

대응상태 원리를 응용한 열역학 특성치의 예측 (I) 압축계수

金亨埴 · 李俊雄 · 李輔成*

대전기계창

*충남대학교 공과대학 화학공학과

(1982년 11월 6일 접수)

The Prediction of the Thermodynamic Properties by the use of the Principle of Corresponding States (I) the Compressibility Factors

Hyung-Shik Kim, Jun-Wung Lee and Bo-Sung Rhee

Dae-Jeon Machine Depot, P.O. Box 35, Dae-Jeon, Korea

**Department of Chemical Engineering,*

Chung-Nam National University, Dae-Jeon 300, Korea

(Received; November 6, 1983)

요 약

대응상태 원리를 응용하여 열역학 특성치를 예측할 수 있는 computer program 을 개발하였으며 이로부터 methane-ethylene 계, carbon dioxide-ethylene 계에 대한 2성분계 보정계수를 최적화한 후 이를 사용하여 상기한 2계에 대한 압축계수를 예측한 결과 문헌치로부터 RMS 편차가 각각 0.17~1.23%, 0.61~1.24%의 범위로 나타났다.

ABSTRACT

A computer program, with which thermodynamic properties can be predicted, has been developed employing the principle of corresponding states theory.

Two binary correction parameters are optimized for methane-ethylene and carbon dioxide-ethylene systems. Subsequently the compressibility factors are predicted for the above two systems with RMS deviations of approximately 0.17~1.23% and 0.61~1.24% range respectively.

1. 서 론

열역학 특성치의 정확한 예측 방법은 공업적 응용에 매우 유용하므로 앞으로 많은 연구가 진행되어야 할 분야이며 지금까지 다음 세 방법으로 연구되어 오고 있다.

i) 대응상태 원리를 응용한 방법¹⁻⁶⁾

ii) 상태방정식에 의한 내삽법

iii) 상기한 두 방법의 혼용법으로서 주로 Prausnitz 등에 의해 전개되어 오고 있다.⁷⁻¹¹⁾

본 연구에 적용된 방법은 대응상태 원리를 응용한 이론적 방법으로서 실험치가 존재하지 않는 미지의 영역에 대한 외삽시 가장 안전한 방법으로 인정되어 오고 있다. 이 방법은 既知 및 未知의 두 물질을 서로 대응시켜 未知 물질의 열역학 특성치를 예측하는 방법으로 통계 열역학의 이론을 배경으로 하고 있다. 그러나 상기한 이론은 Ar, Kr, Xe 같은 단순구조 및 순수성분의 물질에만 적용되므로 여타물질에 대해서는 확장방법을 필요로 한다. Pitzer¹²⁾는 Ar, Kr, Xe를 기준물질로 하여 환산온도 0.7에서의 증기압의 함수를 acentric factor로 정의하였다. acentric factor에 의한 확장방법은 Pitzer를 선두로 하여 Hougen, Watson, Ragatz^{13,14)} 등에 의해 많은 연구가 진행되었으나 이 방법은 주로 표나 도표를 사용하는 방법이며 특히 다성분계의 계산시 온도, 부피, acentric factor의 세 parameter에 대한 혼합법칙이 필요하나 아직 acentric factor의 혼합법칙이 문제점으로 남아 있는 상태이다. 한편 같은 목적으로 Leland, Leach^{5,15)}는 shape factor를 도입하였으며 이 방법은 다성분계의 계산시 두 scaling factor의 혼합법칙만 고려하면 되는 장점을 가지고 있다. 그는 파라핀 탄화수소 다성분계의 기액평형 예측을 위해 van der Waals 1 유체모형을 사용하였다.

Rowlinson^{2,3,4)} 등은 위 방법의 정확도를 높이기 위해 처음으로 2성분계 보정계수(ξ , η)를 도입하였으며 η 를 1로 고정된 후 결정된 ξ 를 사용하여 기액평형, 엔탈피, 임계특성치, 공비

점을 예측하였다. 또한 Mollerup¹⁶⁾ 등도 역시 같은 모델에 2성분계 보정계수 2개 모두를 사용하여 LNG, LPG의 밀도, 엔탈피, 기액평형을 예측하였다. 한편 Teja 등은 위의 1 유체모델 외에 2 유체모델¹⁷⁾, 다유체모델¹⁸⁾ 등을 사용하여 LNG의 밀도, 2성분계 액상 혼합물의 점도¹⁹⁾를 예측한 결과 2개의 비구형 물질(예; benzene, ethylbenzene)을 기준물질로 사용할 때 실험오차(0.2%) 범위의 정확도로 예측이 가능하였다. 그러나 이 방법은 예측할 물질에 따라서 상이한 기준물질을 사용해야 하므로 기준물질의 선택이 매우 어렵게 된다. 따라서 본 연구는 대응상태 원리를 실제 공업적으로 응용하기 위한 첫번째 시도로서 가장 간편한 방법인 1 유체모델을 채택하였으며 이제까지 확립된 모든 이론을 재검토하여 열역학 특성치를 예측할 수 있는 computer program을 개발하였다. 본 보문은 상기한 computer program으로서 methane-ethylene, carbon dioxide-ethylene 계에 대한 압축계수를 예측하여 대응상태 원리의 실용성을 검토하였다.

