Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 5, October, 2006, pp. 444-452

2성분계 {1,2-dichloropropane+2-(2-methoxyethoxy)ethanol 및 + 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol}에 대한 298.15 K에서의 과잉몰엔탈피 및 과잉몰부피

김재원 · 김문갑†

국립상주대학교 응용화학공학부
742-711 경북 상주시 가장동 386
(2005년 11월 22일 접수, 2006년 6월 29일 채택)

Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes for the Binary Mixtures {1,2-dichloropropane+2-(2-methoxyethoxy)ethanol, and +2-(2-ethoxyethoxy)ethanol} at 298.15 K

Jaewon Kim and Moongab Kim†

School of Applied Chemical Engineering, Sangju National University, 386, Gajang-dong, Sangju 742-711, Korea
(Received 22 November 2005; accepted 29 June 2006)

요 약

298.15 K 및 1 atm에서 2성분계 {1,2-dichloropropane+2-(2-methoxyethoxy)ethanol} 및 {1,2-dichloropropane+2-(2-ethoxyethoxy)ethanol}에 대한 과잉몰부피와 과잉몰엔탈피를 측정하였다. 과잉몰부피를 측정하기 위한 밀도는 vibrating glass-tube 방식의 densimeter를 이용하였고, 과잉몰엔탈피는 flow mixing 형의 isothermal microcalorimeter를 이용하였다. 측정한 과잉몰부피 및 과잉몰엔탈피는 조성과 상관지어 모두 S자형을 나타내었다. 초기 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol의 강한 자체 회합현상으로 음의 편차를 나타내며, 할로겐화탄화수소 분자의 증가에 따라 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol 분자간의 수소결합을 끊기 위한 에너지가 상대적 더 많이 필요함을 보여주고 있다. 실험으로부터 얻어진 V_m^E 및 H_m^E data는 Nelder-Mead의 simplex pattern search method를 이용하여 Redlich-Kister 다항식에 접합(fitting)하였고, Wilson, NRTL 및 UNIQUAC model을 이용하여 H_m^E data와 조성과의 상관관계를 조사하였다.

Abstract – This paper reports experimental excess molar volumes V_m^E using a digital vibrating-tube densimeter and excess molar enthalpies H_m^E by means of an isothermal microcalorimeter with a flow mixing cell for the binary mixtures {1,2-dichloropropane + 2-(2-methoxyethoxy)ethanol} and {1,2-dichloropropane + 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol} at 298.15 K under atmospheric pressure. All the V_m^E and H_m^E of the two binary mixtures showed S-shaped forms, being negative for poor and positive for rich 1,2-dichloropropane mole fractions. These show that the excess properties were shown to be negative deviation from ideality due to the strong self-association effect among 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol molecules at an early stage of mixing, a relatively high energy then is needed to break hydrogen bonds of 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol with an increase ofhalogenated hydrocarbon molecular at high mole fraction of 1,2-dichloropropane. The values of excess molar properties(V_m^E and H_m^E) were fitted by the Redlich-Kister equation using Nelder-Mead's simplex pattern search method. The Wilson, NRTL, and UNIQUAC models were used to correlate the H_m^E values.

Key words: Excess Molar Volumes, Densimeter, Excess Molar Enthalpies, Isothermal Microcalorimeter, 1,2-Dichloropropane, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, Hydrogen Bond, Redlich-Kister Equation, Wilson, NRTL, UNIQUAC Model

1. 서 론

혼합물의 열역학적 특성치는 분자간 상호작용을 이해하는데 중요한 인자가 되며 과잉물성(excess property) 자료는 공정설계에 유용한 기초자료를 제공한다. 또한, 여러 공정에서의 미반응 혼합물의 자원회수, 분리 및 정제 등에 이용되고 있다.

1,2-dichloropropane(이하 DCP)은 레진, 왁스 및 고무 등을 용해하기 위한 용제뿐만 아니라 페인트, 잉크, 접착제 등의 조성물로 이용되고 있는 물질이다. 더욱이 최근 산업현장에서는 다른 화합물과 혼합하여 금속 및 비철금속 등을 탈지세척하기 위한 세정

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mgkim@sangju.ac.kr

제로 사용되고 있다[1]. 높은 용해력(solubility)을 가진 1,2-dichloropropane을 이용하여 세정성 및 다양한 피세정물과의 호환성을 고려한 광범위 산업용 세정제로 사용하기 위해서는 단일물질이 가진 부식성을 방지해야하고, 반복사용 및 수명을 연장하기 위한 다양한 기능을 가진 물질과의 혼합사용이 필수적이며, 혼합과정에서는 최종물질의 안정성을 보장하기 위한 열역학적 물성 data가 필요하다. 혼합물의 물리적 성질은 세정공정의 최적조건을 설정하는데 중요하며, 그 중 과잉성질(excess property)은 세정제 배합시 성분 간의 물리·화학적 성질의 예측에 중요한 인자로서 작용하며, 보다 안정성 높은 물질의 배합이 가능해진다.

현재 과잉성질에 대한 연구는 외국에서는 Baños 등[2], Barbès 등[3], Tamura 등[4] 및 Pal과 Singh[5]에 의해 활발하게 연구가 이루어지고 있으며, 국내의 경우는 대부분 과잉몰부피에 관한 내용이며 몇 편의 논문이 발표[6-8]되어 있다.

