

MRSM-1 모델을 이용한 Group-Group과 상호작용 파라미터 추산에 의한 3성분계 표현

하동명 · 박종철

경희대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 11월 1일 접수, 1991년 4월 8일 채택)

The Representation of Ternary Systems by the Estimation of Group-Group and Interaction Parameters for MRSM-1 Model

Dong-Myeong Ha and Jong-Chul Park

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Kyung Hee University, Suwon 449-701, Korea*
(Received 1 November 1990; accepted 8 April 1991)

요 약

새로운 추산방법의 하나로써, 2성분계 및 3성분계의 기상과 액상의 평형온도와 조성사이의 관계를 표현하는 MRSM-1 모델을 제시하였다. MRSM-1 모델을 이용하여 computer graphic에 의해 3성분계의 기액평형 등온선을 도시하였고, 도시된 등온선으로부터 공비점의 존재여부, 형태, 온도 그리고 조성의 추산이 가능해진다.

Abstract—As one of the new estimation method, the MRSM-1 model which represents the relationship between equilibrium temperatures and compositions of vapor and liquid phase of the binary and ternary systems is proposed. By means of the MRSM-1 model, the temperatures of various compositions of five ternary systems are predicted. Representations of the isothermal lines and estimation of azeotropes are attempted using computer graphics. The MRSM-1 model provides a new method of predicting and depicting the isothermal lines, and existence and characteristics of the azeotropes of ternary systems.

1. 서 론

화학공학에서 응용되고 있는 여러 공정들은 다성분계를 이루고 있는데 이들의 열역학적 특성치는 기존 공정이 이해뿐만 아니라 새로운 공정의 개념 확립 및 설계에 필수적이라 할 수 있다. 이들 공정이 대부분 액체를 취급하므로, 특히 순수한 액체와 용액에 대하여 알아야 하며, 또한 공정 연구에 응용하기 위해서는 2성분계 및 3성분계의 용액에 대한 기-액평형 연구가 계속되어야 한다.

용액의 성질을 표현하기 위한 열역학적 특성치의 추산식들은 Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, ASOG, UNIQUAC 그리고 UNIFAC 등의 TPTT(two parameters two terms)식[5, 12, 31, 33, 35]과 Redlich-Kister, Wohl, Lu-Li Ting, Chao-Hougen 그리고 Nagata 등의 MPMT(multiple parameters multiple terms)식[3, 15, 18, 32, 36] 등이 있고, Malesinski, Nagata(Cluster) 그리고 Ellis 등에 의한 TCR(temperature composition relation)식[9, 15, 16] 그리고 RSM(response surface methodology)모델[2, 8, 20, 23-25, 27-30]이 있다.

본 연구에서는 RSM 모델을 근거로 온도와 조성의 관계를 직접 표현하며, 2성분계에서 다성분계로 확장이 가능한 MRSM(modified RSM)-1 모델을 제시하였고, 구성하는 성분들의 순수용액 특성치와 혼합성분 특성치를 이용하여 실험에 의하지 않고 혼합물의 온도를 추산하는 새로운 방법을 제시하였다. 또한 MRSM-1 모델을 이용하여 3성분계의 상평면을 computer graphic technology[27, 30, 34]에 의해서 등온선을 도시함으로써 용액의 특성인 공비점의 존재여부, 그의 형태, 조성과 생성 온도의 정확한 추산을 가능케 하므로써 실험에서도 규명하기 어려웠던 문제들을 해결해 주고, 기-액평형의 현상을 시각적으로 알 수 있으며 이를 용이하게 관찰할 수 있게 된다.

2. MRSM-1 모델

용액의 특성을 표현하는 TPTT식, MPMT식 그리고 TCR식 등의 관계식들의 단점[7, 11, 13, 14, 19, 22, 30]을 보완하고 아무런 가설을 필요로 하지 않으며 이론적으로 무리가 없는 방법을 모색하기 위해 과거 통계학에서 최적화 방법의 하나로 사용돼 오고 있는 response surface methodology(RSM)에 의해 RSM 모델이 제시되었다[21, 23-30].

RSM 모델은 3성분계일 경우 독립변수 x_1 , x_2 로서 표현되는데 이는 3성분계의 각 독립변수 x_1 , x_2 및 x_3 중에서 $x_3 = 1 - x_1 - x_2$ 로 놓아 얻어진 식으로 다음과 같다.

$$T = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 + gx_1^2x_2 + hx_1x_2^2 + kx_1^2x_2^2 + lx_1^3 + mx_2^3 \quad (1)$$

이 모델은 독립변수와 상호작용을 고려한 여러 개의 3성분계 RSM 모델 가운데에서 변수 및 상호작용항이 각 모델의 fitting에 미치는 영향에 대하여 통계적인 방법으로 검토해 본 결과 가장 최적화된 모델로서, 3성분계 기-액상 온도의 응답표면을 표현하는데 적정함이 입증되었다[23, 29, 30].

지금까지 RSM 모델이 3 및 4성분계에 사용되었으므로, 본 연구에서는 RSM 모델을 근거로 2성분계 및 다성분계의 연관성을 갖고 실험값 없이 평형온도를 추산한 식인 MRSM-1 모델을 제시하였다. 이는 통계학에서 응답과 변수들의 관계에 의한 응용을 나타내는 3차응답표면 관계식에 의해 MRSM-1 모델의 배경을 설명하고자 한다[1, 2].

2성분계의 경우 각 독립변수와 상호작용 변수를 고려한 3차응답표면 관계식은

$$T = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_{11}x_1^2 + B_{22}x_2^2 + B_{12}x_1x_2^2 + B_{111}x_1^3 + B_{222}x_2^3 + B_{112}x_1^2x_2 + B_{122}x_1x_2^2 \quad (2)$$

여기서, $x_2 = 1 - x_1$

$$B_0 = B_0(x_1 + x_2)$$

$$x_1^2 = x_1(1 - x_2) = x_1 - x_1x_2$$

$$x_2^2 = x_2(1 - x_1) = x_2 - x_1x_2$$

$$x_1^3 = x_1(1 - x_2)^2 = x_1 - 2x_1x_2 + x_1x_2^2$$

$$x_2^3 = x_2(1 - x_1)^2 = x_2 - 2x_1x_2 + x_1^2x_2 \quad (3)$$

로 쓸 수 있고 x_1^2 , x_2^2 그리고 x_1^3 , x_2^3 은 독립변수이고, x_1x_2 , $x_1^2x_2$ 및 $x_1x_2^2$ 은 상호작용변수로 표시된다.

식 (2)에 식 (3)의 관계를 대입하여 전개하면,

$$\begin{aligned} T &= B_0x_1 + B_0x_2 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_{11}x_1 - B_{11}x_1x_2 \\ &\quad + B_{22}x_2 - B_{22}x_1x_2 + B_{12}x_1x_2 + B_{111}x_1 - 2B_{111}x_1x_2 \\ &\quad + B_{111}x_1x_2^2 + B_{222}x_2 - 2B_{222}x_1x_2 + B_{222}x_1^2x_2 \\ &\quad + B_{112}x_1^2x_2 + B_{122}x_1x_2^2 \\ &= (B_0 + B_1 + B_{11} + B_{111})x_1 + (B_0 + B_2 + B_{22} + B_{222})x_2 \\ &\quad + (-B_{11} - B_{22} + B_{12} - 2B_{111} - 2B_{222})x_1x_2 \\ &\quad + x_1x_2[(B_{222} + B_{112})x_1 - (-B_{111} - B_{122})x_2] \\ &= T_1x_1 + T_2x_2 + \alpha_{12}x_1x_2 + \beta_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) \quad (4) \end{aligned}$$

여기서, $T_1 = B_0 + B_1 + B_{11} + B_{111}$

$$T_2 = B_0 + B_2 + B_{22} + B_{222}$$

$$\alpha_{12} = -B_{11} - B_{22} + B_{12} - 2B_{111} - 2B_{222}$$

$$\beta_{12} = B_{222} - B_{112} = -B_{111} - B_{122} \quad (5)$$

이 식을 일반화하면 다음과 같다.

$$T = \sum_{i=1}^2 T_i x_i + \sum_{i < j}^2 \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j}^2 \beta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) \quad (6)$$

이와 같이 여러 변수들이 간단한 식으로 전개되고, 사용하는데 편리하게 되므로 이 식을 2성분계 MRSM-1 모델이라 한다.

