{13} G_{13}' G_{23} \\ &\quad - \tau_{23} G_{23} G_{13}' - G_{23}' \tau_{13} G_{13} \\ D_1 &= \chi_1 + \chi_2 G_{21} + \chi_3 G_{31} \\ D_2 &= \chi_2 + \chi_3 G_{32} + \chi_1 G_{12} \\ D_3 &= \chi_3 + \chi_1 G_{13} + \chi_2 G_{23} \end{aligned}$$

이상의 (7)식과 (12)식에 이성분계 매개변수들을 적용하여 삼성분계의 혼합엔탈피 추산을 행하였다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

혼합엔탈피 측정장치로는 여러 가지 형태가 있으나 본 연구에서는 mixing cell 내의 기상재기, 혼합에 따르는 증기응축현상 및 부피변화를 고려하여 일정한 압력하에서 혼합이 이루어지도록 함으로서 그 정확성이 높은 Larkin-McGlashan[11] 열량계를 제작하여 사용하였다. 장치의 구조는 본인 등이 발표한 논문[12, 13]에 상세히 기술되어 있으므로 참고하기 바란다.

3-2. 실험방법

실험방법은 mixing cell 내에 잘 정제된 수은을 채우고 완전히 탈기시킨 1 ml 이내의 시료들을 평량하여 각각 분리 주입한 다음 혼합 재킷(mixing jacket) 내에 장치하였다. 또한 재킷을 일정온도(298.2 K)로 유지된 항온조($\pm 0.05^\circ\text{C}$) 내에서 4-5시간 동안 유지하여 mixing cell 내의 시료와 항온조 사이에 열평형이 충분히 이루어지도록 한 후 재킷을 180° - 270° 로 회전시켜 시료가 완전히 혼합되도록 하여 온도변화를 측정한다. 한편 가열용 코일에 약 60초 동안 직류전류를 통하여 이 때의 온도변화를 측정하여 액체혼합물의 열용량을 얻고 혼합시의 온도변화로부터 혼합엔탈피를 얻을 수 있었다. 그리고 본 연구에 사용한 시료는 Merck제 특급시약을 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

본 연구는 액체혼합물의 비이상성에 관한 열역학적인 성질 중의 하나가 혼합엔탈피이므로 이러한 혼합엔탈피의 측정은 비이상성의 열역학적 해석에 중요하므로 액체혼합물의 분자구조와 크기 및 분자간의 상호작용 에너지 등을 연구하는데 중요하다. 특히 액체혼합물은 화학공정에서 분리조작시 주로 이성분이상의 혼합물로 구성되어 있으므로 이러한 경우에 혼합물에 대한 평형 데이터 및 과잉열역학적 성질을 해석하기 위하여 본 연구에서는 이성분 및 삼성분계의 실험을 수행하여 평형데이터를 얻고자 하였다. 따라서 액체혼합물인 이성분계 즉, acetone(1)-ethanol(2), acetone(1)-water(2) 그리고 ethanol(1)-water(2) 계에 대한 비이상성 용액의 혼합엔탈피를 298.2 K에서 실험을 수행하여 Fig. 1-3에 도시하였다.

한편, acetone(1)-ethanol(2) 계에 대한 혼합엔탈피는 열효과가 Fig. 1에서 보는 바와 같이 흡열반응을 나타내었다. Hirobe[17]의 데이터와 본 연구에서 수행한 실험치와 비교한 결과 평균절대편차(Average Absolute Deviation: AAD)가 1.40이었으며, Wilson모델과 NRTL 모델에 대한 AAD는 각각 1.49, 1.25로 나타났다. 또한

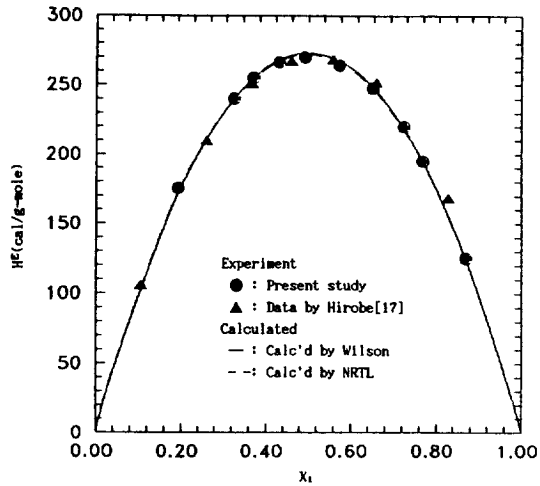


Fig. 1. Measured and calculated excess enthalpy, H^E for acetone(1)-ethanol(2) binary system at 298.2 K.

