

등온 미세열량계를 이용한 n-Hexane-알칸계 이성분 혼합물 및 NaOH/Water/Ethanol계의 과잉 엔탈피 측정 및 계산

최인규 · 유성식[†]

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학 공학부
31253 충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600
(2017년 2월 28일 접수, 2017년 4월 25일 수정본 제출, 2017년 6월 7일 채택)

Measurement and Calculation of Excess Enthalpies for n-Hexane/Alkane series and NaOH/Water/Ethanol System using Isothermal Microcalorimeter

In Kyu Choi and Seong-sik You[†]

Department of Energy, Materials & Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, 1600, Chungjeol-ro,
Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam, 31253, Korea
(Received 28 February 2017; Received in revised form 25 April 2017; accepted 7 June 2017)

요 약

화학공정에서 증류 또는 추출 등 분리 장치의 설계 및 조업에 있어서 혼합물의 평형데이터는 필수적이다. 이들 평형데이터는 실험을 통해서 얻거나 알려진 이성분 매개변수를 이용하여 모델에 의한 계산으로 얻을 수 있다. 일반적으로 이들 매개변수를 구하기 위해서 기-액, 액-액 등의 상평형 실험 데이터를 주로 이용하지만, 본 연구에서는 보다 간편한 방법으로서 흐름형 미세열량계를 이용하여 혼합물의 과잉엔탈피 실험데이터를 얻고, 이 데이터를 이용하여 여러 이론들의 매개변수를 구하고자 하였다. 더불어, 알칸계의 경우 탄소의 사슬길기와 엔탈피 그리고 이성분 매개변수간의 관계를 알아보고자 하였으므로 n-hexane + alkane (n-pentane, n-heptane, n-octane, n-dodecane)계들에 대해서 298.15 K에서 과잉엔탈피를 측정하였으며, 이 실험데이터로부터 Wilson, NRTL, UNIQUAC의 매개변수를 구하였다. 또한, 다양한 분야에 적용 가능한 전해질 계의 상호작용 및 회합현상에 대한 기본정보를 과잉엔탈피 실험 데이터들과 기존 이론을 이용하여 얻고자 하였다. 우선은 기초적인 실험으로서 NaOH/Water/Ethanol 계에 대한 과잉 엔탈피를 측정하고, electrolyte-NRTL (eNRTL) 이론을 이용하여 응용성을 검토하고자 하였다.

Abstract – Equilibrium data of the mixture is essential in the design and operation of separation equipment such as distillation or extraction in chemical processes. These equilibrium data can be obtained through experiments or by calculations using the known binary parameters and the thermodynamic models. Generally, to obtain these parameters, phase equilibrium experimental data such as gas-liquid and liquid-liquid are used. In this study, the excess enthalpy of the mixture was measured using the flow type microcalorimeter which is a simpler method than phase equilibria experiments, and the parameters of various theories were obtained by using this data. In order to investigate the relationship between carbon chain length, enthalpy and binary parameters in the alkane system, excess enthalpies for the n-hexane + alkane (n-pentane, n-heptane, n-octane and n-dodecane) were measured at 298.15 K and the binary interaction parameters of Wilson, NRTL, and UNIQUAC were obtained from the experimental data. In addition, we wanted to obtain basic information on the interaction and association phenomena of the system including electrolyte applicable to various fields by using the excess enthalpy experimental data and the existing theory. First, we investigated the excess enthalpy for the NaOH / Water / Ethanol system as a basic experiment and examined the applicability using the electrolyte-NRTL (eNRTL) theory.

Key words: Microcalorimeter, Electrolyte NRTL, Excess enthalpy, UNIQUAC, Electrolyte

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ssyou@kut.ac.kr

‡이 논문은 서강대학교 유기공 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

중류 또는 추출 등과 같은 분리 장치의 설계 및 조업에 있어서 혼합물의 평형데이터는 필수적이며, 이들 데이터들은 실험이나 계산을 통하여 얻을 수 있다. 공정모사기 또는 실제 실험 데이터를 이용하여 다른 열역학적 특성치를 얻기 위해서는 이들 실험치를 잘 표현할 수 있는 상태방정식 등이 필요하게 된다. 이들 상태방정식을 이용하기 위해서는 매개변수를 알아야 하며, 매개변수를 구하기 위해서 주로 기-액, 액-액 등의 상평형 데이터를 이용하고 있다. 기-액 평형 등의 상평형 실험에 의하여 매개변수를 구하는 경우 많은 시간과 노력이 필요하다.

미세열량계를 이용한 과잉엔탈피의 실험적인 측정에 대해서는 상압인 경우에 대해서는 국외의 경우 몇 편의 논문이 보고[1-6] 된 바 있지만, 아직 활발히 연구되지 않고 있는 분야이고, 고압인 경우는 Pando *et al.* 등의 보고들[7-9]이 있지만, 전반적으로 혼합물에 대한 과잉 엔탈피 데이터가 부족한 실정이다.

등온 미세열량계를 이용한 혼합물의 평형 실험은 기-액, 액-액 평형 실험에 비해 단순하며, 시간도 적게 걸리는 상대적으로 쉽게 정확한 데이터를 확보하는 것이 가능한 측정법이다. 혼합물의 과잉엔탈피는 분자간의 상호작용에 기인하는 것이므로 과잉엔탈피로부터 상태방정식 또는 활동도계수 모델의 이성분 상호작용 매개변수를 구하는데 이론적으로 문제는 없지만, 이론식들의 문제점으로 인해서 상평형 데이터에서 얻은 이성분 매개변수의 값과 과잉엔탈피를 이용해서 얻은 이성분 매개변수의 값이 보통은 약간의 차이를 보인다[9]. 본 연구의 경우 우선은 혼합물의 엔탈피 실험데이터 확보 및 추산에 대해서만 한정하고, 이성분 매개변수의 차이점에 대해서 추가적인 연구를 진행할 예정이다.