여기서 제시된 MRSM-1 모델이 3성분계와 연관성을 갖기 위해 3성분계의 경우 각 독립변수와 상호작용변수를 고려한 3차응답표면을 살펴보기로 한다.

$$T = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3 + B_{11}x_1^2 + B_{22}x_2^2 + B_{33}x_3^2$$

$$\begin{aligned}
& + B_{12} x_1 x_2 + B_{13} x_1 x_3 + B_{23} x_2 x_3 + B_{111} x_1^3 + B_{222} x_2^3 \\
& + B_{333} x_3^3 + B_{112} x_1^2 x_2 + B_{122} x_1 x_2^2 + B_{113} x_1^2 x_3 \\
& + B_{133} x_1 x_3^2 + B_{223} x_2^2 x_3 + B_{233} x_2 x_3^2
\end{aligned} \quad (7)$$

여기서, $x_3 = 1 - x_1 - x_2$

$$\begin{aligned}
B_0 &= B_0(x_1 + x_2 + x_3) \\
x_1^2 &= x_1 - x_1 x_2 - x_1 x_3 \\
x_2^2 &= x_2 - x_1 x_2 - x_2 x_3 \\
x_3^2 &= x_3 - x_1 x_3 - x_2 x_3 \\
x_1^3 &= x_1 - 2x_1 x_2 - 2x_1 x_3 + 2x_1 x_2 x_3 + x_1^2 x_2 \\
&+ x_1 x_3^2 \\
x_2^3 &= x_2 - 2x_1 x_2 - 2x_2 x_3 + 2x_1 x_2 x_3 + x_1^2 x_2 \\
&+ x_2 x_3^2 \\
x_3^3 &= x_3 - 2x_1 x_3 - 2x_2 x_3 + 2x_1 x_2 x_3 + x_1^2 x_3 \\
&+ x_2^2 x_3
\end{aligned} \quad (8)$$

2성분계와 동일하게 식 (7)에 식 (8)의 관계를 대입해서 이를 전개하여 정리하여 상호작용 파라미터(interaction parameter) α_{ij} 및 β_{ij} 를 이용한 일반형으로 고쳐쓰면

$$T = \sum_{i=1}^3 T_i x_i + \sum_{i < j}^3 \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j}^3 \beta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) \quad (9)$$

로 되고, 3성분계에 대하여 전개하면,

$$\begin{aligned}
T &= T_1 x_1 + T_2 x_2 + T_3 x_3 + \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{13} x_1 x_3 \\
&+ \alpha_{23} x_2 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) \\
&+ \beta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \beta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)
\end{aligned} \quad (10)$$

이 되는데 이를 3성분계 MRS-1 모델이라 한다.

식 (4)와 (10)은 통계학을 이용하여 2성분계와 3성분계의 연관성을 지닌 모델을 찾게 되므로 여기서 제시된 MRS-1 모델을 이용하여 기-액상 농도의 상응압표면을 추산하는데 사용하고자 한다.

RSM 모델과 MRS-1 모델을 간단히 비교하기로 한다.

$$\begin{aligned}
\text{RSM 모델 : } T &= a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1 x_2 \\
&+ gx_1^2 x_2 + hx_1 x_2^2 + kx_1^2 x_2^2 + lx_1^3 \\
&+ mx_2^3
\end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
\text{MRS-1 모델 : } T &= T_1 x_1 + T_2 x_2 + T_3 x_3 + \alpha_{12} x_1 x_2 \\
&+ \alpha_{13} x_1 x_3 + \alpha_{23} x_2 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 (x_1 \\
&- x_2) + \beta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) \\
&+ \beta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)
\end{aligned} \quad (10)$$

MRS-1 모델에서 $x_3 = 1 - x_1 - x_2$ 로 놓고 전개하면,

$$\begin{aligned}
T &= a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1 x_2 + gx_1^2 x_2 + hx_1 x_2^2 \\
&+ lx_1^3 + mx_2^3
\end{aligned} \quad (11)$$

으로 된다. 이 관계식으로 보아 RSM 모델과 MRS-1 모델은 유사한 형태를 지니나, 두 모델에 있어서 $x_1^2 x_2^2$ 항의 존재유무에 차이점이 있다.

여기서 RSM 모델을 수정한 MRS-1 모델을 제시한 이유는 이러한 형태로서 표현함으로써 2성분계를 표현하는 모델을 이용해서 이를 다성분계 즉 3성분계 및 4성분계 등에 직접 적용할 수 있으며 실험에 의하지 않은 추산 방법에 의해 추산된 2성분계 파라미터를 3성분계 및 4성분계에 적용할 수 있는데 그 잇점이 있다.

3. Group-Group계 및 3성분계 선정

유기화합물로 구성된 2성분계 및 3성분계 혼합물은 수없이 많으며, 이들 혼합물의 열역학적 특성치를 실험에 의해 추산한다는 것은 여러모로 번거로움이 있다. 용액의 비이상성을 나타내는 활동도계수를 실험값 없이도 추산하는 방법이 제시되어 왔으나, 혼합물의 온도를 추산하는 체계적인 방법은 모든 계에서 만족스럽지 못하다.

본 연구에서는 수많은 유기화합물 가운데에서 같은 작용기를 포함하는 화합물들을 하나의 group으로 분류하여(예 : paraffin, aromatic, alcohol, ...), 이들 각 group 사이의 특성을 고려한 group-group 파라미터 값을 이용하여 2성분계 및 3성분계의 온도와 조성간의 관계를 추산하고자 한다. 추산 방법에 의한 혼합물 평형온도 추산의 처음 시도이므로 여러 3성분계 가운데 우선 추산값과 비교하기 위해 실험값이 풍부하며, 공업적으로 널리 이용되는 계인 동시에 용액의 특성, 즉 3성분계 공비점을 형성하는 혼합물(계 3과 4)과 3성분계를 구성하는 2성분계 공비점은 형성되나 3성분계 공비점이 형성되지 않은 혼합물(계 1, 2 및 5)을 고려하여 5종류를 선정하였으며, 선정된 3성분계는 다음과 같다.

계 1 : Ethylacetate-Benzene-Cyclohexane

[reference data : Chao, K. C. and Hougen, O. A., Chem. Eng. Sci., 7, 246(1958)]

Table 1. Number of points and data sets for selected group-group systems

Group-group systems	Number of data sets	Number of points
Aromatic-Paraffin	11	259
Ester-Aromatic	7	126
Ester-Paraffin	6	84
Aromatic-Ketone	6	122
Ketone-Alcohol	13	206
Ester-Alcohol	9	136
Ketone-Paraffin	7	101
Ester-Halogen	9	192
Alcohol-Halogen	15	298
Ketone-Halogen	10	182
Aromatic-Alcohol	9	223
Alcohol-Paraffin	11	205
Total	113	2,134

계 2 : Methylacetate-Benzene-Cyclohexane

[reference data : Nagata, I., J. of Chem. Eng. Data, 7(4), 461(1962)]

계 3 : Acetone-Chloroform-Methanol

[reference data : Shishkin, K. et al., Khim. Tekhn. Inst. 4, 18(1955)]

계 4 : Methylacetate-Chloroform-Methanol

[reference data : Hudson, J. W. and Van Winkle, M., J. of Chem. Eng. Data, 14(3), 311(1969)]

계 5 : Methyl ethyl ketone-Benzene-Cyclohexane

[reference data : Donald, M. B. and Ridgway, K., J. Appl. Chem., 8, 403(1958)]

선정된 5종류의 3성분계들은 구성하는 순수성분의 특성에 따라 분류된 group-group을 조합하여 12종류의 2성분계 group-group계로 나누어지는데, 이는 Table 1과 같고, 각 group-group계를 형성하는 2성분계는 "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection"[6]에서 열역학적 타당성 검토(thermodynamic consistency test)를 이용하여 선정하였다.