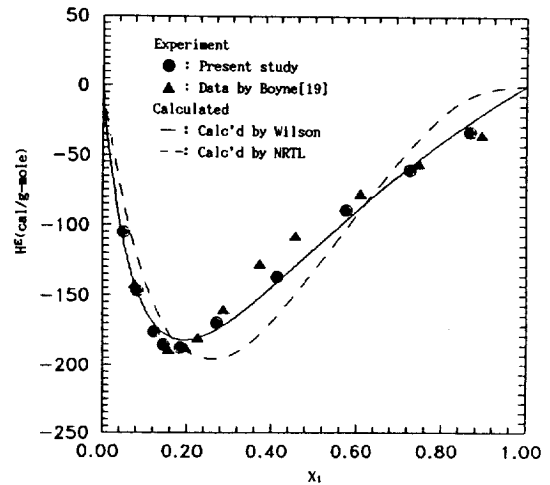


Fig. 3. Measured and calculated excess enthalpy, H^E for ethanol(1)-water(2) binary system at 298.2 K.

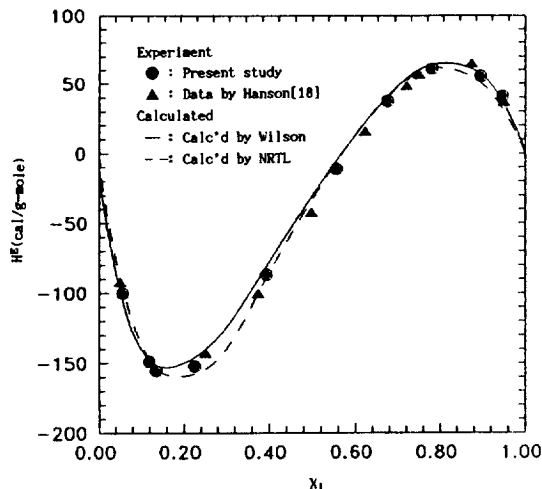


Fig. 2. Measured and calculated excess enthalpy, H^E for acetone(1)-water(2) binary system at 298.2 K.

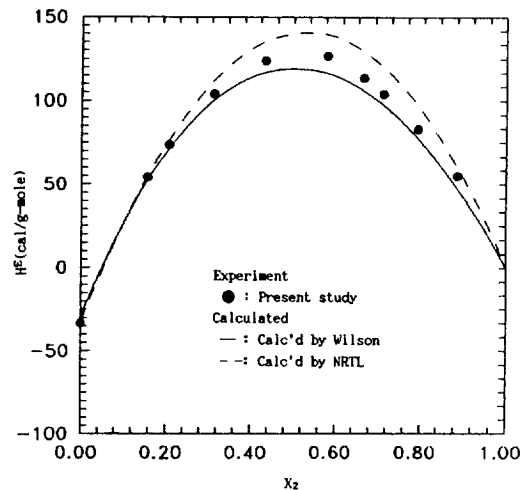


Fig. 4. Measured and calculated excess enthalpy, H^E for acetone(1)-ethanol(2)-water(3) ternary system at 298.2 K.

acetone(1)-water(2)계는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 열효과가 조성에 따라 흡열·발열반응이 일어남을 알 수 있었으며, Hanson과 Williamson[18]의 데이터와 본 연구의 실험치와의 비교결과 AAD가 4.42로 나타나고 Wilson모델과 NRTL 모델에 대한 AAD는 각각 4.29, 3.65로 나타났다.

