HWAHAK KONGHAK Vol. 26, No. 2, April 1988 pp. 194-204
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

TPTT, MPMT 및 RSM Model의 비교 해석

박종철·김문갑

경희대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 9월 30일 접수, 1988년 1월 11일 채택)

Comparative Analysis of the TPTT, MPMT and RSM Models

Jong Chul Park and Moon Gab Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea
(Received 30 September 1987; accepted 11 January 1988)

요 약

열역학적 특성치의 추정식인 TPTT, MPMT 및 RSM방식을 용액이론과 열역학적 관점에서 고찰하였다. 용액을 구성하는 분자간 상호작용 영향의 현저함이 밝혀져 특이한 현상을 일으키는 혼합용액에 대하여 그 간에 제시된 TPTT식을 특히 다성분계에 적용하여 사용하기에 문제점이 지적되어 왔다. 또한 MPMT식은 여러가지 미지함수를 지닌 매우 복잡한 형태로 되어 있어 다성분계의 적용에는 많은 문제점을 제시하였다.

이를 보완하기 위해 제시된 3성분계 및 다성분계의 기·액상의 조성과 온도와의 관계를 나타내는 RSM model은 각 독립변수의 영향과 분자간 상호작용을 표현함에 있어서 적합한 model임을 입증하였다.

Abstract—The analysis of the various estimation methods of thermodynamic properties phase equilibrium behavior among TPTT, MPMT and RSM models is attempted based on the solution theory and thermodynamical view point. As the effect of molecular interaction among molecules in the solutions is largely significant, it is found the TPTT (two parameters two terms) equations in general have difficulties to express various multicomponent systems due to their excessive simplification.

The MPMT (multiple parameters multiple terms) equations also possess various difficulties in application of multicomponent systems due to many unknown parameters to be estimated, furthermore, estimations of the numerous parameters are excessively difficult and complex.

To correct this situation, RSM(response surface methodology) models which represent the relationship between equilibrium temperatures and compositions of vapor and liquid phase of ternary and the other multicomponent systems are optimized.

The optimized model is satisfactory in representing independent variables contributions and molecular interactions among various variables.

1. 서 론

액상의 성질을 표현하기 위하여 열역학적 특성치의 추정식은 Margules, van Laar, Wilson, NRTL, ASOG, UNIQUAC, UNIFAC, Redlich-Kister, Chao-Hougen, Dakshinamurty와 Rao, Lu-Li와 Ting 그리고 Nagata 등이 있는데, 이를 대별하여 TPTT(two parameters two terms)식[1~4, 12, 30]

Presented at the Fall Meeting of KIChE at Chungnam University, Taejon, Korea, Oct. (1985)

과 MPMT(multiple parameters multiple terms)식 [5~12, 30]으로 나눌 수 있다.

그간 제시된 여러 방식을 용액 이론[13~17]과 열역학적 관점에서 고찰하였을 때 액체 또는 용액(solution)을 구성하는 분자의 종류 및 배열에 따라 분자간 인력 상호작용의 영향이 현저함이 밝혀져 과거의 열역학적 특성치의 여러 추정 방식은 특수용액을 위시한 특이현상을 보이는 혼합용액에는 그 현상을 충분히 표현해 주지 못하며 이 식들의 보정이 지적되어 왔다[17].

또한 computer 공학의 발달로 복잡한 계산이 가능해져 통계공학의 응용을 통하여 기액 평형의 관계를 보다 정확히 규명할 수 있게 됨과 동시에 보다 편리하게 사용할 수 있는 방식을 모색하게 되었다. 이에 기·액상의 조성과 온도와의 관계를 나타내는 RSM(response surface methodology) 방식이 Park 등에 의하여 제시되었다[21~36].

따라서 본 연구의 목적은 제시된 여러 식들을 사용함에 있어서, 각각의 식에 필요로 하는 parameters를 여러 방식에 의해 추정을 하거나, 실험치로 부터 regression 하여 사용하는 과정에 있어서 그 나름대로 문제점을 내포하고 있으며, 이런 문제를 정확히 규명하기 위해 각 model의 추정 방식을 비교 검토하는데 있다.

2. 이 론

TPTT 식의 열역학적 및 수학적 해석에 의하여 partial molar quantity개념을 도입하여 분자간 상호작용 에너지(molecular interaction energy)가 조성에 따라 변화하는 양상을 partial molar interaction energy의 관점에서 고찰하면 용액의 특정 성질(혹은 열역학적 함수)은 순수 성분만이 존재할 때 지니는 성질과 혼합시에 혼합 용액이 나타내는 성질이 있다.

종래의 활동도 계수 등의 열역학적 특성치의 추정에 사용한 방식을 살펴 보면 Fig. 1과 같다. 여기서 M_1 및 M_2는 각 성분 1, 2의 순수 상태($x_1=0$ 혹은 $x_2=0$)를 나타내며, 이들의 혼합 용액의 molar thermodynamic properties M의 변화를 보여주고 있다. 조성의 변화에 따라 추정된 값은 각 성분 1, 2에서 $\overline{M}_1$, $\overline{M}_2$이며, , 무한 희석 용액(infinite dilution)에서 추정된 값은 각각 $\overline{M}_1^{\infty}$, $\overline{M}_2^{\infty}$ 이다. 이 열역학적 특성치 M은 순수 성분, 혼합 용액, 무한 희석 용액에서 모두 상의한 값을 나타내고 있다. 무한 희석 용액에서 추정된 값 $\overline{M}_1^{\infty}$는 M_1 및 $\overline{M}_1$와 커다란 차이가 있다.

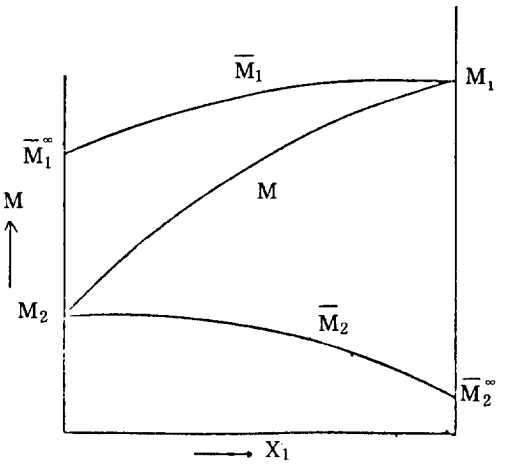

Fig. 1. Variation of molar thermodynamic properties, M with composition X_1.

그러므로 무한 희석 용액($x_1 \rightarrow 0$)에서 추정된 M으로 모든 x_1의 조성과 순수 상태($x_1=1$)에서의 $\overline{M}_1$과 M_1을 대용한다는 것은 열역학적 사실과 이론에 어긋나는 일이라 할 수 있다[17, 30].