4. MRS-1 모델의 파라미터 추산

지금까지는 조성과 온도의 관계식인 Cluster식, Male-sinski식 그리고 RSM 모델에 의해 혼합물의 온도를 추산하기 위해서는 실험값에 의존하였지만, 본 연구에서는 MRS-1 모델의 파라미터를 실험값에 의존하지 않고 추산하여, 2성분계 및 3성분계의 온도를 추산하는 새로운 방법을 제시하고자 한다.

처음 시도된 이 추산방법은 상압에서 특정한 혼합물에 제한을 두지 않고 전해질 및 고분자 용액 그리고 그에

유사한 점도가 큰 물질을 제외한 비전해질 용액 전반에 걸쳐서 혼합물의 온도를 추산하는 방법으로서 앞서 선정된 각 group-group계의 group-group 파라미터를 추산하기 위해 Chueh-Prausnitz[4]가 제시한 혼합물의 임계온도 추산방법을 근거로 해서 상압부근에서의 기-액평형 거동에 적용할 수 있도록 변형하여 2성분계 및 3성분계의 온도 추산을 시도하고, 앞으로 전해질 및 고분자 용액 그리고 계의 압력변화에 대한 group-group 파라미터의 상관관계에 대해서도 검토하고자 한다.

4-1. Group-Group 파라미터 추산

혼합물의 온도를 추산하기 위해서는 MRS-1 모델의 상호작용 파라미터(α_{ij} 및 β_{ij})를 계산하여야 한다. 2성분계 MRS-1 모델은

$$T = T_1 x_1 + T_2 x_2 + \alpha_{12} x_1 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) \quad (4)$$

로서 여기서 T_1 과 T_2 는 성분 1과 성분 2의 표준 끓는점이고, x_1 은 두 성분 가운데 표준 끓는점이 낮은 성분이다.

MRS-1 모델의 상호작용 파라미터를 계산하기 위해서는 group-group 파라미터(A, A', B, B', \dots)를 추산하여야 하는데, 추산하기 위한 관계식은 다음과 같다.

$$\alpha_{12} = \psi_T (T_1 + T_2) / 2 \quad (12)$$

$$\beta_{12} = \psi_T' (T_1 + T_2) / 2 \quad (13)$$

$$\psi_T = A + B\delta_T + C\delta_T^2 + D\delta_T^3 + E\delta_T^4 \quad (14)$$

$$\psi_T' = A' + B'\delta_T + C'\delta_T^2 + D'\delta_T^3 + E'\delta_T^4 \quad (15)$$

$$\delta_T = \left| \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \right| \quad (16)$$

식 (14)와 (15)의 group-group 파라미터 값은 각 group-group 계를 형성하는 2성분계들에서 구한 상호작용 파라미터 값들을 이용하여 Gauss-Jordan 소거법에 의한 다중회기법으로 최적화하여 계산하였다.

2성분계의 온도 추산을 위해서 얻어진 각 group-group계의 group-group 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었다.

4-2. 상호작용 파라미터(interaction parameter)의 추산

상호작용 파라미터 값(α_{ij} 및 β_{ij})은 Table 2에서 나타낸 group-group 파라미터 값을 이용하여 식 (14)와 (15)에서 ψ_T 와 ψ_T' 을 계산한 후 이를 식 (12)와 (13)에 적용하여 2성분계 상호작용 파라미터를 계산하여 2성분계의 평형온도를 추산한다.

Table 2. The binary group-group parameters of group-group systems for calculating interaction parameters

Group-group systems	Phases	α_{12}					β_{12}				
		A	B	C	D	E	A'	B'	C'	D'	E'
Aromatic-Paraffin	Liq.	-0.14816	0.2987	-7.7569	26.389	-78.741	-0.01903	1.7302	-17.3889	77.632	-62.475
	Vap.	-0.15648	3.7249	-79.8573	663.819	-1568.917	-0.02162	1.8326	-61.6166	490.781	-1117.597
Ester-Aromatic	Liq.	0.1243	-12.5893	262.0538	-1917.459	4322.163	-0.13221	10.66315	-214.7014	1518.914	-3390.412
	Vap.	0.13833	-13.848	307.1294	-2187.503	4967.796	0.17384	-13.9752	286.8664	-2023.012	4593.889
Ester-Paraffin	Liq.	-1.70982	90.4362	-1910.6445	12886.334	-27040.586	0.02574	10.0127	-208.4856	1775.633	-4615.438
	Vap.	-1.50572	78.8361	-1621.2592	10855.521	-22507.862	0.58916	-22.9279	221.2647	-1086.476	2246.579
Aromatic-Ketone	Liq.	-0.76776	229.6563	-3306.875	15535	-23152	1.13313	-374.6719	5380.375	-25275	37651
	Vap.	-1.21443	379.4129	-5408.0625	25326.75	-37573.3	-0.27876	95.1183	-1400.5625	6735.063	-10180.125
Ketone-Alcohol	Liq.	-0.49502	29.768	-593.3744	3930.104	-8462.047	0.36132	-35.4098	717.3982	-4752.893	10185.142
	Vap.	-0.50297	32.753	-639.5807	4322.12	-9340.938	0.10427	-10.0367	163.5394	-976.619	1964.145
Ester-Alcohol	Liq.	-0.60283	45.621	-1364.1905	13481.438	-42050.92	0.01102	-6.0931	283.6605	-2987.446	9315.468
	Vap.	-0.52685	39.4922	-1171.2599	11749.55	-36838.304	-0.11826	11.2172	-386.2455	4015.917	-13022.561
Ketone-Paraffin	Liq.	-0.16721	-55.2194	915.397	-5156.122	9160.375	0.02805	2.0463	-10.4578	253.518	-734.603
	Vap.	-0.04137	-57.7069	979.3621	-5485.425	9796.855	-0.09371	5.3423	-131.0354	683.188	-1087.835
Ester-Halogen	Liq.	-0.13349	14.5107	-173.8898	651.707	-785.45	0.00308	-6.0937	93.3628	-422.939	582.28
	Vap.	-0.0856	11.3229	-114.3712	419.988	-468	-0.03877	-1.1777	42.7046	-247.375	457.46
Alcohol-Halogen	Liq.	-0.72558	6.2278	-85.6517	251.776	-149.52	-0.25744	5.4227	47.0053	-289.421	341.984
	Vap.	-0.56343	5.5424	-73.7527	371.333	-500.741	0.21378	-22.5071	363.9932	-2162.233	3881.61
Ketone-Halogen	Liq.	-0.98328	48.4434	-542.5235	2170.736	-2887.03	0.19205	-12.6076	162.0179	-699.965	959.42
	Vap.	-0.94699	47.4566	-517.6848	2080.893	-2745.66	-0.19698	6.1036	-25.9413	-55.016	328.31
Aromatic-Alcohol	Liq.	-0.89668	32.2387	-598.7882	3687.986	-7242.294	0.25705	-19.8877	474.3065	-3208.983	6719.96
	Vap.	-0.72331	27.0145	-493.3378	3166.104	-6271.104	-0.06083	2.441	-117.6622	898.455	-1978.872
Alcohol-Paraffin	Liq.	-0.44667	-26.5475	352.89	-1703.557	2719.223	0.02367	4.2051	54.0811	-483.864	978.347
	Vap.	-0.40312	-12.0066	143.653	-461.64	498.311	0.37832	-30.6536	1103.5988	-2142.21	3834.16

3성분계의 경우, 3성분계를 구성하는 3개의 2성분계에 대한 각 2성분계 상호작용 파라미터를 3성분계에 직접 이용하여 실험값 없이 3성분계의 온도 추산을 시도한다.

5. 결과 및 고찰

조성과 온도의 관계를 직접 나타내는 식은 그리 많지 않는데 현재까지는 조성과 온도의 단계를 표현하기 위해 실험값에 의존하였으나, 여기서 제시된 추산방법에 의해 실험값 없이 2성분계 및 3성분계 혼합물의 온도를 추산하였다.

