Chemical engineering

Thermodynamics 2 – 3rd project

2018011512 노기혁

2018011758 이영석

Table of contents

0. Abstract·····3

1. Introduction·····3

1-1. Example of SLE·····4

1-2. Material·····5

1-3. Differential Scanning Calorimeter (DSC) ·····5

2. Theory·····7

2-1. Local Composition Model·····7

2-2. Solid-Liquid Equilibrium (SLE)·····8

2-3. Calculation Mechanism·····12

2-4. Models for the Excess Gibbs Energy·····13

2-5. Wilson Equation·····14

2-6. NRTL Equation·····15

2-7. Root Mean Square Deviation (RMSD) ·····16

3. Results and discussion·····18

3-1. TMB1+TMB3·····18

3-2. TMB1+TMB2·····22

3-3. TMB2+TMB3·····26

3-4. Total Anaylsis·····29

4. Conclusion·····32

5. References·····33

6. Appendix·····34

7. Contributions of the members·····42·

8. Meeting-minutes·····42

0. Abstract

고체와 액체상태를 포함하는 상 분리공정의 바탕이 된다. 그 중 TMB isomer는 석유화학 공업에 있어 널리 사용되는 화학 물질이다. 본 프로젝트에서는 TMB isomer를 분석하기 위해 SLE data를 이용하였다. DSC를 이용한 분석이 선행된 후, Wilson, NRTL equation을 모델식으로 활용하였고 RMSD로 오차 값을 계산하여 분석하였다. 나아가 Tamman plot을 통한 그래프를 도출하여 다양한 측면에서 열역학적으로 이를 해석하였다.

1. Introduction

Tetramethyl biphenyl(TMB) isomer는 석유화학 공업(petrochemical industry)과 정밀화학(fine chemical industry)에 있어 널리 사용되는 화학 물질이다. TMB의 정제와 분리는 일반적으로 물질의 끓는점을 이용한 증류를 통해 이루어진다.

하지만 증류를 이용한 방법은 isomer의 비슷한 끓는점으로 인해 낮은 분리 효율을 나타내기 때문에 고순도의 TMB를 얻어내기 어렵다.[1] 이와 반대로 결정화 공정을 이용한 방법은 99.99%의 고순도의 product를 얻어낼 수 있다. 이처럼 결정화 공정은 비슷한 끓는점을 가진 물질, 이성질체, chirality를 가진 물질들을 분리할 때 유용하다.

여기서 Solid-Liquid Equilibrium(SLE)는 결정화 공정에 있어 phase equilibrium data을 통해 상분리의 한계점을 계산할 수 있다. 일반적으로 SLE data는 cooling heat recycling process 또는 static measurement를 이용해 계산하였지만 이 방법은 시간이 오래 걸리고 고온, 저융점 물질에 대해서 정확한 값을 얻기 어려웠다. 이에 대한 대안이 differential scanning calorimetry(DSC) 기법이다. DSC는 적은 시간과 높은 정확도를 보이고 용융된 유기물을 포함한 binary system에 있어 유용하다.

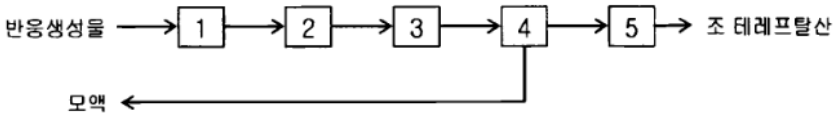
본 프로젝트에서는 TMB1, TMB2, TMB3로 이루어진 binary mixture를 101.2kPa에서 DSC를 이용해 측정된 실제 solid-liquid phase의 거동과 계산한 data를 이용해 TMB1, TMB2, TMB3 각각의 상호작용과 열역학적 성질들을 고찰해 볼 것이다. 이를 위해 Wilson, NRTL 모델식을 이용해 Gibbs energy, entropy, enthalpy를 계산하여 실제 data와 비교를 해봄으로써 해당 모델식의 유용성과 분자론적 관점에서의 TMB 용융의 거동을 알아볼 것이다.

1-1. Example of SLE

고체와 액체상태를 포함하는 상 거동은 화학공학 및 재료공학의 많은 분야에 걸친 중요한 분리 공정의 바탕이 된다. 실제 예시들을 통해 이를 알아보고자 한다.

1) 테레프탈산 제조에서의 결정화 및 고액 분리 공정

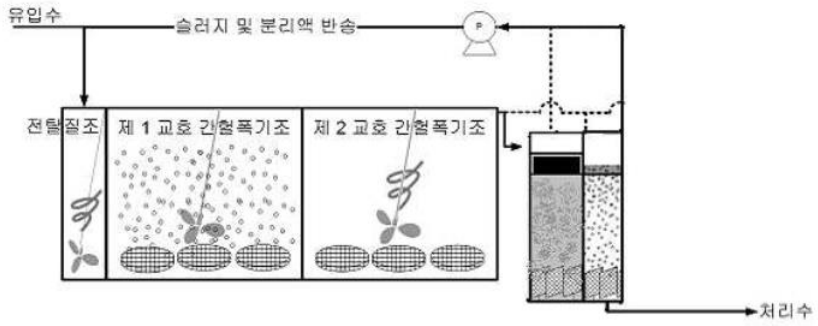
본 발명은 파라자일렌의 산화반응에 의해 생성되는 테레프탈산 및 반응 중간체를 포함하는 슬러리로부터 상기 테레프탈산을 고상으로 분리하는 결정화 및 고액 분리 공정으로서, 상기 반응 중간체는 파라톨루익산 및 4-카르복시벤즈알데히드를 포함하고, 상기 슬러리를 결정화한 후 고온 고압필터에서 필터링하여 상기 테레프탈산은 고상으로 분리하고 상기 반응 중간체를 포함하는 모액은 액상으로 분리하는 단계를 포함하며, 상기 고온 고압필터의 운전 온도는 130~220℃이며, 운전 압력은 10~20kgf/cm^{2}g인 것이 특징인 결정화 및 고액 분리 공정을 제공한다.



테레프탈산 고액 분리 공정[2]

2) 산기관을 이용한 슬러지 고액분리 부상공정에 의한 생물학적 하폐수 처리 장치 및 방법

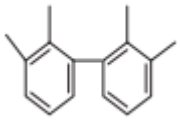
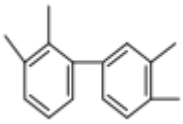
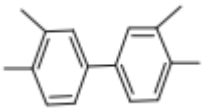
본 발명은 미세 기포 발생용 산기관을 이용한 슬러지 부상 농축 단위공정을 질소, 인 중심의 하수고도처리 공정 후단에 조합해 하폐수 내의 유기물, 입자상 물질 등을 고액분리하기 위한 하폐수 처리 방법 및 그 장치에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 생물학적 하폐수 처리 공정을 거친 슬러지에 미세 기포를 공급하여 슬러지를 부상시켜 고형물질을 고액 분리하는 하폐수 처리방법 및 그 장치에 관한 것으로서, 작은 공기압을 적용하여 균일하고 일정하게 미세 기포를 발생시켜 공급하는 것에 특징이 있다. 본 발명의 이러한 장치 및 방법을 통해, 침전조의 용적과 부지 소요 면적을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 생물학적 처리 반응조의 미생물 농도를 고농도로 유지할 수 있으므로, 유기물, 질소, 인 등의 제거 효율을 크게 향상시킬 수 있다.



슬러지 고액분리 부상공정[3]

1-2. Material

이번 project에서 사용될 Binary mixture를 구성하는 Tetramethyl biphenyl (TMB) isomer들의 구조와 특성은 다음과 같다.

Name	2,2',3,3'-Tetramethylbiphenyl (TMB1)	2,3',3,4'-Tetramethylbiphenyl (TMB2)	3,3',4,4'-Tetramethylbiphenyl (TMB3)
Chemical structure			
Molecular formula	$C_{16}H_{18}$	$C_{16}H_{18}$	$C_{16}H_{18}$
Molecular Weight	210.31g/mol	210.31g/mol	210.31g/mol
Molar volume (V_m)	219.8cm3/mol	219.8cm3/mol	219.8cm3/mol
Melting temperature (T_m)	391.9K	318.3K	349.4K
Enthalpy of fusion (ΔH^{fus})	33.8KJ/mol	23.1KJ/mol	24.8KJ/mol

Properties of TMB[4]

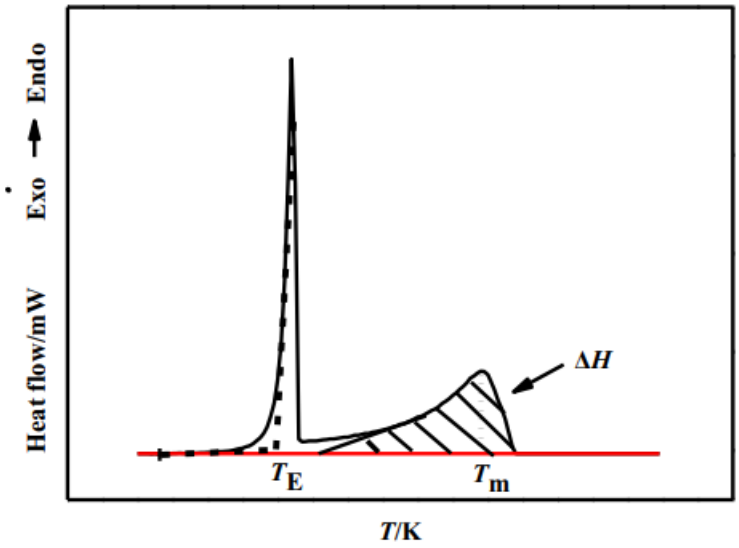
Tetramethyl biphenyl (TMB) isomer는 두개의 phenyl 고리가 연결된 모양의 분자구조를 가지고 있으며, Phenyl을 구성하는 탄소에 4개의 methyl기가 연결되어 있는데, 어느 탄소에 연결되어 있는지에 따라 구조와 성질을 달리한다. TMB isomer의 분자량은 210.31g/mol로 큰 값을 가지고 있다. 이는 3개의 isomer모두 동일하며 이에 따라 Molar volume 역시 동일한 값을 가진다. 다만 구조적인 차이가 있기 때문에 이를 반응에 사용하는 과정에서 melting temperature의 차이가 존재하고, 마찬가지로 enthalpy of fusion의 값 역시 isomer에 따라 다른 값을 나타내게 된다.

1-3. Differential Scanning Calorimeter (DSC)

앞서 서론에서 언급하였던 DSC는 시료물질과 기준물질을 동시에 가열/냉각하여 특정 온도범위에서 방출되거나 흡수되는 열량 측정에 사용되는 분석 기술이다. 기준물질은 가열로 인해 온도가 조절되지만 시료물질은 주어지는 온도에 의해 흡열/발열이 이루어지므로 기준물질과 온도 차이가 생기게 된다. 시료의 온도가 변화하면 시료와 기준물질 간의 온도차를 감지하여 그 온도차를 상

쇄하기 위해 온도가 낮은 쪽으로 에너지를 공급하여 온도를 갖게 하는데, 이때 기록계에는 열의 흐름 dH/dt를 $(m)cal/sec$단위의 온도의 함수로 나타낸다.[5]

DSC 곡선은 온도에 따른 peak의 위치, 모양 및 수로부터 시료의 정성적인 확인을 할 수 있다. Peak의 면적은 엔탈피와 직접 비례하기 때문에 용융, 증발, 중합, 화학 반응 등의 열량을 계산할 수 있다. 이처럼 DSC는 시료의 열역학적 특성을 계산하고 glass transition 온도, 융점 및 결정화를 비롯한 상전이가 발생하는 온도 측정에 사용된다.



특정 2성분계 시스템에서 DSC curve는 2개의 peak를 보인다. 첫 번째 peak는 T_E(eutectic point), 두 번째 peak는 Tm을 의미한다. 본 프로젝트에서는 DSC로 측정한 값들에 대해 각각의 isomer binary system의 거동을 분석해볼 것이다. 101.3kPa의 압력에서 TMB2-TMB3는 $0.6Kmin^{-1}$, TMB1-TMB3는 $2.0Kmin^{-1}$, TMB1-TMB2는 $1.5Kmin^{-1}$의 heat rate 조건 하에서 측정이 이루어졌다. DSC 데이터는 논문을 참고하였다. [6]

DSC를 통해 구한 enthalpy 값은 eutectic point에서 방출하는 열의 양(ΔH_e)을 의미한다. 이 값을 이용해서 Tamman plot을 그릴 수 있다. Tamman plot은 조성과 엔탈피 변화의 관계를 보여준다. x축은 물질의 조성을, y축은 eutectic point에서의 엔탈피 변화를 나타내는데 DSC를 통해 도출한 엔탈피로 그래프를 그려보면 두 개의 선형 방정식으로 근사할 수 있다. Eutectic point보다 작은 조성에서는 양의 기울기를, 큰 조성에서는 음의 기울기를 가지는데 이는 두 선형 그래프가 만나는 지점이 eutectic point를 의미한다.

본 프로젝트에서는 DSC를 통해 계산한 엔탈피 (ΔH_e / Jg^{-1})가 주어졌기 때문에 이를 토대로 그래프를 그려보며 실제 값과 비교해보겠다. 자세한 데이터 값은 Appendix_B에 참조하였다.