2. 대응상태 원리

Helmholtz free energy는 통계열역학과 고전 열역학을 연결하며 대응상태 원리의 출발점이 된다.

$$A = -kT \ln Z_N \quad (1)$$

위식에서 Helmholtz free energy(A)가 알려지면 U, A, H, G 4 기본식에 의해 모든 열역학 특성치를 계산할 수가 있으므로 따라서 식(1)의 Phase integral(Z_N)을 구해야 한다. 이때 Phase integral은 다음식과 같이 분자함수(molecular function)와 배열함수(configurational function)의 합으로 나타낸다.

$$Z_N = Z_{mol} \cdot Q \quad (2)$$

이때 배열함수(Q)는 분자간 힘의 함수가 되며 다음 식과 같다.^{20,21)}

$$Q = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp[-U(r)/kT] dr_1 \cdots dr_N \quad (3)$$

식 (3)은 대부분 물질의 경우 분자간 힘 U 가 분자간 거리 r 의 함수로서 알려져 있지 않으며 더우기 3 N 다중적분이므로 적분이 불가능하다. 따라서 직접 적분이 아닌 다른 대체 방법이 적용되어야 하며 그중의 한가지 방법으로 분자간 힘을 모든 pair force의 합으로 가정하는 근사법을 사용해서 이로부터 이론 상태방정식인 virial 식이 유도 되었다. 그러나 본 연구에서 시도된 방법은 상기한 근사법 대신에 두 물질의 포텐셜 에너지 곡선을 서로 대응시켜 배열함수를 계산하는 대응상태 원리의 응용방법이다.

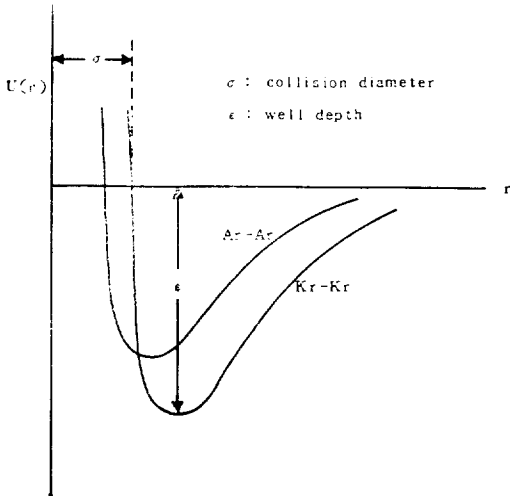


Fig. 1. Potential Energy Curve for Ar-Ar and Kr-Kr

Fig. 1에서 보는 바와 같이 불활성기체인 $A_r - A_r$, $K_r - K_r$ 의 포텐셜에너지 곡선을 적당한 좌표변환에 의해 서로 겹치게 할 수 있다. 이와같은 두 물질을 대응상태에 있다고 정의하며 일반적으로 既知의 물질을 첨자 0, 未知의 물질을 첨자 i 로 나타낼때 포텐셜에너지는

$$U_i(r) = f_{ii} U_0(r/h_{ii}^{1/3}) \quad (4)$$

단 f_{ii} 와 h_{ii} 는 scaling factor로서 다음과 같이 정의된다.

$$f_{ii} = \epsilon_{ii}/\epsilon_{00} \quad (5)$$

$$h_{ii} = (\sigma_{ii}/\sigma_{00})^3 \quad (6)$$

따라서 식 (1)~(6)으로부터

$$Q_i(V, T) = h_{ii}^N Q_0(V h_{ii}^{-1}, T f_{ii}^{-1}) \quad (7)$$

$$A_i(V, T) = f_{ii} A_0(V h_{ii}^{-1}, T f_{ii}^{-1}) - N k T \ln h_{ii} \quad (3)$$

식 (8)에서 유도된 Helmholtz free energy와 아래 관계식으로 부터 압력을 구할수 있다.

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (9)$$

$$P_i(V, T) = (f_{ii} h_{ii}^{-1}) p_0(V h_{ii}^{-1}, T f_{ii}^{-1}) \quad (10)$$

식 (10)은 V, T space에서 미지의 물질을 예측할 수 있는 기본식이 되며 같은 방법으로 PVT surface에서도 아래와 같은 상태방정식이 유도된다.

$$F_i(P, V, T) = F_0(P h_{ii} f_{ii}^{-1}, V h_{ii}^{-1}, T f_{ii}^{-1}) \quad (11)$$

이때 scaling factor는 미시적으로 식 (5), (6)에 의해 정의되었으나 거시적으로 PVT 공간에서도 각각 부피와 온도에 대응하며 특히 3 중점, 임계점에서 상수가 된다.