혼합물의 혼합엔탈피를 계산하기 위해서는 다양한 이론이 있지만 널리 알려진 과잉깁스에너지 모델을 이용하여 혼합엔탈피의 계산을 하고자 하였다. 과잉깁스에너지 모델 중 국부부피분율 개념을 도입한 Wilson 모델, NRTL (Non-Random Two Liquid) 모델과 UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) 모델들[10-19]을 이용하여 혼합물의 과잉엔탈피 데이터를 이용하여 이성분 매개변수를 구하고 혼합엔탈피를 계산하였다.

본 연구에서는 이성분 매개변수를 정형화하여 하고자 하였으며, 첫 단계로서 알칸계에 대하여 탄소의 사슬길이에 따라 엔탈피가 어떻게 변해가고, 이성분 매개변수가 어떻게 변화하는지 알아보기 위하여 등온 흐름 열량계를 이용하여, n-hexane +n-pentane, +n-heptane, +n-octane, +n-dodecane의 이성분계에 대하여 특정온도(298.15 K)에서 과잉 엔탈피를 측정하고자 하였다. 이 실험 데이터로부터 얻어진 Wilson, NRTL, UNIQUAC 모델들의 이성분 상호작용 매개변수를 구하고 알칸계의 사슬길이에 따른 엔탈피 및 이성분 매개변수들 간의 관계를 파악하고자 하였다. 또한, 다양한 분야에 적용 가능한 전해질 계의 상호작용 및 회합현상에 대한 기본정보를 과잉엔탈피 실험 데이터들과 기존 이론을 이용하여 얻고자 하였다. 우선은 기초적인 실험으로서 NaOH/Water/Ethanol 계에 대한 과잉 엔탈피를 측정하고, electrolyte-NRTL (eNRTL)[11,19] 이론을 이용하여 적용성을 검토하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

과잉 몰 엔탈피는 열역학적 기본관계식으로부터 G^E 와 S^E 와 상관

지어 다음과 같이 Gibbs-Helmholtz 식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{H_M^E}{RT} = -T \left[\frac{d \left(\frac{G^E}{RT} \right)}{dT} \right]_{P,x} \quad (1)$$

과잉깁스에너지를 (1)식에 대입하면 H_M^E 에 대한 표현식을 얻을 수 있다.

2-1. Wilson model [18]

n성분계의 과잉깁스에너지에 대한 Wilson 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (2)$$

여기서, $\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right)$ 이다.

이성분계에 대하여 (2)식을 (1)식에 대입하여 혼합엔탈피 표현식을 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$H_M^E = x_1 x_2 \left(\frac{\lambda_{12} \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{\lambda_{21} \Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (3)$$

2-2. NRTL(Non-Random-Two Liquid) 모델[18]

n성분계의 과잉깁스에너지에 대해서 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \left[\frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^n G_{ii} x_i} \right] \quad (4)$$

여기서, $\tau_{ij} = \Delta g_{ij}/RT$ 이며 $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ 이다. 또한, α_{ij} 는 i와 j성분의 nonrandomness 매개변수이고, g_{ij} 는 성분 i와 j의 상호작용 매개변수 이다.

마찬가지로 (4)식을 (1)식에 대입하여 이성분계 혼합엔탈피 표현식을 구하면 아래와 같다.

$$H_M^E = -x_1 x_2 \left[\frac{Z_1 N_1 \alpha_{12} \Delta g_{21} - \Delta g_{21} G_{21} N_1 - X_1 x_2 G_{21} \alpha_{12} \Delta g_{21}}{N_1^2} + \frac{Z_2 N_2 \alpha_{12} \Delta g_{12} - \Delta g_{12} G_{12} N_2 - X_2 x_1 G_{12} \alpha_{12} \Delta g_{21}}{N_2^2} \right] \quad (5)$$

여기서, $N_1 = x_1 + x_2 G_{21}$; $N_2 = x_2 + x_1 G_{12}$; $Z_1 = \left(\frac{\Delta g_{21}}{RT} \right) G_{21}$; $Z_2 = \left(\frac{\Delta g_{12}}{RT} \right) G_{12}$ 이다.

2-3. UNIQUAC (UNiversal QUasi-Chemical) 모델[18]

n성분계의 과잉깁스에너지에 대해서 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (6)$$

여기서, $\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i x_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*}$; $\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right)$; $\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$; $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$; $\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j}$;

$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \right)$ 이다.

2성분의 혼합물에 대한 혼합엔탈피 표현식은 다음과 같다.

$$H_M^E = q_1 x_1 \left(\frac{\theta_2}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \tau_{21} \Delta u_{21} + q_2 x_2 \left(\frac{\theta_1}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \tau_{12} \Delta u_{12} \quad (7)$$

삼성분계에도 같은 방법으로 표현식을 구할 수 있다.

2-4. eNRTL(electrolyte NRTL) 모델[19]

$$G^E = G_{PDH}^E + G_{LC}^E \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } G_{LC}^E &= 2y_{\pm} \left(\frac{y_2 G_{21} \tau_{21} + y_3 G_{31} \tau_{31}}{y_{\pm} + y_2 G_{21} + y_3 G_{31}} \right) + y_2 \left(\frac{2y_{\pm} G_{12} \tau_{12} + y_3 G_{32} \tau_{32}}{2y_{\pm} G_{12} + y_2 + y_3 G_{32}} \right) \\ &+ y_3 \left(\frac{2y_{\pm} G_{13} \tau_{13} + y_2 G_{23} \tau_{23}}{2y_{\pm} G_{13} + y_2 G_{23} + y_3} \right); G_{PDH}^E = -\frac{40}{\rho} \sqrt{\frac{10}{M}} A_{\phi} y_{\pm,1} \ln \left(\frac{1 + \rho \sqrt{y_{\pm,1}}}{1 + \rho \sqrt{y_{\pm,1}}} \right); \\ A_{\phi} &= \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2\pi N_A d_2}{1000}} \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \text{ 이다.} \end{aligned}$$

e-NRTL 모델을 과잉 엔탈피로 나타내면 다음과 같다.