2. Theory

2-1. Local Composition Model

Gibbs Free Energy는 에너지와 엔트로피 두 가지 측면에서의 기여로 구성되어 있다. 따라서 Excess Gibbs Free Energy는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$G^R = H^R - TS^R = U^R + PV^R - TS^R$$

기체 혼합물과 비교해보았을 때 혼합 용액의 경우 분자의 거리가 매우 가깝다. 실제 용액은 분자간의 크기나 모양이 다르므로 혼합에 따른 엔트로피 효과인 S^R을 무시할 수 없고 혼합물의 분자 간 상호작용의 에너지 차이가 있다면 H^R 또한 무시할 수 없다. 그러나 만일 용액을 이루는 용매와 용질간이 크기와 모양이 서로 비슷하다면 S^R와 V^R는 무시할 수 있고 오직 U^R만 고려하면 된다. 이러한 용액을 정규 용액(Regular solution)이라고 부른다. 따라서 혼합시의 부피변화와 엔트로피 변화를 무시한다는 가정 하에 정규 용액은 다음과 같은 식을 만족한다.

$$G^R \approx U^R$$

정규 용액에 근거한 용액 이론으로는 2성분계에 있어 Margules equation 또는 Van Larr equation을 적용할 수 있다. 하지만 정규용액 이론에 의해서 잘 맞지 않는 이성분계 혼합물이 존재한다. 앞서 언급한 것처럼 실제 용액은 용액 안에서 다양한 크기의 분자들이 분자간 인력의 영향을 받아 분포하기 때문에 용액내 국부조성(local composition)은 전체 혼합물의 조성과 다르다. 따라서 이를 설명하기 위해 국보조성모델(Local composition model)들이 제시되었다. 그 예시로 Wilson식이 제시되었는데 2성분계에서 이 식은 2개의 parameter를 가진다. 그리고 필요에 따라, 복잡하고 정확한 모델식이 제시되었다. NRTL 식의 경우 2성분계에 대해 3가지 parameter로 식을 나타냈으며 그 외에도 UNIQUC, UNIFAC 모델들로 발전해왔다. 본 프로젝트에서는 Wilson, NTRL식을 이용하여 experimental data와 비교해볼 것이다.

2-2. Solid-Liquid Equilibrium (SLE)

SLE의 조건은 다음과 같다.

$$\hat{f}_i^{\,l} = \hat{f}_i^{\,s} \cdots\cdots\cdots (2.2.1)$$

이를 활동도 계수를 대입하여 표현하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\,id}} = \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i}$$

$$\therefore \hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i$$

$$x_i {\gamma_i}^l {f_i}^l = z_i {\gamma_i}^s {f_i}^s$$

이때 solid와 liquid의 fugacity 비를 ψ_i로 정의하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\psi_i = \frac{{f_i}^s}{{f_i}^l}$$

$$x_i {\gamma_i}^l = z_i {\gamma_i}^s \psi_i \cdots\cdots\cdots (2.2.2)$$

ψ_i의 계산을 용이하게 하기 위해선 다음과 같은 과정이 필요하다.

$$\psi_i = \frac{{f_i}^s(T,P)}{{f_i}^l(T,P)} = \frac{{f_i}^s(T,P)}{{f_i}^s(T_m,P)} \cdot \frac{{f_i}^s(T_m,P)}{{f_i}^l(T_m,P)} \cdot \frac{{f_i}^l(T_m,P)}{{f_i}^l(T,P)}$$

SLE에서 순수 성분 i의 fugacity는 동일하기 때문에 가운데 ${f_i}^s(T_m,P)$와 ${f_i}^l(T_m,P)$의 값은 동일하다. 따라서 위 식을 축약하면 다음과 같다.

$$\psi_i = \frac{{f_i}^s(T,P)}{{f_i}^s(T_m,P)} \cdot \frac{{f_i}^l(T_m,P)}{{f_i}^l(T,P)} \quad \left(\because \frac{{f_i}^s(T_m,P)}{{f_i}^l(T_m,P)} = 1 \right) \cdots\cdots\cdots (2.2.3)$$

Fugacity coefficient은 정의에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$ln\phi = ln\frac{f_i}{P} = \frac{G_i^R}{RT}$$

$$lnf_i = \frac{G_i^R}{RT} + lnP \cdots\cdots\cdots (2.2.4)$$

이때 Residual Gibbs Energy를 계산에 용이하게 변환하면 다음과 같다.

$$d(G_i^R/RT) = \frac{V_i^R}{RT}dP - \frac{H_i^R}{RT^2}$$

$$\left[\frac{\partial(G_i^R/RT)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_i^R}{RT^2}$$

이 식을 (2.2.4)에 대입하면 다음과 같다.

$$dlnf_i = \left[\frac{\partial\left(G_i^R/RT\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_i^R}{RT^2}$$

$$\int_{f_i(T_m,P)}^{f_i(T,P)} dlnf_i = \int_{T_m}^{T} -\frac{H_i^R}{RT^2}dT$$

$$ln\frac{f_i(T,P)}{f_i(T_m,P)} = \int_{T_m}^{T} -\frac{H_i^R}{RT^2}dT$$

$$\therefore \frac{f_i(T,P)}{f_i(T_m,P)} = exp\left[\int_{T_m}^{T} -\frac{H_i^R}{RT^2}dT\right] \cdots\cdots\cdots\cdots (2.2.5)$$

이 식을 (2.2.3)에 대입하여 ψ_i을 나타내 보겠다.

$$\psi_i = \frac{{f_i}^s(T,P)}{{f_i}^s(T_m,P)} \cdot \frac{{f_i}^l(T_m,P)}{{f_i}^l(T,P)} = exp\left[\int_{T_m}^{T} -\frac{H_i^{R,S}}{RT^2}dT\right] \cdot exp\left[\int_{T_m}^{T} -\frac{H_i^{R,l}}{RT^2}dT\right]$$

$$= exp\left[\int_{T_m}^{T} -\left(\frac{H_i^{R,S} - H_i^{R,l}}{RT^2}\right)dT\right]$$

$$= exp\left[\int_{T_m}^{T} \left(\frac{H^l - H^s}{RT^2}\right)dT\right] \cdots\cdots\cdots\cdots (2.2.6)$$

$$\left(\because -\left(H_i^{R,S} - H_i^{R,l}\right) = -\left[\left(H^s - H^{ig}\right) - \left(H^l - H^{ig}\right)\right] = H^l - H^s\right)$$

H_i는 Cp_i로 나타내면 다음과 같다.

$$H_i(T) = H_i(T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^{T} Cp_i dT$$

$$Cp_i(T) = Cp_i(T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^{T} \left(\frac{\partial Cp_i}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\therefore H_i(T) = H_i(T_{mi}) + Cp_i(T_{mi})(T - T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^{T}\int_{T_{mi}}^{T} \left(\frac{\partial Cp_i}{\partial T}\right)_P dT\,dT \cdots\cdots\cdots\cdots (2.2.7)$$

식 (2.2.6)을 (2.2.7)을 이용해 정리하면 다음과 같다.

$$\psi_i = exp\int_{T_{mi}}^{T}\frac{1}{RT^2}\left[\left(H_i{}^l(T_{mi}) + Cp_i{}^l(T_{mi})(T-T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^{T}\int_{T_{mi}}^{T}\left(\frac{\partial Cp_i{}^l}{\partial T}\right)_P dT\,dT\right)\right.$$
$$\left. -\left(H_i{}^s(T_{mi}) + Cp_i{}^s(T_{mi})(T-T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^{T}\int_{T_{mi}}^{T}\left(\frac{\partial Cp_i{}^s}{\partial T}\right)_P dT\,dT\right)\right]dT$$

$$= exp\int_{T_m}^{T}\frac{1}{RT^2}\left[\left(\Delta H_i^{sl} + \Delta Cp_i^{sl}(T-T_{mi}) + \int_{T_{mi}}^{T}\int_{T_{mi}}^{T}\left(\frac{\partial\left(Cp_i{}^l - Cp_i{}^s\right)}{\partial T}\right)_P dT\,dT\right)\right]dT$$

복잡한 적분식을 다음과 같은 과정을 통해 간단히 할 수 있다.

$$1)\ \int_{T_{mi}}^{T}\frac{\Delta H_i^{sl}}{RT^2}dT = \frac{\Delta H_i^{sl}}{R}\left(-\frac{1}{T}+\frac{1}{T_{mi}}\right) = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}}\left(\frac{T-T_{mi}}{T}\right)$$

$$2)\ \int_{T_{mi}}^{T}\frac{\Delta Cp_i^{sl}(T-T_{mi})}{RT^2}dT = \frac{\Delta Cp_i^{sl}}{R}\int_{T_{mi}}^{T}\left(\frac{1}{T}-\frac{T_{mi}}{T^2}\right)dT = \frac{\Delta Cp_i^{sl}}{R}\left(\ln\frac{T}{T_{mi}}+\frac{T_{mi}}{T}-1\right)$$
$$= \frac{\Delta Cp_i^{sl}}{R}\left(\ln\frac{T}{T_{mi}}-\frac{T-T_{mi}}{T}\right)$$

$$3)\ \int_{T_{mi}}^{T}\frac{1}{RT^2}\int_{T_{mi}}^{T}\int_{T_{mi}}^{T}\left(\frac{\partial\left(Cp_i{}^l - Cp_i{}^s\right)}{\partial T}\right)_P dT\,dT = I$$

ΔCp_i^{sl}가 있는 항은 SLE의 거동에 많은 영향을 주지 않는다.[7] 또한 I 로 표현된 마지막 식은 일반적으로 무시된다. 따라서 2), 3)식을 0에 수렴한다고 가정한다면 ψ_i는 다음과 같이 정리된다.

$$\psi_i = exp\frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}}\left(\frac{T-T_{mi}}{T}\right)\cdots\cdots\cdots(2.2.8)$$

지금까지 정리한 식을 식(2.2.2)에 대입하여 SLE의 조건을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$x_i\gamma_i{}^l = z_i\gamma_i{}^s exp\frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}}\left(\frac{T-T_{mi}}{T}\right)\cdots\cdots\cdots(2.2.9)$$

본 프로젝트에서 고체 상태는 완전한 비혼합성(immiscible solid phase)을 가정할 것이다. 해당 조건 하에서 고체의 몰분율 z_i와 활동도 계수 고체의 활동도 계수 $\gamma_i{}^s$의 곱은 1이 된다.[8] 따라서 해당 조건을 이용해 식 (2.2.9)를 정리하면 다음과 같다.

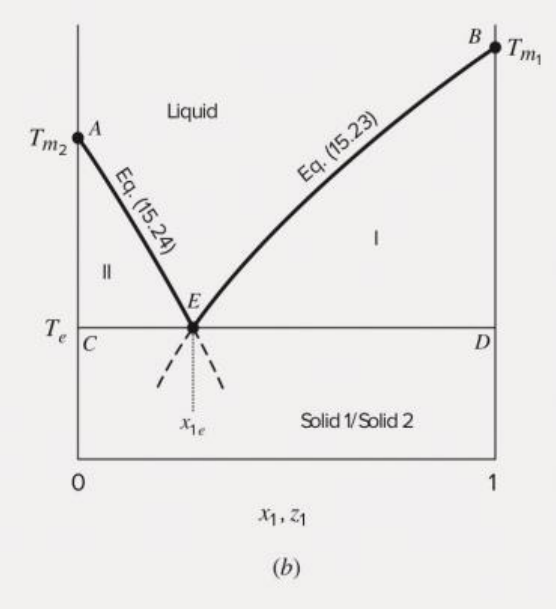
$$x_i = \frac{1}{\gamma_i{}^l}exp\frac{\Delta H_i^{sl}}{R}\frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}}\left(\frac{T-T_{mi}}{T}\right)\cdots\cdots\cdots(1.10)$$

이 식을 이용하여 SLE에 필요한 $T - x_i$의 관계식을 유도할 수 있다. Binary system에서 몰분율은 $x_1 + x_2 = 1$을 만족한다. 따라서 위 식에 대입하면 성분 i에 따른 $T - x_1$의 관계식을 얻을 수 있다.

$$x_1 {\gamma_1}^l = exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}} \left(\frac{T - T_{m1}}{T} \right) \cdots\cdots\cdots (2.2.11)$$

$$x_2 {\gamma_2}^l = exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m2}} \left(\frac{T - T_{m2}}{T} \right) \cdots\cdots\cdots (2.2.12)$$

이 식을 바탕으로 그래프를 그려보면 다음과 같은 형태가 나타난다.[9]



x_{1e}로 표시된 조성은 eutectic point로, binary system에서 두 성분이 균일하게 섞여있지만 온도를 높이거나 낮추면 분리되는 지점이다. 이 지점에서 일어나는 eutectic reaction은 A와 B, 두 개의 금속이 액체 상태일 때는 균일한 액상을 형성하고 있으나, eutectic point를 기점으로 응고 시, 동시에 각각 다른 성분의 2가지 상으로 분리, 정출되는 반응을 의미한다. $T - x_1$ 그래프에서 eutectic point를 기점으로 왼쪽은 식 (2.2.12), 오른쪽은 식(2.2.11)으로 그려진다. Wilson 모델식과 NRTL 모델식을 이용하여 그래프를 그리기 위해 매트랩 알고리즘을 작성해 보았다.

2-3. Calculation Mechanism

앞서 유도한 식을 통해 eutectic point를 계산하기 위한 algorithm은 다음과 같다. Local composition model 중 Wilson, NRTL 모델을 이용하여 구한 활동도 계수를 대입하여 eutectic point를 계산하였다. 활동도 계수를 구하는 부분을 제외한 나머지 과정의 알고리즘은 모두 동일하다. 데이터를 토대로 RMSD를 계산하여 오차의 원인을 고찰해보았다.

Step 1.

SLE의 parameter를 대입한다. 필요한 각 성분에서의 parameter는 논문을 참고하였다.[10]

Table 1
Sources, purity and properties of materials used in this work.

chemical	source	T_m/K	T_m/K (literature)	$\Delta_{fus}H_{m,i}$/J g^{-1}
2,2′,3,3′-Tetramethyl biphenyl (TMB1)	Shandong China	391.9	390.15 [21]	160.94
3,3′,4,4′-Tetramethyl biphenyl (TMB3)	Shandong China	349.4	349.15 [22]	117.96
2,3′,3,4′-Tetramethyl biphenyl (TMB2)	Shandong China	318.3	318.15 [23]	109.83

Step 2.