$$f_{ii} = \frac{T_i}{T_0} = \frac{T_i \epsilon}{T_0 \epsilon} \quad (12)$$

$$h_{ii} = \frac{V_i}{V_0} = \frac{V_i \epsilon}{V_0 \epsilon} \quad (13)$$

그러나 식 (12), (13)는 비구형 구조 분자에 대해 보정이 필요하며 Leland^{5,15)}는 shape factor (Θ, Φ)를 도입하였다.

$$f_{ii} = \frac{T_i}{T_0} = \frac{T_i \epsilon}{T_0 \epsilon} \Theta_{ii,0} \quad (13)$$

$$h_{ii} = \frac{V_i}{V_0} = \frac{V_i \epsilon}{V_0 \epsilon} \Phi_{ii,0} \quad (14)$$

이때 shape factor는 methane을 기준물질로 사용한 때 규칙성을 나타내며 온도, 부피 및 acentric factor의 함수가 된다.

$$\Theta_{ii,0} = 1 + (w_i - w_0)[0.0892 - 0.8493 \ln T_i^R + (0.3063 - 0.4506)/T_i^R](V_i^R - 0.5) \quad (15)$$

$$\Phi_{ii,0} = \{1 + (w_i - w_0)[0.3903(V_i^R - 1.0177) - 0.9462(V_i^R - 0.7663) \ln T_i^R] \frac{Z_i \epsilon}{Z_0 \epsilon} \quad (16)$$

그러나 식 (15), (16)은 환산온도 T_i^R 이 2.0을 초과하지 않아야 하고 환산부피 V_i^R 이 0.5~2.0 사이에 있어야 하며 이 범위를 벗어나는 경우 최대 접근치로 대치해서 사용해야 하는 제한성을 두었다.⁵⁾

3. 다성분계에 대한 대응상태 원리의 확장

대응상태 원리를 다성분계에 적용하기 위한 여러가지 근사법이 제시 되었으나,^{1, 13, 20, 21, 22, 23)} 본 연구에서는 1 유체모델이 사용되었다. 1 유체모델은 혼합물의 물성치를 하나의 가상 순수물질 물성치로 대체하는 방법이다. 이때 대체물질을 첨자 x 로 나타낼 때 Helmholtz free energy는 다음과 같다.

$$A_{mix}(V, T) = A_x(V, T) + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (17)$$

$$A_x(V, T) = f_{x,0} A_0(Vh_{x,0}^{-1}, Tf_{x,0}^{-1}) - RT \ln h_{x,0} \quad (18)$$

위식에서 1 유체모델의 scaling factor는 van der Waals 혼합법칙을 적용할 때 다음 식으로 전개된다.

$$h_{x,0} = \sum_i \sum_j x_i x_j h_{ij} \quad (19)$$

$$f_{x,0} h_{x,0} = \sum_i \sum_j x_i x_j f_{ij} h_{ij} \quad (20)$$

이때 同種分子간의 scaling factor는 식 (13) ~ (16)으로부터 구할 수 있으나 1 유체모델의 shape factor 변수를 적용해야 한다. 즉 (15), (16) 식의 환산온도 및 환산부피는 다음 식으로 대체되어야 한다.

$$T_i^R = \frac{T \Theta_{ii,0}}{T_0^c f_{x,0}} \quad (21)$$

$$V_i^R = \frac{V \Phi_{ii,0}}{V_0^c h_{x,0}} \quad (22)$$

또한 異種分子간의 scaling factor는 同種分子로부터 계산되는데 비극성 혼합물에 대해 가장 널리 응용되어 오고 있는²⁴⁾ Lorentz Berthelot의 수정혼합법칙을 적용하였다.

$$f_{ij} = \xi_{ij} (f_{ii} f_{jj})^{1/2} \quad (23)$$

$$h_{ij} = \eta_{ij} \{ (h_{ii}^{1/3} + h_{jj}^{1/3}) / 2 \}^3 \quad (24)$$

위식에서 2 성분계 보정계수(ξ, η)는 실험치에 의해 결정되는 물질고유의 특성치이며 알려져 있는 자료가 없을 때는 Lorentz-Berthelot의 가정을 사용한다.

$$\xi_{ij} = \eta_{ij} = 1 \quad (25)$$

4. 기액평형의 예측

일반적으로 기액평형의 판정기준은 fugacity에 의해 이루어지며 Joffe²⁵⁾ (1948), Leach⁵⁾ (1968)는 다음식을 유도하였다.

$$\ln \left(\frac{f_i}{x_i p} \right) = \ln \left(\frac{f}{p} \right)_0 + \left(\frac{\Delta E_0}{RT_0} \right) \frac{n}{f_{x,0}} + \left(\frac{\partial f_{x,0}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + (Z_0 - 1) \frac{n}{h_{x,0}} \left(\frac{\partial h_{x,0}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (26)$$

위 식에서 내부에너지 변화 ΔE_0 는 다른 관계식으로 부터 계산된다.

$$\Delta E_0 = \int_0^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \quad (27)$$