$$H^E = H_{LC}^E + H_{PDH}^E \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } H_{LC}^E &= 2y_{\pm,i} \left[\frac{y_j \Delta g_{ji} G_{ji} (y_{\pm,i} + y_i - y_j G_{ji} - \alpha_{12} \tau_{ji} (y_{\pm,i} + y_i))}{(y_{\pm,i} + y_i + y_j G_{ji})} \right] + \\ &y_i \left[\frac{y_j g_{ji} G_{ji} (y_{s,1} + y_j G_{ji} - \alpha_{12} \tau_{ji} y_{s,1})}{(y_{s,1} + y_j G_{ji})^2} \right] + y_i \left[\frac{y_{s,1} \Delta g_{ij} G_{ij} (y_{s,1} G_{ij} + y_j - \alpha_{12} \tau_{ij} y_j)}{(y_{s,1} G_{ij} + y_j)^2} \right]; \\ H_{PDH}^E &= \frac{40}{\rho} \sqrt{\frac{10}{M_s}} y_{\pm,1} \ln \left(\frac{1 + \rho \sqrt{y_{\pm,1}}}{1 + \rho \sqrt{y_{\pm,1}}} \right) \left(\frac{\partial A_{\phi}}{\partial T} \right); y_{\pm,i} = \frac{\xi_i x_i}{1 + \xi_i x_i}; y_j = \frac{1 - x_i}{1 + \xi_i x_i}; \\ y_{s,1} &= 2y_{\pm,1} + y_1; y_{\pm,1} = \frac{\xi_1}{1 + \xi_1} \text{ 이다. } \xi \text{는 이온 해리도를 나타내며,} \\ \text{NaOH의 이온 해리도는 0.2로 계산하였다.} \end{aligned}$$

3. 실험

본 연구에서는 n-pentane (Showa, 99%), n-hexane (Acros, 99%), n-heptane (덕산시약, 99%), n-octane (Acros, 99%), n-dodecane (Wako, 99%), NaOH (Alfa Aesar, 99.99%), 에탄올(대정시약, 99.9%) 들을 구매하여 그대로 사용하였다. 본 연구에서 사용한 흐름형 미세 열량계는 미국의 Calorimetry Science Corporation의 등온 열량계 (Model: CSC 6825)를 이용하였고, 혼합셀은 개조 없이 그대로 이용하였으며 시료 주입 펌프는 HPLC 펌프(Model : Acuflo series II)

를 이용하였다.

혼합엔탈피의 정량적 측정을 위해서 혼합엔탈피 측정하기 전에 주입펌프에 대해서는 교정시험을 하여 유량을 정확히 측정하고, 측정하고자 하는 온도와 압력을 설정하고 기기가 안정화 될 때까지 기다린다. 보통 하루나 이틀이 소요된다. 시료를 흘려주기 전에 셀 내부에서 다른 물질과의 혼합을 방지하기 위하여 헬륨과 같은 불활성 기체로 내부를 비운다. 온도 등이 안정되면 혼합셀로 시료를 주입하여 완전한 혼합이 되도록 유속 등을 조정 후 혼합엔탈피를 측정한다. 혼합된 셀로 주입된 물질들이 완전 혼합이 되어야 하므로 적절한 유속으로 실험 해야 한다.

과잉엔탈피 실험 결과는 순수한 물질을 기준으로 다른 조성에 대하여 계산되어 얻어진다. 자세한 과정에 대한 공정도 혹은 실험 방법에 대해서는 Yi *et al.*[9]에 잘 나타나 있다.

또한, NaOH 수용액-Ethanol 전해질계의 실험의 경우는 NaOH를 미리 물알농도에 맞추어 물에 녹인 후 에탄올과 함께 흐름열량계에 주입하여 과잉엔탈피를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. alkane계에 대한 과잉엔탈피 측정 실험

헥산(n-hexane)과 알칸계(n-pentane, n-heptane, n-octane, n-dodecane)의 2성분 혼합물에 대하여 298.15 K의 온도 조건에서 측정한 과잉 엔탈피를 Table 1에 나타 내었다. 과잉엔탈피 계산시 필요한 시료의 밀도는 Table 2의 298.15 K의 데이터를 사용하였다.

열역학 모델을 계산하기 위하여 필요한 각 알칸 성분들의 순수 매개변수는 Table 2에 나타내었고, Wilson, NRTL, UNIQUAC 모델에 대한 실험데이터에 맞춘 이성분 매개변수와 실험치와의 오차를 root-mean-square deviation (RMSD)로 Table 3에 나타내었다. 헥산-알칸계의 계산 결과는 UNIQUAC 모델의 결과가 약간 좋아 보이지만 다른 두 모델도 실험치를 잘 맞추고 있음을 알 수 있다. 펜탄에서 도데칸까지의 실험 과잉엔탈피와 세 개의 모델로 계산된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 그림을 보면 과잉엔탈피의 실험데이터 및 모델에 의한 계산치가 탄소의 사슬길이가 증가할수록 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 카본수 6~12에 대한 UNIQUAC, NRTL, Wilson식에 대하여 실험 과잉엔탈피 데이터에 맞추어 구한 이성분 매개변수들을 나타낸 것으로 사슬 길이에 따라 이성분 매개변수가 경향성을 갖는 것을 알 수 있다.