Wilson, NRTL 식을 이용하여 계산한 활동도 계수를 계산한다.

Step 3.

Eutectic point를 계산한다. Eutectic point는 다음과 같은 식을 만족한다.

$$x_e {\gamma_i}^l - exp\frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{mi}}\left(\frac{T_e - T_{mi}}{T_E}\right) = 0 \quad (i = 1,2)$$

$$x_e = \frac{1}{{\gamma_1}^l} exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right)$$

Step 4.

분석을 위해 실험값에서 주어진 조성에 대하여 eutectic point를 기준으로 Wilson식과 NTRL식을 이용하여 오른쪽 조성은 식 (2.2.11)을, 왼쪽 조성은 식 (2.2.12)로 각각의 온도를 구해서 각각의 편차를 알아볼 것이다.

Step 5.

Step 4에서 구한 data를 기반으로 그래프를 그린다.

매트랩 코드는 Appendix_A에 첨부하였다.

2-4. Models for the Excess Gibbs Energy

이 프로젝트에서 사용할 Wilson, NRTL model들은 모두 활동도 계수($\gamma_i{}^l$)를 특정 equation을 통해 표현한다. 이 equation들은 활동도계수의 정의, binary system에서의 partial molar property를 solution property와 연결해주는 식, 그리고 Redlich/Kister Expansion에 의해 유도된다.

먼저 활동도 계수의 정의는 다음과 같다.

$$ln\gamma_i{}^l = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \cdots\cdots\cdots (2.4.1)$$

다음으로 Redlich/Kister Expansion을 통해 binary system에 대해서 하나의 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \cdots\cdots\cdots\cdots (2.4.2)$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 [B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \cdots]$$

Redlich/Kister Expansion인 식 (2.2)에서 어떤 변형을 취하는지에 따라 식이 결정되고, 이를 x_1에 관하여 미분한 $d(G^E/RT)/dx_1$식 또한 그에 따라 바뀌게 된다. 이에 따라 활동도 계수 식이 새롭게 결정된다.

$$ln\gamma_1 = \frac{\bar{G}_1^E}{RT} = \frac{G^E}{RT} + x_2 \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \cdots\cdots\cdots (2.4.3)$$

$$ln\gamma_2 = \frac{\bar{G}_2^E}{RT} = \frac{G^E}{RT} + x_1 \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \cdots\cdots\cdots (2.4.4)$$

이렇게 새롭게 결정된 활동도 계수 식이 좀더 실제와 가까운 거동을 보일 수 있도록 local composition concept를 적용한다. 이는 분자의 intermolecular force와 size 차이 때문에 발생하는 nonrandom orientation을 보정하여 좀더 실제에 가까운 model을 얻을 수 있게 한다.

2-5. Wilson Equation

Wilson equation은 R/K Expansion에 local composition concept를 적용하여 binary system 기준으로 오직 2개의 parameter(A_{12}, A_{21})로 식을 전개한 것이다.

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}) \cdots\cdots\cdots (2.5.1)$$

A_{12}, A_{21}은 measurable한 parameter인 $\Delta\lambda_{12}$, $\Delta\lambda_{21}$와 molar volume을 통해 온도의 함수로 표현된다.

$$A_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}\right) = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right) \cdots\cdots\cdots (2.5.2)$$

V_i 와 V_j 는 각각 298.15K에서 pure component I, j의 liquid molar volume이고, $\Delta\lambda_{ij}$ 는 characteristic energy parameter of the i-j interaction이다. $\Delta\lambda_{ij}$값은 논문을 참고하였고 값은 다음과 같다.[11]

Table 5
Binary interaction parameters obtained by Wilson and NRTL model.

	Parameters/J mol^{-1}					
	TMB1 + TMP3		TMB2 + TMB3		TMB1 + TMB2	
Wilson	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{21}$	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{21}$	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{12}$
	145628.9	58745.6	−1175.8	48670.6	176957.8	95840.4
NRTL	Δg_{12}	Δg_{21}	Δg_{12}	Δg_{21}	Δg_{12}	Δg_{12}
	11074.3	10930.4	−2353.9	14452.7	13832.7	11910.1

8

식 (2.5.1)와 식 (2.5.2)를 x_1에 관하여 미분한 식을 (식 2.4.3)과 (식 2.4.4)에 대입하면 Wilson model에서의 활동도 계수 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = -[\ln(x_1 + x_2 A_{12}) + x_1 \frac{1 - A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \ln(x_1 A_{21} + x_2) + x_2 \frac{A_{21} - 1}{x_1 A_{21} + x_2} \cdots\cdots\cdots (2.5.3)$$

$$ln\gamma_{wilson,1} = -\ln(x_1 + x_2 A_{12}) + x_2\left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}}\right) \cdots\cdots\cdots (2.5.4)$$

$$ln\gamma_{wilson,2} = -\ln(x_2 + x_1 A_{21}) + x_1\left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}}\right) \cdots\cdots\cdots (2.5.5)$$

식 (2.5.4)과 (2.5.5)를 이용해 TMB1, TMB2, TMB3의 액상 활동도 계수를 구할 수 있다. 이렇게 구한 ${\gamma_i}^l$을 식 (2.2.11), (2.2.12)에 대입하면 다음과 같다.

$$x_1 {\gamma_1}^l = exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right) \cdots\cdots\cdots (2.2.11)$$

$$x_2 {\gamma_2}^l = exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m2}}\left(\frac{T - T_{m2}}{T}\right) \cdots\cdots\cdots (2.2.12)$$

$$x_1 \exp\left[-\ln(x_1 + x_2A_{12}) + x_2\left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1A_{21}}\right)\right] - \left(exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right)\right)$$
$$= 0 \cdots\cdots\cdots\cdots (2.5.6)$$

$$x_2 \exp\left[-\ln(x_2 + x_1A_{21}) - x_1\left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1A_{21}}\right)\right] - \left(exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m2}}\left(\frac{T - T_{m2}}{T}\right)\right)$$
$$= 0 \cdots\cdots\cdots\cdots (2.5.7)$$

주어진 $\Delta\lambda_{ij}$값으로 A_{ij}을 구하고, 이를 0과 1사이의 x_1로 식 (2.5.6)과 2.5.7)에 각각 대입하면 그 접에 대응하는 온도 T를 구할 수 있으므로 $T - x_1$ diagram을 그릴 수 있다.

2-6. NRTL equation

NRTL모델은 3개의 parameter를 포함하고 있으며 NRTL 식에 의한 활동도 계수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{x_1x_2G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{x_1x_2G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \cdots\cdots\cdots\cdots (2.6.1)$$

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \frac{G_{21}\tau_{21}(-x_1^2 + x_2^2G_{21})}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{G_{12}\tau_{12}(x_2^2 + x_1^2G_{12})}{(x_2 + x_1G_{21})^2} \cdots\cdots\cdots\cdots (2.6.2)$$

식 (2.6.1)과 (2.6.2)를 위에 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$ln\gamma_1{}^{NRTL} = x_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}}\right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2}\right] \cdots\cdots\cdots\cdots (2.6.3)$$

$$ln\gamma_2{}^{NRTL} = x_1^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}}\right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2}\right] \cdots\cdots\cdots\cdots (2.6.4)$$

NRTL 모델의 parameter는 온도에 관한 함수이다. 2성분계에서 G_{ij}와 τ_{ij}는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} = 0.3$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$$

α_{ij}는 혼합물의 non-randomness을 나타낸다. α_{ij}는 일반적으로 0.2에서 0.47 사이의 값을 갖는데 Renon에 의해 NRTL 모델[13]에서는 0.3으로 설정하였다. g_{ij}는 이성분계의 상호작용을 나타내는 energy characteristic parameter이고 Δg_{ij}는 조성과 온도에 무관한 adjustable parameter이다. Δg_{ij} 값은 논문을 참고하였고 값은 다음과 같다.

Table 5
Binary interaction parameters obtained by Wilson and NRTL model.

	Parameters/J mol^{-1}					
	TMB1 + TMP3		TMB2 + TMB3		TMB1 + TMB2	
Wilson	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{21}$	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{21}$	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{12}$
	145628.9	58745.6	−1175.8	48670.6	176957.8	95840.4
NRTL	Δg_{12}	Δg_{21}	Δg_{12}	Δg_{21}	Δg_{12}	Δg_{12}
	11074.3	10930.4	−2353.9	14452.7	13832.7	11910.1

8

식 (2.6.3)과 (2.6.4)를 이용해 TMB1, TMB2, TMB3의 액상 활동도 계수를 구할 수 있다. 이렇게 구한 ${\gamma_i}^l$을 식 (2.2.11), (2.2.12)에 대입하면 다음과 같다.

$$x_1{\gamma_1}^l = exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right) \cdots\cdots\cdots (2.2.11)$$

$$x_2{\gamma_2}^l = exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m2}}\left(\frac{T - T_{m2}}{T}\right) \cdots\cdots\cdots (2.2.12)$$

$$x_1 exp\left\{x_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}}\right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2}\right]\right\} = exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m1}}\left(\frac{T - T_{m1}}{T}\right) \cdots\cdots\cdots (2.6.5)$$

$$x_2 exp\left\{x_1^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}}\right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2}\right]\right\} = exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m2}}\left(\frac{T - T_{m2}}{T}\right) \cdots\cdots\cdots (2.6.6)$$

두 식을 통해서 나온 x_1을 비교해서 두 값이 근사할 때까지 x_1에 증분을 더해주었다.

2-7. Root Mean Square Deviation (RMSD)

RMSD는 추정 값 또는 모델이 예측한 값과 실제 환경에서 관측되는 값의 차이를 비교할 때 사용되는 식이다. 각각의 차이는 진차라고 하며 RMSD는 잔차들을 하나의 척도로 종합할 때 사용된다. 본 프로젝트에서는 RMSD를 이용해 Wilson식과 NRTL식을 이용해서 구한 데이터 값이 실제 거동과 얼마나 편차가 있는지 알아볼 것이다. RMSD의 식은 다음과 같다.

$$\sigma_T = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} (T_i^{exp} - T_i^{cal})^2}{N} \right)^2$$

본 프로젝트에서는 계산을 용이하게 하기 위해 실제 값과 모델식에 공통된 조성에 대한 변수를 측정해보았다. Eutectic point를 구하고 해당 지점을 중심으로 좌우 각각의 함수에 조성을 대입하여 각각의 온도를 구하고 위 식에 대입하여 RMSD를 구하여 편차를 알아볼 것이다. RMSD의 값이 작을수록 실제 값의 거동과 유사하다는 것을 의미한다.

3. Results and discussion

3-1. TMB1+TMB3

3-1-1) DSC

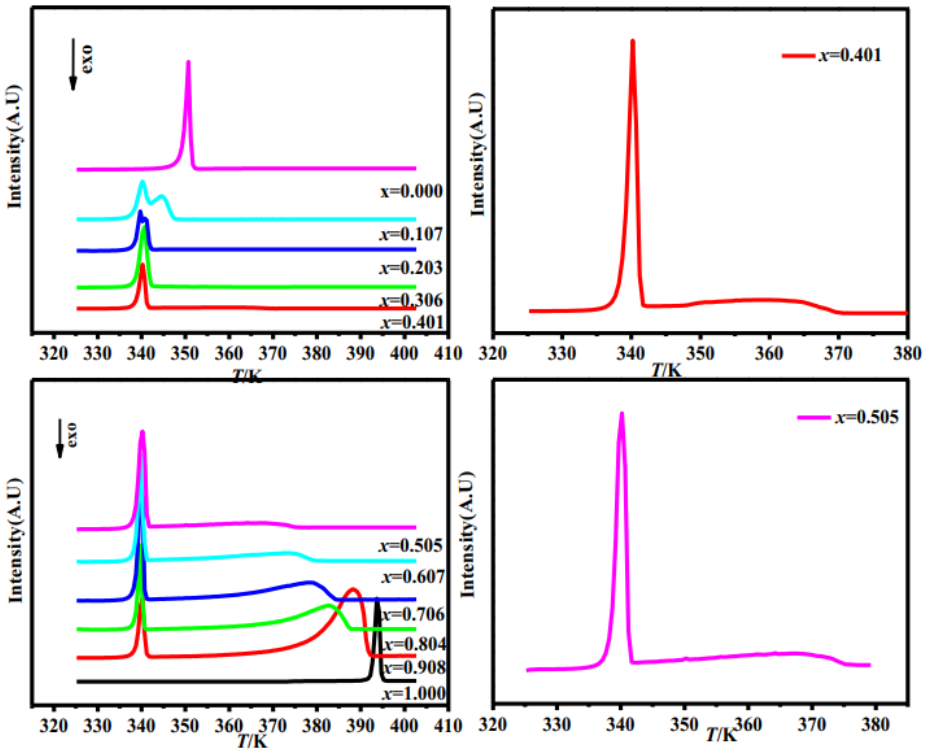


Fig. 5. DSC curves with the heating rates of 2.0 K min^{-1}at different compositions for TMB1 + TMB3 (x represent TMB1).