이때 식 (26)은 몰수(n)으로 표시되어 종속변수의 특성을 나타내나 이를 몰분율(x)로 나타낼때 operator $\frac{\partial}{\partial x}$ 를 사용하여 독립변수로 취급할 수 있다.¹⁾

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{f_i}{x_i p} \right) = & \ln \left(\frac{f}{p} \right)_0 + \left(\frac{\Delta E_0}{RT} \right) \left\{ \left(\frac{\partial f_{x,0}}{\partial x_i} \right)_{T,P} - \sum x_i \left(\frac{\partial f_{x,0}}{\partial x_i} \right)_{T,P} \right\} \\ & + \frac{(Z_0 - 1)}{h_{x,0}} \left\{ \left(\frac{\partial h_{x,0}}{\partial x_i} \right)_{T,P} - \sum x_i \left(\frac{\partial h_{x,0}}{\partial x_i} \right)_{T,P} \right\} \quad (28) \end{aligned}$$

따라서 식 (28)을 역상 및 기상에 적용하여 다음 관계식에 의해 평형상수를 계산한다.

$$\ln K_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i p} \right)_{liq} - \ln \left(\frac{f_i}{y_i p} \right)_{vap} \quad (29)$$

5. Computer program

5.1 상태 방정식

기준물질의 열역학 특성치는 상태방정식으로 표시되며 본 연구에 사용된 기준물질인 methane에 대해 여러 상태방정식이 알려져 있으나,^{10, 26, 27)} 본 연구에서는 20개 계수(Table 1 참조)로 표현되는 Bender 식을 사용하였으며 이 식의 계수는 Chapela가 비선형 최소자승법으로 결정하였

Table 1. Bender Coefficient for Methane.

(a ₁)	0.4241832E-3	(a ₁₁)	-0.6351954E-18
	.2103629	(a ₁₂)	-0.6596412E-14
(a ₃)	-3.318688	(a ₁₃)	0.5240919E-18
(a ₄)	3007.607	(a ₁₄)	-0.1036395
(a ₅)	-115856.5	(a ₁₅)	72.25498
(a ₆)	0.9331153E-8	(a ₁₆)	-8496.974
(a ₇)	-0.5597431E-6	(a ₁₇)	-0.7121762E-9
(a ₈)	0.4783809E-3	(a ₁₈)	0.3987772E-6
(a ₉)	0.9643384E-12	(a ₁₉)	0.3183257E-4
(a ₁₀)	-0.112548E-9	(a ₂₀)	0.9873012E-8

다.²⁸⁾

$$P = \rho T [R + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 + F\rho^5 + (G + H\rho^2)\rho^2 \exp(-a_{20}\rho^2)] \quad (30)$$

위 식에서

$$B = a_1 - a_2/T - a_3/T^2 - a_4/T^3 - a_5/T^4$$

$$C = a_6 + a_7/T + a_8/T^2$$

$$D = a_9 + a_{10}/T$$

$$E = a_{11} + a_{12}/T$$

$$F = a_{13}/T$$

$$G = a_{14}/T^3 + a_{15}/T^4 + a_{16}/T^5$$

$$H = a_{17}/T^3 + a_{18}/T^4 + a_{19}/T^5$$

5.2 computer program 작성

본 computer program은 FORTRAN V language로 작성되었으며 CYBER 170/740 machine에 의해 계산되었다. 이 때의 flow diagram을 fig. 2에 나타내었으며 지시인자인 IFL에 따라 단상영역 및 기액평형 예측이 결정된다. 본 연구에서 적용된 수치해석 방법은 Newton-Raphson법을 기초로 하여 근의 수렴을 촉진하기 위한 Secant method를 병행하였다.

일례로서 IFL = 3인 경우 자세한 계산과정은 다음과 같다.

(i) 온도 T 및 기상 of the 물분율 y 의 초기치를 가정한다. 이때 온도 T 는 Raoult의 법칙에 의한 간단한 가정으로 추정이 되며 기상 of the 물분율 y 는 $y = x$ 의 초기치를 사용한다.

(ii) shape factor Θ, ϕ 를 1로 가정한 후 액상 및 기상에 대해 각각 아래 (iii)~(vii)의 과

정을 계산한다.

(iii) 식 (19), (20)으로 부터 scaling factor f , h 를 계산한다.

(iv) 식 (21), (22)로 부터 환산부피 V^R , 환산 온도 T^k 을 계산한다.

(v) 식 (15), (16)으로 부터 shape factor Θ , ϕ 를 계산한다.

(vi) shape factor의 계산치와 가정치의 차가 미리 정해진 정확도(10^{-6})를 만족할 때까지 (ii)~(v)의 과정은 반복한다.

(vii) 식 (28)로부터 fugacity(f)를 계산한다.

(viii) 식 (29)로부터 물분율 y 를 계산한다.

(ix) 물분율 y 의 계산치와 가정치의 차가 미리 정해진 정확도($0.001 y$)를 만족할 때까지 (ii)~(viii)의 과정을 반복한다.