혼합물에 있어서 한 성분의 미소량을 가했을 때 변화하는 열역학적 특성치로 정의되는 partial molar property는 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$\overline{M}_i = \left| \frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right|_{P,T,n_j} \tag{1}$$

$$M^E = M - M^{id} \tag{2}$$

$$G^E = G - G^{id} \tag{3}$$

식 (1)에서 $\overline{M}_i$는 혼합용액에 있어서 성분 i의 partial molar property 이다. Excess function을 도입하여 식 (2)와 같이 쓸 수 있으며, 혼합에 의해 생겨나는 열역학적 성질의 변화와 액체의 이상성 및 비이상성을 구별하기 위해서 가장 흔히 사용되는 열역학적 함수인 Gibbs free energy의 항과 fugacity와 관계지어 식 (4)와 같이 된다.

$$G^{real} - G^{id} = RT[ln f^{real} - ln f^{id}] \tag{4}$$

Excess Gibbs free energy를 성분 i의 mole수 또는 액상의 조성으로 편미분하여 식 (5)와 같이 되며, 정리하여 식 (6)과 같이 표현된다.

$$ln \gamma_i = \left| \frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j} = \left| \frac{\partial (G^E/RT)}{\partial x} \right|_P \tag{5}$$

$$G^E = RT \sum_i x_i ln \gamma_i \tag{6}$$

따라서 용액의 비이상성을 표시하기 위해서는 혼합에 따르는 excess Gibbs free energy ΔG^E나 activity coefficient의 대수치 $\ln\gamma_i$의 조성에 따른 변화도를 고려하면 된다.

ΔG^E가 변화하는 양상을 2성분계에서는 조성 x_1과 x_2의 함수로서, 다성분계에서는 x_1, x_2, …, x_n의 함수로서 가장 잘 표시할 때 이는 혼합용액의 성질을 가장 잘 표시하는 함수로 생각할 수 있다. 통계공학에서 각각의 변수, 즉 x_1, x_2, x_3, … x_n의 독립변수에 의해 response에 미치는 영향과 이들 각 독립변수간의 상호작용(interaction)에 따른 영향으로 구분하여 식 (7)과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Response} = f(\text{variables}) \tag{7}$$

여기서 변수는 독립변수인 x_1, x_2, x_3…와 각 독립변수가 중복되어 미치는 영향을 interaction효과라 하여 $x_1 \cdot x_2$, $x_1 \cdot x_3$, $x_2 \cdot x_3$, $x_1^2 \cdot x_2$… etc. 로써 이루어진다. 이 관계를 식으로 표현하면 식 (8)과 같다.

$$Y = \phi(x_1, x_2, x_3, \cdots\cdots \text{interaction}) \tag{8}$$

여러 변수들의 영향에 의존하는 response를 Y라고 하면 식 (8)로부터 일반적으로 다음과 같이 표현된다.

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1 \cdot x_2 + \cdots \tag{9}$$

여기서 b_1, b_2는 linear effect라 하며 각 순수 독립변수들의 영향을 의미하며, b_{11}, b_{22}는 quardratic effect(2차 효과)라 하며 순수 독립변수의 중복에 따른 영향이며, b_{12}는 interaction effect(상호작용 효과)로써 서로 다른 독립변수의 상호작용에 의해 생겨나는 영향이 response에 미치는 항이다. 이와같은 용액론 및 통계공학적 이론에 근거를 두고 RSM(response surface methodology) model은 혼합물의 조성과 온도와의 관계를 기·액상의 조성과 관계지으면 그의 response는 평형온도 T가 된다. 따라서 열역학적 특성치 또는 response Y는 이러한 독립변수와 이를 변수들의 interaction으로 구성된 함수로서 그 관계를 나타내게 된다[30]. 이러한 이론적 배경에 따라 TPTT, MPMT, RSM model의 추정식을 비교 검토하면 다음과 같다.

2-1. TPTT 식의 열역학적 및 수학적 해석

과거 화공학자들에 의해서 제시된 용액의 이론과 함수관계를 체계화하여 보면 2성분계에 대하여 excess Gibbs energy와 용액의 조성과의 관계를 표시하는 가장 첫번째 시도로 얻어진 Margules식[12]은 하나의 항 $x_1 \cdot x_2$의 함수로 표시되어 있다.

Margules (two-suffix)

$$g^E = A x_1 x_2 \tag{10}$$

$$\ln\gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \tag{11}$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \tag{12}$$

이 식에서 A는 비례상수인 동시에 분자간 인력과 용액을 구성하는 성분 1, 2의 성격에 관여되는 항수(parameter)이며, 두 성분의 조성의 적(product)인 $x_1 \cdot x_2$ 항은 각 독립변수 x_1 및 x_2의 영향이 겹쳐서 일어나는 중복효과로서 이를 상호작용 효과(interaction effect)라고 한다. 이 식은 각 독립변수가 독자적으로 미치는 영향이 고려되어 있지 않고, interaction항도 $x_1 \cdot x_2$만의 영향만을 고려한 regular solution 개념에 국한된 혼합용액의 특성치를 나타내는 model이라 할 수 있다. 이 식은 $x_1 = x_2 = 0.5$의 조성으로 대칭으로 표시되며 parameter A의 부호에 따라 양 및 음쪽으로 표현된다. 여기서 얻어지는 activity coefficient는 식 (11), (12)로 표시된다. 이러한 관계를 만족하는 용액은 두 성분 분자의 크기, 모양 그리고 화학적 성질이 크게 다르지 않는 계에 있어서 적용되며 이것을 정상용액(regular solution)이라 한다.

van Laar equation[12]의 경우도 Margules 식과 유사하게 수학적으로는 취급하기 간단하나 혼합물의 각 성분들의 화학적 성질과 분자 크기가 비슷한 용액에 적용되는 식이므로 모든 변화도와 함수관계를 충분히 내포되어 있지 않아서 적용범위가 다소 한정되어서 보다 나은 식을 모색하게 되었다.

이러한 관점에서 그간 제시된 여러가지 용액론에 의해 two liquid theory로 부터 얻어진 Wilson 식[1, 2, 12]에서도 각 독립변수 x_1 및 x_2는 용액의 volume fraction을 고려해 넣어서 대수함수로서 표시되어 있으나, interaction항의 영향은 식의 형태상에서는 표현되어 있지 않다고 볼 수 있다.

Wilson

$$g^E = RT[-x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)] \tag{13}$$

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right) \tag{14}$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right) \tag{15}$$

위에서 Λ_{12}, Λ_{21}는 매개변수이다.

