

UNIQUAC모델에 의한 추출증류에서의 용제선택도 예측

박동원* · 임진남

*동아대학교 공과대학 화학공학과

한양대학교 공과대학 화학공학과

(1986년 7월 29일 접수, 1986년 10월 21일 채택)

Prediction of Solvent Selectivity in Extractive Distillation Using the UNIQUAC Model

Dong Won Park* and Jin Nam Rhim

*Dept. of Chem. Eng., Coll. of Eng., Dong-A Univ., Busan 600-02, Korea

Dept. of Chem. Eng., Coll. of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133, Korea

(Received 29 July 1986; accepted 21 October 1986)

요 약

1 기압하에서 2 성분계의 n-hexane-phenol, benzene-phenol에 대하여 액상의 조성에 따라 비점과 기상의 조성을 각각 측정하였다. 이들 2 성분 기-액평형 데이터는 열역학적 건전성 판정에 의하여 건전함을 확인하였고, 이를 UNIQUAC 모델과 상호 연관시켜 모델내의 파라미터를 추산하였고, 이 2 성분 파라미터는 추출증류에 의한 기-액평형 및 용제의 선택도를 예측하는데 확장되었다.

공비혼합물을 형성하는 n-hexane-benzene 계에 용제로서 phenol의 농도를 변화시켜 가며 추출증류에 의한 3 성분계의 비점과 기상의 조성을 측정하였고, 실험치는 2 성분 파라미터에 의하여 계산된 값과 비교하였다.

또한 n-hexane-benzene에 대하여 용제를 첨가하지 않았을 때의 상대휘발도와 용제를 첨가했을 때의 상대휘발도에 대한 실험치와 계산치를 비교하였다.

Abstract—The boiling points and vapor phase compositions of two binary n-hexane-phenol and benzene-phenol systems were measured according to liquid compositions at 1 atm.

The vapor-liquid equilibrium data of those binary systems were known to be consistent by the thermodynamic consistency test, and the parameters in the model were estimated by correlating the binary vapor-liquid data with the UNIQUAC model, and those binary interaction parameters were extended to predict the ternary vapor-liquid equilibria and solvent selectivity by extractive distillation.

The boiling points and compositions of the vapor phase for ternary systems were measured according to varying the concentration of phenol used as solvent in a binary n-hexane-benzene system forming the azeotropic mixture at 1 atm, and the experimental data were compared with values predicted by the binary interaction parameters.

And the experimental relative volatilities for the n-hexane-benzene system with solvent and without solvent were also compared with calculated values.

1. 서 론

비점이 유사한 공비혼합물은 일반적인 증류방법으로는 낮은 상대휘발도 때문에 분리가 어렵다. 이러한 혼합물을 분리하기 위하여 한 성분과 친화력이 크고, 비휘발성인 첨가제를 가하여 상대휘발도를 증가시켜 분리하는 추출증류에 대한 연구는 많은 연구자[1-5]들에 의하여 행해져 왔다.

Berg와 Kober[6], Prausnitz와 Anderson[7]은 비점이 유사한 탄화수소 혼합물에 용제를 첨가하여 분리하였으며, 최근 Sucksmith[8]는 추출증류에 대한 에너지 절약문제를 연구하였다. Atkins와 Boyer[9], Tanaka와 Yamada[10], Sadamoto와 Kodama[11], Ishigawa와 Hirada[12]는 도식적으로 추출증류에서의 증류탑설계에 대한 이론단수 계산을 연구하였다. 또한 Arai 등[17]은 Scatchard-Hildebrand[18]가 제시한 regular solution theory에 의하여 추출증류에서의 용제의 선택도와 탄화수소의 기-액평형을 예측하였다.

본 연구에서는 비점이 유사한 n-hexane-benzene 계에 대한 용제 첨가현상을 고찰하기 위하여 일정압력하에서 2 성분계인 n-hexane-phenol, benzene-phenol의 기-액평형상태의 기상온도와 기상조성을 측정하여 UNIQUAC모델을 이용하여 파라미터를 추산하고, 계산치와 실험치를 비교하였다. 2 성분 파라미터를 이용하여 추출증류에서 3 성분계의 비점 및 평형증기 조성의 계산치와 실험치를 비교하고, 용제의 mole 변화에 따른 실험치의 상대휘발도와 계산치의 상대휘발도를 비교하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치

본 연구에서 사용한 기-액평형 장치는 Othmer Still [13]을 개량하여 용량 250ml로 제작한 장치를 사용하였고, 가열식 자력교반기로 가열과 교반을 행하였다. 평형증기의 부분응축이 일어나지 않도록 장치외면을 니크롬선으로 감고, 그위에 석면을 입혔다. 장치내의 압력을 일정하게 유지시키기 위하여 조절오차가 ± 0.5 mmHg인 manostat를 부착하였고, 0.1°C 까지 읽을 수 있는 온도계를 보정하여 사용하였다.