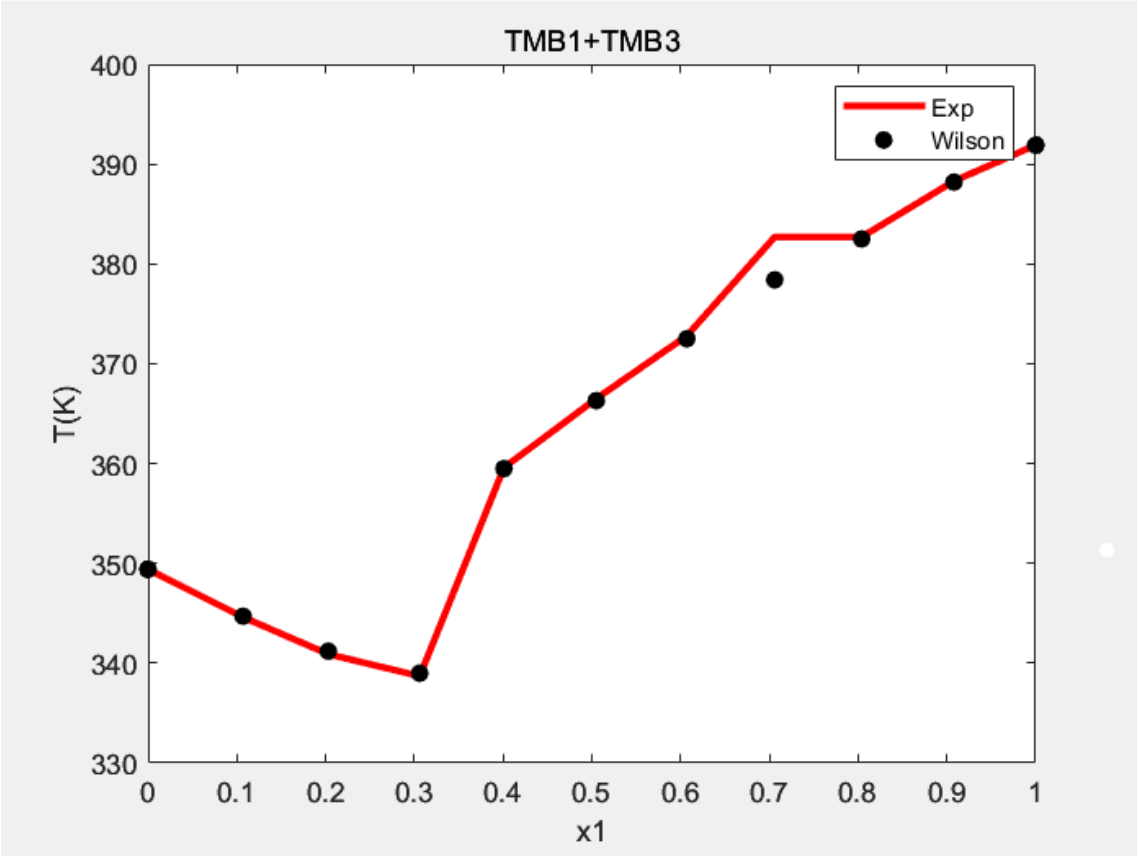
DSC data를 보면 x_1이 0과 1일 때는 일성분계이기 때문에 peak가 한 개밖에 나타나지 않는다. 조성이 0.401, 0.505인 경우는 오른쪽 그래프를 통해 실제로는 2개의 peak를 나타낸다는 것을 알 수 있다. x_1가 0.306일 때 peak가 한 개만 관측되는데 이는 해당 조성이 eutectic point임을 의미한다. Eutectic point는 공융점으로, 단일상이 관측되기 시작하는 onset point이기 때문이다. 따라서 그래프를 통해 계산한 TMB1-TMB3 계의 eutectic 온도와 조성은 각각 다음과 같다.

$$T_{e,exp} = 338.7K \;\; x_{e,exp} = 0.306$$

각 조성에 대하여 측정된 두 번째 peak 즉, Tm과 모델식을 이용하여 측정한 값과 비교해 볼 것이다.

3-1-2) Wilson

먼저 TMB1+TMB3의 phase diagram은 다음과 같다.



Wilson equation을 이용한 phase diagram을 실험 데이터와 비교한 결과, 매우 유사한 거동을 보임을 알 수 있다. 위 과정에서 Melting temperature가 가장 낮을 때의 점인 eutectic point는 다음 위치에서 나타난다.

$$T_e = 339.0K \;\; x_e = 0.295$$

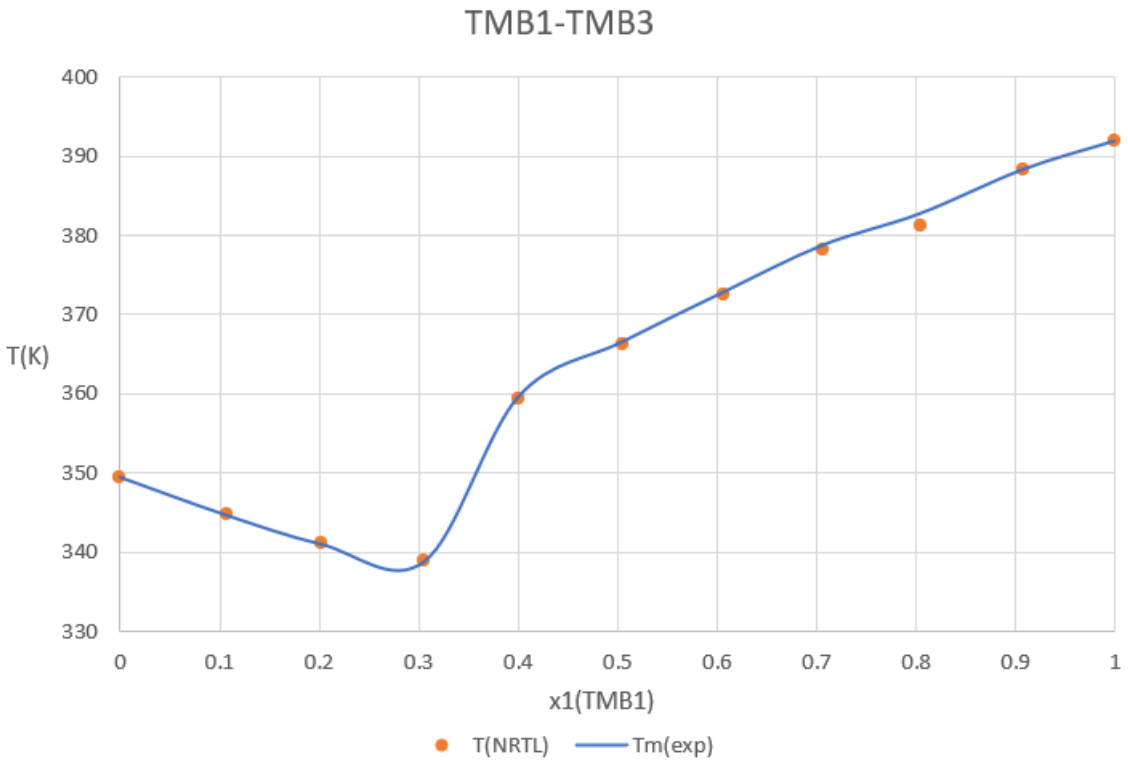
실제 실험으로 구한 eutectic point의 온도와 조성은 각각 338.7K, 0.306으로, 매우 가까운 수치임을 확인할 수 있다.

Wilson model 식이 실제 거동을 얼마나 잘 나타냈는지 수치를 통해 확인하기 위해 RMSD를 사용하여 계산해보았다. 계산 결과는 다음과 같다.

$$\sigma_1 = 0.224, \sigma_2 = 0.652$$

3-1-3) NRTL

매트랩을 코드를 기반으로 TMB1, TMB3의 물성값을 대입하여 계산한 결과, T_e을 기준으로 좌우에 해당하는 식을 대입하여 phase diagram을 그리면 다음과 같다.



그래프를 살펴보면 x1이 1일 때는 TMB1의 녹는점(301.9K), 0일 때는 TMB3(349.4K)의 녹는점을 나타내고 있음을 알 수 있다. 위 과정에서 데이터의 eutectic point는 다음 위치에서 나타난다.

$$T_e = 338.9, x_e = 0.287$$

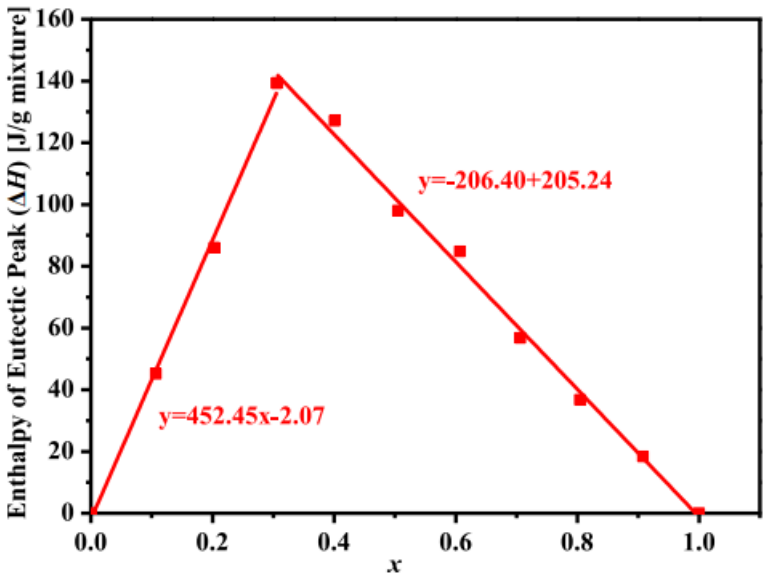
실제 실험으로 구한 eutectic point의 온도와 조성은 각각 338.7K, 0.306으로, 매우 가까운 수치임을 확인할 수 있다.

실제 데이터와 NRTL모델을 비교해본 결과 모델식이 상당히 정확하다는 것을 알 수 있었다. 이를 수식적으로 증명하기 위해 11개의 값에 대하여 RMSD를 구해보았다. 결과는 다음과 같다.

$$\sigma_1 = 0.208, \sigma_2 = 0.588$$

3-1-4) Tamman Plot

1) TMB1+ TMB3



조성에 따른 엔탈피 데이터를 입력한 뒤 기울기의 부호가 바뀌는 부분을 기점으로 두 개의 선형 그래프를 근사하였다. 두 함수가 만나는 지점을 eutectic point에서의 온도라고 하면 eutectic point의 조성은 다음과 같다.

$$x_e \approx 0.315$$

실제 eutectic point의 조성은 0.306으로, 상당히 정확하게 측정된 걸 확인할 수 있었다. 측정된 eutectic point에서의 fusion enthalpy는 $140.45 Jg^{-1}$로, 실제 DSC를 통해 측정된 fusion enthalpy ($\Delta H_e = 139.32/\, Jg^{-1}$)와 유사하였다.

3-2. TMB1+TMB2

3-2-1) DSC

2) TMB1+TMB2

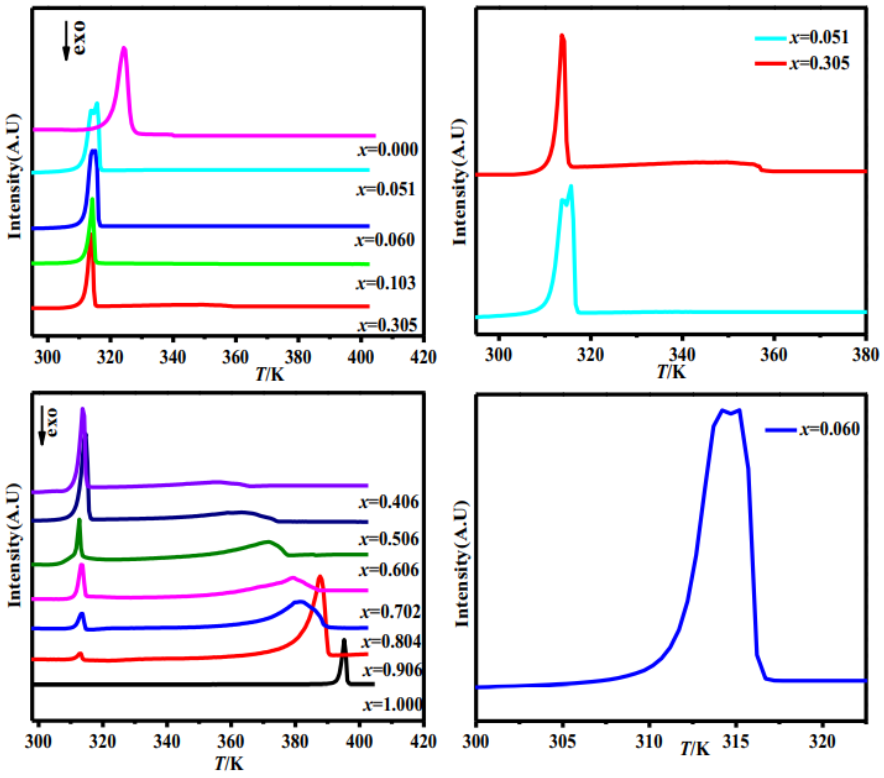


Fig. 4. DSC curves with the heating rates of 1.5 K min^{-1}at different compositions for TMB1 + TMB2 mixture (x represent TMB1).