(x) 기상의 물분율 y 의 합이 1이 될때까지 새로운 온도($T' = T + \Delta T$)를 사용해서 (ii)~(ix)의 과정을 반복한다.

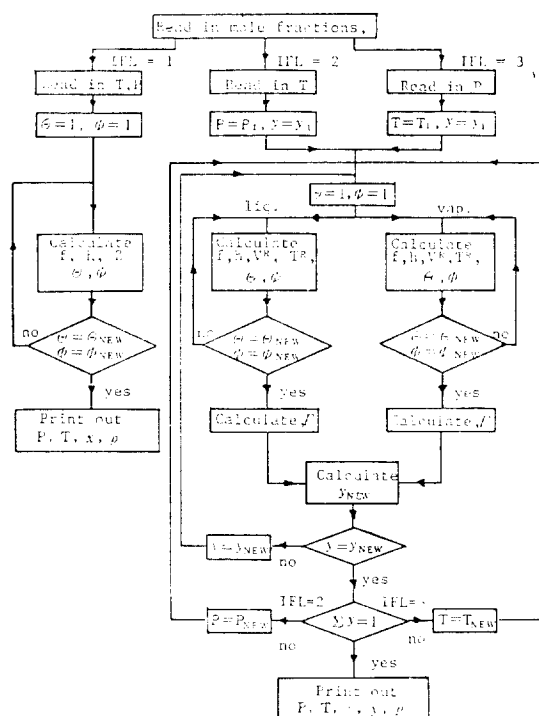


Fig. 2. The Flow Diagram for the Computer Program.

5.3. 2 성분계 보정계수 최적화

2 성분계 보정계수는 실제분자의 특성에 의해 나타나는 일반성을 가진 물질고유의 특성치로서 열역학 특성치 예측시 가장 중요한 인자가 된다. 본 연구에서는 다음 방법으로 2 성분계 보정계수를 결정하여 Lorentz-Berthelot의 수정 혼합 법칙에 적용하였다.

(i) η_{ij} 를 일정치 A로 고정한 후 ξ_{ij} 를 변화시켜 예측된 열역학 특성치의 Root Mean Square (RMS) 편차를 계산한다.

(ii) A~B 범위의 η_{ij} 에 대해 RMS 편차를 계산한다.

(iii) 범위를 축소하여 같은 과정이 반복되며 이 결과 최소 RMS 편차를 나타내는 2 성분계 보정계수(ξ , η)가 결정된다.

상기한 방법에 의해 본 연구에서 결정된 2 성분계 보정계수는 다음과 같다 (fig. 3 참조).

즉, $\xi = 0.965$, $\eta = 1.024$ (methane-ethylene 계)

$\xi = 0.970$, $\eta = 1.008$ (carbon dioxide-ethylene 계)

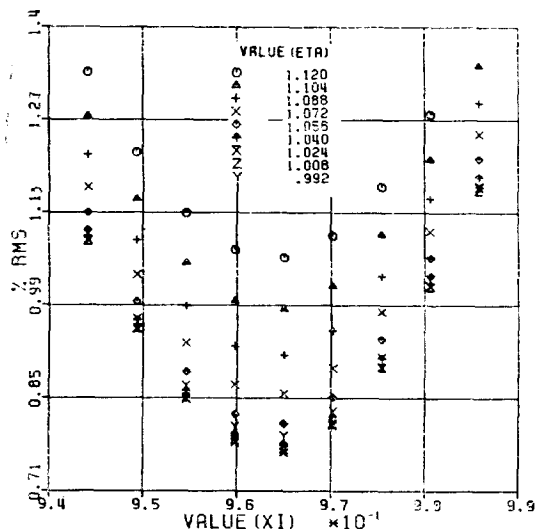


Fig. 3. Binary correction parameter determination for the mixture methane-ethylene ($X_1 = 0.94 - 0.99$ range).

6. 압축계수의 예측 및 고찰

5절에 기술된 computer program으로 methane-ethylene 계, carbon dioxide-ethylene 계에 대한 압축계수를 예측하였다. 이때 예측치와 문헌치를 비교하기 위해서 문헌치의 주어진 온도 (T) 및 압력 (P)에서 압축계수를 예측한 후 문헌치와의 RMS 편차를 Table 2, 3, 4에, 대표적인 계산결과를 Fig. 4~7에 나타내었다.

6.1. methane-ethylene 계

Table 2. The compressibility factors for the mixture methane-ethylene, data from Lee.²⁹⁾

Ethylene mol %	T _{range}	P _{max}	No. of Data	RMS Deviation %
100	240~290	35	90	0.17
30.45	210~300	90	127	0.13
54.82	220~300	70	96	0.87*
75.81	240~290	70	55	0.84*

*refer fig. 4 and 5.