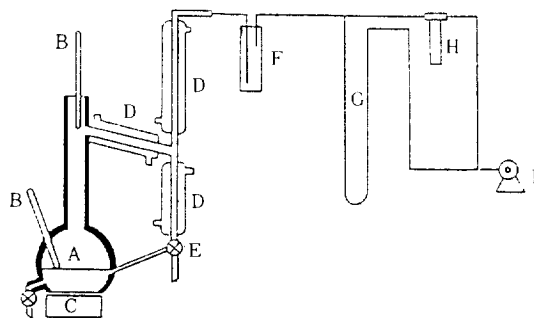


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- A. Equilibrium chamber
- B. Thermometer
- C. Hot plate magnetic stirrer
- D. Condenser
- E. Cock
- F. Vapor trap
- G. Manometer
- H. Pressure Controller
- I. Vacuum pump

본 연구에서 사용한 장치의 개략도를 Fig 1에 도시하였으며, 사용된 시료는 특급을 사용하였으며 그 물성치를 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험방법

N-hexane-phenol, benzene-phenol 계로 이루어진 2 성분계의 시료용액(feed)을 기지의 물조성으로 각각 평량하여 장치에 넣고 일정압력(1atm)을 유지시킨 후 가열과 교반을 시작하였다. 액이 끓기 시작하면 cathetometer를 온도계의 눈금에 맞추고 눈금의 변화가 없을 때를 기-액평형에 도달한 것으로 보고 온도를 측정하였다.

N-hexane이나 benzene의 물분율을 각각 변화시키면서 앞의 방법을 반복하여 실험하였다. 그리고 Cock를 조작하여 용액을 응축시킨 시료를 1ml 채취하여 refractometer와 gas chromatograph를 병행하여 분석하였다.

Table 1. Physical properties of reagents used.

Materials	Density (25°C)	Refractive Index (20°C)	B. P. ($^\circ\text{C}$)	Source
n-hexane	0.6592	1.3746	68.7	Merck
benzene	0.8788	1.5023	80.0	Merck
phenol	1.0765 (40°C)	1.5432 (40°C)	181.6	Merck

2 성분계의 온도와 기상조성의 측정이 끝나면 추출증류하고자 하는 기지농도의 n-hexane-benzene 계에 용제로서 phenol을 0.1~0.5mole까지 변화시켜 가며 2 성분계와 마찬가지로 반복실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 2 성분 실험데이터의 열역학적 건전성 판정

본 연구에서의 용제를 첨가했을 때의 3 성분계의 비점 및 평형증기조성을 예측하기 위하여 필요한 3 개의 2 성분계 기-액평형 데이터 중 n-hexane-benzene 계는 Hanson과 Etal [19] 이 1 기압 하에서 측정한 데이터를 인용하였으며, n-hexane-phenol, benzene-phenol 계에 대하여는 같은 압력에서 비점 및 평형증기조성을 측정하여 각각 Table 3, 4, 5에 나타내었다. 정압하에서 이들 2 성분계 기-액평형 데이터의 열역학적 건전성은 Redlich-Kister [15] 가 제시한 방법을 응용하여 다음 식 [22]

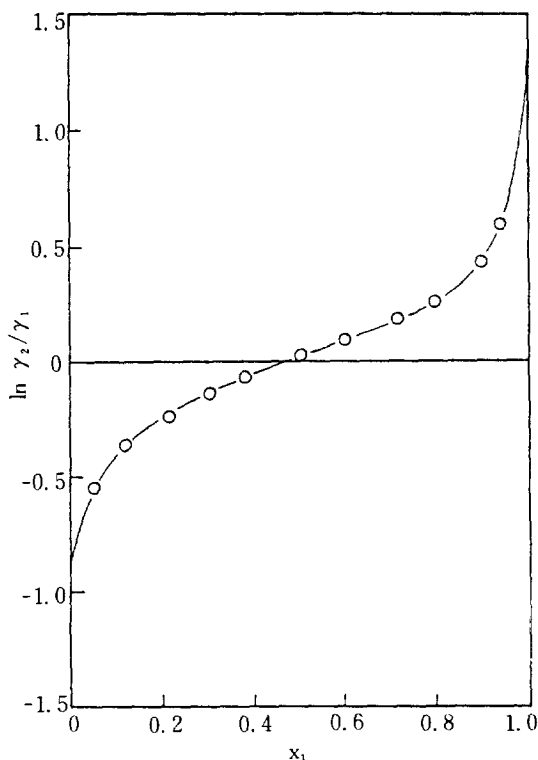


Fig. 2. Graphical integration for consistency test of the n-hexane-benzene system.