한편 ethanol(1)-water(2)계는 발열반응임을 Fig. 3에서 알 수 있으며, Fig. 3에서 보는 바와 같이 조성이 0.2정도에서 회합현상과 분자간 상호에너지에 의해 비이상성이 현저함을 알 수 있다. 본 연구에서 수행한 실험치와 Boyne과 Williamson[19]의 실험데이터와 비

교결과 AAD가 4.44이었으며, Wilson 모델과 NRTL 모델의 AAD는 각각 5.31, 14.41로 나타났다.

따라서, acetone(1)-ethanol(2), acetone(1)-water(2) 그리고 ethanol(1)-water(2)계의 각각에 대하여 문헌치와 서로 비교하였으며, Wilson 모델과 NRTL 모델에 적용하여 각각에 대한 혼합물데이터 및 AAD를 Table 1에 나타내었다.

또한 삼성분 용액계인 acetone(1)-ethanol(2)-water(3)계에 대하여 298.2 K에서 액체혼합물로 구성되어 있는 혼합엔탈피 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 4에

Table 1. The experimental and calculated values of enthalpies of mixing for the binary systems

| System | X_1 | H^E (cal/g-mole) | | | | |
|-----------------|--------|--------------------|-------------|------|----------|-------|
| | | $H_{exptl.}$ | $H_{calc.}$ | | | |
| | | | Eq. (10) | AAD | Eq. (17) | AAD |
| acetone(1) | 0.1942 | 175.3 | 172.2 | | 173.0 | |
| — | 0.3255 | 240.2 | 240.2 | | 240.1 | |
| ethanol(2) | 0.3700 | 254.9 | 254.7 | | 254.3 | |
| Temp. = 298.2 K | 0.4310 | 266.0 | 267.7 | | 266.9 | |
| | 0.4917 | 269.5 | 272.7 | 1.49 | 271.7 | 1.25 |
| | 0.5738 | 263.9 | 267.0 | | 265.8 | |
| | 0.6509 | 247.6 | 248.4 | | 247.3 | |
| | 0.7248 | 220.0 | 218.4 | | 217.6 | |
| | 0.7693 | 195.0 | 194.6 | | 194.0 | |
| | 0.8701 | 125.1 | 124.3 | | 124.3 | |
| acetone(1) | 0.0562 | −100.1 | −105.8 | | −96.3 | |
| — | 0.1193 | −148.7 | −147.4 | | −147.9 | |
| water(2) | 0.1350 | −155.3 | −151.2 | | −154.2 | |
| Temp. = 298.2 K | 0.2251 | −152.0 | −145.7 | | −157.6 | |
| | 0.3943 | −86.8 | −80.3 | 4.29 | −88.6 | 3.65 |
| | 0.5560 | −11.2 | −4.9 | | −5.7 | |
| | 0.6761 | 37.4 | 41.0 | | 40.8 | |
| | 0.7800 | 60.6 | 63.9 | | 60.9 | |
| | 0.8954 | 55.4 | 57.1 | | 50.7 | |
| | 0.9472 | 40.9 | 36.8 | | 31.4 | |
| ethanol(1) | 0.0499 | −105.0 | −111.8 | | −84.1 | |
| — | 0.0835 | −146.9 | −148.0 | | −123.9 | |
| water(2) | 0.1224 | −176.0 | −170.1 | | −156.8 | |
| Temp. = 298.2 K | 0.1450 | −185.2 | −176.8 | | −170.5 | |
| | 0.1848 | −187.4 | −181.6 | 5.31 | −186.7 | 14.41 |
| | 0.2710 | −169.3 | −174.1 | | −195.6 | |
| | 0.4137 | −136.6 | −140.4 | | −164.3 | |
| | 0.5751 | −88.8 | −96.1 | | −102.0 | |
| | 0.7246 | −60.1 | −57.8 | | −45.2 | |
| | 0.8663 | −32.7 | −25.8 | | −7.6 | |