Table 2. The compressibility factors for the mixture methane-ethylene, data from Lee and Edmister.³⁰⁾

T (°C)	P _{max}	No. of Data	RMS Deviation %
25	188	25	1.23
50	213	25	0.39
75	237	25	0.37**

**refer fig. 6.

6.2. carbon dioxide-ethylene 계

Table 3. The compressibility factors for the mixture carbon dioxide-ethylene, data from Sass and Bretton.³¹⁾

T (°C)	P _{max}	No. of Data	RMS Deviation %
50	280	63	1.24
75	487	75	0.74
100	501	92	0.61
125	494	78	0.67***

***refer fig. 7.

위의 결과는 대응상태 원리를 응용하여 압축 계수를 정확히 예측할 수 있음을 나타낸다. 실제로 상기한 두 system에 대해 RMS편차가 0.17~1.24%의 범위를 나타내었으나 일부 저온 및 고압영역을 제외하고 모두 0.2% 이내의 편차로서 이는 실험오차 범위에 해당되는 것으로 간주된다(Fig. 4~7 참조). 또한 carbon dioxide-ethylene 계의 예측시 carbon dioxide의 acentric factor를 상수로 취급하였으나($w = 0.224$) 이를

온도의 함수로 나타낼때 더 좋은 결과를 나타낼 수 있다.¹⁶⁾

더불어 2성분계 보정계수는 예측치의 정확도에 가장 예민한 결과를 나타내었다. 일례로서 methane-ethylene 계의 예측시 $\xi_{ij} = 0.965$ 대신에 $\xi = 1.0$ 을 사용할 때 문헌치와 예측치의 편차(DEVN%)가 Fig. 4~5에서의 -편차로부터 Fig. 8~9의 +편차로 이동하였다.

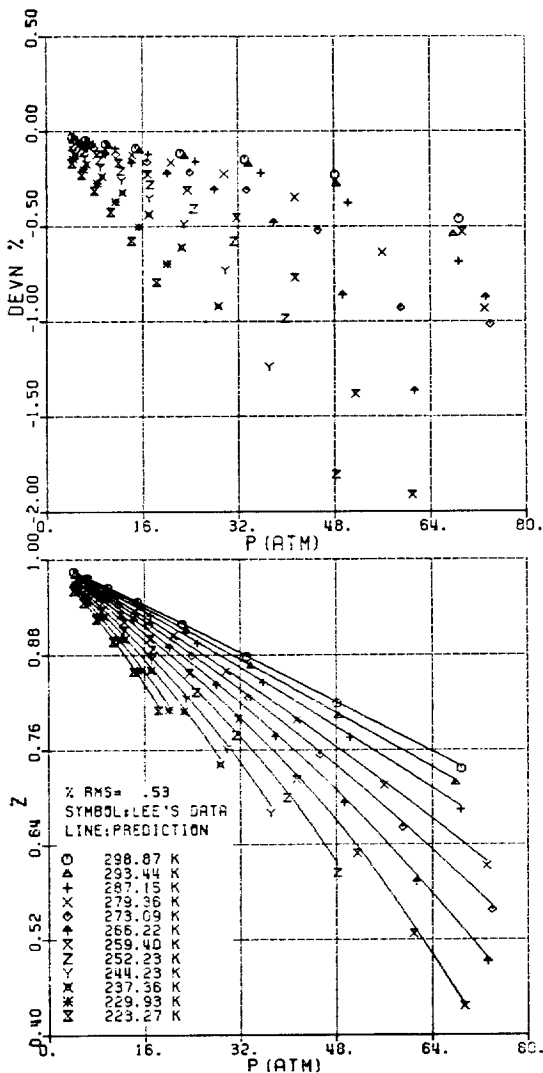


Fig. 4. The compressibility factors for the mixture methane-ethylene(54.82 mol% ethylene)

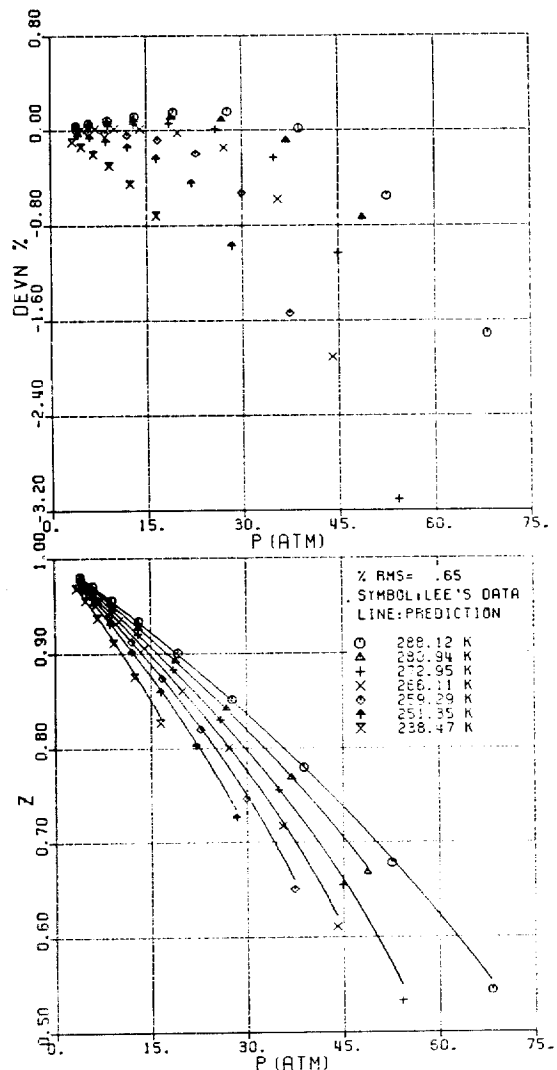


Fig. 5. The compressibility factors for the mixture methane-ethylene(75.81 mol% ethylene)