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (1)$$

의 성립여부를 검토하였는데 Table 3, 4, 5에서 보는 바와 같이 액조성에 따른 혼합물의 비점온도 변화가 크지 않으므로 ΔH 의 변화량이 Redlich-Kister의 면적테스트(area-test)에 커다란 영향을 미치지 않았다. 이러한 관계를 Fig. 2, 3, 4에 도시한 결과 (1)식의 좌변이 거의 zero가 되는 결과를 얻었으므로 실험데이터는 열역학적으로 건전함을 알 수 있었다.

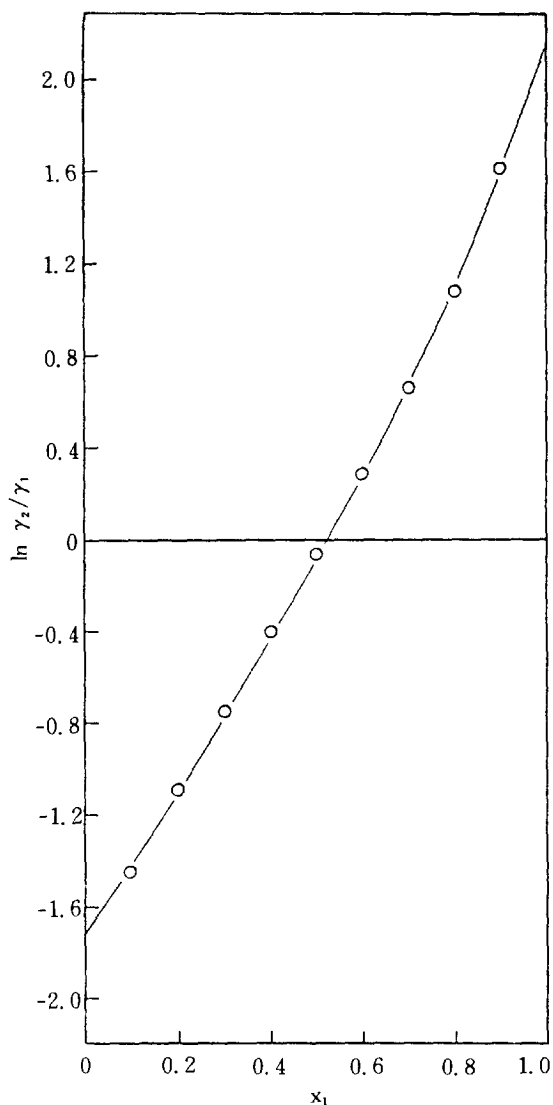


Fig. 3. Graphical integration for consistency test of the n-hexane-phenol system.

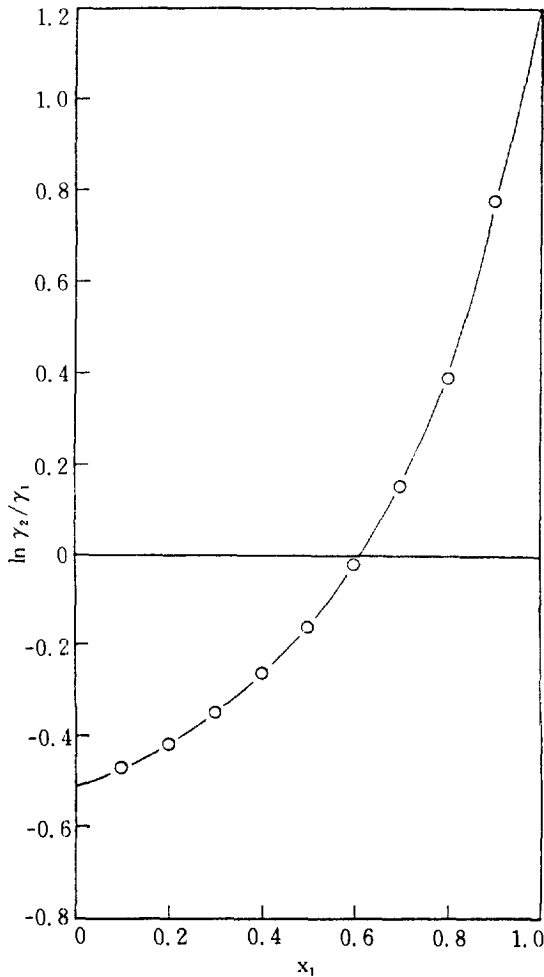


Fig. 4. Graphical integration for consistency test of the benzene-phenol system.