이를 약간 보정한 Scott의 two liquid theory로 부터 부분 용해와 완전 용해를 고려해 유도된 Renon's equation[3, 12], 즉 NRTL(non-random two-liquid) 식은 일반적인 비이상성 용액에 대해서는 van Laar나 Margules식과 같은 정도의 이점만 제공하고 있으며, 각 독립성분의 영향을 충분히 고려하지 않고 있으며, 분자 배열에 따르는 각 분자 독자의 mole수 x_1, x_2 그리고 이들의 interaction항에 의한 분자간의 상호작용 인력의 여러 경우에 있어서의 용액의 성질에 미치는 영향을 생각할 수 있는 식에서 최소한의 여건을 만족시켜 주는 간단한 형태의 식이라 할 수 있다. "Solutions of Groups"의 개념에서 유도된 ASOG(analytical-solution-of groups)식은 성분 i의 activity coefficients를 두개의 부문, 즉 분자 크기에 의한 부문과 구조적 "groups"의 상호작용에 의한 부문으로 나누어 생각하였다[12]. 분자 크기에 의한 combinatorial term은 Flory-Huggins 식과 유사한 식으로 부터 구하며, residual term은 mole fraction 대신에 group fraction을 사용하여 Wilson 식으로 부터 주어졌다. 이 ASOG 법은 근본적으로 Wilson식을 이용하였으므로 해서 식에 사용된 parameters가 조성에 의하여 변화하지 않는다는 가설의 TPTT식이 지니는 공통의 문제점을 내포하고 있는 식이라 할 수 있다.

ASOG

$$ln\,\gamma_i = ln\,\gamma_i^c + ln\,\gamma_i^R \tag{16}$$

$$ln\,\gamma_c^c = ln\,\phi_i/x_i + 1 - \phi_i/x_i \tag{17}$$

$$ln\,\gamma_i^R = \sum_k^N \nu_{ki}(ln\,\Gamma_k - ln\,\Gamma_k^{(i)}) \tag{18}$$

$$ln\,\Gamma_k = -ln\sum_i^N X_i a_{ki} + 1 - \sum_i^N \frac{X_i a_{ik}}{\sum_m^N X_m a_{im}} \tag{19}$$

여기서

$$\phi_i = \frac{x_i \nu_i^{FH}}{\sum_j^M x_j \nu_j^{FH}},\quad x_i = \frac{\sum_i^M x_i \nu_{ki}}{\sum_i^M \sum_k^N x_i \nu_{ki}},\quad ln\,a_{ki} = m_{ki} + n_{ki}/T$$

UNIQUAC equation[12]에서는 excess Gibbs free energy를 분자 구조적인 면에서 combinatorial과 분자간 인력에 의한 residual part로 나누어 취급함으로써, 종래의 TPTT식 보다 수학적으로 복잡하기는 하나 non-ideal solution에 대해 어느정도 잘 들어 맞고 있다. 이 UNIQUAC법은 그간 많은 이용에 따른 논란이 있었고, Group contribution theory에 의해 실험에 의하지 않고 추정될 수 있는 UNIFAC법[4]이 Prausnitz 등에 의해 제시되었고 지금까지 사용된 방도중에서 정확도 및 적용범위에 있어서, 더우기 실험에 의하지 않고 추정될 수 있다는 이점으로 많이 이용되어 왔다. 그러나 이 방법 역시 특수용액을 위시한 여러 경우에 있어서 적용범위와 문제점이 지적되어 왔다[34].

UNIQUAC

$$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual}) \tag{20}$$

$$g^E(\text{comb.}) = RT\left[\left(x_1 ln\frac{\phi_1}{x_1} + x_2 ln\frac{\phi_2}{x_2}\right) + \frac{z}{2}\left(q_1 x_1 ln\frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 ln\frac{\theta_2}{\phi_2}\right)\right] \tag{21}$$

$$g^E(\text{resi.}) = RT[(-q_1 x_1 ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})] \tag{22}$$

$$ln\,\gamma_i = ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + \phi_j(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j) - q_i ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i\left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}}\right) \tag{23}$$

여기서 보다시피 TPTT식은 2성분계에 사용할 때는 일반적으로 두개의 parameter가 추정되어야 하나 3성분계에 있어서는 6개의 parameter의 추정이 필요하고 4성분계에 있어서는 최소한 12개의 parameter가 추정되어야 한다. 성분수가 늘어남에 따라서 필요로 하는 parameter의 수도 늘어나지만 이러한 식을 사용해서 각 상의 형태를 정확히 표현할 수 있을지 여부도 검토해 보아야 할 문제이다.

2-2. MPMT 식의 열역학적 및 수학적 해석

등온하에서 mixture의 molar excess Gibbs free energy, g^E는 mixture의 조성에 따라 변하며, 압력에도 작게나마 영향을 받는다. 일반적으로 binary solution의 excess Gibbs free energy를 정확히 계산하기 위해서는 혼합물에 있어서 순수상태일 때의 독립변수와 혼합시의 interaction항을 충분히 고려하여야 한다. 이러한 이론에 의해 MPMT(multiple parameters multiple terms)식이 유도되었다.

Redlich Kister expansion에서 이의 일반식은[5, 15]아래와 같다.

$$G^E/RT = \sum_{ij} x_i x_j[b_{ij} + c_{ij}(x_i - x_j) + d_{ij}(x_i - x_j)^2 + \cdots] \tag{24}$$

여기서 i 및 j는 각각 1, 2나 2, 3 또는 3, 1이 된다.

3성분계에 대해서 이를 고쳐쓰면 다음과 같다.

$$G^E/RT = x_1x_2[b_{12}+c_{12}(x_1-x_2)+d_{12}(x_1-x_2)^2+\cdots] + x_1x_3[b_{13}+c_{13}(x_1-x_3)+d_{13}(x_1-x_3)^2+\cdots] + x_2x_3[b_{23}+c_{23}(x_2-x_3)+d_{23}(x_2-x_3)^2+\cdots] + x_1x_2x_3[G+H(x_2-x_3)+J(x_3-x_1)+\cdots] \quad (25)$$

이의 편미분에서 얻어지는 식은

$$RT\log\gamma_1 = x_2b_{12}+x_3b_{31}-x_1x_2(b_{12}-2c_{12}) - x_1x_3(b_{31}+2c_{31})-x_2x_3(b_{23}-G)-x_1^2c_{12}+x_3^2c_{31}+ +2x_1x_2^2(c_{12}-2d_{12})-2x_1x_3^2(c_{31}+2d_{31})+x_2x_3^2(2c_{23} - H+J)-x_1^2x_2(2c_{12}-3d_{12})+x_1^2x_3(2c_{31}+3d_{31}) - x_2^2x_3(2c_{23}-H)+6x_1^2x_2^2d_{12}+6x_1^2x_3^2d_{31}+6x_2^2x_3^2d_{23} +x_2^3d_{12}+x_3^3d_{31}-3x_1^3x_2d_{12}-3x_1^3x_3d_{31}-3x_2^3x_3d_{23} - 3x_1x_2^3d_{12}-3x_1x_3^3d_{31}-3x_2x_3^3d_{23}-2x_1x_2x_3(G+J) - 3x_1x_2^2x_3H+3x_1x_2x_3^2(H-J)+3x_1^2x_2x_3J \quad (26)$$

이 된다.