본 연구는 열역학적 특성치인 과잉성질에 관한 일련의 연구[9-13]로서 2성분계인 {1,2-dichloropropane + 2-(2-methoxyethoxy) ethanol} 및 {1,2-dichloropropane + 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol}에 대한 과잉몰부피(excess molar volume), V_m^E와 과잉몰엔탈피(excess molar enthalpy), H_m^E를 1 atm 및 298.15 K에서 측정하였고, 그 결과는 Redlich-Kister 다항식[14]에 Nelder-Mead's simplex pattern search method[15]를 사용하여 매개변수를 구하였다. 또한, Gibbs-Helmholtz식을 이용하여 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC model[16-18]로부터 액상의 조성(x_i)과 H_m^E data와의 상관관계를 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 시약

본 연구에 사용된 1,2-dichloropropane(이하 DCP)은 Fluka사의 제품으로 표시순도가 99.0% 이상이며 2-(2-methoxyethoxy) ethanol(이하 MEE)과 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol(이하 EEE)은 Aldrich사의 표시순도가 각각 99.6% 및 99% 이상의 특급시약으로 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 단, 수분을 제거하기 위해 시료를 분자체(molecular sieve, Aldrich, 4A, 3.2mm pellets)로 24시간 이상 처리한 후 Karl Fischer titrator(Model 784 KFP Titrino, Switzerland)로 수분함량을 확인하였고, 초음파(ultrasonic wave, Model 8210, Branson Ultrasonics, U.S.A.)를 이용해 기체를 제거한 후 사용하였으며, 시료의 출처, 표시순도 및 수분함량을 요약하여 Table 1에 나타내었다. 각 시료의 순도를 확인하기 위하여 밀도 및 굴절률(refractive index, Model RA-520, Kyoto Electronics, Japan)을 측정하여 문헌치와 비교하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다.

2-2. 과잉몰부피, V_m^E

과잉몰부피는 정밀히 측정된 밀도로 부터 계산되어지며, 순수성분 및 2성분 혼합물의 밀도는 자동시료주입장치(automatic sample changer, model SP3, Anton Paar, Graz, Austria)가 장착된 밀도계(vibrating glass-tube densimeter, model DMA-58, Anton Paar, Graz, Austria)를 사용하여 측정하였고, 이 장치의 정밀도는 $\pm 5\times10^{-6}$ gcm^{-3}이다. 또한, 시료준비를 위한 질량측정은 정밀도가 $\pm 1\times10^{-5}$ g인 전자저울(model AT-201, Mettler Co., Switzerland)을 사용하였다. 과잉 몰부피, V_m^E를 구하기 위한 시료의 준비 및 절차에 대한 상세한 기술은 Kim과 Kim[12]에 나타나 있다.

과잉몰부피, V_m^E/cm^3·mol^{-1}는 각 조성의 시료에 대해 측정된 밀도값을 이용하여 (1)식으로부터 계산되어진다.

$$V_m^E = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\rho} - \frac{x_1M_1}{\rho_1} - \frac{x_2M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

여기서 x_i는 i성분의 몰분율이며, ρ및 ρ_i는 혼합물 및 i성분의 밀도이고, M_i는 i성분의 분자량이다.

2-3. 과잉몰엔탈피, H_m^E

과잉몰엔탈피의 측정은 흐름혼합셀(flow mixing cell)이 장착된 등온흐름열량계(isothermal microcalorimeter, model CSC-4400, Calorimetry Science Corporation, Utah, U.S.A)를 이용하였으며, 장치의 블록 다이어그램을 Fig. 1에 나타내었다. 이 기기를 구성하고 있는 주요 장치에 관한 상세한 내용과 시료의 전처리과정, 시료를 흐름혼합셀에 주입하기 위한 장치인 두 대의 HPLC pump(Acuflow Series II, Fisher Scientific, U.S.A)을 이용한 실험절차에 관한 자세한 서술은 Kim과 Kim[12]에 보고되어 있다.

혼합티(mixing tee)에 주입되는 각 성분의 부피유속에 따라 열적값(thermal power)이 다르게 나타나므로 실험에 앞서 총 주입 부피유속을 결정해야 한다. 총 주입 부피유속의 결정 방법은 일반적으로 2성분계의 경우 등몰(equimolar) 혼합물에서 열적효과가 최대 혹은 최소치를 나타내므로 본 장치의 허용 규격(±62,800 μW)에 따라 본 실험에서의 총 주입 부피유속은 0.5 ml·min^{-1}로 정하여 실험하였다. 정해진 총 주입 부피유속에 대한 각 시료 간의 부피유속비(volumetric flow rate ratio)를 미리 정하여 필요로 하는 실험 데이터수와 측정조성을 얻었다. 각 시료의 주입은 우선 두 시료 중 시료(A)만 총 주입 부피유속인 0.5 ml·min^{-1}으로 주입하여 열적값(thermal power)의 변동이 ±30 μW 내로 안정하게 유지된 후(보통 1~2시간 정도 소요됨) 성분(A)의 기준선(baseline)의

Table 2. Densities and refractive indices of the pure components and comparison with literature values

Components	ρ/gcm^{-3} at 298.15 K		n_D^{20}	
	exptl	lit.[19]	exptl	lit.[19]
1,2-dichloropropane	1.14937	1.14936	1.43932	1.43937
2-(2-methoxyethoxy)ethanol	1.01501	1.01670	1.42632	1.42640
2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	0.98282	0.98410	1.42726	1.42730

Table 1. Origins, stated purities, and moisture of the pure components

Components	Origins	stated purities	moisture/vol%
1,2-dichloropropane	Fluka Chemie AG	>99.0%	0.005
2-(2-methoxyethoxy)ethanol	Aldrich Chemical Co.	>99.6%	0.010
2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	Aldrich Chemical Co.	>99.0%	0.022