과잉 엔탈피 데이터는 $C_5H_{12} < C_7H_{16} < C_8H_{18} < C_{12}H_{26}$ 순서로 사

Table 1. Experimental excess molar enthalpies (H^E) for the n-Hexane-Alkanes systems at 298.15 K

n-Hexane (x_1)-n-Pentane (x_2)		n-Hexane (x_1)-n-Heptane (x_2)		n-Hexane (x_1)-n-Octane (x_2)		n-Hexane (x_1)-n-Dodecane (x_2)	
x_1	$H^E/(\text{Jmol}^{-1})$	x_1	$H^E/(\text{Jmol}^{-1})$	x_1	$H^E/(\text{Jmol}^{-1})$	x_1	$H^E/(\text{Jmol}^{-1})$
0.1862	-18.81	0.2255	7.89	0.2438	13.30	0.3238	4.06
0.2291	-20.30	0.2745	8.39	0.2953	15.48	0.3835	63.55
0.2935	-24.02	0.3459	9.02	0.3693	17.20	0.4651	72.27
0.3403	-25.79	0.3964	10.03	0.4211	17.36	0.5192	75.61
0.3875	-27.89	0.4461	9.97	0.4714	17.47	0.5697	76.11
0.5025	-29.94	0.5626	10.35	0.5875	16.68	0.6790	72.53
0.6039	-29.41	0.6599	9.43	0.6824	14.72	0.7614	68.53
0.7302	-23.32	0.7751	8.13	0.1924	12.88	0.8500	52.65
0.8564	-18.89	0.8836	6.81	0.8937	9.53	0.9258	37.37

Table 2. Physical properties and UNIQUAC pure parameters for several chemicals

Component name	Formula	Molecular weight (g/mol)	Density (25 °C) (g/cm ³)	r _i	q _i
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	72.15	0.626	3.8254	3.316
n-hexane	C ₆ H ₁₄	86.18	0.622	4.4998	3.856
n-heptane	C ₇ H ₁₆	100.21	0.683	5.1742	4.396
n-octane	C ₈ H ₁₈	114.23	0.703	5.8486	4.936
n-dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170.34	0.748	8.5462	7.096
Sodium Hydroxide	NaOH	40.00	2.13	0.587	0.88
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.789	2.1055	1.972
Water	H ₂ O	18.02	0.998	0.92	1.4

Table 3. Binary interaction parameters of the Wilson (λ_{12} , λ_{21}), NRTL (Δg_{12} , Δg_{21}) and UNIQUAC (Δu_{12} , Δu_{21}) models for n-hexane(1)/alkane(2) systems at 298.15 K

n-hexane/n-alkanes	Wilson		NRTL ($\alpha_{12} = 0.3$)		UNIQUAC		$\sigma/(J \cdot mol^{-1})$		
	λ_{12}	λ_{21}	Δg_{12}	Δg_{21}	Δu_{12}	Δu_{21}	Wilson	NRTL	UNIQUAC
n-pentane	77.4	-174.8	-133.7	16.5	334.4	-324.2	2.17	1.96	2.02
n-heptane	64.8	-24.9	25.6	16.4	15.3	-5.1	1.39	1.39	1.39
n-octane	44.7	25.6	46.6	25.2	-17.3	33.1	1.79	1.67	2.05
n-dodecane	87.7	273.4	371.2	-46.7	-64.4	127.8	4.16	5.23	3.66

$$* \sigma(H_M^E) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (H_{M,exp,i}^E - H_{M,calc,i}^E)}{n-p} \right]^{1/2}$$

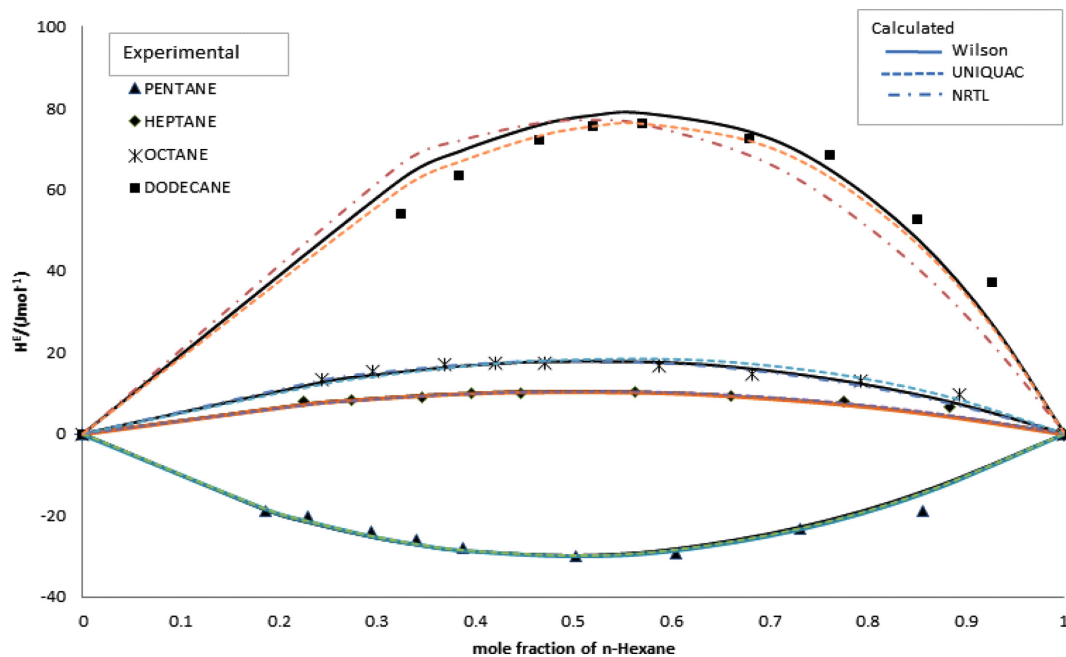


Fig. 1. Comparison of the experimental data with the results calculated by several models for n-hexane(1)+n-alkane(2) systems at 298.15 K.

슬 길이가 증가 할수록 과잉엔탈피의 값이 증가하는 경향을 보였다. 헥산과 실험에 고려된 알칸들은 엔탈피에 영향을 주는 주요인이 분산력이므로, 사슬길이가 증가함에 따라 엔탈피가 증가하므로, 혼합시 이중간의 분산력이 동종간의 분산력에 비해 약해지는 것을 의미한다.

4-2. NaOH/Water/Ethanol 계의 과잉 엔탈피 계산

물과 에탄올, NaOH의 혼합물에 대한 과잉 엔탈피를 298.15 K의 온도 조건에서 NaOH의 몰랄농도에 따른 과잉엔탈피 측정 결과를

Table 4에 나타내었다. 이 경우도 마찬가지로 과잉엔탈피 계산시 Table 2의 298.15 K에서의 각 시료들의 밀도 데이터를 사용하였다. 열역학 모델식을 계산하기 위하여 필요한 각 성분들의 순수성분 매개변수들 또한 Table 2에 나타내었다.