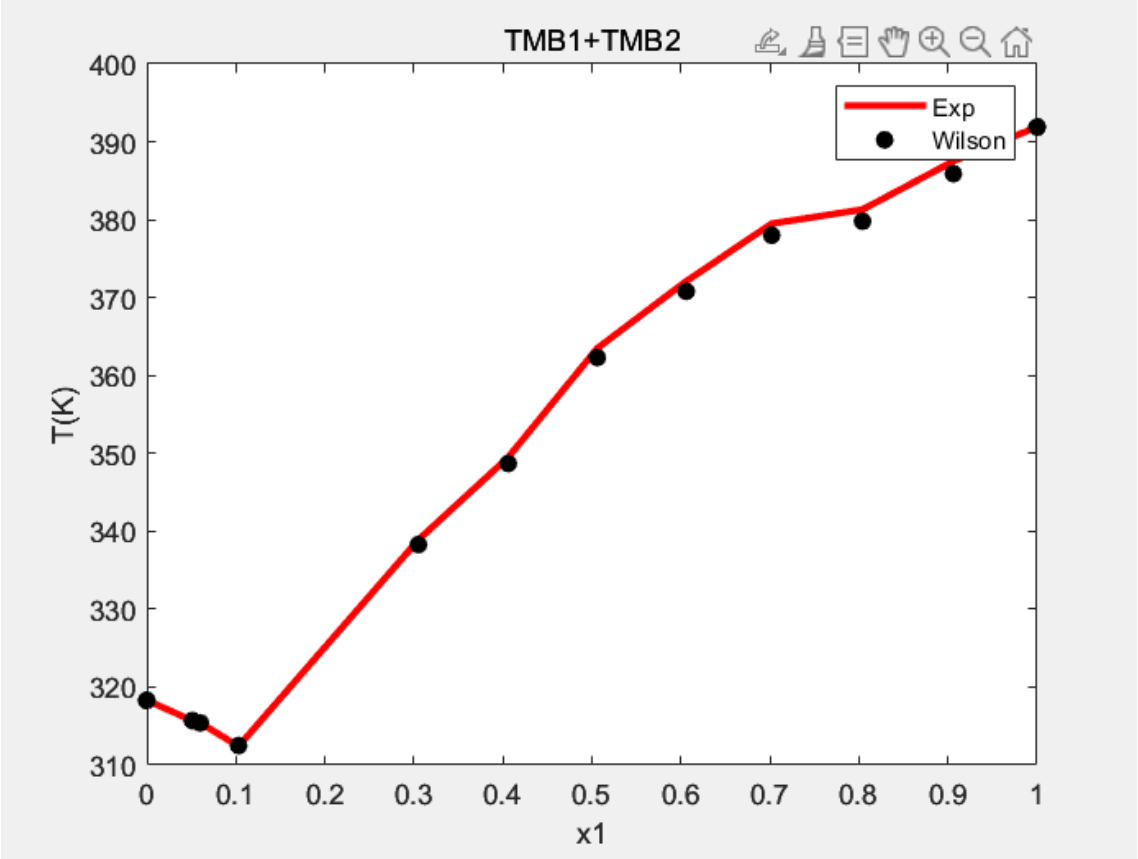
DSC data를 보면 조성이 0과 1인 경우에는 단일 성분으로, 1개의 peak를 나타낸다. x_1가 0.051, 0.305. 0.060인 경우에는 우측의 그래프를 통해 2개의 peak를 나타낸다는 것을 확인할 수 있다. 앞선 경우와 마찬가지로 좌측 그래프의 첫 번째 peak는 조성에 관계없이 일정함을 확인할 수 있다. 이는 해당 조성이 eutectic point임을 의미하고 따라서 data를 토대로 구한 해당 계의 eutectic 온도와 조성은 각각 다음과 같다.

$$T_{e,exp} = 312.4K, x_{e,exp} = 0.103$$

각 조성에 대하여 측정된 두 번째 peak(Tm)과 모델식을 이용하여 측정한 값과 비교해 볼 것이다.

3-2-2) Wilson

TMB1+TMB2의 phase diagram은 다음과 같다.



Wilson equation을 이용한 phase diagram을 실험 데이터와 비교한 결과, 매우 유사한 거동을 보임을 알 수 있다. 위 과정에서 Melting temperature가 가장 낮을 때의 점인 eutectic point는 다음 위치에서 나타난다.

$$T_e = 312.5K \;\; x_e = 0.101$$

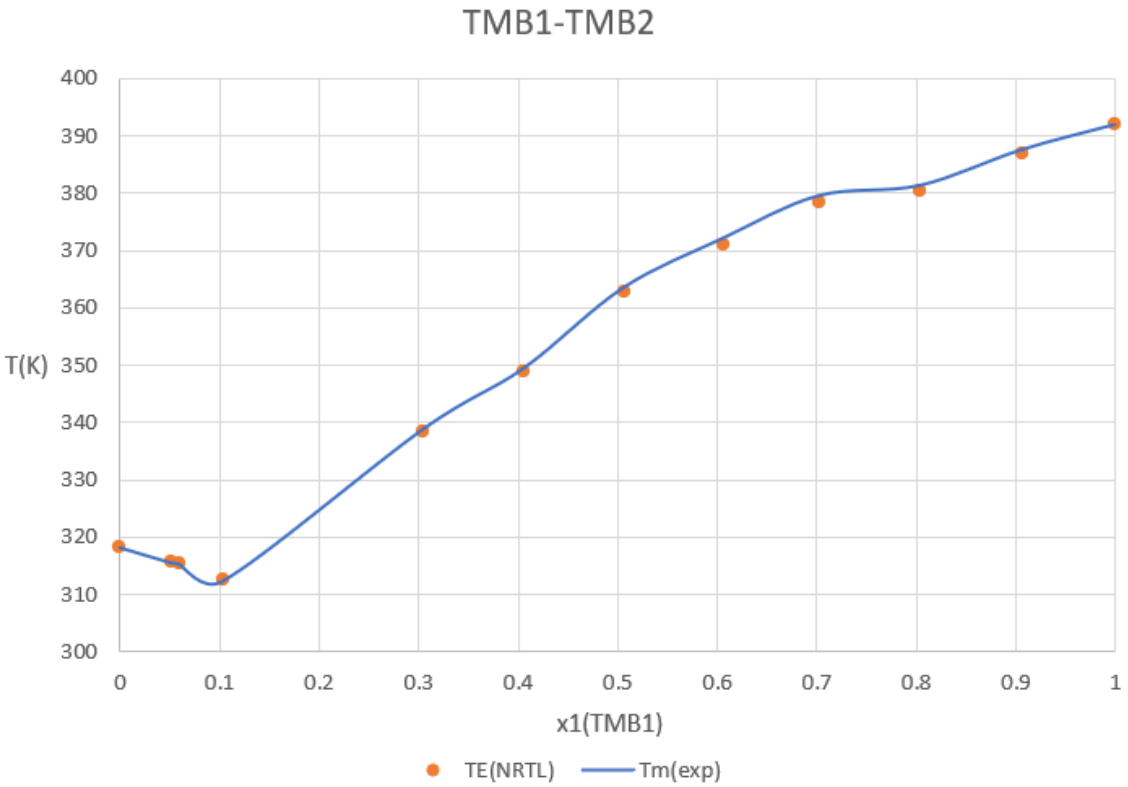
실제 실험으로 구한 eutectic point의 온도와 조성은 각각 312.4K, 0.103으로, 매우 가까운 수치임을 확인할 수 있다.

Wilson model 식이 실제 거동을 얼마나 잘 나타냈는지 수치를 통해 확인하기 위해 RMSD를 사용하여 계산해보았다. 계산 결과는 다음과 같다.

$$\sigma_1 = 0.158, \sigma_2 = 1.264$$

3-2-3) NRTL

매트랩을 코드를 기반으로 TMB1, TMB2 물성값을 대입하여 계산한 결과, T_e을 기준으로 좌우에 해당하는 식을 대입하여 phase diagram을 그리면 다음과 같다.



그래프를 살펴보면 x1이 1일 때는 TMB1의 녹는점(391.9K), 0일 때는 TMB2의 녹는점(318.3K)을 나타내고 있음을 알 수 있다. 위 과정에서 데이터의 eutectic point는 다음 위치에서 나타난다.

$$T_e = 312.5, x_e = 0.097$$

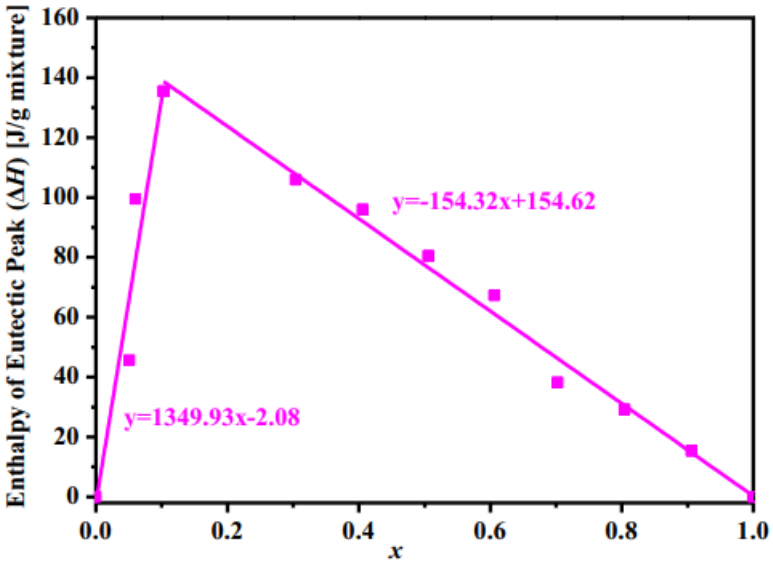
실제 실험으로 구한 eutectic point의 온도와 조성은 각각 312.4K, 0.103으로, 매우 가까운 수치임을 확인할 수 있다.

실제 데이터와 NRTL모델을 비교해본 결과 모델식이 상당히 정확하다는 것을 알 수 있었다. 이를 수식적으로 증명하기 위해 12개의 값에 대하여 RMSD를 구해보았다. 결과는 다음과 같다.

$$\sigma_1 = 0.115, \sigma_2 = 0.729$$

3-2-4) Tamman Plot

2) TMB1+ TMB2



조성에 따른 엔탈피 데이터를 입력한 뒤 기울기의 부호가 바뀌는 부분을 기점으로 두 개의 선형 그래프를 근사하였다. 두 함수가 만나는 지점을 eutectic point에서의 온도라고 하면 eutectic point의 조성은 다음과 같다.

$$x_e \approx 0.104$$

실제 eutectic point의 조성은 0.103으로, 해당 경우에서는 모델식보다 정확하게 측정된 걸 확인할 수 있었다. 측정된 eutectic point에서의 fusion enthalpy는 $138.31 Jg^{-1}$로, 실제 DSC를 통해 측정된 fusion enthalpy ($\Delta H_e = 135.45/ Jg^{-1}$)와 유사하였다.

3-3. TMB2+TMB3

3-3-1) DSC

1) TMB2+TMB3 DSC data

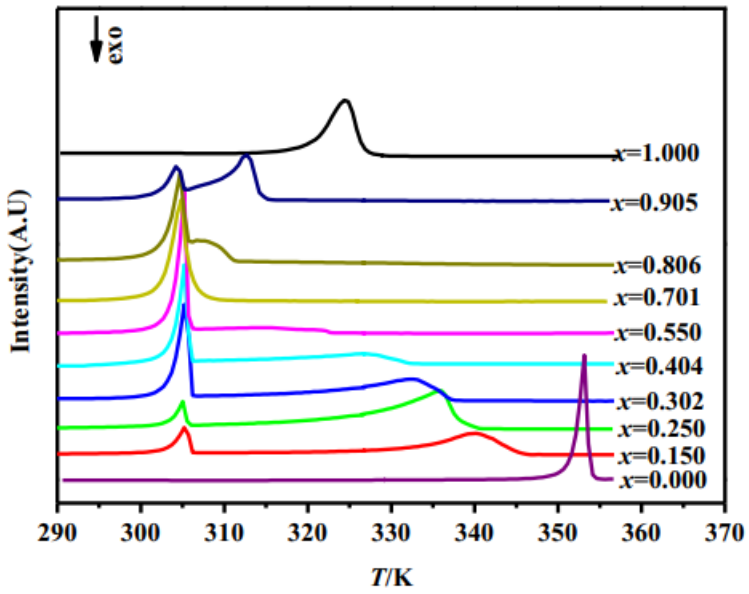


Fig. 3. DSC curves with the heating rates of 0.6 k min^{-1} at different compositions for TMB2 + TMB3 mixture (x represent TMB2).

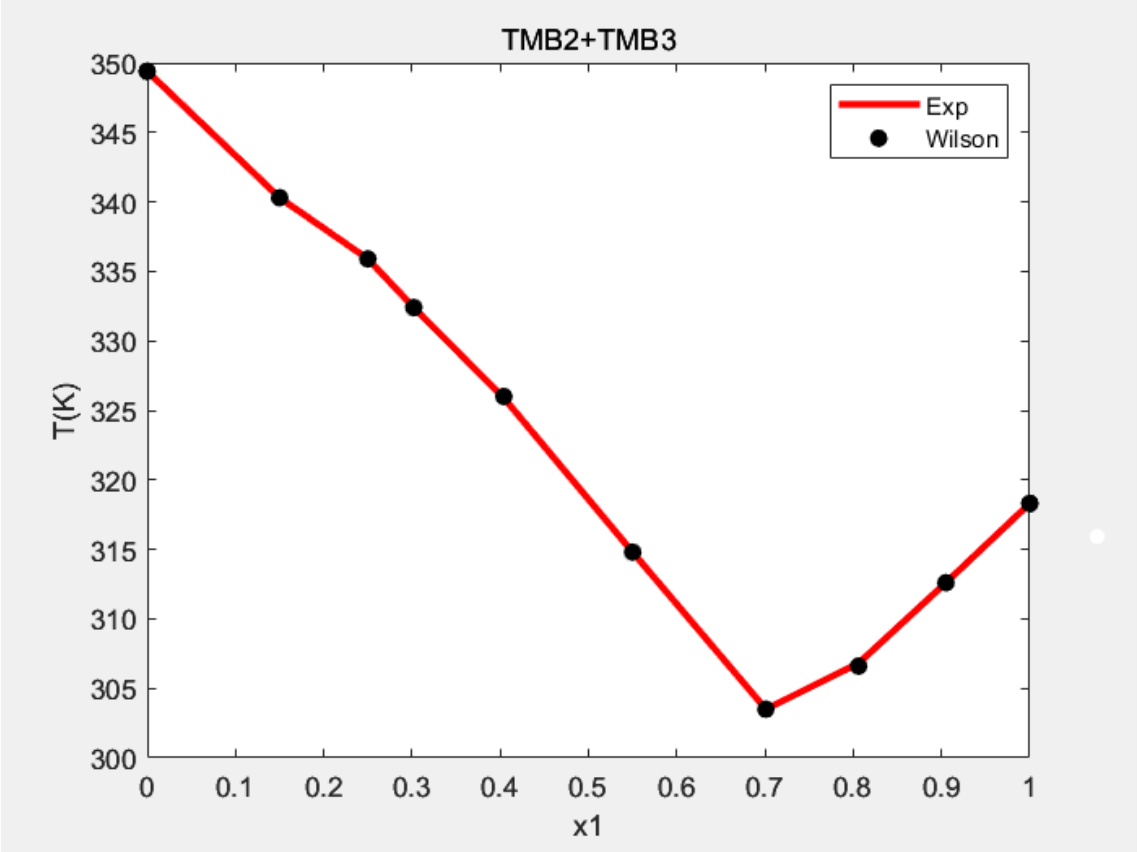
DSC data를 보면 x_1이 0과 1일 때는 일성분계이기 때문에 peak가 한 개밖에 나타나지 않는다. 나머지 data에 대해서는 모두 두 개의 peak가 나타나는데 x_1가 0.701일 때 peak가 한 개만 관측되는데 이는 해당 조성이 eutectic point임을 의미한다. 따라서 그래프를 통해 계산한 TMB2-TMB3 계의 eutectic 온도와 조성은 각각 다음과 같다.

$$T_{e,exp} = 303.5K, x_{e,exp} = 0.701$$

각 조성에 대하여 측정된 두 번째 peak(Tm)과 모델식을 이용하여 측정한 값과 비교해 볼 것이다.