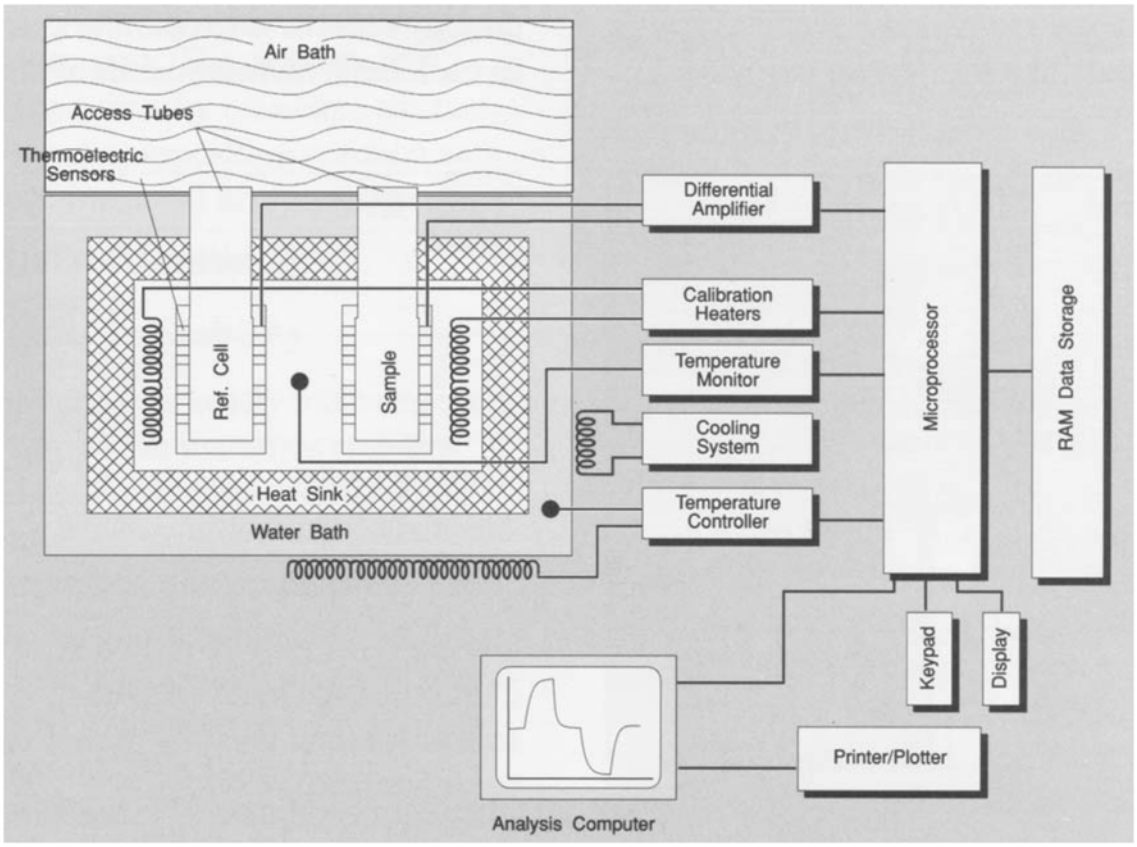

Fig. 1. Block diagram of isothermal microcalorimeter(Calorimetry Science Corporation, Utah, U.S.A).

값으로 정하였다. 그 다음 성분(A)의 주입 부피유속을 점차 줄이는 동시에 시료(B)의 부피유속을 늘려 시료 A와 B를 미리 정한 값에 따라 동시에 주입시켜 혼합물에 대한 혼합열(heat of mixing)의 열적값을 얻게 되며, 각 혼합물 시료의 기준선의 값(Φ/μW)은 (2)식에 의해 구하였다. 이때에도 peak의 요동허용치(fluctuation tolerance)를 ±30 μW 이내로 하여 안정될 때까지 시료를 주입한 후 데이터를 얻었다. 혼합물에 대한 실험이 종료된 후 시료(B)만을 총 부피유속(0.5 ml·min^{-1})으로 주입하여 시료(B)에 대한 기준선의 값을 정하였다.

$$\Phi = \dot{q}_1\frac{\dot{\upsilon}_1}{\dot{\upsilon}_T} + \dot{q}_2\frac{\dot{\upsilon}_2}{\dot{\upsilon}_T} \tag{2}$$

여기서 $\dot{q}_1, \dot{q}_2$는 순수성분 1과 2의 열속(heat flux/μW)이고, $\dot{\upsilon}_1, \dot{\upsilon}_2$은 성분 1, 2의 부피유속(ml·min^{-1})이며, $\dot{\upsilon}_T$는 총 부피유속(ml·min^{-1})이다. 각 주입 유속에 따른 각 혼합물의 혼합티(mixing tee)에서의 조성은 (3)식으로 계산하였다.

$$x_i = \frac{\frac{\dot{\upsilon}_i\rho_i}{M_i}}{\left\{\left(\frac{\dot{\upsilon}_1\rho_1}{M_1}\right) + \left(\frac{\dot{\upsilon}_2\rho_2}{M_2}\right)\right\}} \tag{3}$$

여기서 $\dot{\upsilon}_i$은 i성분의 부피유속(ml · min^{-1}), ρ_i는 i성분의 밀도이며, M_i는 i성분의 분자량이다. 최종적인 과잉몰엔탈피는 유속의 조합에 따라 얻어진 열적값((2)식)과 함께 (4)식의 관계로부터 얻어진다.

$$H_m^E = \Phi - \frac{\dot{q}}{\left\{\left(\frac{\dot{\upsilon}_1\rho_1}{M_1}\right) + \left(\frac{\dot{\upsilon}_2\rho_2}{M_2}\right)\right\}} \tag{4}$$

여기서 H_m^E는 과잉몰엔탈피(Jmol^{-1})이며, $\dot{q}$은 각 혼합물에 대한 열속(heat flux, μW)이다.

열량계의 성능 및 실험 data의 건전성은 Sabbah 등[20] 및 Wadsö[21]가 등온열량계의 성능 및 재현성을 검정하기 위해 298.15 K에서 흡열과정에 대해서는 {n-hexane + cyclohexane}계와 발열과정인 경우는 {water + ethanol}계를 2성분계에 대한 기준으로 제시하였는데, 본 실험에 앞서 흡열과정에 대해서는 Tanaka 등[22]과 발열과정인 경우는 Chand와 Fenby[23] 및 Costigan 등[24]의 실험값과 비교하였으며, 1.6% 이내로 잘 일치하는 결과를 보여 주었다[12].

3. 결과 및 고찰

2성분계 {DCP + MEE} 및 {DCP + EEE}에 대해 1 atm, 298.15 K에서 측정한 V_m^E의 결과는 Table 3 및 4와 같으며, H_m^E는 Table 5에 나타내었다. 또한, 측정한 V_m^E 및 H_m^E를 조성에 대해 (5)식인 Redlich-Kister식으로 곡선 맞추기(fitting)를 하였다.