3-2. 2 성분 기-액평형 데이터로부터 파라미터 추산

정압 (1 atm) 하에서 n-hexane-phenol, benzene-phenol 계에 대하여 측정된 2 성분계의 비점 및 평형증기조성 데이터와 문헌[19]으로 부터 인용한 n-hexane-benzene 계의 데이터는 Anderson[20]과 Prausnitz가 제시한 extended UNIQUAC 모델과 상호 연관시켜 Prausnitz[14] 등의 방법으로 파라미터를 추산하였다. 파라미터 추산에 사용된 extended UNIQUAC 모델은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i(\text{residual}) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}$$

$$+ l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i(\text{residual}) = q'_i \ln \left(\sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta'_k \tau_{kj}} \quad (4)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (5)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (6)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (7)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (8)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{U_{ji} - U_{ii}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{ji}}{T} \right) \quad (9)$$

본 연구에서는 UNIQUAC 모델의 최적 파라미터를 구하기 위하여 목적함수를 다음 (10)식과 같이 놓았으며,

$$S = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(P_i^{cal} - P_i^{exp})^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{(T_i^{cal} - T_i^{exp})^2}{\sigma_{T_i}^2} + \frac{(x_i^{cal} - x_i^{exp})^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(y_i^{cal} - y_i^{exp})^2}{\sigma_{y_i}^2} \right\} \quad (10)$$

2 성분계의 기상의 조성 및 온도를 예측하기 위하여 다음 (11)-(18)식을 병행하여 nonlinear regression method[21]로 목적함수를 최소화시켰다. 목적함수의 최소화과정 중 표준오차인 σ_{P_i} , σ_{T_i} , σ_{x_i} , σ_{y_i} 는 각각 1 mmHg, 0.05°C, 0.001 mole, 0.001 mole로 놓았으며, P-T-x-y를 모두 변화도록 하였으나 P-x는 거의 변화가 없었다.

한편 액체혼합물이 기-액평형을 이루면 다음(11)식으로 표시된다.

$$y_i \phi_i^v P = x_i \gamma_i f_i^{ol} \quad (11)$$

여기서

$$f_i^{ol} = \phi_i^s P_i^s \exp \{ (P - P_i^s) v_i^L / RT \} \quad (12)$$

$$v_i^L = \frac{RT c_i Z r_i^a}{P c_i} \quad (13)$$

$$a = 1 + (1 - Tr)^{0.286} \text{ for } Tr \leq 0.75 \quad (14)$$

$$a = 1.6 + 0.00693 / (Tr - 0.655) \text{ for } Tr > 0.75 \quad (15)$$

$$\ln \phi_i^v = (2 \sum_j y_j B_{ij} - B_{mixture}) \frac{P}{RT} \quad (16)$$

Table 2. The binary interaction parameters in UNIQUAC equation.

system	parameter	value (K)
n-hexane(1)-benzene(2)	a_{12}	71.39
	a_{21}	-23.75
n-hexane(1)-phenol(3)	a_{13}	329.33
	a_{31}	-60.94
benzene(2)-phenol(3)	a_{23}	393.24
	a_{32}	-157.89

$$B_{mixture} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (17)$$

$$\ln P_i^s = C_1 + C_2/T + C_3 T + C_4 \ln T + C_5 T^2 \quad (18)$$

B_{ij} 는 second virial 계수로 Hayden과 O'Connell [16] 방법에 의하여 계산하였으며, 계산은 VAX 11/780으로 실행하였고, 순성분에 대한 $r_i, q_i, q_i', Pc_i, Tc_i, Zr_i, C_1 \sim C_5$ 는 문헌[14]으로 부터 인용하였다. 이상의 계산에서 구한 n-hexane-benzene, n-hexane-phenol, benzene-phenol 계에 대한 2 성분 파라미터는 Table 2에 나타내었고, 계산된 온도, 기상조성은 Table 3, 4, 5에 나타내었다. 한편 2 성분계의 실험치와 계산치에 대한 비교선도는 Fig. 5, 6, 7에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있었다.

Table 3. Experimental data and calculated values for the n-hexane-benzene system at 760 mmHg.

x_1	$y_{1, exp}$	$y_{1, cal}$	T_{exp} (K)	T_{cal} (K)
0.0513	0.1080	0.1068	351.1	351.1
0.1216	0.2160	0.2183	349.1	349.1
0.2189	0.3340	0.3347	347.0	346.9
0.3108	0.4220	0.4229	345.6	345.5
0.3811	0.4830	0.4826	344.7	344.7
0.5030	0.5790	0.5786	343.6	343.5
0.6031	0.6570	0.6553	342.9	342.8
0.7171	0.7460	0.7449	342.3	342.3
0.7982	0.8140	0.8119	341.9	342.0
0.8982	0.9020	0.9005	341.8	341.9
0.9402	0.9420	0.9403	341.7	341.8

Table 4. Experimental data and calculated values for the n-hexane-phenol system at 760 mmHg.