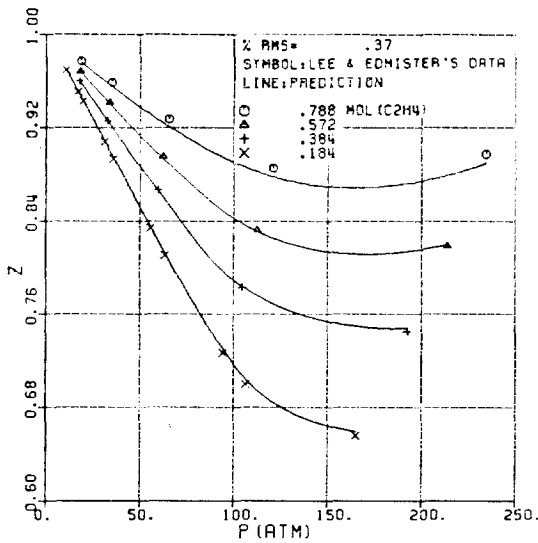


Fig. 6. The compressibility factors for the mixture methane-ethylene of four compositions

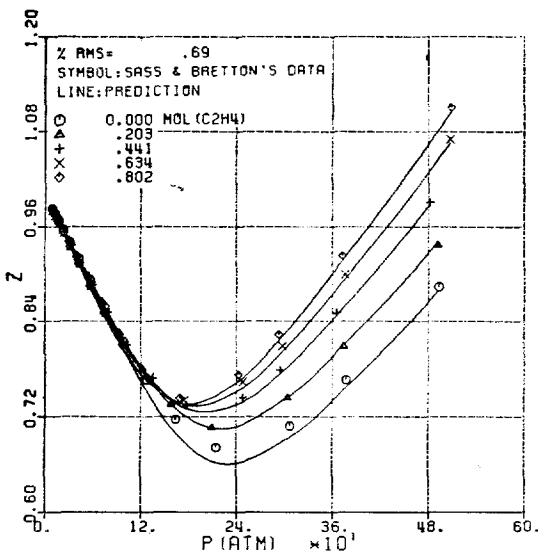


Fig. 7. The compressibility factors for the mixture carbon dioxide-ethylene of five compositions.

7. 결 론

본 연구는 대응상태 원리를 응용하여 열역학 특성치를 예측할 수 있는 computer program을 개발하였으며 이로부터 압축계수를 예측한 후 아래와 같은 결론을 얻었다. 예측치의 정확도는

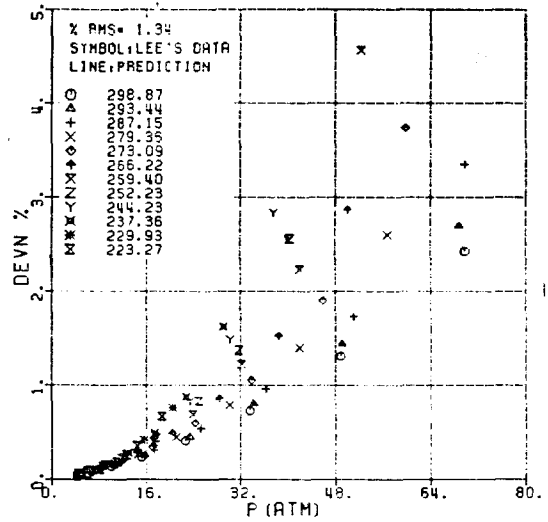


Fig. 8. Deviation from the experimental data for the same mixture as fig. 4 when $X_i=1.0$

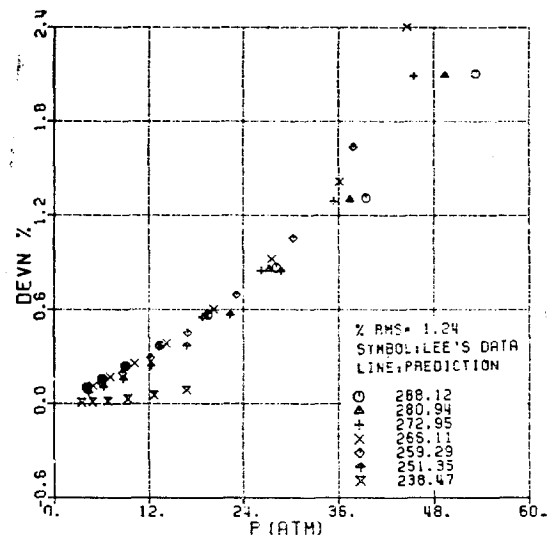


Fig. 9. Deviation from the experimental data for the same mixture as Fig. 5. when $X_i=1.0$

2성분제보정계수(ξ , η)가 가장 중요한 역할을 하는 사실을 알 수 있었으며 아래 두 종류의 2성분제에 대해 PVT 문헌치를 사용하여 2성분제보정계수를 구하였다.