Table 2. The experimental and calculated values of enthalpies of mixing for the ternary systems

| System | X ₁ | X ₂ | H ^E (cal/g-mole) | | | | |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------------------|--------------------|------|----------|------|
| | | | H _{exptl.} | H _{calc.} | | | |
| | | | | Eq. (13) | ADD | Eq. (18) | ADD |
| acetone(1) | 0.5000 | 0.0000 | − 33.4 | − 30.3 | | − 33.1 | |
| — | 0.4216 | 0.1568 | 54.2 | 52.8 | | 55.1 | |
| ethanol(2) | 0.3965 | 0.2070 | 73.8 | 71.6 | 5.54 | 76.8 | 8.71 |
| — | 0.3438 | 0.3124 | 104.1 | 100.3 | | 112.0 | |
| water(3) | 0.2835 | 0.4330 | 124.0 | 117.0 | | 135.4 | |
| | 0.2101 | 0.5798 | 126.7 | 116.4 | | 139.5 | |
| Temp. = 298.2 K | 0.1672 | 0.6656 | 113.6 | 106.0 | | 129.4 | |
| | 0.1440 | 0.7120 | 104.0 | 97.5 | | 120.1 | |
| | 0.1033 | 0.7934 | 83.3 | 77.7 | | 97.2 | |
| | 0.0564 | 0.8872 | 55.1 | 47.2 | | 60.1 | |

Table 3. The calculated values of $\ln \gamma$ and G^E for the binary systems at 298.2°C

| System | X_1 | $\ln \gamma_1$ | $\ln \gamma_2$ | G^E (cal/g-mol) |
|---------------------------|--------|----------------|----------------|----------------------|
| acetone(1) -ethanol(2) | 0.1942 | 0.4349 | 0.0361 | 67.2 |
| | 0.3255 | 0.2772 | 0.0910 | 89.7 |
| | 0.3700 | 0.2347 | 0.1136 | 93.8 |
| | 0.4310 | 0.1841 | 0.1474 | 96.6 |
| | 0.4917 | 0.1415 | 0.1838 | 96.5 |
| | 0.5738 | 0.0948 | 0.2369 | 92.0 |
| | 0.6509 | 0.0610 | 0.2903 | 83.5 |
| | 0.7248 | 0.0364 | 0.3442 | 71.7 |
| | 0.7693 | 0.0250 | 0.3779 | 63.0 |
| | 0.8701 | 0.0076 | 0.4570 | 39.0 |
| acetone(2) -water(2) | 0.0562 | 2.1282 | 0.0181 | 80.9 |
| | 0.1193 | 1.6612 | 0.0619 | 149.7 |
| | 0.1350 | 1.5710 | 0.0750 | 164.1 |
| | 0.2251 | 1.1642 | 0.1631 | 230.1 |
| | 0.3943 | 0.6684 | 0.3822 | 293.2 |
| | 0.5560 | 0.3568 | 0.6632 | 291.9 |
| | 0.6761 | 0.1930 | 0.9261 | 255.0 |
| | 0.7800 | 0.0913 | 1.1985 | 198.4 |
| | 0.8954 | 0.0215 | 1.5602 | 108.1 |
| | 0.9472 | 0.0056 | 1.7468 | 57.7 |
| ethanol(1) -water(2) | 0.0499 | 0.9516 | 0.0126 | 35.2 |
| | 0.0835 | 0.7217 | 0.0288 | 51.3 |
| | 0.1244 | 0.5335 | 0.0502 | 64.7 |
| | 0.1450 | 0.4505 | 0.0629 | 70.5 |
| | 0.1848 | 0.3375 | 0.0851 | 78.0 |
| | 0.2710 | 0.1849 | 0.1292 | 85.4 |
| | 0.4137 | 0.0693 | 0.1871 | 81.9 |
| | 0.5751 | 0.0210 | 0.2325 | 65.6 |
| | 0.7246 | 0.0054 | 0.2604 | 44.7 |
| | 0.8663 | 0.0008 | 0.2775 | 22.3 |

도시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 열효과는 흡열 반응을 나타내었고 Wilson과 NRTL 모델 즉, 식 (7)과 (12)에 적용하여 각각에 대한 계산치와 서로 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다.

한편, 이성분계는 전 조성범위에 대하여 행하였으며, 삼성분계는 x_1 과 x_3 를 같은 물분율로 하고 x_2 의 물분율을 전 조성범위에 걸쳐서 조사하였다.