Redlich-Kister식[5]을 통계공학적인 입장에서 보았을 때 interaction항 $x_1 \cdot x_2$에 (x_1-x_2)의 2자승, 3자승 등등의 자승항을 부가함으로써 독립변수 자체의 영향과 여러가지 형태의 interaction항의 분리와 그의 영향이 명확하지 않으므로 해서 이 식의 사용은 많은 항과 parameter의 추정으로 이론적으로 체계를 세우기가 곤란하다고 할 수 있다. 이러한 함수관계가 용액의 모든 성질을 표현하는데 있어서의 어려움으로 해서 mole fraction의 개념 대신에, 혼합에 있어서의 분자 자체의 크기(volume)가 매우 중요한 역할을 할 것이라는 생각에서 분자의 부피를 고려해 넣은 volume fraction z의 개념을 도입한 식이 Wohl의 expansion이다[6].

Wohl의 expansion[6, 15]
이의 일반식은

$$\frac{G^E}{RT\sum x_iq_i} = \left(\sum_{ij}Z_iZ_ja_{ij}-\sum_iZ_i^2a_{ii}\right) + \left(\sum_{ijk}Z_iZ_jZ_ka_{ijk}-\sum_iZ_i^3a_{iii}\right)+\cdots \quad (27)$$

여기서 a_{ij} 및 a_{ijk}는 2분자 ij 및 3분자 ijk 간의 interaction을 나타내는 실험 항수이다. 이 식의 3차항까지 3성분계에 대해서 전개하면

$$\frac{G^E}{RT(x_1q_1+x_2q_2+x_3q_3)} = 2z_1z_2a_{12}+2z_1z_3a_{13} +2z_2z_3a_{23}+3z_1^2z_2a_{112}+3z_1z_2^2a_{122}+3z_1^2z_3a_{113} +3z_1z_3^2a_{133}+3z_2^2z_3a_{223}+3z_2z_3^2a_{233}+6z_1z_2z_3a_{123} \quad (28)$$

단, $z_1 = \dfrac{x_1q_1}{x_1q_1+x_2q_2+x_3q_3}$ (29)

여기서 $q_1=q_2=q_3$라 가정하여 윗식을 편미분해서

$$\log\gamma_1 = x_2^2[A_{12}+2x_1(A_{21}-A_{12})]+x_3^2[A_{13}+2x_1(A_{31}- -A_{13})]+x_2x_3[\tfrac{1}{2}(A_{21}+A_{12}+A_{31}+A_{13}-A_{23} -A_{32})+x_1(A_{21}-A_{12}+A_{31}-A_{13})+(x_2-x_3) (A_{23}-A_{32})-(1-2x_1)c] \quad (30)$$

의 관계가 얻어진다. 동일하게 $\log\gamma_2$와 $\log\gamma_3$의 식을 얻게 된다.

Wohl식은 effective volume 혹은 분자의 단면을 나타내는 q_i와 interaction parameter a_i로 되어있다. 이 식은 3성분계 표현에서도 상당히 복잡한 표현방식을 사용할 뿐더러, 분자 배열에 있어서 모든 영향을 표시하기에는 많은 항과 복잡성을 지녀 다성분계 응용에는 복잡성을 더해가는 난점이 있다.

Chao와 Hougen equation[9]은 무수히 많은 항으로 되어 있으며, 그에 따른 미지항수도 많아, 각 성분계에 적용시 몇 항까지를 전개하여 사용할 것인가에 대한 명확한 기준이 없어 다성분계에 적용하기에는 다소 문제가 있다. γ_2, γ_3에 대한 식을 rotational principle에 따라 전개하면 된다.

Chao와 Hougen

$$g_{123}^E = g_{12}^E+g_{23}^E+g_{31}^E+RTx_1x_2x_3[B-C_1(x_2-x_3) +C_2(x_3-x_1)+C_3(x_1-x_2)+\cdots] \quad (31)$$

$$g_{12}^E = RTx_1x_2[B_{12}+C_{12}(x_1-x_2)+D_{12}(x_1-x_2)^2+\cdots] \quad (32)$$

$$\ln\gamma_1 = g_E^{123}/RT+[x_2(x_2+x_3)-x_1x_2][b_{12}+c_{12}(x_1 -x_2)+\cdots]-2x_2x_3[b_{23}+c_{23}(x_2-x_3)+\cdots] +[(x_3-x_1)(x_2+x_3)+x_1x_2][b_{31}+c_{31}(x_3-x_1) +\cdots]+[x_1x_2(x_2+x_3)+x_1x_2^2](c_{12}+\cdots)+[x_2x_3 (x_2+x_3)-2x_2^2x_3](c_{23}+\cdots)+[-2x_3x_1(x_2+x_3) +x_1x_2x_3](c_{12}+\cdots)+[(x_2+x_3)(x_2x_3-x_1x_2) -x_2(x_1x_3-x_1x_2)][b+c_1(x_2-x_3)+c_2(x_3-x_1) +c_3(x_1-x_2)+\cdots]+x_1x_2x_3[(x_2+x_3)(c_1-2c_2 +c_3)-x_2(2c_1-c_2-c_3)+\cdots] \quad (33)$$

기상과 액상에 있어서 clusters의 형성에 따라 이상기액평형의 거동에 영향을 미친다는 cluster theory에 의해 Lu, Li & Ting equation[10, 11]은 독립변수와 interaction의 영향이 고려되어 있으나, 이 식을 구성하고 있는 성분에 있어서 $b_{12}\cdot b_{23}\cdot b_{13}=1$이라는 조건을 크게 벗어나지 않는 범위 내에서 사용 가능하다는 제한

을 두고 있다. 단, 이 식은 조성과 온도와의 관계를 직접적으로 표현하였으므로 해서 이점을 지녔다 할 수 있다.