이러한 방법에 의해 추산된 2성분계 및 3성분계의 온도를 실험값과 비교하여 그 결과를 고찰하였고, MRSM-1 모델을 이용하여 computer graphics에 의해 등온선을 도시함으로써, graphic위에 나타난 혼합 조성 전반에 걸쳐서 추산된 온도 분포와 공비점의 조성과 온도를 추산하여 문헌값과 비교한 결과를 고찰하고자 한다.

5-1. 2 및 3성분계의 실험값과 추산값의 비교

추산된 추산값과 실험값 차이의 정도를 고찰하기 위

해 APE(average percent error) 및 표준편차의 개념을 이용하였다.

$$\% \text{ Error} = \frac{T_e - T}{T} \times 100, \quad \text{APE} = \frac{\sum | \% E |}{N} \quad (17)$$

N : 자료수

$$\sigma = \sqrt{\frac{(T_e - \bar{T})^2}{N-1}} \quad (18)$$

여기서 T는 실험값, T_e 는 추산값, \bar{T} 는 평균값 그리고 E는 오차이다.

선정된 3성분계들의 추산값과 실험값을 비교하여 Table 3에 나타내었고, 이들을 구성하는 group-group계들의 일부인 aromatic-paraffin계와 ester-alcohol계의 추산값을 실험값과 비교하여 Table 4 및 5에 나타내었다. Table 3에서 나타나듯이 선정된 5종류의 3성분계에 대한 추산값과 실험값의 비교에서 APE가 그리 크게 나타나지 않는 것으로 보아 2성분계 파라미터를 이용하여 3성분계의 온도 추산이 가능함을 보여주고 있다.

3성분계에서 공비점이 형성되지 않은 계 1, 계 2 및 계 5 보다 3성분계 공비점이 형성되는 계 3과 계 4에서

Table 3. Summary of average percent errors(APE) and standard deviation of estimating the temperature of five systems by MRS-1 model

Systems	Phases	Parameters									APE	Standard deviation	Number of data
		T ₁	T ₂	T ₃	α_{12}	α_{13}	α_{23}	β_{12}	β_{13}	β_{23}			
1	Liq.	77.1	80.1	80.7	-2.6148709	-39.085114	-11.831028	0.25194267	13.057193	-1.0300939	0.66126042	16.694631	80
	Vap.	77.1	80.1	80.7	-2.251074	-33.783963	-11.550166	-0.14442297	13.334572	-1.2554093	0.74915061	15.656915	
2	Liq.	57.1	80.1	80.7	-16.634787	-54.685353	-11.831028	6.8496249	39.570536	-1.0300939	1.6013427	43.84925	63
	Vap.	57.1	80.1	80.7	4.518824	-26.882911	-11.550166	-0.66891224	-24.286794	-1.2554093	0.82290198	42.577009	
3	Liq.	56.1	61	64.7	14.29014	-11.021632	-38.348925	-5.8646823	1.3951133	-4.0362086	1.9714432	11.700562	39
	Vap.	56.1	61	64.7	16.183666	-5.6313992	-28.602761	0.58408188	-5.0329852	-11.663483	1.0642448	6.6499452	
4	Liq.	57.1	61	64.7	10.546414	-26.177557	-38.348925	-6.5472702	9.1764714	-4.0362086	1.4753803	11.32123	16
	Vap.	57.1	61	64.7	10.520327	-19.905254	-28.602761	-2.3298558	-8.7657502	-11.663483	0.82913763	8.0693373	
5	Liq.	79.6	80.1	80.7	-6.442018	-40.449595	-11.831028	0.96211996	3.3406382	-1.0300939	0.41224639	16.619702	89
	Vap.	79.6	80.1	80.7	-6.290219	-31.498644	-11.550166	0.44077084	-5.0496413	-1.2554093	0.59317432	12.892802	

Table 4. Summary of average percent errors(APE) for estimating the temperature of aromatic-paraffin system by MRS-1 model

Systems	Phases	Parameters				APE	No. of data	Reference volume page[6]
		T ₁	T ₂	α_{12}	β_{12}			
Cyclopentane-Benzene	Liq.	49.3	80.1	-26.747375	16.432250	0.499451	34	6a-72
	Vap.	49.3	80.1	7.871710	-2.929010	0.312923		
Benzene-Cyclohexane	Liq.	80.1	80.7	-11.831028	-1.030094	0.086426	14	6a-227
	Vap.	80.1	80.7	-11.550166	-1.255410	0.088923		
Cyclohexane-Toluene	Liq.	80.7	110.7	-22.759115	8.248472	0.425397	13	2a-283
	Vap.	80.7	110.7	7.149311	-3.141388	0.172854		
MCP-Benzene	Liq.	72.0	80.1	-11.475906	2.663094	0.370193	35	2a-365
	Vap.	72.0	80.1	-7.373203	-2.558195	0.684991		
MCP-Toluene	Liq.	72.0	110.7	-31.118080	16.379353	0.304065	29	6a-375
	Vap.	72.0	110.7	18.266639	1.501723	0.965137		
Hexane-Benzene	Liq.	68.95	80.1	-11.971862	3.251797	0.661270	20	6a-535
	Vap.	68.95	80.1	-7.151425	-4.388451	0.532785		
Hexane-Toluene	Liq.	68.95	110.7	-35.583273	21.205032	0.611047	35	6a-591
	Vap.	68.95	110.7	13.624908	-2.109235	0.222973		
Benzene-Heptane	Liq.	80.1	98.4	-16.005152	4.670960	0.314259	15	6b-152
	Vap.	80.1	98.4	-6.422895	-6.781685	0.288395		
Heptane-Toluene	Liq.	98.4	110.7	-15.996297	3.934279	0.681423	24	6b-181
	Vap.	98.4	110.7	-10.179090	-4.235623	0.571309		
Benzene-Octane	Liq.	80.1	125.75	-37.674232	21.105641	0.481341	22	6b-250
	Vap.	80.1	125.75	19.288118	0.417578	1.013082		
Toluene-Octane	Liq.	110.7	125.75	-18.332077	4.686723	0.593393	18	6b-262
	Vap.	110.7	125.75	-11.525987	-5.484553	0.630269		

비교적 APE가 크게 나타나고 있는데, 이는 3성분계의 공비점을 형성하는 혼합물에 있어서 분자의 형태나 배열에 의해서 큰 비이상을 지닌다고 여겨지므로 공비점을 형성하지 않는 계보다 약간의 차이가 있다고 본다. 지금까지는 각 계마다 실험값이 있어야만 추산이 가능하던 것이 여기서 제시된 추산 방법에 의해 실험값이 없이도

2성분계의 온도 추산이 가능하고, 2성분계 파라미터를 3성분계에 직접 이용함으로써 3성분계의 온도 추산이 가능함을 제시해 주고 있다.