Table 3. Experimental densities and excess molar volumes V_m^E for binary mixture of {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxy-ethoxy) ethanol} at 298.15 K

x	ρ/gcm^{-3}	V_m^E/cm^{3}mol^{-1}
0.000	1.0150	0.0000
0.068	1.0230	−0.0372
0.131	1.0306	−0.0654
0.195	1.0384	−0.0884
0.255	1.0457	−0.1029
0.312	1.0529	−0.1129
0.370	1.0602	−0.1179
0.424	1.0671	−0.1155
0.479	1.0742	−0.1079
0.528	1.0807	−0.0977
0.578	1.0873	−0.0835
0.626	1.0938	−0.0666
0.672	1.1001	−0.0473
0.717	1.1064	−0.0286
0.761	1.1125	−0.0043
0.802	1.1185	0.0103
0.846	1.1248	0.0288
0.885	1.1308	0.0418
0.924	1.1366	0.0495
0.940	1.1392	0.0508
0.949	1.1407	0.0489
0.957	1.1419	0.0488
0.963	1.1429	0.0473
0.978	1.1453	0.0423
0.983	1.1462	0.0384
0.989	1.1472	0.0355
0.993	1.1479	0.0310
1.000	1.1494	0.0000

$$Q_m^E = x(1-x)\sum_{i=1}^{n} A_i(1-2x)^{i-1} \quad (5)$$

(5)식에서 Q_m^E은 각각 과잉몰부피(V_m^E/cm$^3\cdot$mol^{-1}) 혹은 과잉몰엔탈피(H_m^E/Jmol^{-1})이며, A_i는 매개변수, x는 DCP의 몰분율이다. 매개변수를 구하기 위한 계산 알고리즘은 Nelder-Mead's simplex pattern search method[15]를 이용하였으며, 표준편차(standard deviation), σ와 함께 Table 6 및 Table 7에 나타내었다. 표준편차는 (6)식으로 계산하였다.

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^{N}\{Q_m^E(\text{exptl}) - Q_m^E(\text{calcd})\}^2/(N-r)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

여기서 N은 실험 data의 수이며, r은 파라미터의 수이다. 또한, {DCP + MEE} 및 {DCP + EEE}계에 대한 과잉몰부피 및 과잉몰엔탈피에 대한 실험결과를 조성과 상관지어 Fig. 2과 Fig. 3에 각각 나타내었으며, 그림에서 곡선은 Redlich-Kister식의 파라미터를 이용해 계산된 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 과잉몰부피 및 과잉몰엔탈피는 2개의 2성분계 모두 DCP의 조성에 대해 S자형의 양상을 나타내고 있다. 이는 혼합 초기인 2-(2-

Table 4. Experimental densities and excess molar volumes V_m^E for binary mixture of {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethanol} at 298.15 K

x	ρ/gcm^{-3}	V_m^E/cm^{3}mol^{-1}
0.000	0.9828	0.0000
0.079	0.9931	−0.0666
0.153	1.0028	−0.1130
0.223	1.0125	−0.1456
0.290	1.0220	−0.1691
0.350	1.0309	−0.1785
0.412	1.0402	−0.1798
0.467	1.0488	−0.1725
0.519	1.0571	−0.1594
0.571	1.0656	−0.1417
0.619	1.0738	−0.1182
0.664	1.0816	−0.0932
0.709	1.0895	−0.0675
0.751	1.0973	−0.0397
0.791	1.1049	−0.0137
0.829	1.1122	0.0081
0.867	1.1197	0.0300
0.902	1.1270	0.0457
0.936	1.1342	0.0538
0.945	1.1363	0.0564
0.956	1.1387	0.0547
0.965	1.1407	0.0528
0.968	1.1414	0.0521
0.974	1.1429	0.0512
0.985	1.1453	0.0462
0.993	1.1472	0.0408
1.000	1.1494	0.0000

Table 5. Experimental excess molar enthalpies, H_m^E for binary mixtures of {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxyethoxy) ethanol} and {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-ethoxyethoxy) ethanol} at 298.15 K

x	H_m^E/Jmol^{-1}	x	H_m^E/Jmol^{-1}
x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxyethoxy)ethanol			
0.000	0.00	0.492	−377.89
0.032	−168.56	0.551	−321.98
0.056	−316.62	0.609	−234.09
0.103	−418.14	0.647	−173.14
0.149	−492.85	0.703	−113.19
0.194	−523.44	0.757	−31.76
0.261	−545.38	0.793	12.50
0.305	−542.72	0.845	43.74
0.348	−526.79	0.896	49.07
0.410	−483.82	0.947	38.66
0.451	−423.77	1.000	0.00
x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-ethoxyethoxy)ethanol			
0.000	0.00	0.507	−285.96
0.036	−188.16	0.547	−225.51
0.064	−358.57	0.605	−164.56
0.090	−509.14	0.643	−81.49
0.142	−560.53	0.697	−28.45
0.193	−589.16	0.749	13.30
0.242	−573.33	0.799	42.22
0.290	−537.26	0.847	50.97
0.358	−494.17	0.909	45.22
0.402	−430.95	0.953	33.22
0.445	−374.65	1.000	0.00

Table 6. Adjustable parameters A_i and standard deviations σ for least-squares representations of V_m^E/cm^{3}mol^{-1} and H_m^E/Jmol^{-1} for binary mixture of {1,2-dichloropropane(1) + 2-(2-methoxyethoxy)ethanol(2)} at 298.15 K

	V_m^E/cm^{3}mol^{-1}			H_m^E/Jmol^{-1}		
A_1	−0.4351	−0.4019	−0.4098	−1475.22	−1527.44	−1526.47
A_2	−0.2844	−0.3406	−0.5153	−2355.01	−2365.51	−2452.50
A_3	0.6261	0.0517	0.2105	−644.83	282.93	268.16
A_4	−0.7892	−0.5955	0.6483	−1451.18	−1387.78	−757.11
A_5		1.0005	0.6715		−1670.84	−1633.69
A_6			−1.5546			−807.80
σ	0.0110	0.0088	0.0074	16.72	11.65	11.59