NaOH(1)/Water(2)/Ethanol(3) 삼성분 혼합물 계산을 위해서는 NaOH(1)-물(2) 그리고 물(2)-에탄올(3) 및 NaOH(1)-Ethanol(3) 간 이 이성분 상호작용 매개변수를 알아야 한다. NaOH(1)-물(2) 계의 이성분 매개변수는 Peters *et al.*[20]과 Haghtalab *et al.*[21]의 결과를 이용하였고 물(2)-에탄올(3)계의 이성분 매개변수는 Alberto *et al.*[22]의

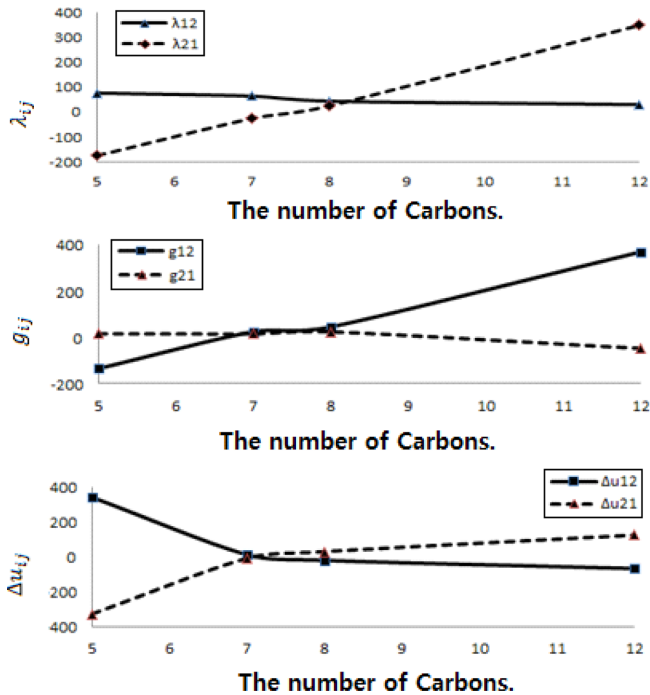


Fig. 2. Binary interaction parameters of several models for the n-hexane(1)+n-alkane(2) systems as a function of the number of carbon.

결과를 이용하였다.

NaOH-물, 물-에탄올의 이성분 매개변수는 Table 5에서 보는 바와 같이 이성분 계에 대해서는 실험치와 매우 잘 맞음을 알 수 있으므로, NaOH-물, 물-에탄올에 대한 이성분 매개변수는 Table 5의 문헌값을 그대로 이용하고, NaOH(1)/Water(2)/Ethanol(3) 삼성분계의 과잉엔탈피 실험치에 잘 맞도록 NaOH-에탄올 이성분 매개변수를 구하였다. 이렇게 얻어진 NaOH농도에 의존하지 않는 NaOH-에탄올에 대한 이성분 매개변수는 Table 5에 나타나 있고, NaOH의 농도별 과잉엔탈피 실험치와 각 이론들의 계산치와 비교한 결과를 RMSD (Root-Mean-Square Deviations) 이용하여 Table 6에 나타 내었다.

이 결과를 보면 실험치에 최적화된 NaOH의 농도에 의존하지 않는

Table 5. Binary interaction parameters of several thermodynamic models for NaOH(1)/water(2)/ethanol(3) system at 298.15 K

		NRTL	UNIQUAC	eNRTL
NaOH(1)/Water(2)	$\Delta g_{12}(\Delta u_{12})$	88360 ^a	-1929.73 ^c	76660 ^a
	$\Delta g_{21}(\Delta u_{21})$	-1263 ^a	21444.06 ^c	-1422 ^a
Water(2)/Ethanol(3)	$\Delta g_{23}(\Delta u_{23})$	1144.2 ^b	248.64 ^b	1144.2 ^b
	$\Delta g_{32}(\Delta u_{32})$	-530.6 ^b	135.89 ^b	-530.6 ^b
NaOH(1)/Ethanol(3)	$\Delta g_{13}(\Delta u_{13})$	-2674	-5053	-2547
	$\Delta g_{31}(\Delta u_{31})$	-14057	-11131	-1384
Nonrandomness factor	α_{12}	0.3	-	1
eNRTL parameter	ρ	-	-	14.9
NaOH(1)/Water(2)	^d errors	1.3%	4.3%	-
Water(2)/Ethanol(3)	^e r.m.s	0.013	0.010	-

^aPeters *et al.*[20]; ^bAlberto *et al.*[22]; ^cHaghtalab *et al.*[21]; ^drelative percent error; ^er.m.s. (root-mean-square) = $\left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (H_{i,exp}^E - H_{i,calc}^E)^2\right)^{1/2}$

Table 6. Root-mean-square deviations for excess enthalpies according to molarities calculated by several models at 298.15 K

	$\sigma(H^E)$		
molarity	NRTL	UNIQUAC	eNRTL
0.5 m	85.58	73.08	60.58
1.0 m	51.19	61.01	50.01
2.0 m	35.91	41.84	37.68
3.0 m	13.91	14.29	16.46
4.0 m	36.76	44.77	31.58
5.0 m	47.80	56.24	35.10
6.0 m	58.06	67.09	40.73
7.0 m	66.77	75.99	46.44
10 m	83.16	88.71	41.48

$$*: \sigma(H_M^E) = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (H_{M,exp,i}^E - H_{M,calc,i}^E)^2}{n-p} \right]^{1/2}$$

이성분 매개변수를 이용하여 계산한 결과는 NaOH 전 농도에 걸쳐서 고려된 세 개의 이론 모두 실험치와 많은 오차를 보임을 알 수 있다. 따라서, 농도에 의존하지 않는 매개변수를 이용하여 계산이 어려울 것으로 판단되어, NaOH-물, 물-에탄올에 대한 이성분 매개변수는