5-2. Computer Graphics 도시에 의한 비교

일반적으로 2성분계는 기-액평형값만으로 어느 정도

Table 5. Summary of average percent errors(APE) for estimating the temperature of ester-alcohol system by MRSM-1 model

Systems	Parameters Phases	T ₁	T ₂	α_{12}	β_{12}	APE	No. of data	Reference volume page[6]
Methylacetate-Methanol	Liq.	57.1	64.7	-26.177557	9.176471	1.136228	16	2a-105
	Vap.	57.1	64.7	-19.905254	-8.765750	0.842200		
Methanol-Ethylacetate	Liq.	64.7	77.1	-34.285475	13.779782	0.971716	22	2a-161
	Vap.	64.7	77.1	-23.195225	-11.840734	0.356498		
Methylacetate-Ethanol	Liq.	57.1	78.3	-28.981603	9.644260	0.463165	10	6a-335
	Vap.	57.1	78.3	-6.563628	-16.418844	0.432014		
Ethylacetate-Ethanol	Liq.	77.1	78.3	-25.317148	-1.589659	0.525556	15	2a-361
	Vap.	77.1	78.3	-22.257418	-4.107954	0.456442		
Ethylacetate-Propanol	Liq.	77.1	97.25	-21.162281	12.720708	0.176135	16	2a-536
	Vap.	77.1	97.25	-3.681882	-9.145725	0.169733		
Propanol-Propylacetate	Liq.	97.25	101.6	-12.544022	-1.557673	0.897087	11	2c-516
	Vap.	97.25	101.6	-10.824186	-1.854650	0.921157		
Ethylacetate-2-Propanol	Liq.	77.1	82.3	-11.623027	1.670475	0.351585	10	2b-58
	Vap.	77.1	82.3	-9.468855	-3.084783	0.428567		
Butanol-Buthylacetate	Liq.	117.75	126.2	-19.469760	3.605316	0.236566	26	2b-195
	Vap.	117.75	126.2	-15.725541	-5.486965	0.179980		
Buthylacetate-Pentanol	Liq.	126.2	137.8	-32.360257	9.535498	1.583038	10	2d-432
	Vap.	126.2	137.8	-25.538599	-10.422322	1.652680		

온도와 조성 사이의 관계를 살필 수 있으나, 3성분계 이상 다성분계의 경우는 기-액평형값만으로는 상표면의 현상을 정확히 규명하기 어려운 경우가 있다. 특히 3 성분계에서 saddle형태의 공비혼합물에 있어서는 그 현상이 특이하여 실험에 의해서도 공비점의 판별이 어려워 문헌에 따라 차이가 있다.

본 연구에서는 MRSM-1 모델을 이용하여 3성분계 상표면의 등온선을 도시함으로써 실험만으로는 이해하기 어려운 문제들을 시각적으로 해석할 수 있으며, 공비현상의 존재 여부, 형태 그리고 공비 조성과 온도 등의 추산을 가능하게 해 주는 한편, 상표면의 온도분포를 관찰하여 3성분계 기-액평형 상표면의 현상을 규명하고자 한다.

5-2-1. 3성분계 등온선의 표현 방법

3성분계 MRSM-1 모델을 이용하여 기액상의 조성변화에 따른 등온선을 computer graphic[27, 34]에 의해 도시하였고, MRSM-1 모델에 의한 3성분계 등온선의 계산 알고리즘은 Newton-Raphson법을 이용하였다.

$$x_{n+1} = x_n - FT(x_i)/FT'(x_i) \quad (19)$$

$$FT(x_i) = \sum_{i=1}^3 T_i x_i + \sum_{i < j}^3 \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j}^3 \beta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) - T = 0 \quad (20)$$

여기서 $FT(x_i)$ 는 3성분계 MRSM-1 모델에서 표현하고자 하는 임의의 온도 T 와의 차이이며, $FT'(x_i)$ 는 $FT(x_i)$ 를 조성에 대하여 편미분했을 때의 값이다. $FT(x_i)$ 를 표현하는 식은 $\sum x_i = 1$ 을 이용하여 $x_i = 1 - x_j - x_k$ (i, j 및 k 는 1, 2 및 3)로 놓고 MRSM-1 모델에 대입하여 두 성분(x_j, x_k)만으로 된 식과 3성분(x_i, x_j 및 x_k)의 모든 조성을 고려한 식으로 생각할 수 있는데, 위 두 가지 방법에 의한 계산결과는 동일하며 본 연구에서는 전자의 방법으로 계산하였다.

이와 같은 계산방법에 의해 3성분계 각 조성과 온도 범위내에서 계산된 온도와 조성의 값을 이용하여 plotter를 사용하여 도시하였다. MRSM-1 모델에 의한 5개의 3성분계의 기상 및 액상에 대한 등온선은 Fig. 1로부터 Fig. 10까지 나타내었으며, 각 Fig.에서 나타낸 표시 ⊗는 문헌[10]에 발표된 3성분계 및 이를 구성하는 2성분계들의 공비점의 조성과 온도이다.

5-2-2. 등온선 도시에 의한 온도분포 및 공비점의 비교

3성분계 등온선에서 얻어진 3성분계 및 이를 구성하는 2성분계 공비점의 조성 및 온도를 추산할 수 있는 가를 검토하기 위해 문헌에 발표된 문헌값과 등온선에서 얻어진 추산값을 비교하여 Table 6부터 10까지 나타내었다.

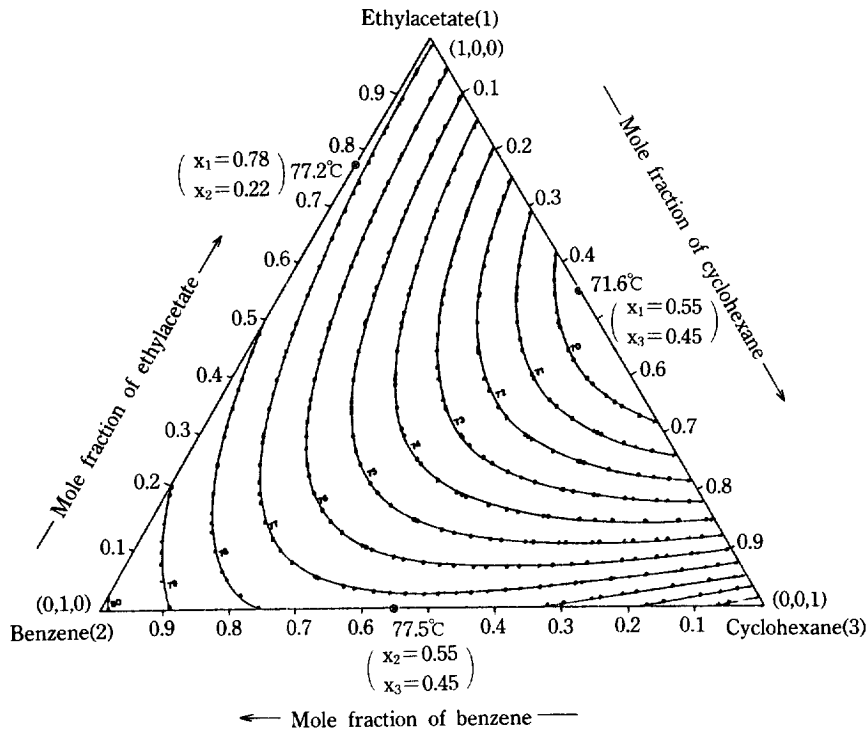


Fig. 1. Isothermal line of ethylacetate-benzene-cyclohexane system(liquid phase) estimated by MRSM-1 model.

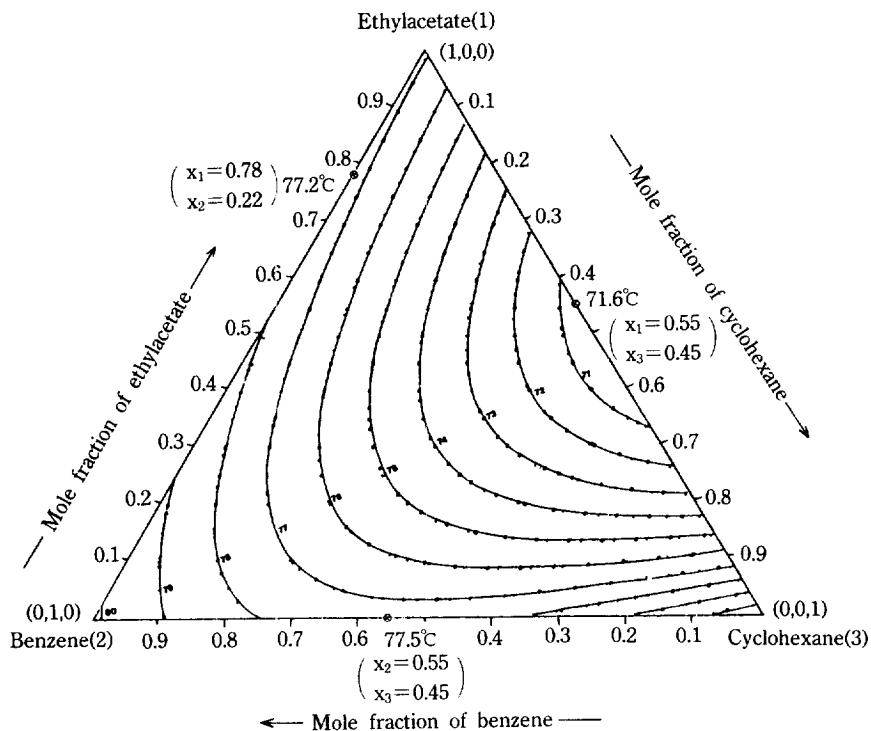


Fig. 2. Isothermal line of ethylacetate-benzene-cyclohexane system(vapor phase) estimated by MRSM-1 model.