Lu, Li와 Ting

$$y_1 : y_2 : y_3 = (b_{31}/b_{12})^{1/3} x_1(x_1 + x_2 a_{12} + x_3 c_{31}/b_{31}) : (b_{12}/b_{23})^{1/3} x_2(x_2 + x_3 a_{23} + x_1 c_{12}/b_{12}) : (b_{23}/b_{31})^{1/3} x_3(x_3 + x_1 a_{31} + x_2 c_{23}/b_{23}) \quad (34)$$

$$T_m = T_1 y_{11} + T_2 y_{22} + T_3 y_{33} + T_{12}(y_{12} + y_{21}) + T_{23}(y_{23} + y_{32}) + T_{13}(y_{13} + y_{31}) \quad (35)$$

$$y_{11} = y_1 x_1 / (x_1 + x_2 a_{12} + x_3 c_{31}/b_{31}) \quad (36)$$

Nagata equation[11]은 Chao와 Hougen식과 유사한 형태로 독립변수와 interaction항이 나와 있으나, 무수히 많은 항과 미지항수로 되어 있어 사용하기에 난점이 있을 뿐 아니라 3성분계 이상의 다성분계에 적용시에는 파생되는 많은 미지 함수로 말미암아 사용하기에 다소 문제가 있다. γ_2, γ_3는 동일하게 rotational principle에 의하여 정리하면 된다. 이들의 MPMT식들은 TPTT식과는 달리 많은 미지항수를 지닌 매우 복잡한 형태의 식으로 표시되어 사용상에 난점이 따른다.

Nagata

$$g^E_{123} = g^E_{12} + g^E_{23} + g^E_{31} + RT\, x_1 x_2 x_3 [B + C_1(x_2 - x_3) + C_2(x_3 - x_1) + C_3(x_1 - x_2) + \cdots] \quad (37)$$

$$ln\gamma_1 = a_{12}x_2 - a_{31}x_3 + (g^E_{123}/RT) + [x_2(x_2 + x_3) - x_1 x_2][b_{12} + C_{12}(x_1 - x_2) + \cdots] - 2x_2 x_3[b_{23} + C_{23}(x_2 - x_3) + \cdots] + [(x_3 - x_1)(x_2 + x_3) + x_1 x_2][b_{31} + C_{31}(x_3 - x_1) + \cdots] + [x_1 x_2(x_2 + x_3) + x_1 x_2^2](C_{12} + \cdots) + [x_2 x_3(x_2 + x_3) - 2x_2^2 x_3](C_{23} + \cdots) + [-2x_3 x_1(x_2 + x_3) + x_1 x_2 x_3](C_{31} + \cdots) + [(x_2 + x_3)(x_2 x_3 - x_1 x_2) - x_2(x_1 x_3 - x_1 x_2)][b + C_1(x_2 - x_3) + C_2(x_3 - x_1) + C_3(x_1 - x_2) + \cdots] + x_1 x_2 x_3[(x_2 + x_3) + (C_1 - 2C_2 + C_3) - x_2(2C_1 - C_2 - C_3) + \cdots] \quad (38)$$

이러한 양자의 단점을 보완하고 아무런 가설을 도입하지 않은 방식으로서 통계학에서 optimization 방식의 하나로 사용해 오고 있는 Response Surface Methodology(RSM)의 방식은 이미 수차 국내외 학회 및 학회지에 발표된 바 있다[21~36]. Model discrimination에 의하여 제시되 여러 Park의 model 중 No. 2, 5, 7과, 4성분계의 경우 model No. 4, 7, 13은 다음과 같다(식 39-44).

Response Surface Model for Ternary System

No. 2 $$T = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1 x_2 \quad (39)$$

No. 5 $$T = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1 x_2 + gx_1^2 x_2 + hx_1 x_2^2 + kx_1^2 x_2^2 \quad (40)$$

No. 7 $$T = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1 x_2 + gx_1^2 x_2 + hx_1 x_2^2 + kx_1^2 x_2^2 + lx_1^3 + mx_2^3 \quad (41)$$

Quaternary System

No. 4 $$T = a + bx_1 + cx_2 + dx_3 + ex_1 x_2 + fx_1 x_3 + gx_2 x_3 \quad (42)$$

No. 7 $$T = a + bx_1 + cx_2 + dx_3 + ex_1 x_2 + fx_1 x_3 + gx_2 x_3 + hx_1^2 + ix_2^2 + jx_3^2 \quad (43)$$

No. 13 $$T = a + bx_1 + cx_2 + dx_3 + ex_1 x_2 + fx_1 x_3 + gx_2 x_3 + hx_1^2 + ix_2^2 + jx_3^2 + kx_1 x_2^2 + lx_2 x_3^2 + mx_3 x_1^2 + nx_1^3 + px_2^3 + qx_3^3 \quad (44)$$

3성분계의 model No. 2(식 39)의 경우에 있어서 $fx_1 \cdot x_2$항은 Margules식과 동일한 형태이며, 그것에 독립

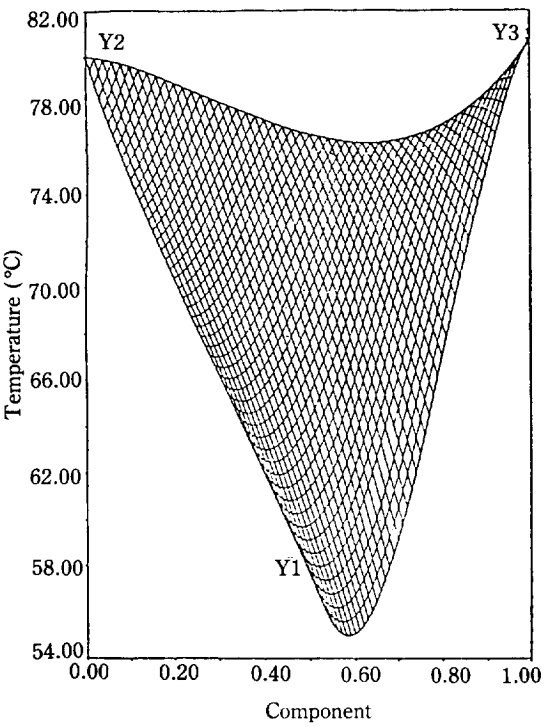

Fig. 2. Response surface of ternary system methyl acetate (1)-benzene (2)-cyclohexane (3) data source: I. Nagata (Vapor).