Table 7. Adjustable parameters A_i and standard deviations σ for least-squares representations of V_m^E/cm^{3}mol^{-1} and H_m^E/Jmol^{-1} for binary mixture of {1,2-dichloropropane(1) + 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol(2)} at 298.15 K

	V_m^E/cm^{3}mol^{-1}			H_m^E/Jmol^{-1}		
A_1	−0.6815	−0.6409	−0.6533	−1131.41	−1183.39	−1183.55
A_2	−0.3574	−0.4439	−0.6557	−2811.84	−2827.34	−2798.50
A_3	0.7456	0.0273	0.2749	−1798.72	−872.55	−867.31
A_4	−1.0222	−0.7373	0.7997	−1447.49	−1372.76	−1579.36
A_5		1.2759	0.7760		−1644.03	−1656.49
A_6			−1.9598			260.20
	0.0133	0.0104	0.0084	22.44	19.47	20.04

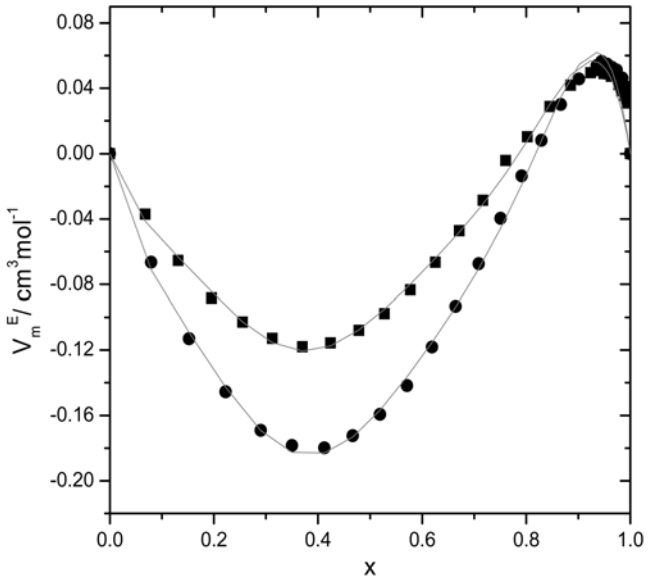

Fig. 2. Excess molar volumes V_m^E for binary mixture of {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxyethoxy)ethanol}; ■, and {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-ethoxyethoxy)ethanol}; ●, at 298.15 K: –, Redlich-kister model using parameters listed in Table 6 and 7.

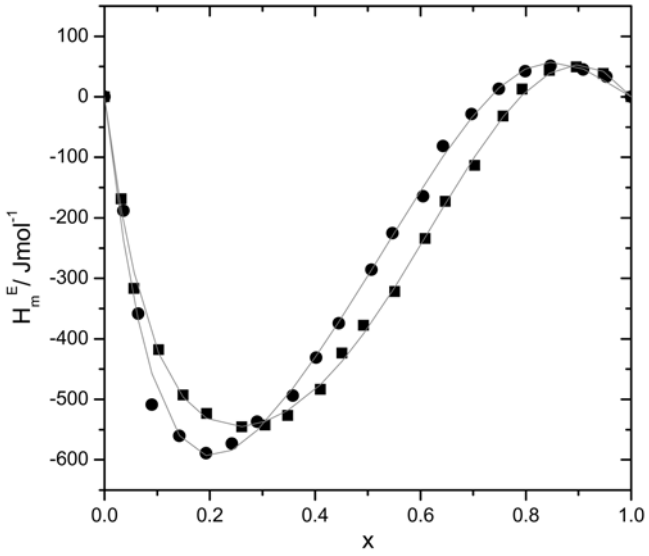

Fig. 3. Excess molar enthalpies H_m^E for binary mixture of {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxyethoxy)ethanol}; ■, and {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-ethoxyethoxy)ethanol}; ●, at 298.15 K: –, Redlich-Kister model using parameters listed in Table 6 and 7.

alkoxyethoxy)ethanol의 조성이 풍부한 영역에서는 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol 분자간(H-O)에 chemical effect인 수소결합(hydrogen bond)에 의한 강한 자체 회합현상(association)에 따라 과잉몰엔탈피의 경우 음(negative)의 비이상성(nonideality, 즉 exothermic effect)을 보이고 있고, 과잉몰부피의 경우 회합에 따른 분자간 인력에 의해 분자간의 거리가 줄어듦에 따라 혼합부피의 감소가 동반되고 있음을 알 수 있다. 또한, 차츰 halogenated hydrocarbon인 DCP의 조성이 증가함에 따라 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol의 조성이 감소하면서 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol 분자간에 형성되어 있던 수소결합이 파괴되면서 과잉몰엔탈피의 경우 양(positive)의 비이상성(endothermic effect)을 나타내고 있고, 과잉몰부피의 경우도 마찬가지로 수소결합의 깨어짐으로 인한 분자간 상호작용(intermolecular interaction)이 약해짐에 따라 혼합부피가 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이는 Pal과 Singh[5] 및 Prausnitz 등[25]의 실험결과 및 이론과

잘 일치하고 있다.

또한, 과잉몰엔탈피를 열역학적 모델과 상관지어 기액평형실험에 의하지 않고 VLE를 예측하기 위해 각 모델에 대한 적용성을 조사하였다.

3-1. 열역학적 모델과의 상관관계

Excess molar enthalpies, H_m^E를 Gibbs-Helmholtz식으로부터 G^E와 상관지어 (7)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$H_m^E = -RT^2\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \tag{7}$$

3-1-1. Wilson식

(7)식의 molar excess Gibbs energy G^E/RT항을 열역학적 특성치의 추산식인 Wilson식[16]으로 2성분계에 대해 나타내면 (8)식과 같다.