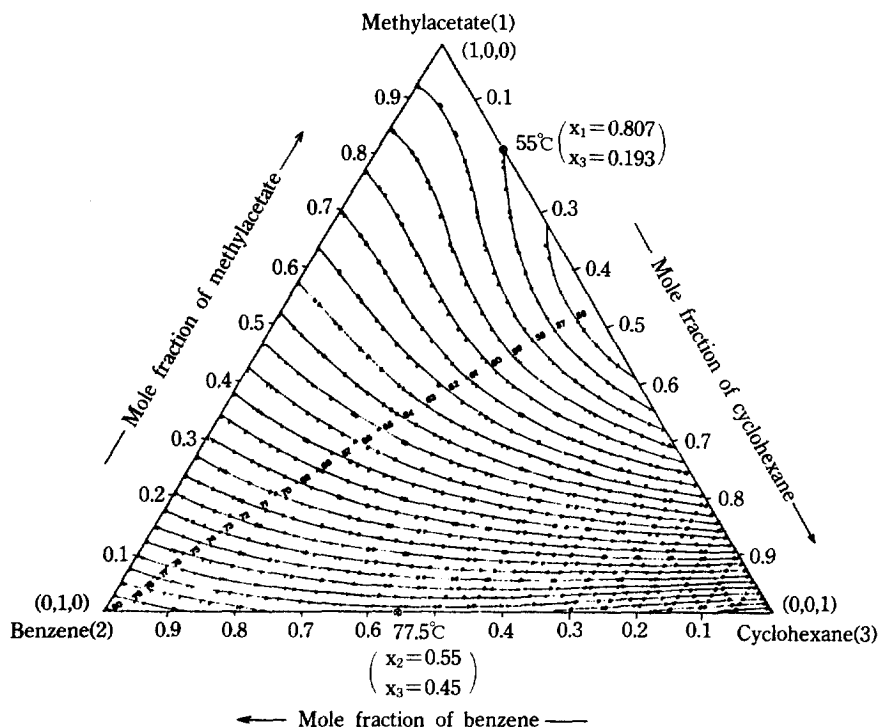


Fig. 3. Isothermal line of methylacetate-benzene-cyclohexane system(liquid phase) estimated by MRS-M-1 model.

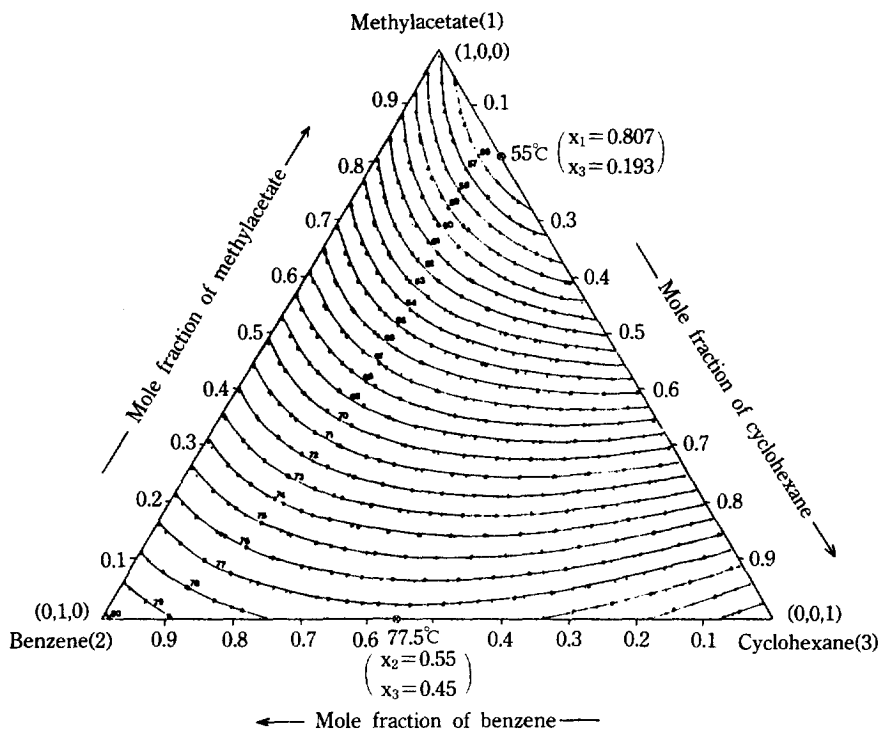


Fig. 4. Isothermal line of methylacetate-benzene-cyclohexane system(vapor phase) estimated by MRS-M-1 model.

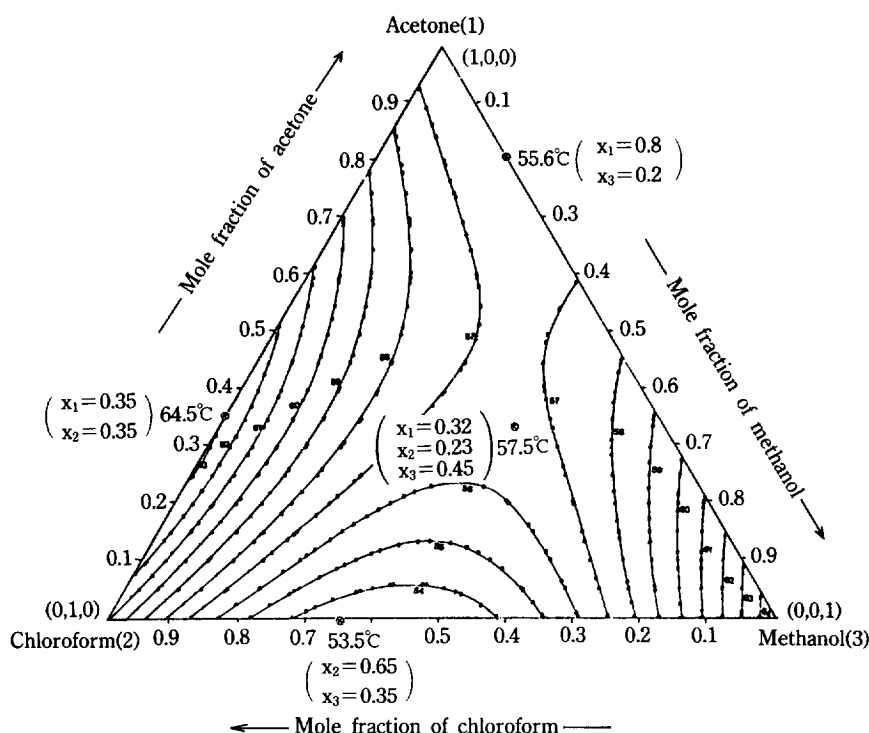


Fig. 5. Isothermal line of acetone-chloroform-methanol system(liquid phase) estimated by MRSM-1 model.