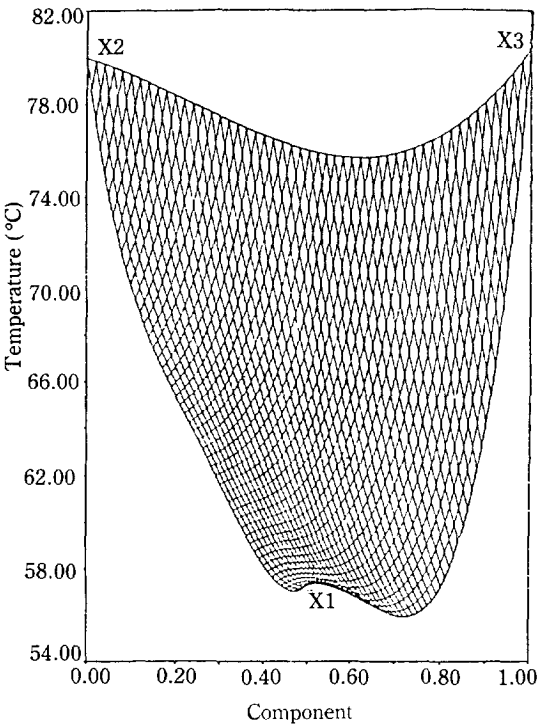

Fig. 3. Response surface of ternary system methyl acetate (1)-benzene (2)-cyclohexane (3) data source: I. Nagata (Liquid).

변수의 영향을 고려하여 x_1, x_2, x_1^2, x_2^2항 등으로 표시하여 fitting이 훨씬 향상된 결과를 보여준다. 따라서 계에 따라 약간의 차이는 있으나 독립변수와 interaction항을 모두 고려하여, model discrimination에 의하여 얻어진 model No. 7(식 41)는 3성분계에 있어서 조성변화에 따른 온도와의 관계를 가장 optimization된 식이라 하겠다. 또한 여기서 $x_3=1-x_1-x_2$로 놓아 3성분중 2성분의 data만을 사용하여 간단히 그 관계를 얻을 수 있는 이점이 있다. Model No. 7을 이용하여 response surface와 isothermal line을 computer plotter를 사용하여 시도되었으며, 그 식의 타당성이 입증되었다[36]. Fig. 2-5는 3성분계의 phase response를 나타내며, Fig. 6-8은 model 7에 의한 isothermal line의 computer graphics에 의한 도식이다.

따라서 RSM model을 이용하여 computer graphics에 의하여 isothermal line을 상세히 도식하여 다성분계 혼합용액의 온도와 조성과의 관계를 한눈에 알아볼 수 있으며, azeotrope의 생성여부 및

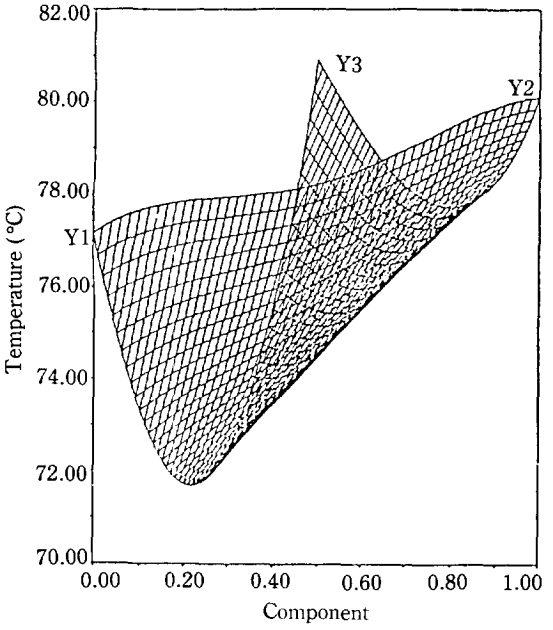

Fig. 4. Response surface of ternary system ethyl acetate(1)-benzene(2)-cyclohexane(3) data source: K.C. Chao & O.A. Hougen (Vapor).

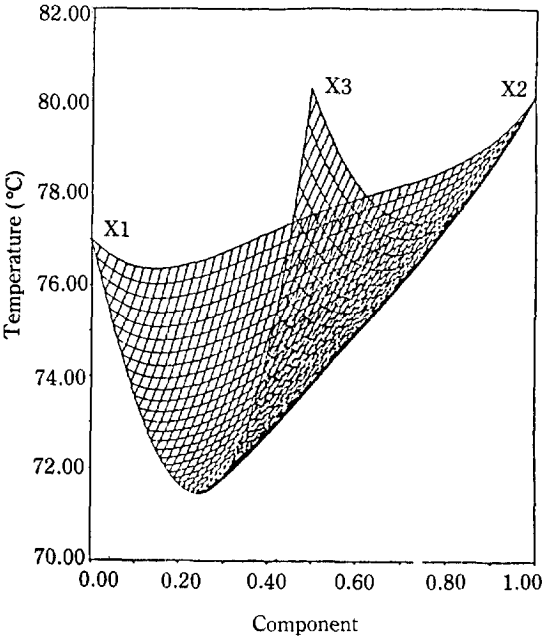

Fig. 5. Response surface of ternary system ethyl acetate(1)-benzene(2)-cyclohexane(3) data source: K.C. Chao & O.A. Hougen (Liquid).

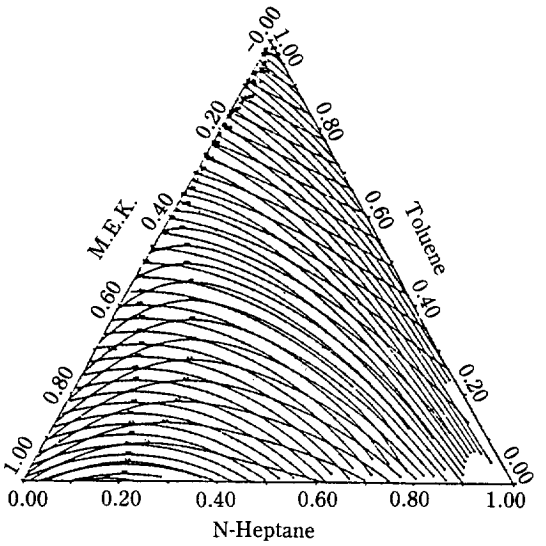

Fig. 6. Isothermal line of ternary system data source: H.H. Steinhauser&R.R. White.

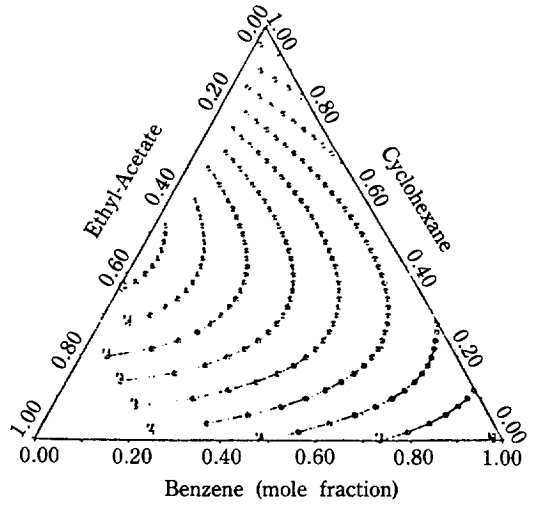

Fig. 7. Isothermal line of ternary system (vapor phase, model 7) Ref. Data: K.C. Chao& O.A. Hougen (1958).

azeotrope의 형태, 온도와 조성 등을 정확하게 추정할 수 있다.