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2) - x_2\ln(x_2+\Lambda_{21}x_1) \tag{8}$$

(8)식을 (7)식에 대입하여 온도 T에 대해 편미분하여 H_m^E를 조성의 함수로 나타내면 (9)식과 같다.

$$H_m^E = x_1x_2\left[\frac{\lambda_{12}\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} + \frac{\lambda_{21}\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}\right] \tag{9}$$

여기서 $\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_j^L}\exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)$ 이고, V_i^L는 각 성분의 몰부피이다.

3-1-2. NRTL식

NRTL(nonrandom two liquid)식[17]의 G^E/RT는 (10)식과 같다.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2\left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1+x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2+x_1G_{12}}\right] \tag{10}$$

(10)식을 위와 마찬가지로 (7)식에 대입하여 하여 온도 T에 대해 편미분하여 H_m^E를 조성의 함수로 나타내면 (11)식과 같다.

$$H_m^E = RTx_1x_2 \left[\frac{G_{12}x_1 - x_2(\alpha_{12}\tau_{12}-1)}{(G_{12}x_1+x_2)^2}G_{12}\tau_{12} + \frac{G_{21}x_2 - x_1(\alpha_{12}\tau_{21}-1)}{(G_{21}x_2+x_1)^2}G_{21}\tau_{21}\right] \tag{11}$$

여기서 $G_{ij} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{ij})$, $\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$ 이고, $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$ 이다. α_{12}는 non-randomness parameter이다.

3-1-3. UNIQUAC식

상기와 같이 UNIQUAC식[18]의 G^E는 combinatorial part와 residual part를 합하여 (12)식와 같으며, 각 part의 G^E/RT는 (13)식 및 (14)와 같다.

$$G^E = G^E(\text{combinatorial}) + G^E(\text{residual}) \tag{12}$$

$$\frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} = x_1\ln\frac{\phi_1}{x_1} + x_2\ln\frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2}\left(q_1x_1\ln\frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2x_2\ln\frac{\theta_2}{\phi_2}\right) \tag{13}$$

$$\frac{G^E(\text{residual})}{RT} = -q_1x_1\ln(\theta_1+\theta_2\tau_{21}) - q_2x_2\ln(\theta_2+\theta_1\tau_{12}) \tag{14}$$

(13)식과 (14)를 위와 마찬가지로 (7)식에 대입하여 정리하면 (15)식과 같다.

$$H_m^E = q_1x_1\frac{\tau_{21}\theta_2\Delta u_{21}}{\tau_{21}\theta_2+\theta_1} + q_2x_2\frac{\tau_{12}\theta_1\Delta u_{12}}{\tau_{12}\theta_1+\theta_2} \tag{15}$$

여기서 $\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right)$, $\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$이고, $\theta_1 = q_ix_i/\sum_k^2 q_kx_k$이다.

상기 Wilson식의 λ_{12} 및 λ_{21}, NRTL식의 τ_{12}, τ_{21}^k 및 α_{12}와 UNIQUAC식의 Δu_{12} 및 Δu_{21}를 구하여 표준편차와 함께 Table 8에 나타내었으며, 파라미터를 계산하기 위한 계산 알고리즘은 Redlich-Kister식의 경우와 동일한 Nelder-Mead's simplex pattern search method를 이용하였다. 각 model에 대해 조성에 따른 H_m^E 값을 실험값과의 비교하여 Wilson식의 경우는 Fig. 4에, NRTL식의 경우 Fig. 5 그리고 UNIQUAC식의 경우는 Fig. 6에 나타내었다. 그림으로부터 NRTL식이 조성과 H_m^E 간의 상관관계를 가장 적절히 나타낼 수 있다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

298.15 K 및 1 atm에서 2성분계 {DCP + MEE} 및 {DCP + EEE}에 대한 과잉몰부피와 과잉몰엔탈피를 측정하였다. 실험으로부터 얻어진 V_m^E 및 H_m^E data는 Nelder-Mead의 simplex pattern search

Table 8. Adjustable parameters(λ_{12} and λ_{21}, Wilson; τ_{12}, τ_{21} and α_{12}, NRTL; Δu_{12} and Δu_{21}, UNIQUAC) used in Eqs. 9, 11 and 15 for correlating H_m^E together with standard deviations, σ

Wilson			NRTL				UNIQUAC		
λ_{12}	λ_{21}	σ	τ_{12}	τ_{21}	α_{12}	σ	Δu_{12}	Δu_{21}	σ
{1,2-dichloropropane(1) + 2-(2-methoxyethoxy)ethanol(2)}									
1499.18	−2184.39	156.2	1.590	4.457	0.790	23.9	−940.53	792.49	192.4
{1,2-dichloropropane(1) + 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol(2)}									
1574.33	−2289.02	196.9	0.973	6.284	0.535	15.6	−819.61	707.90	246.3

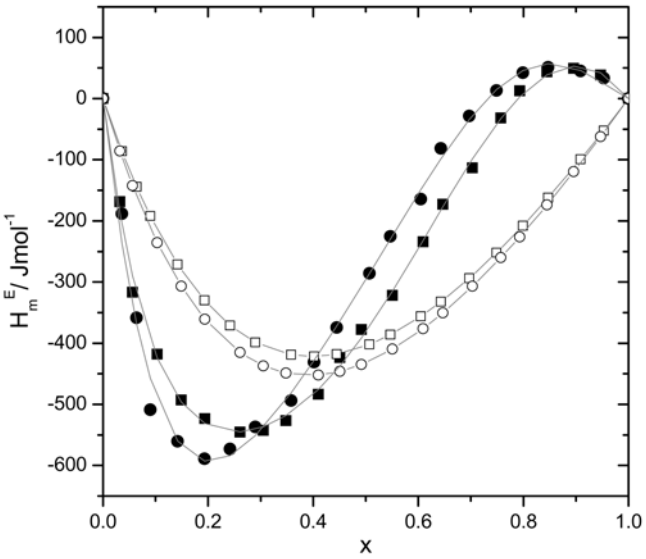

Fig. 4. Comparison between experimental H_m^E and calculated H_m^E by Wilson(eq. 9) using parameters listed in Table 8 for {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxyethoxy)ethanol} and {x 1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-ethoxyethoxy)ethanol} at 298.15 K. ■ and □, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol; ● and ○, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol. Closed and open points are for experimental and calculated values respectively. The solid curve for experimental values were drawn by eq. 5.