x_1	$y_{1, exp}$	$y_{1, cal}$	T_{exp} (K)	T_{cal} (K)
0.1013	0.9582	0.9568	399.2	399.3
0.2033	0.9805	0.9800	379.3	379.3
0.2972	0.9856	0.9856	369.1	368.9
0.3985	0.9875	0.9877	361.3	361.4
0.4998	0.9886	0.9885	356.6	356.7
0.6062	0.9895	0.9889	353.1	353.2
0.7004	0.9904	0.9895	350.6	350.5
0.8020	0.9919	0.9908	347.9	347.8
0.9022	0.9939	0.9938	344.6	344.7

3 - 3. 3 성분계의 비점과 평형증기조성의 예측

2 성분계의 기-액평형 데이터로 부터 추산한 2 성분 파라미터를 추출증류에서의 3 성분계의 기-액평형을 예측하기 위하여 확장시켰다. 다성분계의 기-액평형 관계식은 (11) - (18)식으로 나타내어지며, 각 성분에 대하여 구한 $\phi_i^v, \gamma_i, f_i^{ol}, v_i^L$ 를 (11)식에 대입하여 $\sum y_i = 1$ 관계를 만족하도록 시행오차법으로 3 성분계의 비점온도와 평형증기조성을 계산하여 실험치와 함께 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 보는 바와 같이 계산치와 실험치가 잘 일치함을 알 수 있었다.

Table 5. Experimental data and calculated values for the benzene-phenol system at 760 mmHg.

x_1	$y_{1, exp}$	$y_{1, cal}$	T_{exp} (K)	T_{cal} (K)
0.1031	0.7490	0.7424	413.8	413.8
0.2025	0.8978	0.8938	392.9	392.9
0.3007	0.9457	0.9436	380.6	380.7
0.3987	0.9666	0.9655	372.6	372.6
0.4986	0.9777	0.9770	366.9	366.8
0.5990	0.9843	0.9838	362.8	362.8
0.7001	0.9888	0.9882	359.7	359.8
0.8009	0.9921	0.9914	357.4	357.5
0.9013	0.9950	0.9945	355.2	355.5

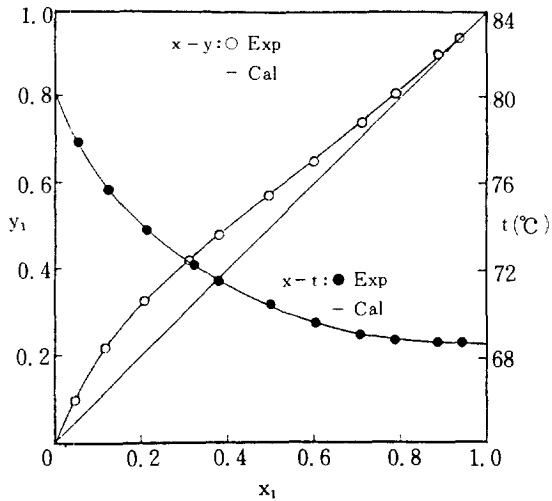


Fig. 5. Vapor-liquid equilibria for the n-hexane-benzene system at 760 mmHg.

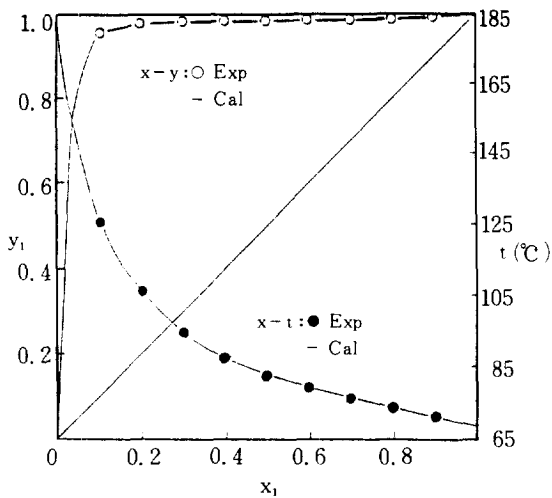


Fig. 6. Vapor-liquid equilibria for the n-hexane-phenol system at 760 mmHg.

4. 비휘발도의 예측 및 용제효과

추출증류의 원리는 실험에서 알 수 있듯이 3 성분계의 기-액평형관계에 기초하여 고찰된다. 일반적으로 성분 1, 2로 되는 2 성분계에 제 3 성분을 첨가한 계에 관하여 제 3 성분의 조성 x_3 를 일정하게 한다는 조건하에 비휘발도($\alpha_{12,1}$)를 $x_{12} = x_1/(x_1 + x_2)$ 에 대하여 plot 하는 것으로 표시할 수 있다.