Table 4. Experimental excess molar enthalpies (H^E) for the ternary mixtures (H_2O -NaOH-Ethanol) according to molarity of NaOH aqueous solution at T=298.15 K

x_{Naq}^*	$H^E/(J \cdot mol^{-1})$								
	(Excess molar enthalpies according to molarities of NaOH aqueous solution)								
	0.5 m	1.0 m	2.0 m	3.0 m	4.0 m	5.0 m	6.0 m	7.0 m	10.0 m
0.1625	-581.4	-208.8	-185.1	-231.0	-135.0	-108.2	-61.1	-80.5	-242.4
0.2168	-857.1	-360.4	-324.1	-315.2	-184.7	-163.9	-121.7	-142.6	-313.2
0.3061	-1050	-683.4	-466.2	-430.1	-312.2	-266.8	-205.6	-226.4	-461.3
0.3643	-1218	-946.7	-626.7	-515.7	-366.7	-337.4	-251.8	-252.2	-499.4
0.4447	-1328	-1142	-855.9	-619.4	-445.3	-419.5	-330.9	-311.1	-531.5
0.4987	-1490	-1217	-956.9	-684.3	-484.2	-450.6	-361.6	-329.2	-561.8
0.5495	-1732	-1314	-1020	-737.0	-528.5	-485.2	-391.6	-346.1	-577.3
0.6608	-1541	-1358	-1087	-776.3	-557.0	-515.1	-431.6	-327.9	-580.5
0.7461	-1475	-1403	-1118	-792.4	-564.0	-522.7	-451.1	-300.6	-551.0
0.8392	-1448	-1371	-1135	-759.4	-548.0	-512.9	-442.8	-247.0	-517.8
0.9200	-1436	-1225	-1113	-751.1	-530.2	-513.1	-417.6	-250.2	-491.1
1.0000	-1218	-1160	-1102	-719.9	-523.5	-490.8	-411.7	-267.4	-445.3

*: x_{Naq} is the mole fraction of NaOH aqueous solution to total mole moles

Table 7. Binary parameters fitted to the experimental excess enthalpies for several models at 298.15 K and root-mean-square deviations of several models

mola-ity	NRTL		UNIQUAC		e-NRTL		$\sigma(H^E)$		
	Δg_{13}	Δg_{31}	Δu_{13}	Δu_{31}	Δg_{13}	Δg_{31}	NRTL	UNQ-UAC	e-NRTL
0.5	-7423	-98557	-10953	-72130	-2010	-3175	36.02	37.10	17.29
1	-5297	-72375	-8546	-62240	-2004	-2910	27.98	31.00	17.75
2	-3157	-30411	-5554	-32030	-1824	-2715	24.28	19.12	14.41
3	-3078	-13784	-5447	-9030	-1404	-2628	17.46	19.05	16.29
4	-2123	-8184	-4354	-4030	-1084	-2548	16.60	15.21	17.55
5	-1448	-7021	-3051	-3837	-1064	-2458	13.88	12.47	18.38
6	-981	-5338	-2458	-2131	-922	-2414	16.38	11.47	19.01
7	-281	-4038	-2753	-132	-102	-2702	12.43	15.04	17.13
10	-956	-3929	-3055	-125	-72	-2902	13.50	12.00	17.22

문헌 값을 그대로 이용하고, NaOH 농도별로 과잉엔탈피 실험치에 잘 맞도록 NaOH-에탄올의 매개변수를 구하였다. 이렇게 얻어진 농도별 NaOH-에탄올의 이성분 매개변수 그리고 이론치와 실험치를 비교한 결과를 RMSD를 이용하여 Table 7에 정리하였다. 또한, NRTL, UNIQUAC, eNRTL 모델로 계산된 이론치와 실험값을 비교하여 Fig. 3~6에 나타내었다. 이 결과를 보면 농도에 의존하지 않는

매개변수를 이용한 결과에 비해 농도에 의존하는 NaOH-에탄올 매개변수를 이용하여 계산 결과가 매우 개선되었음을 알 수 있다. 전해질 계의 경우 Lee[23]의 실험결과와 마찬가지로 농도가 변할수록 엔탈피의 변화량이 커서 파라미터의 값이 달라지는 것이 확인되었다.

NRTL, UNIQUAC은 보통은 비전해질 계에 적용 가능한 이론이며, 이와 달리 eNRTL은 전해질에 대한 개념이 도입된 이론이므로 전해

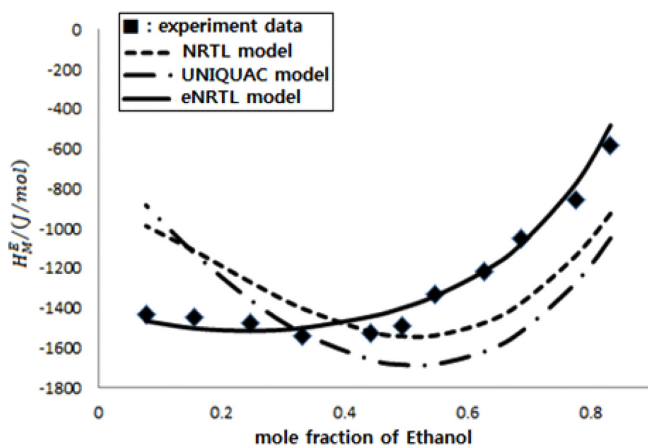


Fig. 3. Comparison of the experimental excess molar enthalpies with the results calculated by several thermodynamic models for NaOH(1)/Water(2)/Ethanol(3) system at 0.5 m NaOH aqueous solution and 298.15 K.