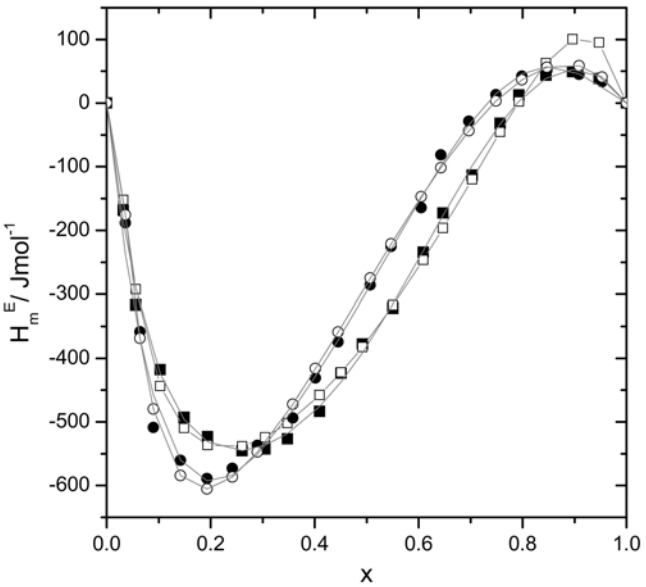

Fig. 5. Comparison between experimental H_m^E and calculated H_m^E by NRTL (eq. 11) using parameters listed in Table 8 for {x 1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxyethoxy)ethanol} and {x 1,2-dichloro-propane + (1-x)2-(2-ethoxyethoxy)ethanol} at 298.15 K. ■ and □, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol; ● and ○, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol. Closed and open points are for experimental and calculated values respectively. The solid curve for experimental values were drawn by eq. 5.

method를 이용하여 Redlich-Kister 다항식에 접합(fitting)하였고, Wilson, NRTL 및 UNIQUAC model을 이용하여 H_m^E data와의

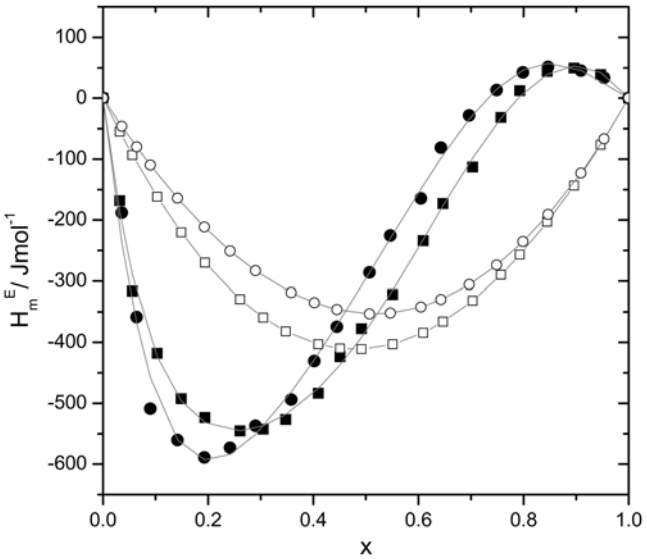

Fig. 6. Comparison between experimental H_m^E and calculated H_m^E by UNIQUAC(eq. 15) using parameters listed in Table 8 for {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-methoxyethoxy)ethanol} and {x1,2-dichloropropane + (1-x)2-(2-ethoxyethoxy)ethanol} at 298.15 K. ■ and □, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol; ● and ○, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol. Closed and open points are for experimental and calculated values respectively. The solid curve for experimental values were drawn by eq. 5.

조성과의 상관관계를 조사하였다. 이상의 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 과잉몰부피 및 과잉몰엔탈피는 2개의 2성분계 모두 DCP의 조성에 대해 S-자형의 양상을 나타내었으며, 2-(2-alkoxyethoxy) ethanol의 조성이 풍부한 영역에서는 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol의 수소결합에 의한 강한 회합현상에 따라 과잉몰엔탈피의 경우 exothermic effect를 보였고, 과잉몰부피의 경우에도 회합에 따른 혼합부피의 감소가 일어났다. 또한, 차츰 halogenated hydrocarbon인 DCP의 조성이 증가함에 따라 2-(2-alkoxyethoxy)ethanol 분자간에 형성되어 있던 수소결합의 해리효과(dissociation effect)로 과잉몰엔탈피의 경우 endothermic effect를 나타내었으며, 과잉몰부피의 경우도 마찬가지로 수소결합의 깨어짐으로 인한 분자간 상호작용(intermolecular interaction)이 약해짐에 따라 혼합부피가 증가하는 양상을 보여주었다.

(2) Wilson, NRTL 및 UNIQUAC model을 이용하여 H_m^E data와 조성과의 상관관계로부터 각 model에 대한 매개변수를 구했으며, fitting의 적합성은 NRTL model이 최적으로 나타났다.

사용기호

A_i : Redlich-Kister adjustable parameters in the Eq. (5)
G_{ij} : NRTL parameter ($=g_{ij} - g_{jj}$)
H_m^E : excess molar enthalpies [Jmol^1]
M_i : molecular weight of component i
N : number of experimental data points in the Eq. (6)

n_D^{20} : refractive index at 293.15 K
q_1, q_2 : UNIQUAC area parameters of component i
$\overline{q}\overline{q}_i$: heat flux [μW] of mixture and component i
Q_m^E : excess molar properties [H_m^E /Jmol^1 or V_m^E /cm^{3}mol^{-1}] in the Eq. (6)
r : number of adjustable parameters in the Eq. (6)
$\overline{\upsilon}_T, \overline{\upsilon}_i$: total and volumetric flow rate [mlmin^{-1}] of component
x_i : liquid phase mole fraction of component i
Δu_{ij} : UNIQUAC parameter ($= u_{ij} - u_{jj}$)
V_i^L : liquid molar volume of component i [cm^{3}mol^{-1}]
V_m^E : excess molar volumes [cm^{3}mol^{-1}]