본 연구에서는 n-hexane(1)-benzene(2)계의 기-

Table 6. Vapor-liquid equilibria data and calculated values for n-hexane(1)-benzene(2)-phenol(3) system at 760 mmHg.

x_1	x_2	y_1, exp	y_1, cal	y_2, exp	y_2, cal	T_{exp} (K)	T_{cal} (K)
0.8	0.1	0.8918	0.8961	0.0962	0.0982	344.1	344.2
0.7	0.2	0.8061	0.8059	0.1898	0.1889	344.2	344.3
0.65	0.25	0.7608	0.7627	0.2348	0.2323	344.3	344.5
0.6	0.3	0.7193	0.7204	0.2787	0.2748	344.6	344.7
0.5	0.4	0.6291	0.6366	0.3401	0.3588	345.2	345.3
0.45	0.45	0.6012	0.5943	0.4088	0.4013	345.5	345.7
0.4	0.5	0.5482	0.5510	0.4456	0.4447	346.0	346.1
0.3	0.6	0.4579	0.4582	0.5379	0.5376	346.2	347.3
0.2	0.7	0.3412	0.3496	0.6453	0.6460	349.1	349.0
0.1	0.8	0.2102	0.2089	0.7858	0.7864	351.4	351.5
0.7	0.1	0.9012	0.8929	0.0982	0.0987	345.6	345.7
0.6	0.2	0.8102	0.8005	0.1928	0.1918	345.8	345.9
0.55	0.25	0.7514	0.7554	0.2387	0.2373	346.0	346.1
0.5	0.3	0.7203	0.7102	0.2713	0.2827	346.2	346.3
0.4	0.4	0.6092	0.6179	0.3787	0.3754	347.3	347.1
0.35	0.45	0.5684	0.5692	0.4287	0.4242	347.7	347.6
0.3	0.5	0.5185	0.5175	0.4712	0.4760	348.3	348.2
0.2	0.6	0.4012	0.3987	0.6012	0.5946	350.8	350.0
0.15	0.65	0.3284	0.3269	0.6688	0.6663	351.6	351.2
0.1	0.7	0.2488	0.2417	0.7588	0.7512	352.4	352.8
0.6	0.1	0.8918	0.8908	0.0937	0.0997	346.6	346.0
0.55	0.15	0.8487	0.8427	0.1476	0.1482	346.4	346.7
0.5	0.2	0.8012	0.7947	0.1952	0.1965	346.9	346.8
0.45	0.25	0.7487	0.7462	0.2487	0.2453	347.5	347.2
0.4	0.3	0.7012	0.6964	0.2982	0.2952	347.8	347.6
0.35	0.35	0.6485	0.6445	0.3482	0.3473	348.6	348.1
0.3	0.4	0.5812	0.5890	0.4082	0.4028	348.9	348.7
0.25	0.45	0.5187	0.5284	0.4631	0.4634	349.1	349.5
0.2	0.5	0.4682	0.4602	0.5292	0.5314	350.2	350.6
0.1	0.6	0.2854	0.2848	0.6988	0.7059	353.2	353.9
0.5	0.1	0.8795	0.8880	0.1082	0.1019	347.6	347.2
0.45	0.15	0.8312	0.8371	0.1582	0.1530	347.8	347.4
0.4	0.2	0.7851	0.7849	0.2088	0.2054	347.9	347.8
0.35	0.25	0.7295	0.7303	0.2687	0.2602	348.1	348.3
0.3	0.3	0.6612	0.6718	0.3154	0.3187	349.8	349.1
0.25	0.35	0.6079	0.6073	0.3882	0.3831	350.6	350.1
0.2	0.4	0.5312	0.5339	0.4582	0.4561	351.3	351.3
0.15	0.45	0.4492	0.4470	0.5487	0.5424	353.2	353.1
0.1	0.5	0.3358	0.3392	0.6412	0.6492	356.2	355.2
0.05	0.55	0.1912	0.1978	0.7848	0.7889	358.6	358.3
0.4	0.1	0.8834	0.8823	0.1072	0.1068	348.2	348.0
0.35	0.15	0.8248	0.8259	0.1642	0.1632	348.8	348.6
0.3	0.2	0.7655	0.7653	0.2235	0.2237	349.1	349.4
0.25	0.25	0.6942	0.6981	0.2903	0.2907	350.9	350.5
0.2	0.3	0.6287	0.6205	0.3668	0.3677	351.8	352.0
0.15	0.35	0.5287	0.5267	0.4612	0.4604	353.7	354.1
0.1	0.4	0.4012	0.4069	0.5772	0.5785	358.2	357.1
0.05	0.45	0.2481	0.2431	0.7382	0.7393	361.4	360.9