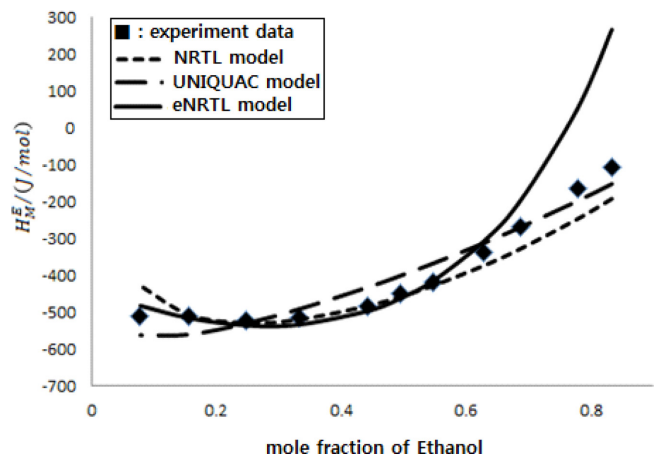


Fig. 5. Comparison of the experimental excess molar enthalpies and the results calculated by several thermodynamic models for NaOH(1)/Water(2)/Ethanol(3) system at 5.0 m NaOH aqueous solution and 298.15 K.

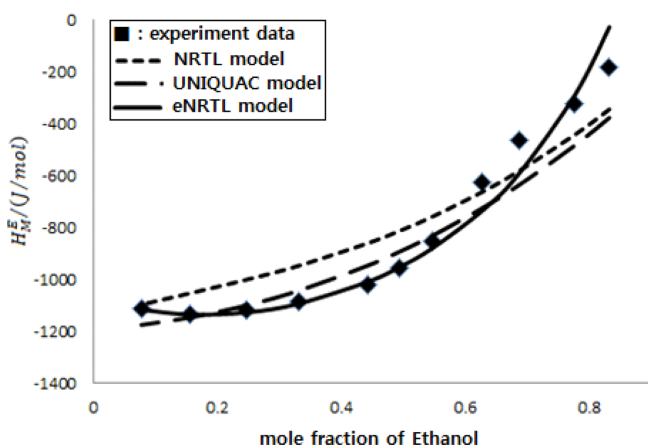


Fig. 4. Comparison of the experimental excess molar enthalpies with the results calculated by several thermodynamic models for NaOH(1)/Water(2)/Ethanol(3) system at 2.0 m NaOH aqueous solution and 298.15 K.

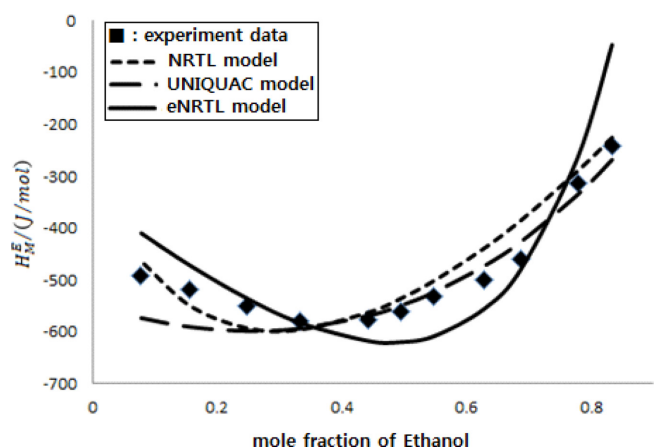


Fig. 6. Comparison of the experimental excess molar enthalpies and the results calculated by several thermodynamic models for NaOH(1)/Water(2)/Ethanol(3) system at 10 m NaOH aqueous solution and 298.15 K.

질계에 적용할 경우, 다른 두 이론에 비해 우수할 것으로 예상되었지만 Table 7의 결과를 보면, 저농도 영역에서는 eNRTL이론의 경우는 부분해리도의 개념이 도입된 이론이므로 다른 두 이론에 비해 우수한 것으로 나타났지만, 고농도 영역에서는 두 이론과 별 차이를 보이지 않았다. 물론, 넓은 농도 범위(0.5~10몰랄농도)에서도 다른 두 이론에 비해 우수한 것으로 나타났다.

세 개의 모델 공히 NaOH의 농도에 따라 얻어진 상호작용 매개변수는 UNIQUAC과 NRTL의 경우는 고농도인 경우 약간 다르긴 하지만, 농도가 높아질수록 절대값이 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 다른 두 개의 매개변수를 NaOH 농도에 의존하지 않는 값을 사용하였으므로 정량적인 영향에 대해서 분석할 수는 없지만, NaOH의 농도가 NaOH와 에탄올 간의 상호작용에 영향을 주는 것으로 생각된다.

5. 결 론

상호작용에 대한 동중계열의 탄소수에 따른 경향을 관련성을 알아보기 위하여 n-hexane을 기준으로 다양한 알칸들(펜탄, 헵탄, 옥탄, 도데칸)과 전해질계인 NaOH/Water/Ethanol 계의 298.15 K에서 과잉 엔탈피를 흐름형 등온미세열량계로 측정하였다.

(1) N-Hexane과 알칸계의 과잉엔탈피 측정 및 계산 결과

- N-Pentane을 제외한 N-Heptane, N-Octane, N-Dodecane의 값은 양의 값을 나타내었으며, 헥산의 물분율이 0.5~0.6 부근에서 최대가 나타나는 비대칭형 형태를 나타내었다.

- 알칸계 에서 모든 계에 대한 과잉 엔탈피 데이터는 탄소의 사슬 길이가 증가함에 따라 과잉 엔탈피의 값도 같이 증가하는 경향을 보였다. 각 열역학 모델의 상호작용 매개변수 역시 사슬길이에 따라 경향성을 보이는 것으로 나타났다.

(2) NaOH 수용액 - 에탄올계의 과잉엔탈피 측정 및 계산 결과

- NaOH/Water/Ethanol 계의 293.15 K에서 NaOH의 농도가 0.5~10 몰랄농도 범위에 대하여 과잉 엔탈피를 측정하였다. 실험 농도 범위에서 과잉엔탈피 실험 결과는 음의 값을 나타내었다.