$\xi = 0.965$, $\eta = 1.024$ (methane-ethylene 계)

$\xi = 0.970$, $\eta = 1.008$ (carbon dioxide-ethylene 계)

상기한 ξ, η 을 사용하여 methane-ethylene 제, carbon dioxide-ethylene 제의 압축계수를 예측한 결과 각각 0.17~1.23%, 0.61~1.24% 범위의 RMS 편차트 나타났다.

또한 본 연구는 기액평형영역까지 확장할 수 있으며 다음의 주제가 된다.

Nomenclature

A	Helmholtz free energy
E	internal energy
f, h	scaling factor of PCS theory
f	fugacity
k	boltzmann's constant
K	equilibrium ratio
n	number of moles
N	number of molecules
P	pressure
Q	configurational integral
T	temperature
U	potential energy
V	volume
x	mole fraction liquid phase
y	mole fraction vapour phase
Z	compressibility factor
Z_N	phase integral

Greek symbols

Δ	differential operator
Θ, Φ	shape factor
ξ, η	binary correction parameter
ω	Pitzer's acentric factor

Subscripts

0	reference substance
i, j	components in a mixture
x	a single hypothetical component

Superscripts

c	critical point
R	reduced property

REFERENCES

1. J.S. Rowlinson and I.D. Watson, Chem. Eng. Sci., **24**(1969), 1565.
2. I.D. Watson and J.S. Rowlinson, Chem. Eng. Sci., **24**(1969), 1575.
3. A.J. Gunning and J.S. Rowlinson, Chem. Eng. Sci., **28**(1973), 521.
4. A.S. Teja and J.S. Rowlinson, Chem. Eng. Sci., **28**(1973), 529.
5. J.W. Leach, P.S. Chapplear and T.W. Leland, A.I.Ch.E.J., **14**(1968), 158.
6. J.S. Rowlinson, Chem. Engineer, Nov. (1974), 718.
7. J.M. Prausnitz, "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria," Prentice-Hall, 1967.
8. J.M. Prausnitz, "Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria," Prentice-Hall, 1968.
9. J.M. Prausnitz, "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria," Prentice-Hall, 1980.
10. J.M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria," Prentice-Hall, 1969.
11. P.L. Cheuh and J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fundls., **6**(1967), 492.
12. K.S. Pitzer and R.F. Curl, Ind. Eng. Chem., **60**(1958), 205.
13. R.C. Reid and T.K. Sherwood, "Properties of Gases and Liquids; Their Estimation and Correlation," 2nd Edn., McGraw-Hill, 1966.
14. U.A. Hougen, K.M. Watson and R.A. Ragatz, "Chemical Process Principle," 2nd Edn., John Wiley & Sons, 1959.
15. T.W. Leland, P.S. Chapplear and B.W. Gamson, A.I.Ch.E.J., **8**(1962), 482.
16. J. Mollerup and J.S. Rowlinson, Chem. Eng. Sci., **29**(1974), 1373.
17. A.S. Teja, Chem. Eng. Sci., **35**(1980), 2349.

18. A.S. Teja and P. Rice, Chem. Eng. Sci., **36**(1981), 1.
19. A.S. Teja and P. Rice, Chem. Eng. Sci., **36**(1981), 7.
20. K.E. Bett, J.S. Rowlinson and G.S. Saville, "Thermodynamics for Chemical Engineer," Athlone Press, 1975.
21. J.S. Rowlinson, "Liquid and Liquid Mixtures," 2nd Edn., Sutterworths, 1969.
22. T.W. Leland, J.S. Rowlinson and G.A. Sather, Trans. Fara. Soc., **64**(1968), 1447.
23. A.S. Teja, A.I.Ch.E.J., **26**(1980), 337.
24. R.C. Reid and T.W. Leland, A.I.Ch.E.J., **11**(1965), 228.
25. J. Joffe, Ind. Eng. Chem., **40**(1948), 1738.
26. E. Bender, Ph.D. Thesis, Rhur University, Translated by Angus S., 1972.
27. A.J. Vennix and R. Kobayashi, A.I.Ch.E.J., **15**(1969), 926.
28. G.A. Chapela, Ph.D. Thesis, University of London, 1975.
29. J.W. Lee, Ph.D. Thesis, University of London, 1976.
30. R.C. Lee and W.C. Edmister, A.I.Ch.E.J., **16**(1970), 1047.
31. A. Sass, B.F. Dodge and R.H. Bretton, J. Chem. Eng. Data, **12**(1967), 168.