3. 열역학적 고찰에서 본 RSM model

RSM model은 이미 앞에서 설명한 바와 같이 TPTT식과 MPMT식의 단점을 보충하고 양자의 단점을 살려서 얻어진 model이며, 온도와 기·액상의 조성과의 관계를 직접적으로 표현하여 그 관계를 보다 명확하게 알 수 있다. 이와 유사한 형태를 가진 model을 열역학적인 면에서 살펴보면 Lu, Li-Ting 및 Nagata의 cluster식[10, 11], Malesinski[16] 등을 들 수 있다.

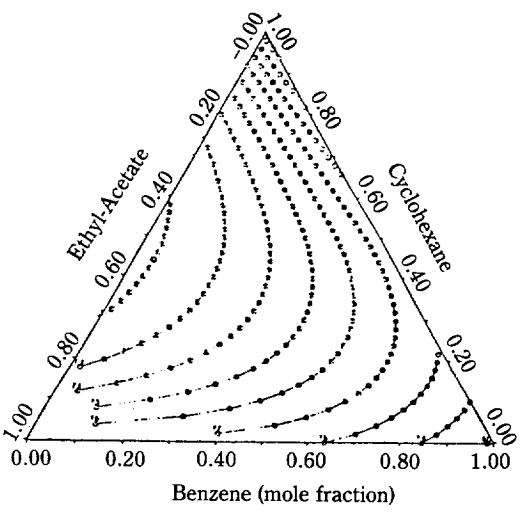

Fig. 8. Isothermal line of ternary system (liquid phase, model 7) Ref. Data: K.C. Chao& O.A. Hougen (1958).

3-1. Cluster식(또는 Lu, Li-Ting 및 Nagata식)

용액의 기·액상에서 clusters 또는 associated solutions의 가설에 의해서 비이상이 생겨난다고 생각해서 얻어진 관계이다. 예컨대 3성분계에서 액상과 기상에서 각각은

$$A_{m_1}B_{m_2}C_{m_3}(1) \rightleftharpoons m_1A(1)+m_2B(1)+m_3C(1) \quad (45)$$

$$A_{m_1}B_{m_2}C_{m_3}(v) \rightleftharpoons m_1A(1)+m_2B(1)+m_3C(1) \quad (46)$$

의 관계가 이루어지며 이 용액에서 free energy g는 다음과 같이 주어진다.

$$g=\Sigma a_{m_1 m_2 m_3} g^{\circ}(m_1, m_2, m_3) + RT\Sigma a_{m_1 m_2 m_3} \ln\left(\frac{a_{m_1 m_2 m_3}}{\Sigma a_{m_1 m_2 m_3}}\right) \quad (47)$$

여기서 $g^{\circ}(m_1, m_2, m_3)$은 A_{m_1}, B_{m_2}, C_{m_3}의 형태의 cluster 분자의 free energy를 뜻한다. 이러한 관계에서 Nagata는 다음의 식을 얻었으며

$$T_m=\Sigma T_i y_{ii}+\sum_i\sum_j T_{ij}(y_{ij}+y_{ji})+T_{123}(y_{123}+y_{231}+y_{312}) \quad (48)$$

$$y_{11}=\frac{y_1x_1}{x_1+x_2a_{12}+x_3c_{31}/b_{31}},$$

$$y_{123}=\frac{y_1x_2x_3\alpha_1}{x_1+x_2\alpha_{12}+x_3c_{31}/b_{31}+x_1x_2d_{12}+x_2x_3\alpha_1}$$

이를 3성분계에 대해서 전개하면

$$T=T_1y_{11}+T_2y_{22}+T_3y_{33}+T_{12}(y_{12}+y_{21})+T_{23}(y_{23}+y_{32})+T_{13}(y_{13}+y_{31})+T_{123}(y_{123}+y_{231}+y_{312}) \quad (49)$$

로 쓸 수 있다.

3-2. Malesinski식

Azeotrope을 형성하는 용액에서 Malesinski는 다음의 가설을 도입해서 새로운 model을 제시했다.

1. Clapeyron-Clasius식에서
   $\ln\frac{P_i^o}{P^o}$에 $\ln\frac{\mathbb{P}}{P_i}$ 을 사용한다.
2. Trouton의 법칙의 적용
   $\Delta S_1^o=\Delta S_2^o=\Delta S_3^o$ 라 해서 같은 온도에서 각 성분의 증발잠열이 동일하다.
   $\lambda_1=\lambda_2=\lambda_3$
3. Regular Solution이다.

$$g^E=\sum_i\sum_j A_{ij}x_ix_j \quad (50)$$

즉

$$T=\Sigma T_i\frac{x_i\Delta S_i^o}{\Delta S_0}-\frac{g^E}{\Delta S_0}+\frac{RT}{\Delta S_0}\omega \quad (51)$$

$$\omega=\sum_i x_i\ln\frac{y_i}{x_i}$$

Azeotrope을 형성할 때 $x_i=y_i$이며 $\omega=0$이고 이를 3성분계에 대해서 전개하여

$$T=T_1x_1+T_2x_2+T_3x_3-\frac{A_{12}}{\Delta S_0}x_1x_2-\frac{A_{23}}{\Delta S_0}x_2x_3-\frac{A_{31}}{\Delta S_0}x_3x_1 \quad (52)$$

으로 표시하였다.

이들의 2가지 종류의 식은 공히 액상 및 기상의 온도를 각 상의 조성의 함수로 표시할 수 있음을 보여주었으며 또한 1차 및 2차항 그리고 이들 조성간의 interaction항으로 이루어져 있음을 보여주었고 따라서 RSM model은 이들간의 장단점을 감안해서 최적화된 model이라 생각할 수 있다.

4. 결 론

TPTT식은 여러가지 가설을 도입하여 간략화된 식이기에 사용하기에는 편리하다 할 수 있으나, 열역학의 partial molar principle 및 그 밖의 원칙에 위배되는 parameter를 도입함으로 해서 parameter 추정에 여러가지 무리가 따르고, 성분의 수가 증가함에 따라서 이 방식에 의한 parameter 수도 늘어남으로 해서 추정에 여러가지 어려움이 수반됨을 알 수 있다.

지금까지 제시된 다항선형식(MPMT equation)은 상당히 많은 항과 항수(parameter)를 필요로 함에 따라서 이것 또한 성분의 수가 늘어나는 다성분계의 적용에는 많은 문제점을 제시하였다.