- NRTL, UNIQUAC 모델 및 eNRTL 모델을 이용하여 293.15 K에서 NaOH/Water/Ethanol 계의 과잉엔탈피를 계산하였다. NaOH 농도에 의존하지 않는 이성분 매개변수를 이용한 경우 실험치와 계산치의 오차가 매우 심하였다. 다른 두 개의 매개변수는 고정시키고 NaOH-에탄올 간의 매개변수를 NaOH의 농도에 따라 조정한 결과 계산 결과가 매우 개선 되었다.

- 저농도 영역에서는 eNRTL이론이 NRTL, UNIQUAC 보다 우수한 결과를 얻었지만, 고농도 영역에서는 세 이론의 결과가 큰 차이를 보이지 않았다. 물론, 넓은 농도 범위(0.5~10몰랄농도)에서도 eNRTL 이론이 다른 두 이론에 비해 우수한 것으로 나타났다.

- 세 개의 모델 공히 NaOH의 농도에 따라 얻어진 상호작용 매개변수는 UNIQUAC과 NRTL의 경우는 고농도인 경우 약간 다르긴 하지만, 농도가 높아질수록 절대값이 감소하는 경향을 나타내었으므로, NaOH의 농도가 NaOH와 에탄올 간의 상호작용에 영향을 주는 것으로 생각된다.

Reference

1. Sandler, S. I., "Models for Thermodynamics and Phase Equilibria

Calculations," Marcel Dekker, New York(1994).

2. Lee, L. L., "Molecular Thermodynamics of Electrolyte Solutions," World Scientific Publishing Co., Hackensack, New Jersey(2008).
3. Gerd B., Teich, J. and Dohm, R., "Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons," *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 253-268(1994).
4. Wendland, M., Hasse, H. and Maurer, G., "Experimental Pressure-Temperature Data on Three- and Four- Phase Equilibria of Fluid, Hydrate, and Ice Phases in the System Carbon Dioxide-Water," *J. Chem. Eng.*, **44**, 901-906(1999).
5. Byun, H. S. and Kwak, C., "A Study of Excess Enthalpy for Ethanol-Acetone-Water System," *Theses Collection*, **12**, 175-183(1994).
6. Socorro, F., Nuez, I. and Rodriguez, M., "Calibration of Isothermal Heat Conduction Calorimeters: Case of Flow Calorimeters," *Measurement*, **33**, 241-250(2003).
7. Pando, C., Renuncio, J. A. R., McFall, T. A., Izatt, R. M. and Christensen, J. J., "The Excess Enthalpies of (carbon dioxide + decane) from 283.15 to 323.15 K at 7.58 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 173(1983).
8. Mock, D., Cabanas A., Renuncio, J. A. R. and Pando, C., "Excess Enthalpies of Mixture of Olive and Supercritical Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluid.*, **14**, 173-180(1999).
9. Yi, C. K., Park, Y. K. and You, S. S., "Measurement of Excess Enthalpies Using a High-pressure Flow Microcalorimeter and Determination of Binary Interaction Parameters for Thermodynamic Models," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(1), 220-224(2009).
10. Lee, B. S. and Kim, K. C., "Measurements and Modeling of the Activity Coefficients and Solubilities of L-alanine in Aqueous Electrolyte Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(4), 519-533(2010).
11. Liu, Y. and Watanasiri, S., "Representation of Liquid-Liquid Equilibrium of Mixed-Solvent Electrolyte Systems Using the Extended Electrolyte NRTL Model," *Fluid Phase Equilib.*, **116**, 193-200(1996).
12. Choi, J. S., Park, D. W. and Phim, J. N., "Application Of NRTL and UNIQUAC Models to Liquid-Liquid Systems with Halogen," *Salts(Part I)*, **4**, 161-169(1987).
13. Mahboobe, B. and Zarei, H., "Correlation of Calorimetric Data of Isoamyl Acetate Plus Primary and Secondary Alcohols (C1-C4) by Redlich-Kister, NRTL and UNIQUAC Models at 298.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, **309**, 155-160(2011).
14. Hosseinali, Z. and Behrooz E. M., "Experimental Study on the Calorimetric Data of Cyclohexanol with Alkanols (C1-C4) and Correlation with the Wilson, NRTL and UNIQUAC Models at T=300 K," *J. Chem. Thermodyn.*, **51**, 139-143(2012).
15. Haghtalab, A. and Paraj, A., "Computation of Liquid-liquid Equilibrium of Organic-ionic Liquid Systems Using NRTL, UNIQUAC and NRTL-NRF Models," *J. mol. liq.*, **171**, 43-49(2012).
16. Jorge, A. J., Barrero, C. R., Maria, M. E. C. and Marschoff, C. M., "On the Application of the NRTL Method To Ternary (liquid + liquid) Equilibria," *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 437-443(2005).
17. Iliuta, M. C., Thomsen, K. and Rasmussen, P., "Extended UNIQUAC Model for Correlation and Prediction of Vapor-liquid-solid Equilibria in Aqueous Salt Systems Containing Non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt Systems," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2673-2686(2000).
18. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice-Hall

- PTR, Upper Saddle River, New Jersey(1999).
19. Simoni, L. D., Lin, Y., Brennecke, J. F. and Stadtherr, M. A., "Modeling Liquid-liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 256-272(2008).
20. Peters, R., Helwig, R. and Keller, J., "A Solvation Model for Vapor-liquid Equilibria in the System H₂O-NaOH from 10 to 85 wt%," *Int. J. Thermophys.*, **17**(1), 99-109(1996).
21. Haghtalab, A. and Peyvandi, K., "Generalized Electrolyte-UNIQUAC-NRF Model for Calculation of Solubility and Vapor Pressure of Multicomponent Electrolytes Solutions," *J. Mol. Liq.*, **165**, 101-112(2012).
22. Alberto, A., José, M. A. and Ana, S., "VLE for Water + Ethanol + 1-octanol Mixtures. Experimental Measurements and Correlations," *Fluid Phase Equilibr.*, **112**, 117-129(1996).
23. Lee, M. H., "Measurements of Excess Enthalpies for 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate System using Isothermal Flow-type Microcalorimeter," Master Thesis, Korea Univ. of Tech. and Edu., Chungnam (2012).