그리이스 문자

α_{12} : NRTL non-randomness parameter
ϕ_i : UNIQUAC volume fraction of component i
Φ : baseline values [μW] in the Eq. (4)
$\Lambda_{ii}, \lambda_{ii} - \lambda_{ii}$: Wilson parameters
θ_i : UNIQUAC area fraction of component i
ρ, ρ_i : densities of binary mixture and component i [g · cm^{-3}]
σ : standard deviation for V_m^E [cm^{3}mol^{-1}] and H_m^E [Jmol^{-1}] in the Eq. (6)
τ_{ii} : NRTL and UNIQUAC parameters

위첨자

L : liquid phase

아래첨자

1, 2, *i*, *j* : components
calcd : calculated
exptl : experimental
lit : literature
m : mixture

참고문헌

1. http://daeyoungchemi.co.kr.
2. Baños, I., Valero, J., Pérez, P., Gracia, M. and Gutiérrez Losa, C., "Excess Molar Volumes of Mixtures Containing 1,2-dichloropropane or 1,3-dichloropropane," *J. Chem. Thermodynamics*, **22**(5), 431-437(1990).
3. Barbés, B., Garca, I., González, J. A., Cobos, J. C. and Casanova, C., "Excess Properties of Mixtures of Some N-alkoxyethanols With Organic Solvents, Part 7. V^E with Toluene at 298.15 K," *Thermochimica Acta*, **257**(1-2), 103-110(1995).
4. Tamura, K., Osaki, A., Murakami, S., Ohji, H., Ogawa, H., Laurent, B. and Grolier, J. -P. E., "Thermodynamic Properties of Binary Mixtures {an alkoxyethanol + n-octane}. Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Heat Capacities at 298.15 K," *Fluid Phase Equilibria*, **156**(1-2), 137-147(1999).
5. Pal, A. and Singh, W., "Excess Molar Volumes and Excess Partial Molar Volumes of {$xC_6H_5CH_3$+(1x)$H(CH_2)_v(OCH_2CH_2)_3$ OH} (v=1, 2, and 4) at the Temperature 298.15 K," *J. Chem. Thermodynamics*, **28**(7), 717-722(1996).
6. Park, S. J. and Gmehling, J, "Excess Molar Volumes at the 308.15 K for Constituent Binaries of n-decane, n-dodecane, 1-decanol and 1-dodecanol," *Korean J. of Chem. Eng.*, **12**(2), 152-155(1995).
7. Bae, H. K. and Song, H. C., "Excess Molar Volume of Acetone, Water and Ethylene Glycol Mixture," *Korean J. of Chem. Eng.*, **15**(6), 615-618(1998).
8. Park, S. B., Kim, J. S. and Lee, H., "Excess Molar Enthalpies (Propylene carbonate + an Alcohol)," *J. Chem. Thermodynamics*, **31**, 1265-1271(1999).
9. Kim, M. G. and Lee, Y. S., "Excess Molar Volume and Enthalpies for 1,2-dichloropropane + 2-methoxyethanol) at the Temperature 298.15 K," *J. Kor. Soc. of Ind.*, **4**(2), 193-198(2001).
10. Kim, M. G., Lee, Y. S. and Kim, Y. W., "Excess Molar Volumes and Excess Molar Enthalpies for {1,2-dichloropropane + 2-ethoxyethanol} at T=298.15 K," Proceedings of 2001 KIChE Fall Meeting, **7**(2), 3619-3622(2001).
11. Kim, M. G. and Lee, Y. S., "Excess Molar Enthalpies for {1,2-dichloropropane + 2-alkoxyethanol} at T=298.15 K," Proceedings of 2002 KIChE Spring Meeting, **8**(1), 849-852(2002).
12. Kim, Y. W. and Kim, M. G., "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of {1,2-dichloropropane + 1,3-dioxolane, and + 1,4-dioxane} at the Temperature 298.15 K," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(4), 426-432(2004).
13. Kim, J. W., "Excess Molar Volumes and Excess Molar Enthalpies for Binary Mixtures of {1,2-dichloropropane + 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, and + 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol} at 298.15 K," M. S. Dissertation, Sangju National University, Sangju, Korea (2005).
14. Redlich, O. and Kister, A. T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions," *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345-348(1948).
15. Nelder, J. A. and Mead, R., "A Simplex Method for Function Minimization," *Comp. J.*, **7**, 308-313(1965).
16. Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, **86**(2), 127-130(1964).
17. Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermo-Dynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**, 135-144(1968).
18. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, **21**, 116-128 (1975).
19. Riddick, J. A., Bunger, W. S. and Sakano, T. K., *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed., Wiley Interscience Publication, New York(1986).
20. Sabbah, R., Xu-wu, A., Chickos, J. S., Planas Leitão, M. L., Roux, M. V. and Torres, L. A., "Reference Materials for Calorimetry and Differential Thermal Analysis," *Thermochimica Acta*, **331**, 93-204 (1999).
21. Wadsö, I., "Needs for Standards in Isothermal Microcalorimeter," *Thermochimica Acta*, **347**, 73-77(2000).
22. Tanaka, R., D'arcy, P. J. and Benson, G. C., "Application of a Flow Microcalorimeter to Determine the Excess Enthalpies of Binary Mixtures of Non-electrolytes," *Thermochimica Acta*, **11**, 163-175 (1975).

23. Chand, A. and Fenby, D. B., "Enthalpy of Deuterium Exchange Reactions in Water + Ethanol and Methanol + Ethanol," *J. Chem. Thermodynamics.*, **10**, 997-1001(1978).
24. Costigan, M. J., Hodges, L. J., Marsh, K. N., Stokes, R. H. and Tuxford, C. W., "The Isothermal Displacement Calorimeter: Design Modifications for Measuring Exothermic Enthalpies of Mixing," *Aust. J. Chem.*, **33**, 2103-2119(1980).
25. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E., G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice-Hall, New Jersey(1999).