또한 298.2 K에서 액상활동도계수와 과잉자유에너지의 값을 2-1절에서 제시한 방법과 (2)식에 의하여 계산하였는데 계산된 $\ln \gamma$ 의 값과 G^E 의 값을 Table 3에 표시하였다. 이들 데이터의 열역학적인 건전성을 Redlich-Kister[14]의 방법으로 검토하였다. 즉 이들 데이터로부터 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 를 x_1 에 대하여 도시한 다음의 식

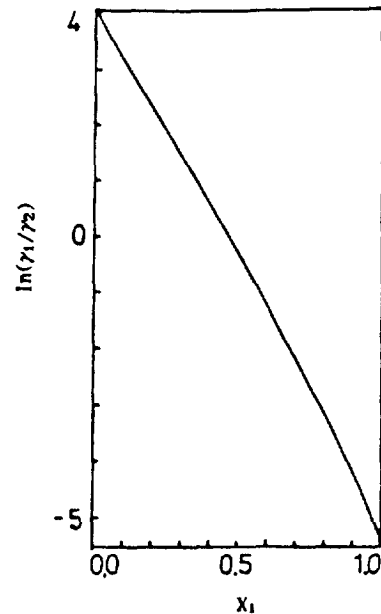


Fig. 5. Graphical integration for consistency test of the acetone(1)-ethanol(2) system at 298.2 K.

Table 4. The Wilson parameter and Λ'_{ij}

| System | Λ_{12} | Λ_{21} | $\Lambda'_{12} \times 10^3$ | $\Lambda'_{21} \times 10^3$ |
|---------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| acetone(1) -ethanol(2) | 0.48698 | 0.89984 | 0.60739 | 5.0939 |
| acetone(1) -water(2) | 0.13156 | 0.33065 | -2.5051 | 2.4887 |
| ethanol(1) -water(2) | 0.11776 | 1.69021 | -2.5744 | 2.6411 |

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx = 0$$

의 관계를 검토한 결과 잘 만족하고 있으므로 이들 데이터는 열역학적으로 건전함을 알 수 있었다. 이러한 관계의 대표적인 acetone-ethanol계의 건전성을 Fig. 5에 나타내었다. 이상에서 구한 G^E 의 값을 2-2절에 표시한 이성분계 매개변수들을 구하는데 이용하였다.

즉 (4)식에서 이성분계 매개변수 Λ_{ij} 와 Λ'_{ij} 는 2-2절에서 제시한 방법에 의하여 구하였고 계산된 값을 Table 4에 나타내었다. 또한 식 (11)에 의해 나타난 이성분계 매개변수 α_{12} , τ_{12} , τ_{21} , τ_{12}' , τ_{21}' , G_{12}' 그리고 G_{21}' 을 얻어 Table 5에 나타내었다. NRTL 식에 의한 계산치는 14.41%의 오차로 실험치와 상당한 편차를 나타내었다. 이것은 특정 이성분계에 대한 이유라기보다는 NRTL의

Table 5. The NRTL parameters of Eq. (17)

| System | α_{12} | τ_{12} | τ_{21} | $\tau'_{12} \times 10^2$ | $\tau'_{21} \times 10^2$ | $G'_{12} \times 10^3$ | $G'_{21} \times 10^3$ |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| acetone(1)-ethanol(2) | 0.65617 | 0.13589 | 0.66251 | -0.56528 | -0.17383 | 3.39277 | 0.73849 |
| acetone(1)-water(2) | 0.45651 | 1.19670 | 1.95510 | -0.47199 | 1.41410 | 1.24774 | -2.64431 |
| ethanol(1)-water(2) | 0.78120 | 0.76579 | 0.94915 | -0.19388 | 1.19570 | 0.83269 | -4.45005 |

이성분계 매개변수를 구하는 과정에서 초기치의 설정에 영향을 받는 것이라고 생각된다. 삼성분계 혼합엔탈피 추산치를 보면 Wilson 식에 의한 것이 NRTL식에 의한 것보다 실험치에 가까웠고 이것은 NRTL 식에서 이성분계 매개변수를 구할 때 ethanol-water계에서 오차가 큼에도 불구하고 혼합엔탈피가 양호하게 계산되었다. 또한 삼성분계 혼합엔탈피도 양호하게 추산되었으나 Wilson 식에 의한 방법이 좀더 좋은 결과를 나타내었다. NRTL 식의 이성분계 매개변수들을 보다 정확하게 구할 수 있다면 NRTL식에 의한 삼성분계 혼합엔탈피의 추산도 유력한 방법으로 믿어진다.