3-3-2) Wilson

마지막으로 TMB2+TMB3의 phase diagram은 다음과 같다.



Wilson equation을 이용한 phase diagram을 실험 데이터와 비교한 결과, 매우 유사한 거동을 보임을 알 수 있다. 위 과정에서 Melting temperature가 가장 낮을 때의 점인 eutectic point는 다음 위치에서 나타난다.

$$T_e = 303.8K \;\; x_e = 0.706$$

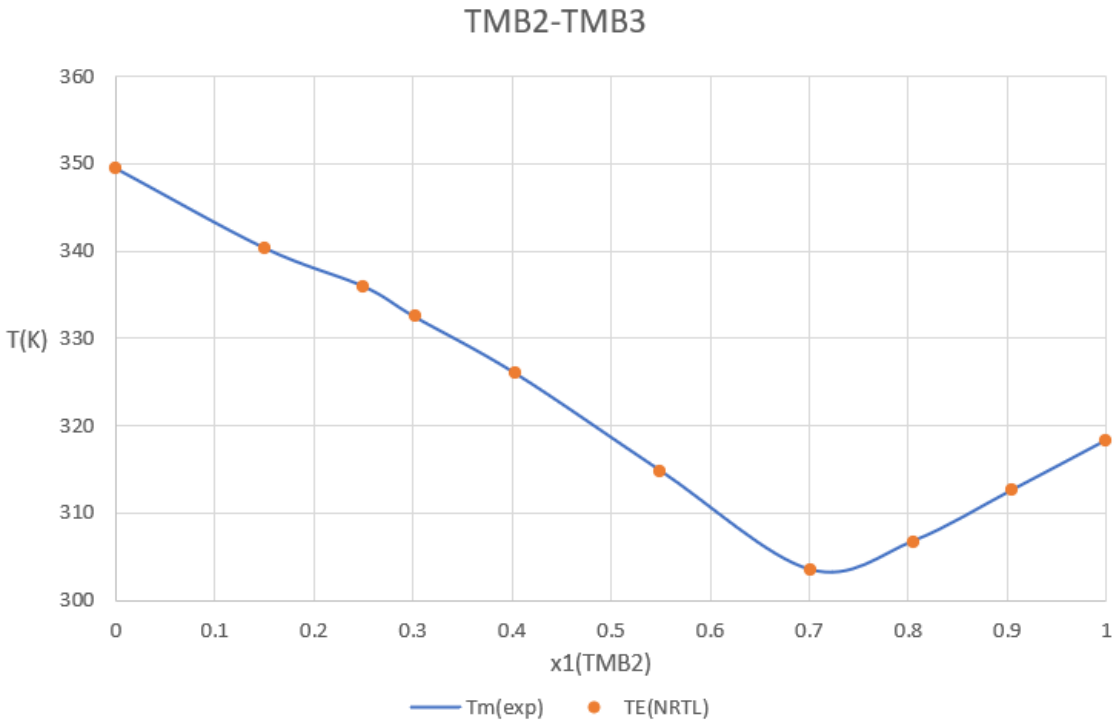
실제 실험으로 구한 eutectic point의 온도와 조성은 각각 303.5K, 0.701으로, 매우 가까운 수치임을 확인할 수 있다.

Wilson model 식이 실제 거동을 얼마나 잘 나타냈는지 수치를 통해 확인하기 위해 RMSD를 사용하여 계산해보았다. 계산 결과는 다음과 같다.

$$\sigma_1 = 0.283, \sigma_2 = 0.141$$

3-3-3) NRTL

매트랩을 코드를 기반으로 TMB2, TMB3 물성값을 대입하여 계산한 결과, T_e을 기준으로 좌우에 해당하는 식을 대입하여 phase diagram을 그리면 다음과 같다.



그래프를 살펴보면 x1이 1일 때는 TMB2의 녹는점(318.3K), 0일 때는 TMB2의 녹는점(349.4K)을 나타내고 있음을 알 수 있다. 위 과정에서 데이터의 eutectic point는 다음 위치에서 나타난다.

$$T_e = 303.5, x_e = 0.712$$

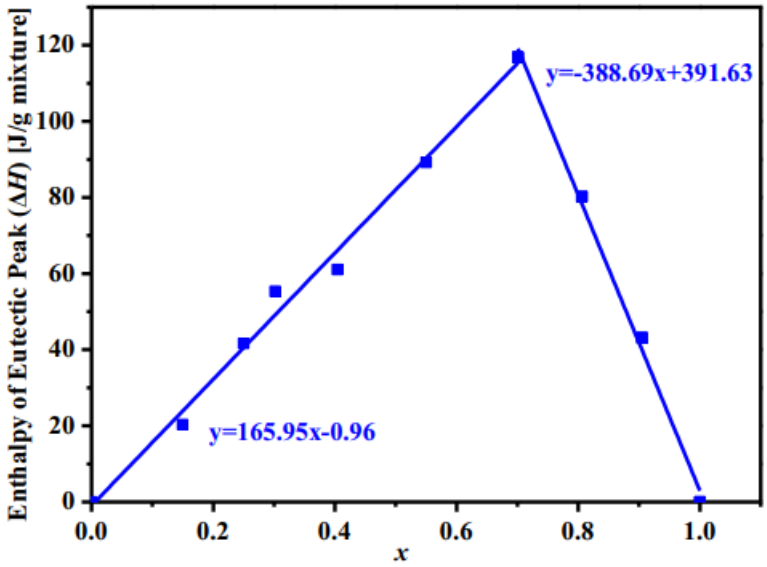
실제 실험으로 구한 eutectic point의 온도와 조성은 각각 303.5K, 0.701으로, 매우 가까운 수치임을 확인할 수 있다.

실제 데이터와 NRTL모델을 비교해본 결과 모델식이 상당히 정확하다는 것을 알 수 있었다. 이를 수식적으로 증명하기 위해 12개의 값에 대하여 RMSD를 구해보았다. 결과는 다음과 같다.

$$\sigma_1 = 0.065, \sigma_2 = 0.058$$

3-3-4) Tamman Plot

3) TMB2+ TMB3



조성에 따른 엔탈피 데이터를 입력한 뒤 기울기의 부호가 바뀌는 부분을 기점으로 두 개의 선형 그래프를 근사하였다. 두 함수가 만나는 지점을 eutectic point에서의 온도라고 하면 eutectic point의 조성은 다음과 같다.

$$x_e \approx 0.694$$

실제 eutectic point의 조성은 0.701으로, 해당 경우에서는 NRTL 모델식보다 정확하게 측정된 걸 확인할 수 있었다. 측정된 eutectic point에서의 fusion enthalpy는 $114.21 Jg^{-1}$로, 실제 DSC를 통해 측정된 fusion enthalpy ($\Delta H_e = 116.87/ Jg^{-1}$)와 유사하였다.

3-4) Total Analysis

TMB1+TMB3, TMB1+TMB2, TMB2+TMB3 3가지 경우에 대하여 구한 실제 eutectic point, Wilson, NRTL 모델식을 이용해 구한 eutectic point 값을 표로 정리해보았다.

i) TMB1+TMB3

	T_e(K)	x_e	$RMSD(\sigma_1)$	$RMSD(\sigma_2)$
Experimental data	338.7	0.306		
Wilson eq.	339.0	0.295	0.224	0.652
NRTL eq.	338.9	0.287	0.208	0.588

ii) TMB1+TMB2

	T_e(K)	x_e	$RMSD(\sigma_1)$	$RMSD(\sigma_2)$
Experimental data	312.4	0.103		
Wilson eq.	312.5	0.101	0.158	1.264
NRTL eq.	312.5	0.097	0.115	0.729

iii) TMB2+TMB3

	T_e	x_e	$RMSD(\sigma_1)$	$RMSD(\sigma_2)$
Experimental data	303.5	0.701		
Wilson eq.	303.8	0.706	0.284	0.141
NRTL eq.	303.5	0.712	0.065	0.058

Wilson과 NRTL 모델식을 이용하여 조성(x_e)에 대한 온도 그래프를 그려보았다. $x_e = 1, x_e = 0$인 부분에 대해서는 binary system에서의 각 성분 1,2의 Tm을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 1), 2), 3) 각각의 경우에 대해서 성분 1은 TMB1, TMB1, TMB2 성분 2는 TMB3, TMB2, TMB3을 나타낸다.

실험값과의 오차를 수치로 나타내기 위해 계산한 RMSD값은 그 값이 작을수록 실제 data와 유사하다는 것을 의미한다. Eutectic point를 기준으로 좌우에 적용한 식의 형태가 다르기 때문에 RMSD를 각각 따로 구해주었다. σ_1는 조성이 eutectic point보다 작은 경우를, σ_2는 eutectic point보다 큰 경우를 의미한다. i), ii) 혼합물은 σ_1이 σ_2보다 크고 iii) 혼합물은 σ_2이 더 큰 것을 확인할 수 있었다. i), ii)의 경우에는 조성이 eutectic point보다 작을 때의 data가 더 많고 iii)의 경우에는 반대임을 통해 표본이 많을수록 RMSD는 더욱 정확하게 측정될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

$T - x_1$ 그래프를 그리기 위해 Wilson, NRTL 모델식을 사용하였는데 RMSD 값을 비교해보면 모든 경우에 대해서 NRTL이 Wilson 식보다 정확하다는 것을 확인할 수 있다. Wilson식은 2개의 parameter를 사용하지만 NRTL은 3개의 parameter를 사용하기 때문에 혼합물의 거동을 더 정확히 예측할 수 있다.

혼합물의 관점에서는 모든 모델식에 대하여 iii), i), ii) 순으로 오차가 적은 것을 확인할 수 있다. 오차가 가장 많이 발생하는 두 경우는 TMB1+TMB3, TMB1+TMB2로, 두 경우에 있어 TMB1가 공통적으로 존재한다. 앞선 표 [4]에서 볼 수 있다시피 TMB1의 녹는 점은 세 가지 isomer중 가장 높고 그에 따른 fusion enthalpy 또한 가장 높다. 녹는 점은 분자 간 거리가 멀어지며 고체 상에서 액체 상으로의 상전이가 일어나는 온도이다. 즉 fusion enthalpy가 높다는 것은 분자 간 결합을 없애기 위해 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 의미한다. 따라서 TMB1는 다른 isomer들에 비해 분자 간 인력이 상대적으로 크다는 것을 의미한다. 계산한 결과를 바탕으로 분석해보면 혼합물 내 분자 간 인력이 클수록 존재할수록 모델식의 오차가 크다는 것을 알 수 있다. 이는 실제 혼합

물의 fusion enthalpy 변화를 통해 설명할 수 있다.

앞서 isomer의 물성(표 [4])을 통해 각 isomer의 순수성분 fusion enthalpy ($(H_{fus}/Jg^{-1}$)를 계산하면 다음과 같다.

$$\Delta H^{fus}(TMB1) = 280.95 Jg^{-1}$$
$$\Delta H^{fus}(TMB2) = 192.00 Jg^{-1}$$
$$\Delta H^{fus}(TMB3) = 206.13 Jg^{-1}$$

DSC를 통해 계산한 혼합물의 fusion enthalpy는 다음과 같다.

$$\Delta H_e(TMB1 + TMB3) = 139.32/\, Jg^{-1}$$
$$\Delta H_e(TMB1 + TMB2) = 135.45/\, Jg^{-1}$$
$$\Delta H_e(TMB2 + TMB3) = 116.87/\, Jg^{-1}$$

두 data를 비교해보았을 때 순수 성분에 비해 혼합물의 fusion enthalpy가 감소했다는 것을 확인할 수 있다. 이는 TMB의 서로 다른 두 순수 성분을 혼합하면 분자 간 인력이 순수 성분에 비해 감소한다는 것을 의미한다. 즉 TMB isomer의 실제 거동은 분자 간 인력이 작을수록 정확히 예측할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 분자 간 인력이 강할수록 오차가 증가하는 경향성을 증명할 수 있다.

하지만 경향성에 의하면 실제 fusion enthalpy가 가장 큰 TMB1+TMB3의 경우가 오차의 경향성이 가장 커야 하는데 두 모델식에 대해 TMB1+TMB2의 오차가 가장 크게 측정됐다. DSC를 통해 측정한 실제 혼합물의 eutectic point에서의 fusion enthalpy를 보면 TMB1+TMB3 혼합물의 fusion enthalpy가 가장 컸다. 실제 혼합물의 경향성과 모델식을 이용하여 계산한 값으로 보아 이는 모델식에 의한 오차라고 판단되었다. Wilson과 NRTL모델은 molecular interaction을 반영하는 enthalpy term로만 구성된 식이다. 여기에 entropy 개념이 추가된 model 식이 UNIQUAC, UNIFAC 모델식이다. [14] 이 두 식은 Wilson, NRTL모델보다 더 정확하게 혼합물을 예측할 수 있다. 본 프로젝트에서 발견된 오차는 더 발전된 local composition model을 사용함으로써 해결할 수 있을 것으로 예상된다.