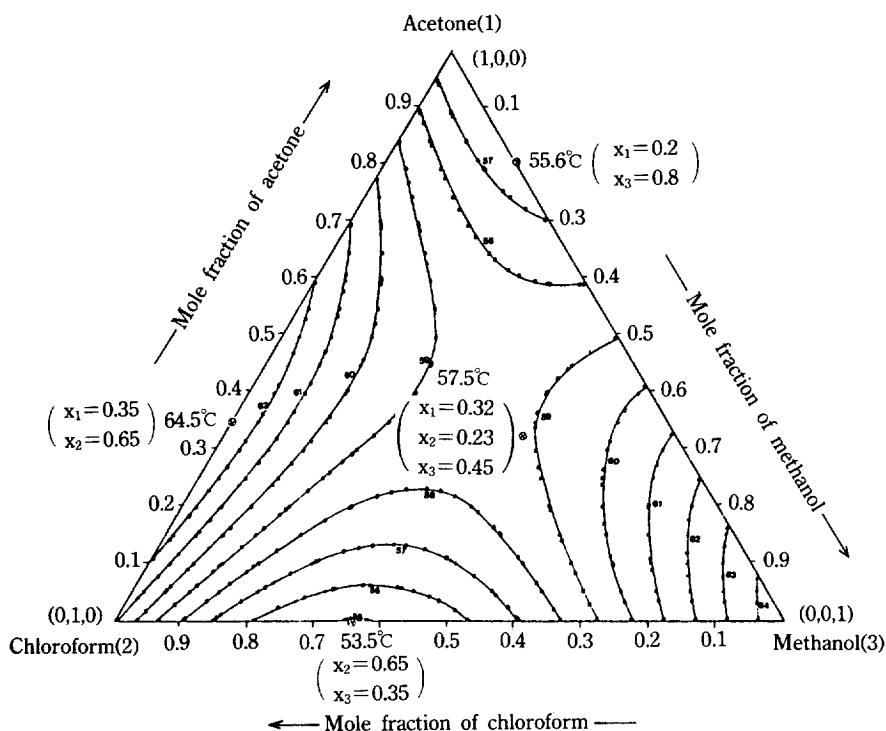


Fig. 6. Isothermal line of acetone-chloroform-methanol system(vapor phase) estimated by MRSM-1 model.

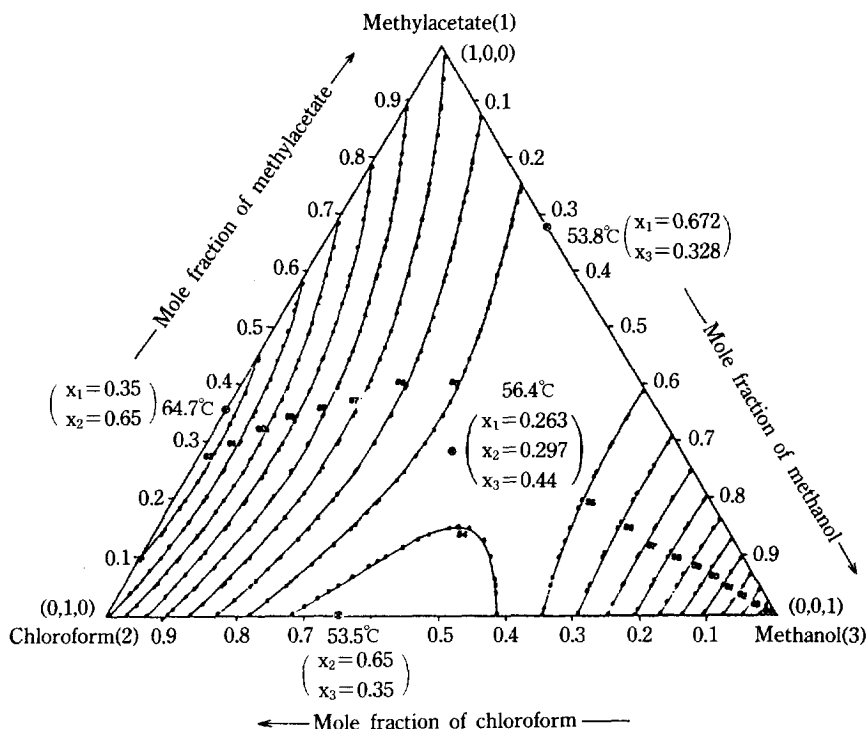


Fig. 7. Isothermal line of methylacetate-chloroform-methanol system(liquid phase) estimated by MRS-M1 model.

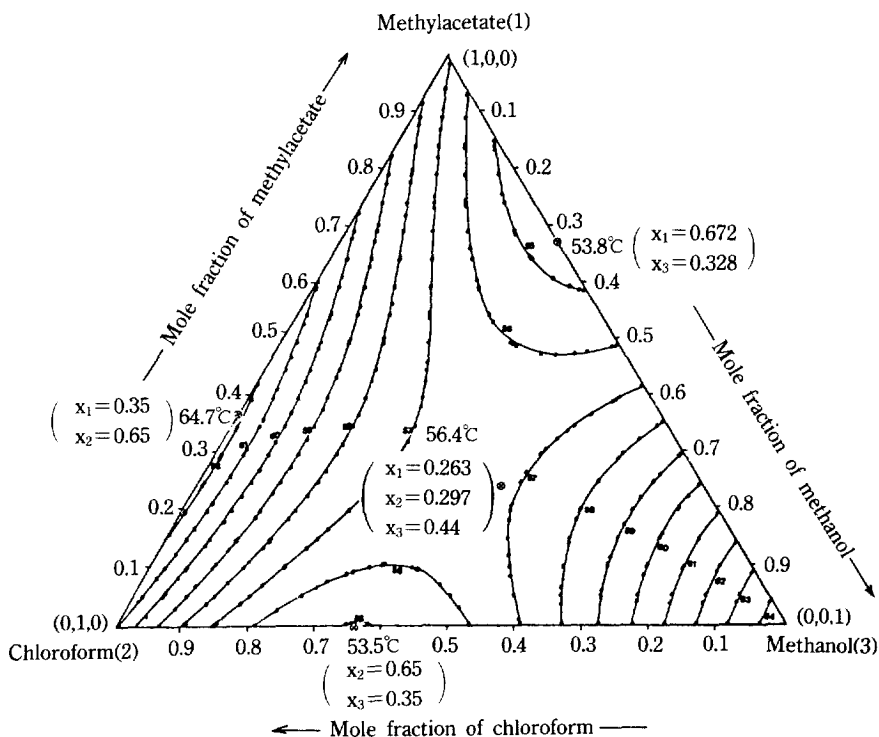


Fig. 8. Isothermal line of methylacetate-chloroform-methanol system(vapor phase) estimated by MRS-M1 model.

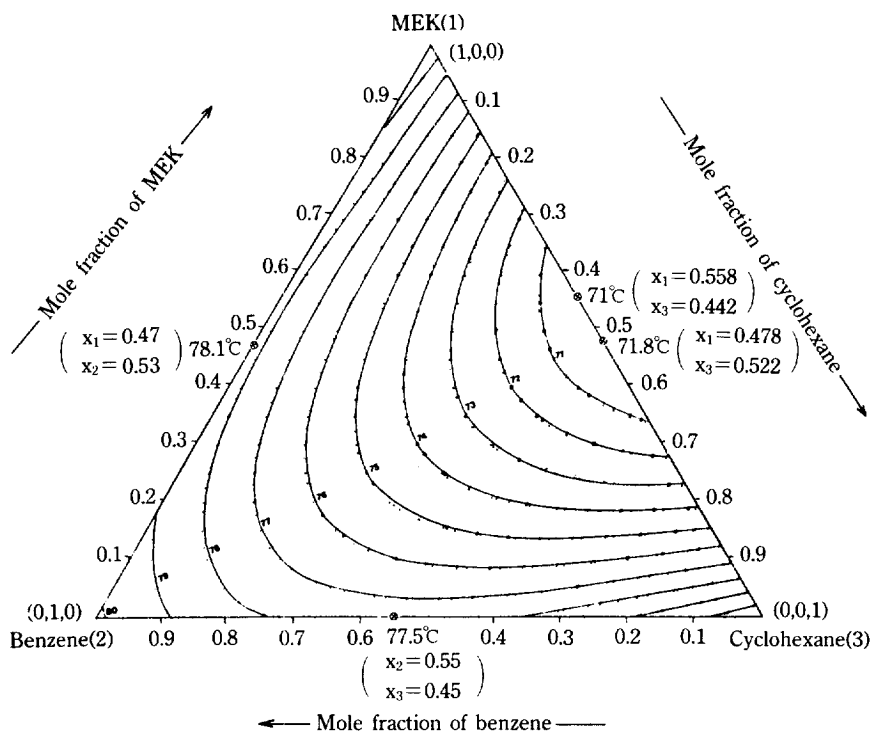


Fig. 9. Isothermal line of MEK-benzene-cyclohexane system(liquid phase) estimated by MRS-M1 model.