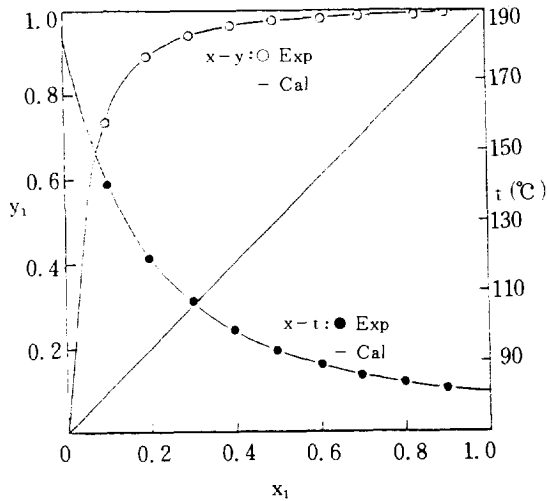


Fig. 7. Vapor-liquid equilibria for the benzene-phenol system at 760 mmHg.

액평형에 미치는 용제의 효과를 비휘발도(선택도)로서 나타내기 위하여 다음 (19)식을 사용하였다.

$$\alpha_{12,3} = \left(\frac{y_1}{y_1 + y_2} \right) \left(\frac{x_2}{x_1 + x_2} \right) / \left(\frac{y_2}{y_1 + y_2} \right) \left(\frac{x_1}{x_1 + x_2} \right) \\ = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \quad (19)$$

이로부터 x_{12} 에 대한 $\alpha_{12,3}$ 의 실험치와 계산치를 plot 하여 Fig. 8에 도시한 결과 양호한 일치를 보았으며, 용제로 사용된 phenol의 농도가 증가함에 따라 비휘발도도 증가함을 알았다.

5. 결 론

정압 (1 atm) 하에서 추출증류의 선택도를 예측하기 위하여 3 성분계의 기-액평형을 고찰하였다. 이를 위하여 2 성분계인 n-hexane(1)-benzene(2), n-hexane(1)-phenol(3), benzene(2)-phenol(3)의 비점 및 평형증기조성을 UNIQUAC 모델과 상호 연관시켜 파라미터를 추정하고 비점 및 평형증기조성을 계산하였다.

또한 2 성분계 파라미터는 3 성분계의 기-액평형을 예측하는데 확장되었으며, 3 성분계의 계산치는 실험치와 비교적 양호하게 일치하였다.

한편 3 성분계에 있어서 실험치에 의한 비휘발도(선택도)와 계산치에 의한 비휘발도를 도시한 결과

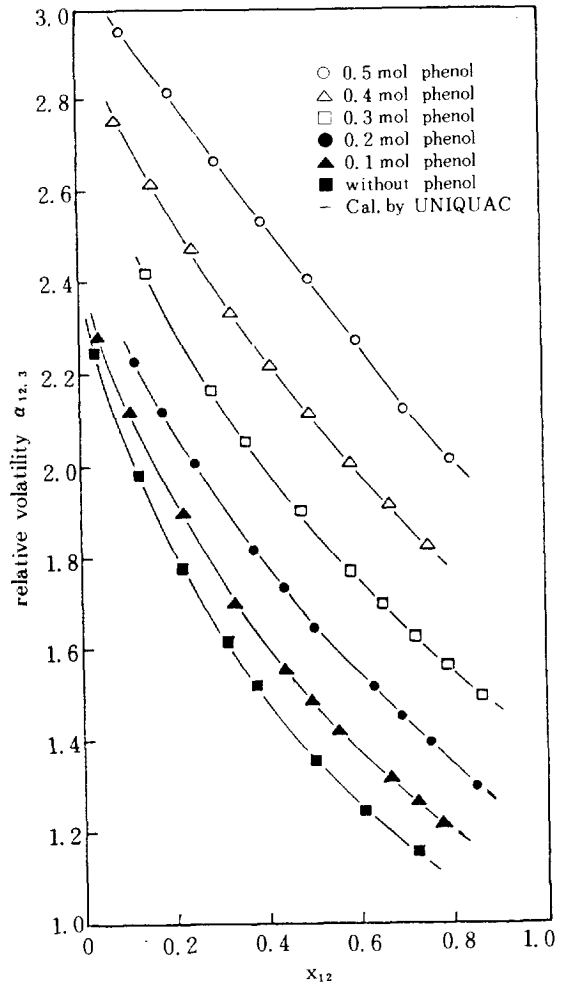


Fig. 8. Influence of solvent concentration on the relative volatility for n-hexane-benzene-phenol system at 760 mmHg.

양호한 일치를 보았으며 비점이 유사한 n-hexane-benzene계에 대한 phenol의 영향은 Fig. 8에서 보는 바와 같이 phenol 농도가 증가함에 따라 비휘발도가 증가하므로 n-hexane-benzene계의 증류는 phenol에 의하여 용이하게 이루어질 수 있다는 결과를 얻었다.