.

4. Conclusion

본 프로젝트에서는 석유화학에 주요 사용되는 tetra methyl biphenyl의 3가지 isomer를 선정하여 3가지 binary system에 관하여 해석하였다. 두 물질의 혼합물이 상전이가 일어나는 온도를 측정하기 위해 SLE를 사용하였다. Eutectic point를 찾기 위해 필요한 액체 활동도 계수 (γ_i)를 계산하기 위해 local composition model 중 Wilson과 NRTL 모델식을 사용하였다. 실제 data와 비교하기 위해서 DSC를 사용해 실제 data를 도출하였다.

매트랩을 사용하여 eutectic point를 구하고 실제 data 조성에 대하여 온도를 구하고 RMSD를 계산함으로써 오차를 수식적으로 나타냈다. Wilson 식에 비해 NRTL 식이 더 정확하였다. NRTL은 3개의 parameter를, Wilson은 2개의 parameter를 이용하기 때문에 혼합물의 정확한 거동을 위해서는 NRTL식이 더 유용하다는 것을 계산을 통해 확인할 수 있었다.

3가지 혼합물에 대해서는 TMB1이 포함된 혼합물이 대체적으로 큰 오차를 보였다. 오차의 경향성의 원인을 알아보기 위해 혼합물의 fusion enthalpy 변화를 분석하였다. DSC를 이용해 계산한 혼합물의 eutectic point에서의 fusion enthalpy를 보면 순수 성분일 때보다 fusion enthalpy가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 TMB isomer 혼합물은 순수 성분에 비해 분자 간 인력이 감소한다는 것을 알 수 있었다. 즉 TMB isomer의 분자 간 인력이 작아야 해당 혼합물의 거동을 정확히 예측할 수 있는데 TMB의 순수 성분 fusion enthalpy는 TMB1, TMB3, TMB2 순으로 높기 때문에 TMB1가 포함된 혼합물일수록 오차가 크다는 것을 증명할 수 있었다.

하지만 순수 성분의 fusion enthalpy를 보면 TMB1+TMB3일 때 오차가 가장 커야 하는데 본 프로젝트에서는 TMB1+TMB2 혼합물의 오차가 가장 큰 것으로 계산되었다. DSC를 통해 측정한 실제 혼합물의 eutectic point에서의 fusion enthalpy를 보면 TMB1+TMB3 혼합물이 가장 큰 것으로 보아 이러한 오차는 Wilson, NRTL 모델식에서 발생한 오차라고 판단되었다.

이렇게 local composition model을 통해 TMB isomer의 상전이 온도, eutectic point를 구할 수 있었고 enthalpy 변화에 따른 혼합물의 경향성을 확인할 수 있었다. UNIQUAC, UNIFAC 모델식은 Wilson, NRTL식에 entropy term을 추가한 식으로, 혼합물의 거동을 더 정확히 예측할 수 있을 것으로 예상된다.

References

[1] Shijie Xu, 2020,『Determination and correlation of binary molten solid-liquid equilibria of tetramethyl biphenyl isomers』, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

[2] 테레프탈산 고액 분리 공정 - https://patents.google.com/patent/KR101194067B1/ko

[3] 슬러지 고액분리 부상공정 - https://patents.google.com/patent/KR100839035B1/ko

[4] Properties of TMB - http://www.chemspider.com/

[5] 심경진, 2009, "반응·안전성 특성–시차주사열량계(DSC)",『한국산업안전보건공단』, TS-TA-1 ,1-3

[6] [1] Shijie Xu, 2020,『Determination and correlation of binary molten solid-liquid equilibria of tetramethyl biphenyl isomers』, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

[7] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, and M. T. Swihart, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 8th ed. McGraw-Hill Education, 2018

[8] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, and M. T. Swihart, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 8th ed. McGraw-Hill Education, 2018

[9] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, and M. T. Swihart, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 8th ed. McGraw-Hill Education, 2018

[10] Shijie Xu, 2020, "Determination and correlation of binary molten solid-liquid equilibria of tetramethyl biphenyl isomers", Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

[11] Shijie Xu, 2020, "Determination and correlation of binary molten solid-liquid equilibria of tetramethyl biphenyl isomers", Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

[12] Shijie Xu, 2020,『Determination and correlation of binary molten solid-liquid equilibria of tetramethyl biphenyl isomers』, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

[13] Shijie Xu, 2020,『Determination and correlation of binary molten solid-liquid equilibria of tetramethyl biphenyl isomers』, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

[14] Djalel Trache, 2012,『Experimental determination and prediction of (solid+liquid) phase equilibria for binary mixtures of aromatic and fatty acids methyl esters』,『Journal of Thermal Analysis andCalorimetry』

Appendix_A

1) Matlab code for Wilson equation (TMB1+TMB3)

```
>> %EXP data
EXP_x1=[0, 0.107, 0.203, 0.306, 0.401, 0.505, 0.607, 0.706, 0.804, 0.908, 1];
EXP_T=[349.4, 344.6, 340.9, 338.7, 359.6, 366.5, 372.8, 378.7, 382.7, 388.3, 391.9];
%plot parameter
T1=ones(1,18);
x1_1=ones(1,18);
%STEP1 : Parameter & Wilson model
R=8.314*10^(-3); %KJ/mol*K
Tm=[391.9, 349.4]; %K
fusH=[33.8, 24.8]; %KJ/mol
Vm=[210.31, 210.31]; %cm^3/mol
%searching parameter
% 처음에 x_1=0에서 시작, delx=0.001, if문 조건 0.01로 부여
% 그 후 더 확실한 범위를 찾기 위해서 x_1=0.295, delx=0.0001, if문 조건 0.001로 부여
x_1=0.295; x_2=1-x_1;
delx=0.000001;
eutec=0;
%Wilson equation parameter
A12_11=145.6; A21_22=58.7; %KJ/mol
Lam12=@(T)(Vm(2)/Vm(1))*exp((-A12_11)/(R*T));
Lam21=@(T)(Vm(1)/Vm(2))*exp((-A21_22)/(R*T));
%STEP2 : xe & Te searching
while eutec==0
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_1=@(T)exp(-log(x_1+x_2*Lam12(T))+x_2*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    act_coeff_2=@(T)exp(-log(x_2+x_1*Lam21(T))+x_1*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    psi1=@(T)exp((fusH(1)/(R*Tm(1)))*((T-Tm(1))/T));
    psi2=@(T)exp((fusH(2)/(R*Tm(2)))*((T-Tm(2))/T));
    rf=@(T)x_1*act_coeff_1(T)-psi1(T);
    lf=@(T)x_2*act_coeff_2(T)-psi2(T);
    T_rf=fzero(rf,400);
    T_lf=fzero(lf,400); ...

    if abs(T_rf-T_lf)<0.001
        Te=(T_rf+T_lf)/2;
        xe=x_1;
        eutec=1;
    else
        x_1=x_1+delx;
        disp(x_1)
    end
end
%STEP3 : 0<x_1<xe &<x_1<1
%0<x_1<xe
for i = 1:10
    x_1data=linspace(0,xe,10);
    x_1=x_1data(1,i);
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_2=@(T)exp(-log(x_2+x_1*Lam21(T))+x_1*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    f_2=@(T)x_2*act_coeff_2-psi2(T);
    T_1=fzero(f_2,350);
    x1_1(1,i)=x_1;
    T1(1,i)=T_1;
end
%xe<x_1<1
for i=1:10
    x_1data=linspace(0,xe,10);
    x_1=x_1data(1,i);
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_1=@(T)exp(-log(x_1+x_2*Lam12(T))+x_2*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    f_1=@(T)x_1*act_coeff_1-psi1(T);
    T_1=fzero(f_1,350);
    x1_1(1,10+i)=x_1;
    T1(1,10+i)=T_1;
end ...

%EXP plot
plot(EXP_x1,EXP_T,'r-',LineWidth=2.5);
hold on
%STEP 4 : plot
plot(x1_1,T1,'m-','ko',MarkerSize=6,MarkerFaceColor='k');
%graph setting
xlabel("x1")
ylabel("T(K)")
title("TMB1+TMB3")
legend({'Exp','Wilson'})
```

2) Matlab code for Wilson equation (TMB1+TMB2)

```
%EXP data
EXP_x1=[0, 0.051, 0.06, 0.103, 0.305, 0.406, 0.506, 0.606, 0.702, 0.804, 0.906, 1];
EXP_T=[318.3, 315.7, 315.4, 312.4, 338.9, 349.5, 363.5, 372.1, 379.5, 381.3, 387.5, 391.9];
%plot parameter
T1=ones(1,20);
x1_1=ones(1,20);
%STEP1 : Parameter & Wilson model
R=8.314*10^(-3); %KJ/mol*K
Tm=[391.9, 318.3]; %K
fusH=[33.8, 23.1]; %KJ/mol
Vm=[210.31, 210.31]; %cm^3/mol
%searching parameter
% 처음에 x_1=0에서 시작, delx=0.001, if문 조건 0.01로 부여
% 그 후 더 확실한 범위를 찾기 위해서 x_1=0.101, delx=0.0001, if문 조건 0.001로 부여
x_1=0.101; x_2=1-x_1;
delx=0.000001;
eutec=0;
%Wilson equation parameter
A12_11=177.0; A21_22=95.8; %KJ/mol
Lam12=@(T)(Vm(2)/Vm(1))*exp((-A12_11)/(R*T));
Lam21=@(T)(Vm(1)/Vm(2))*exp((-A21_22)/(R*T));
%STEP2 : xe & Te searching
while eutec==0
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_1=@(T)exp(-log(x_1+x_2*Lam12(T))+x_2*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    act_coeff_2=@(T)exp(-log(x_2+x_1*Lam21(T))+x_1*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    psi1=@(T)exp((fusH(1)/(R*Tm(1)))*((T-Tm(1))/T));
    psi2=@(T)exp((fusH(2)/(R*Tm(2)))*((T-Tm(2))/T));
    rf=@(T)x_1*act_coeff_1(T)-psi1(T);
    lf=@(T)x_2*act_coeff_2(T)-psi2(T);
    T_rf=fzero(rf,400);
    T_lf=fzero(lf,400); ...

    if abs(T_rf-T_lf)<0.001
        Te=(T_rf+T_lf)/2;
        xe=x_1;
        eutec=1;
    else
        x_1=x_1+delx;
        disp(x_1)
    end
end
%STEP3 : 0<x_1<xe &<x_1<1
%0<x_1<xe
for i = 1:10
    x_1data=linspace(0,xe,10);
    x_1=x_1data(1,i);
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_2=@(T)exp(-log(x_2+x_1*Lam21(T))+x_1*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    f_2=@(T)x_2*act_coeff_2-psi2(T);
    T_1=fzero(f_2,350);
    x1_1(1,i)=x_1;
    T1(1,i)=T_1;
end
%xe<x_1<1
for i=1:10
    x_1data=linspace(0,xe,10);
    x_1=x_1data(1,i);
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_1=@(T)exp(-log(x_1+x_2*Lam12(T))+x_2*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    f_1=@(T)x_1*act_coeff_1-psi1(T);
    T_1=fzero(f_1,350);
    x1_1(1,10+i)=x_1;
    T1(1,10+i)=T_1;
end ...

%EXP plot
plot(EXP_x1,EXP_T,'r-',LineWidth=2.5);
hold on
%STEP 4 : plot
plot(x1_1,T1,'m-','ko',MarkerSize=6,MarkerFaceColor='k');
%graph setting
xlabel("x1")
ylabel("T(K)")
title("TMB1+TMB2")
legend({'Exp','Wilson'})
```

3) Matlab code for Wilson equation (TMB2+TMB3)

```
%EXP data
EXP_x1=[0, 0.150, 0.250, 0.302, 0.404, 0.550, 0.701, 0.806, 0.905, 1];
EXP_T=[349.4, 340.3, 335.9, 332.4, 325.9, 314.8, 303.5, 306.8, 312.6, 318.3];
%plot parameter
T1=ones(1,16);
x1_1=ones(1,16);
%STEP1 : Parameter & Wilson model
R=8.314*10^(-3); %KJ/mol*K
Tm=[318.3, 349.4]; %K
fusH=[2301, 24.8]; %KJ/mol
Vm=[210.31, 210.31]; %cm^3/mol
%searching parameter
% 처음에 x_1=0에서 시작, delx=0.001, if문 조건 0.01로 부여
% 그 후 더 확실한 범위를 찾기 위해서 x_1=0.706, delx=0.0001, if문 조건 0.001로 부여
x_1=0.706; x_2=1-x_1;
delx=0.000001;
eutec=0;
%Wilson equation parameter
A12_11=-1.2; A21_22=48.7; %KJ/mol
Lam12=@(T)(Vm(2)/Vm(1))*exp((-A12_11)/(R*T));
Lam21=@(T)(Vm(1)/Vm(2))*exp((-A21_22)/(R*T));
%STEP2 : xe & Te searching
while eutec==0
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_1=@(T)exp(-log(x_1+x_2*Lam12(T))+x_2*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    act_coeff_2=@(T)exp(-log(x_2+x_1*Lam21(T))+x_1*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    psi1=@(T)exp((fusH(1)/(R*Tm(1)))*((T-Tm(1))/T));
    psi2=@(T)exp((fusH(2)/(R*Tm(2)))*((T-Tm(2))/T));
    rf=@(T)x_1*act_coeff_1(T)-psi1(T);
    lf=@(T)x_2*act_coeff_2(T)-psi2(T);
    T_rf=fzero(rf,400);
    T lf=fzero(lf,400); ...

    if abs(T_rf-T_lf)<0.001
        Te=(T_rf+T_lf)/2;
        xe=x_1;
        eutec=1;
    else
        x_1=x_1+delx;
        disp(x_1)
    end
end
%STEP3 : 0<x_1<xe &<x_1<1
%0<x_1<xe
for i = 1:10
    x_1data=linspace(0,xe,10);
    x_1=x_1data(1,i);
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_2=@(T)exp(-log(x_2+x_1*Lam21(T))+x_1*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    f_2=@(T)x_2*act_coeff_2-psi2(T);
    T_1=fzero(f_2,350);
    x1_1(1,i)=x_1;
    T1(1,i)=T_1;
end
%xe<x_1<1
for i=1:10
    x_1data=linspace(0,xe,10);
    x_1=x_1data(1,i);
    x_2=1-x_1;
    act_coeff_1=@(T)exp(-log(x_1+x_2*Lam12(T))+x_2*((Lam12(T)/(x_1+x_2*Lam12(T)))-(Lam21(T)/(x_2+x_1*Lam21(T)))));
    f_1=@(T)x_1*act_coeff_1-psi1(T);
    T_1=fzero(f_1,350);
    x1_1(1,10+i)=x_1;
    T1(1,10+i)=T_1;
end ...

%EXP plot
plot(EXP_x1,EXP_T,'r-',LineWidth=2.5);
hold on
%STEP 4 : plot
plot(x1_1,T1,'m-','ko',MarkerSize=6,MarkerFaceColor='k');
%graph setting
xlabel("x1")
ylabel("T(K)")
title("TMB2+TMB3")
legend({'Exp','Wilson'})
```