5. 결 론

298.2 K에서 이성분계인 acetone-ethanol, acetone-water, 그리고 ethanol-water계에 대한 혼합엔탈피의 값을 실험에 의해 얻었으며, 이들 이성분계에 대한 활동도계수, 과잉자유에너지와 Wilson식과 NRTL식에 대한 매개변수들을 계산하였다. 따라서 두 모델에 의해 추산된 혼합엔탈피와 실험치간의 AAD는 Wilson모델인 경우 1.49-5.31이고, NRTL모델인 경우 1.25-14.41이었다.

또한 삼성분계인 acetone-ethanol-water계에 대한 혼합엔탈피를 298.2 K에서 측정하였고, 이성분계에서 계산된 매개변수를 이용하여 Wilson식 및 NRTL식으로 부터 삼성분계 혼합엔탈피를 추산하였다. 본 연구에서 수행한 실험치와 비교한 결과 AAD가 Wilson 모델에서는 5.54이며 NRTL 모델은 8.71로서 좋은 일치를 보였고, Wilson식에 의한 방법이 더욱 좋은 결과를 가져왔다.

사용기호

G^E : excess Gibbs free energy [cal/g-mole]
 G_{ij} : constants in Eq. (8) [-]
 G'_{ij} : $\partial G_{ij} / \partial T$ [K⁻¹]
 $(g_{ij} - g_{ji})$: interaction energy [cal/g-mole]
 H^E : enthalpy of mixing(excess enthalpy) [cal/g-mol]
 n : number of data points [-]

P : pressure [mmHg]
 Q : function defined by Eq. (2) [-]
 R : gas constant [cal/g-mole·K]
 T : temperature [K]
 x : mole fraction of liquid solution [-]
 α_{ij} : non randomness factor of the molecule i, j [-]
 γ : molecular activity coefficient [-]
 Λ_{ij} : parameters in Eq. (3)
 Λ'_{ij} : $\partial \Lambda_{ij} / \partial T$
 τ_{ij} : constants in Eq. (8) [-]
 τ'_{ij} : $\partial \tau_{ij} / \partial T$ [K⁻¹]

하첨자

i, j : molecule species i, j
 k, l, m : group species k, l, m
 exptl. : experimental values
 calc. : calculation values

참고문헌

1. Rhim, J. N. and Kim, K. C.: *Hwahak Konghak*, **5**, 333(1977).
2. Hong, S. Y.: Thesis M. S.; Dep't Chem. Eng., Hanyang Univ., (1979).
3. Redlich, O., Derr, E. L. and Pietotti, G. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2283(1959).
4. Papadopoulos, M. N. and Derr, E. L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2285(1959).
5. Redlich, O. and Kister, A. T.: *J. Chem. Phys.*, **15**, 849(1947).
6. Harris, H. G. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 20(1962).
7. Wilson, G. M. and Deal, C. H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 20(1962).
8. Deal, G. M. and Derr, E. L.: *Ind. Eng. Symposium Series*, **32**, 2(1969).
9. Tochigi, K. and Kojima, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 267(1976).
10. Kojima, K. and Tochigi, K.: "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha, Ltd., Tokyo, p. 15(1979).

11. Larkin, J. A. and McGlashan, M. L.: *J. Chem. Soc.*, **83**, 3425(1961).
12. Rhim, J. N. and Kim, K. C.: *Hwahak Konghak*, **15**, 33(1979).
13. Rhim, J. N. and Bae, S. Y.: *Hwahak Konghak*, **17**, 201(1979).
14. Redlich, O. and Kister, A. I.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
15. Hirobe, H.: *J. Fac. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **1**, 155 (1926).
16. Hanson, D. O. and Williamson, A. G.: *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 30(1960).
17. Boyne, J. A. and Williamson, A. G.: *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 318(1967).