NOMENCLATURE

- a : constants defined by eq. (14), (15)
 a_{ij} : UNIQUAC binary interaction parameter (K)

B_{ij} : second virial coefficient for i - j interaction (cm^3/gmole)
 c_1 - c_5 : constant
 f_i^{OL} : the liquid reference fugacity at zero pressure (cal/gmole)
 ΔH : heat of mixing in binary mixture (cal/gmole)
 ΔG^E : excess Gibbs free energy (cal/gmole)
 l_i : term defined by eq. (5)
 N : serial number of experimental data
 n_i : the number of mole of component i
 n_T : the number of total moles
 P_i^{exp}, P_i^{cal} : experimental and calculated pressure of component i (mmHg)
 P_i^s : pure component saturated-vapor pressure
 $P_{c,i}$: critical pressure of component i
 q_i : area parameter of pure component i
 q'_i : modified area parameter of pure component i
 R : gas constant (cal/gmole K)
 r_i : volume parameter of pure component i
 S : objective function
 T : absolute temperature (K)
 $T_{c,i}$: critical temperature of pure component i (K)
 T_i^{xl}, T_i^{cal} : experimental and calculated temperature (K)
 T_r : reduced temperature
 U_{ji} : UNIQUAC binary interaction parameter (cal/gmole)
 v_i^L : pure component saturated-liquid molar volume (cm^3/gmole)
 x_i : liquid mole fraction of component i
 x_i^{exp}, x_i^{cal} : experimental and calculated liquid composition (gmole)
 y_i^{exp}, y_i^{cal} : experimental and calculated vapor composition (gmole)
 Z : lattice coordination number (set equal to 10)
 Z_{ri} : the modified Rackett parameter of component i

Greek Letters

α : relative volatility
 γ : activity coefficient of component i

θ_i : area fraction defined by eq. (7)
 θ'_i : area fraction defined by eq. (8)
 σ_{pi} : standard deviation of pressure of component i (mmHg)
 σ_{Ti} : standard deviation of temperature of component i ($^\circ\text{C}$)
 σ_{xi} : standard deviation of liquid composition of component i (gmole)
 σ_{yi} : standard deviation of vapor composition of component i (gmole)
 τ_{ji} : UNIQUAC binary interaction parameter
 ϕ_i : volume fraction defined by eq. (6)
 ϕ_i^V : fugacity coefficient of vapor phase of component i

REFERENCES

- Gerster, J.A.: Chem. Eng. Progr., **65**, 43 (1969).
- Berg, L.: *AIChE J.*, **29**, 694 (1983).
- Gerster, J.A. and Gorton, J.A.: *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 423 (1960).
- Holland, C.D. and Gallun, S.E.: Chem. Eng., March 23, 185 (1981).
- Kyle, B.G. and Leng, D.E.: Ind. Eng. Chem., **57**, 43 (1965).
- Berg, L. and Kober, P.J.: *AIChE J.*, **26**, 862 (1980).
- Prausnitz, J.M. and Anderson, R.: *AIChE J.*, **7**, 96 (1961).
- Sucksmith, I.: Chem. Eng., June 28, 91 (1982).
- Atkins, G.T. and Boyer, C.M.: Chem. Eng. Progr., **45**, 553 (1949).
- Tanaka, S. and Yamada, I.: *Kagaku Kogaku*, **28**, 661 (1964).
- Sadamoto, S., Kodama, M. and Yorizane, M.: *Kagaku Kogaku*, **33**, 557 (1969).
- Ishikawa, T. and Hirada, M.: *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 125 (1972).
- Othmer, D.F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **4**, 232 (1932).
- Prausnitz, J.M., Anderson, T., Grens, E., Ekert, C., Hsieh, R. and O'Connell, J.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equili-

- bria", Englewood Cliffs, N.J. (1980).
15. Redlich, O.A. and Kister, A.T.: Ind. Eng. Chem. **40**, 359 (1948).
 16. Hayden, J.G. and O'Connell, J.P.: Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **14**, 209 (1975).
 17. Arai, Y., Saito, S. and Maeda, S.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **2**, 8 (1969).
 18. Hildebrand, J.H. and Scott, R.L.: "Regular Solutions", Prentice-Hall (1962).
 19. Hanson, D.O. and Etal, J.: *J. of Chem. Eng. Data*, **12**, 319 (1967).
 20. Anderson, T.F. and Prausnitz, J.M.: I & EC Pro. Des. Dev., **17**, 552 (1978).
 21. Bard, Y.: "Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New York (1974).
 22. Null, H.: "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience, MY, p. 102 (1970).