4) Matlab code for NRTL equation (TMB1+TMB3)

각 경우에 대해서 초기 조성과 Tm값을 제외한 모든 mechanism이 동일하기 때문에 대표로 TMB1+TMB3의 경우만 나타내겠다.

```
loop=0;
alpha=0.3;
del_g12=11074.3;
del_g21=10930.4;
R=8.314;
x1=0.3;
delx=0.0001;

taw12=@(T) del_g12/(R*T);
taw21=@(T) del_g21/(R*T);
Hfus1=160.94*210.31;
Hfus3=117.96*210.31;
Hfus2=109.83*210.31;
Tm1=391.9;
Tm3=349.4;
Tm2=318.3;
G12=@(T) exp((-alpha)*taw12(T));
G21=@(T) exp((-alpha)*taw21(T));
```

```
while loop==0
    x2=1-x1;
    gamma1=@(T) exp((x2^2)*(taw21(T)*(G21(T)/(x1+x2*G21(T)))^2+taw12(T)*G12(T)/(x2+x1*G12(T))^2));
    gamma2=@(T) exp((x1^2)*(taw12(T)*(G12(T)/(x2+x1*G12(T)))^2+taw21(T)*G21(T)/(x1+x2*G21(T))^2));
    fr=@(T) x1*gamma1(T)-exp((Hfus1/(R*Tm1))*(T-Tm1)/T);
    fl=@(T) x2*gamma2(T)-exp((Hfus3/(R*Tm3))*(T-Tm3)/T);
    Ter=fzero(fr,300);
    Tel=fzero(fl,200);
    if abs(Ter-Tel)<0.0001
        Te=Ter;
        xe=x1;
        loop=1;
    else
        x1=x1+delx;
    end

end
```

Appendix_B

1) DSC data for TMB1+TMB3 mixture

Table 2
The SLE data of TMB1 + TMB3 under pressure p = 101.3 kPa.

x	T_E/K	T_m/K	ΔH/(J g^{-1})	Solid Phase
1.000		391.9	0.00	
0.908	338.8	388.3	18.33	TMB1
0.804	338.7	382.7	36.68	TMB1
0.706	338.7	378.7	56.73	TMB1
0.607	338.6	372.8	84.81	TMB1
0.505	338.6	366.5	98.03	TMB1
0.401	338.8	359.6	127.10	TMB1
0.306	338.7	338.7	139.32	TMB1 + TMB3
0.203	338.6	340.9	85.98	TMB3
0.107	337.9	344.6	45.11	TMB3
0.000		349.4	0.00	

2) data for TMB1+TMB2 mixture

Table 3
The SLE data of TMB1 + TMB2 under pressure p = 101.3 kPa

x	T_E/K	T_m/K	ΔH/(J g^{-1})	Solid Phase
1.000		391.9	0.00	
0.906	311.2	387.5	15.35	TMB1
0.804	311.3	381.3	29.24	TMB1
0.702	311.7	379.5	38.23	TMB1
0.606	311.9	372.1	67.29	TMB1
0.506	311.9	363.5	80.54	TMB1
0.406	311.9	349.5	95.63	TMB1
0.305	311.9	338.9	105.97	TMB1
0.103	312.4	312.4	135.45	TMB1 + TMB2
0.060	311.8	315.4	99.44	TMB2
0.051	311.3	315.7	45.67	TMB2
0.000		318.3	0.00	

3) DSC data for TMB2+TMB3 mixture

Table 4
The SLE data of TMB2 + TMB3 under pressure p = 101.3 kP

x	T_E/K	T_m/K	ΔH/(J g^{-1})	Solid Phase
1.000		318.3	0.00	
0.905	302.2	312.6	43.19	TMB2
0.806	302.9	306.8	80.23	TMB2
0.701	303.5	303.5	116.87	TMB2 + TMB3
0.550	303.9	314.8	89.19	TMB3
0.404	303.8	325.9	61.02	TMB3
0.302	303.6	332.4	55.35	TMB3
0.250	303.9	335.9	41.65	TMB3
0.150	303.5	340.3	20.35	TMB3
0.000		349.4	0.00	

4) Wilson data for TMB1+TMB3

TMB1+TMB3					
x1(Exp)	T(Exp)	T(Wilson)	[T(Exp)-T(wilson)]^2	σ1	σ2
0.908	388.3	387.4	0.81	0.223607	0.65192
0.804	382.7	381.9	0.64		
0.706	378.7	378	0.49	TE	339
0.607	372.8	372.2	0.36	xE	0.295
0.505	366.5	366.1	0.16		
0.401	359.6	359.3	0.09		
0.306	338.7	338.9	0.04		
0.203	340.9	341.2	0.09		
0.107	344.6	344.7	0.01		

5) Wilson data for TMB1+TMB2

TMB1+TMB2					
x1(Exp)	T(Exp)	T(Wilson)	[T(Exp)-T(wilson)]^2	σ1	σ2
0.906	387.5	385.9	2.56	0.158114	1.264346
0.804	381.3	379.8	2.25		
0.702	379.5	378	2.25	TE	312.5
0.606	372.1	370.8	1.69	xE	0.101
0.506	363.5	362.3	1.44		
0.406	349.5	348.7	0.64		
0.305	338.9	338.3	0.36		
0.103	312.4	312.5	0.01		
0.06	315.4	315.3	0.01		
0.051	315.7	315.5	0.04		

6) Wilson data for TMB2+TMB3

TMB2+TMB3					
x1(Exp)	T(Exp)	T(Wilson)	[T(Exp)-T(wilson)]^2	σ1	σ2
0.905	312.6	312.2	0.16	0.141421	0.282843
0.806	306.8	306.8	0		
0.701	303.5	303.8	0.09	TE	303.8
0.55	314.8	315	0.04	xE	0.706
0.404	325.9	326.1	0.04		
0.302	332.4	332.5	0.01		
0.25	335.9	336	0.01		
0.15	340.3	340.3	0		

7) NRTL data for TMB1+TMB3

2	TMB1-3	x1(exp)	Tm(exp)	TE(NRTL)
3		1	391.9	391.9
4		0.908	388.3	388.4
5		0.804	382.7	381.2
6		0.706	378.7	378.2
7		0.607	372.8	372.5
8		0.505	366.5	366.3
9		0.401	359.6	359.4
10		0.306	338.7	339
11		0.203	340.9	341.2
12		0.107	344.6	344.8
13		0	349.4	349.4
14	RMSD1	RMSD2		
15	0.208167	0.58843		
16	TE	338.9		
17	xE	0.287		

8) NRTL data for TMB1+TMB2

2	TMB1-2	x1(exp)	Tm(exp)	TE(NRTL)
3		1	391.9	391.9
4		0.906	387.5	386.9
5		0.804	381.3	380.4
6		0.702	379.5	378.3
7		0.606	372.1	371.1
8		0.506	363.5	362.7
9		0.406	349.5	348.9
10		0.305	338.9	338.5
11		0.103	312.4	312.5
12		0.06	315.4	315.6
13		0.051	315.7	315.7
14		0	318.3	318.3
15	RMSD	RMSD2		
16	0.11547	0.728774		
17	TE	312.5		
18	xE	0.097		

9) NRTL data for TMB2+TMB3

2	TMB2-3	x1(exp)	Tm(exp)	TE(NRTL)
3		1	318.3	318.3
4		0.905	312.6	312.6
5		0.806	306.8	306.7
6		0.701	303.5	303.5
7		0.55	314.8	314.8
8		0.404	325.9	326
9		0.302	332.4	332.5
10		0.25	335.9	335.9
11		0.15	340.3	340.2
12		0	349.4	349.4
13	RMSD1	RMSD2		
14	0.65465	0.55735		
15	TE	303.5		
16	xE	0.712		

- Contributions of the members

노기혁 50% 이영석 50%

- Meeting-minutes

	내용
11.9 (수)	1. LLE, VLLE, SLE, SVE 네 가지 phase diagram 중 하나를 만족시키는 binary system을 고르기 위해 여러 가지 논문과 공정을 찾아보았다. 그 중 crystallization 기법은 solid-liquid-equilibrium의 일종으로 화학 공정에서 널리 쓰이는 상분리 중 하나라는 점에서 SLE를 선택하였다. 2. 초기에는 산업용 용매로 대부분의 화학공업에서 분리 및 정제문제가 대두되는 방향족 혼합물계인 p-xylene+cyclohexane계의 SLE를 선택하였다. 해당 혼합물을 local composition model에 적용하여 했으나 모델식에서 필요로 하는 parameter 값을 계산할 수가 없었다. 따라서 화공 산업에 널리 쓰이되 모델식에 필요한 parameter가 나와있는 데이터를 다시 조사하였다. 3. Tetramethyl biphenyl은 석유화학과 정밀화학 산업에서 널리 쓰이는 화학 물질로, 여러 isomer가 존재하는데 끓는 점이 비슷해 99.9% 이상의 순수 물질을 얻기가 어렵다는 점에서 VLE보다 SLE가 분리공정에 더 유리하다는 점에서 본 프로젝트에 적합한 주제라고 생각되었다. 따라서 TMB 1, 2, 3 isomer의 분리를 Wilson, NRTL 모델식을 이용해 binary system의 조성에 따른 온도를 구하여 실제 데이터 값과 비교해보기로 결정하였다.
역할분담	노기혁 : NRTL 모델식 코드 작성 / 이영석 : Wilson 모델식 코드 작성

	내용
11.14 (월)	1. 각각 작성한 매트랩 코드를 바탕으로 eutectic point를 찾고 조성에 따른 혼합물의 온도를 구하였다. 모델식을 사용하여 계산한 값은 실제 데이터와 근소한 차이를 보였다. 2. 하지만 모델식만 이용하여 데이터를 분석하기에는 정보가 너무 한정되어 있다고 판단되었다. 주어진 데이터에는 온도뿐만 아니라 엔탈피도 함께 나와있는 것을 발견하였다. 이 정보를 어떻게 활용하면 좋을까 생각하다가 엔탈피를 이용해서 Tamman plot을 그릴 수 있다는 것을 발견해서 분석 내용에 추가하여 실제 eutectic point와의 오차를 고찰해보기로 하였다. 3. 초안으로 분석에 사용된 기법에 따라 보고서를 구성하였지만 하나의 binary system에 대하여 분석한 결과를 한눈에 보기 어렵다는 단점이 있었다. 따라서 하나의 binary system에 대한 DSC, Wilson, NRTL, Tamman plot 결과를 하나의 항목으로 정리하였다. 또한 TMB 분리공정 외에 SLE를 사용하는 공정은 무엇이 있을지 조사하여 추가하기로 하였다.
역할분담	노기혁 : Tamman plot, DSC 조사 / 이영석 : SLE 공정과 그에 대한 예시 조사

	내용
11.16 (수)	1. Tamman plot은 엔탈피 값을 통해 선형 그래프를 근사하여 eutectic point를 도출해낼 수 있는데 계산 결과 이는 실제 eutectic point와 매우 유사한 값을 가짐을 확인하였다. 2. Wilson, NRTL 모델식은 TMB1이 포함된 binary system일수록 오차가 큼을 확인하였다. 온도를 통해서는 오차의 원인을 파악하기가 어려워 순수 성분과 혼합물의 엔탈피 변화를 비교해보았다. 그 결과 혼합물은 순수 성분보다 엔탈피가 감소한다는 것을 발견하였고 이는 순수 성분의 fusion enthalpy와 관련이 있다고 판단하였다. 3. 각각의 fusion enthalpy를 비교해본 결과 TMB1이 가장 큰 값을 나타냄을 확인할 수 있었다. 혼합 후 엔탈피가 감소하는 것으로 보아 분자 간 결합력은 약해짐을 알 수 있었고 이는 결합력이 강한 성분이 포함될수록 열역학적 방향성에 어긋난다고 결론지었다.
역할분담	노기혁 : 결과 분석/ 이영석 : 서론 작성, 목차 정리

	내용
11.23 (수)	1. 보고서의 reference, contribution, meeting minute을 정리하고 전체적인 검토를 진행하였다. 각자 발표에서 맡을 파트를 선정하고 각 파트에 대해서 PPT를 만들고 취합한 후 녹음을 진행하기로 하였다.