이러한 양자의 단점을 보완하고 열역학적 및 분자구조적인 면에서 무리가 없는 최적화된 것으로 RSM model은 각 독립변수와 분자간 interaction의 표현에 있어서 적합한 것으로 얻어진 model이다.

감 사

본 연구는 아산 재단의 연구지원에 의해 수행하였으며 이에 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

a,b,c,d,e···,b′,c′,c″,··· : regression parameters
a_{ij}, a_{ijk} : molecular interaction parameters in Wohl's expansion
$a_{m_1m_2m_3}$: number of moles of cluster of type A B C
A,B,A,B,A_{12},A_{13},A_{23} : empirical constants
C_1, C_2, C_3 : empirical constants
f : function, fugacity defined by Eq. 4
G, G^E : Gibbs free energy, excess Gibbs free energy
G, H, J : ternary empirical parameters
g : free energy
G_{12}, G_{21} : empirical constants
l : liquid phase
l_i : constant defined by Eq. 28, $l_i=\frac{z}{2}(r_i-q_i)-(r_i-1)$, $l_j=\frac{z}{2}(r_j-q_j)-(r_j-1)$
m_1, m_2, m_3 : number of molecules in clusters
m_{kl}, n_{kl} : group interaction parameters characteristic of group k
M : number of components in the solution
N : number of group in the solution
n : number of moles of component i
P, $\mathbb{P}$: total pressure
P_i^o : vapor pressure
q_i : molecular surface parameter or effective molar volume of component i
r_i : molecular size parameter

R : gas constant
ΔS_i^o : entropy of vaporization
T : temperature
v : vapor phase
x_i : liquid phase mole fraction of component i
y_i : vapor phase mole fraction of component i
Y : function defined by Eq. 8
Z : coordination number, z = 10
Z_1, Z_2 : surface fraction of components 1,2 effective volume fractions of components 1 and 2

Greek Letters

α_{ij} : empirical constant
γ_i : activity coefficient of component i
Γ_k : group activity coefficient of group k
Γ_k^* : $(=\Gamma_k)$ for solution containing pure i
θ_i : surface fraction of component i
$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$: empirical constant
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: latent heat of vaporization
ν_j^{FH} : number of non-hydrogen atoms in component j
ν_{ki} : parameter related to the number of non-hydrogen atoms in group k in molecules i
τ_{12}, τ_{21} : empirical constant
ϕ_i : volume fraction of component i

Superscripts

id : ideal state of phase
E : excess
real : real state of phase
∞ : infinite dilution

REFERENCES

1. Wilson, G.M. and Deal, C.H.: *I & EC Fundamental*, **1**, 1, 20 (1962).
2. Orye, R.V. and Prausnitz, J.M.: *Ibid*, **57**, 5, 18 (1965).
3. Renon, H. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **15**, 785 (1969).
4. Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P.: "Vapor-Liquid Equilibrium using UNIFAC", Elsevier (1979).
5. Redlich, O. and Kister, A.T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
6. Wohl, K.: *Trans. AIChE.*, **42**, 215 (1946).
7. Steinhauser, H.H. and White, R.R.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 12, 2912 (1949).
8. Dakshinamurty, P. and Rao, C.V.: *J. Appl. Chem.*, **7**, 12 (1957).
9. Chao, K.C. and Hougen, O.A.: *Chem. Eng. Sci.*, **7** (1958).
10. Lu, B.C.Y., Li, J.C.H. and Ting, T.W.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 2, 219 (1959).
11. Nagata, I.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 461 (1962).
12. Prausnitz, J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria", Prentice-Hall, Eaglewood Cliffs, N.J. (1986).
13. Morawetz, H.: "Macromolecular in Solution", John Wiley & Sons Inc. New York (1975).
14. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed. McGraw-Hill, N.Y. (1977).
15. King, M.B.: "Phase Equilibrium in Mixture", Pergamon Press, New York (1969).
16. Malesinski, W.: "Azeotropy and other theoretical problems of vapor-liquid Equilibrium", Polish Scientific Publishers, Warszawa (1965).
17. Nishimura, Iwai and Arai: *Kagaku Kogaku*, **49**, 1, 75 (1985).
18. Box, G.E.P.: *Biometrics*, **10**, 16 (1954).
19. Hill, W.J. and Hunter, W.G.: *Technometrics*, **8**, 571 (1966).
20. Himmelblau, D.M.: "Process Analysis by Statistical Method", John Wiley & Sons Inc. New York.
21. Park, J.C.: EACNILM1, the 183rd meeting of European Federation of Chem. Engineering at Helsinki, Finland June (1977).
22. Park, J.C., Kim, J.S. and Park, J.L.: EACNILM2, KIChE, April (1978).
23. Park, J.C., Kim, J.S. and Park, J.L.: EACNILM3, KIChE, Oct. (1978).
24. Park, J.C., Kim, J.S. and Park, J.L.: EACNILM4, KIChE, April (1979).
25. Park, J.C., Kim, J.S., Park, J.L. and Chang, J.Y.: EACNILM5, KIChE, Oct. (1979).
26. Park, J.C. and Chang, J.Y.: EACNILM6, KIChE, April (1980).
27. Park, J.C., Chang, J.Y.: EACNILM7, KIChE, April (1980).
28. Park, J.C.: EACNILM8, "Selection of Response Surface Model by means of Response Surface Methodology for Multicomponent System", Korea Science Foundation (1981).
29. Park J.C.: PACHEC Proceeding vol. II, **2**, 340 (1983).
30. Park, J.C.: "Computer Estimation of Phase Response Surface", 1st. ed.,경희대학교 출판국(1983).
31. Kim, M.G. and Park, J.C.: "Azeotrope의 추정", the spring meeting of KIChE at Seoul, Korea, April (1985).
32. Ha, D.M. and Park, J.C.:"삼성분계 UNIFAC 추정치에 의한 RSM fitting", the spring meeting of KIChE at Seoul, Korea, April(1985).

33. Park, J.C., Kim, M.G.:"TPTT, MPMT 및 RSM model의 비교해석(I)" the fall meeting of KIChE at Taejeon, Korea, Oct.(1985).
34. Park, J.C., Ha, D.M. and Lee, C.S. : "4성분계의 표면의 Response Surface Methodology에 의한 추정(II)", the fall meeting of KIChE at Taejeon, Korea Oct.(1985).
35. Park, J.C. : "Response Surface Methodology에 의한 다성분계 표면의 추정과 3 및 4성분계에 있어서의 Fitting의 비교", lst. ed.,경희대 출판국 (1985).
36. Lee, C.S., Kim, M.G. and Park, J.C.:"RSM에 의한 Isothermal line 및 Ternary Azeotrope의 Computer Graphics에 의한 추정", the fall meeting of KIChE at Taegu, Korea, Oct.(1986).