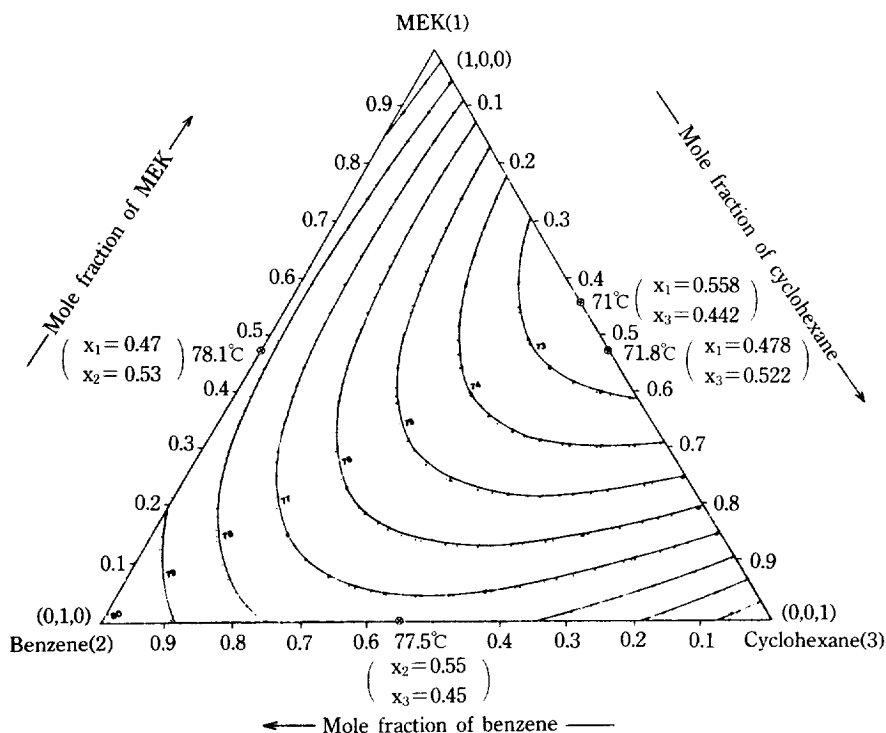


Fig. 10. Isothermal line of MEK-benzene-cyclohexane system(vapor phase) estimated by MRS-M1 model.

Table 6. Comparison of reference azeotropic data and graphically estimated azeotropic data by MRS-M-1 model for system 1(ethylacetate-benzene-cyclohexane)

1) Ternary azeotrope

N. F.*

2) Binary azeotrope

Components	Reference data[10] composition(mole)	MRS-M-1 model		Type
		Liquid	Vapor	
Ethylacetate (1)	0.78	0.78	0.78	Min.**
Benzene (2)	0.22	0.22	0.22	
Azeotropic temperature℃	77.2	77.2	77.2	
Ethylacetate (1)	0.55	0.48	0.47	Min.
Cyclohexane (3)	0.45	0.52	0.53	
Azeotropic temperature℃	71.6	69.5	70.5	
Benzene (2)	0.55	0.55	0.55	Min.
Cyclohexane (3)	0.45	0.45	0.45	
Azeotropic temperature℃	77.5	77.5	77.5	

*N. F.: not found

**Min.: minimum boiling point azeotrope

Table 7. Comparison of reference azeotropic data and graphically estimated azeotropic data by MRS-M-1 model for system 2(methylacetate-benzene-cyclohexane)

1) Ternary azeotrope

N. F.

2) Binary azeotrope

Components	Reference data[10] composition(mole)	MRS-M-1 model		Type
		Liquid	Vapor	
Methylacetate (1)	0.807	0.57	0.81	Min.
Cyclohexane (3)	0.193	0.43	0.19	
Azeotropic temperature℃	55	55	55	
Benzene (2)	0.55	0.55	0.55	Min.
Cyclohexane (3)	0.45	0.45	0.45	
Azeotropic temperature℃	77.5	77.5	77.5	

Table 8. Comparison of reference azeotropic data and graphically estimated azeotropic data by MRS-M-1 model for system 3(acetone-chloroform-methanol)

1) Ternary azeotrope

Components	Reference data[10] composition(mole)	MRS-M-1 model		Type
		Liquid	Vapor	
Acetone (1)	0.32	0.47	0.43	Sad.*
Chloroform (2)	0.23	0.16	0.23	
Methanol (3)	0.45	0.37	0.34	
Azeotropic temperature℃	57.5	56.5	58.5	

2) Binary azeotrope

Components	Reference data[10] composition(mole)	MRS-M-1 model		Type
		Liquid	Vapor	
Acetone (1)	0.35	0.3	0.35	Max.**
Chloroform (2)	0.65	0.7	0.65	
Azeotropic temperature℃	64.5	64	63	

Table 8. Continued

Acetone (1)	0.8	N. D.***	0.82	Min.
Methanol (3)	0.2		0.18	
Azeotropic temperature°C	55.6		56	
Chloroform (2)	0.65	0.6	0.67	Min.
Methanol (3)	0.35	0.4	0.33	
Azeotropic temperature°C	53.5	53.5	54.5	

*Sad.: saddle type azeotrope

**Max.: maximum boiling point azeotrope

***N.D.: not detected

Table 9. Comparison of reference azeotropic data and graphically estimated azeotropic data by MRS-1 model for system 4(methylacetate-chloroform-methanol)

1) Ternary azeotrope

Components	Reference data[10] composition(mole)	MRS-1 model		Type
		Liquid	Vapor	
Methylacetate (1)	0.263	0.3	0.29	Sad.
Chloroform (2)	0.297	0.24	0.31	
Methanol (3)	0.44	0.46	0.4	
Azeotropic temperature°C	56.4	54.5	56.5	

2) Binary azeotrope

Components	Reference data[10] composition(mole)	MRS-1 model		Type
		Liquid	Vapor	
Methylacetate (1)	0.35	0.28	0.3	Max.
Chloroform (2)	0.65	0.72	0.7	
Azeotropic temperature°C	64.7	63	63	
Methylacetate (1)	0.672	N. D.	0.71	Min.
Methanol (3)	0.328		0.29	
Azeotropic temperature°C	53.8		54	
Chloroform (2)	0.65	0.58	0.64	Min.
Methanol (3)	0.35	0.42	0.36	
Azeotropic temperature°C	53.5	53	54.8	

Table 10. Comparison of reference azeotropic data and graphically estimated azeotropic data by MRS-1 model for system 5(MEK-benzene-cyclohexane)

1) Ternary azeotrope

N.F.

2) Binary azeotrope

Components	Reference data[10] composition(mole)	MRS-1 model		Type
		Liquid	Vapor	
MEK (1)	0.47	0.48	0.48	Min.
Benzene (2)	0.53	0.52	0.52	
Azeotropic temperature°C	78.1	78.3	78.3	
MEK (1)	0.478(0.558)	0.49	0.46	Min.
Cyclohexane (3)	0.522(0.442)	0.51	0.54	
Azeotropic temperature°C	71.8(71)	70	72	
Benzene (2)	0.55	0.55	0.55	Min.
Cyclohexane (3)	0.45	0.45	0.45	
Azeotropic temperature°C	77.5	77.5	77.5	

각 Table에 나타난 3성분계 및 이를 구성하는 2성분계의 공비 조성 및 온도의 추산값은 각 등온선의 변곡점의 이동 경향을 이용하여 추산된 것이다.

3성분계 공비점을 형성하지 않는 계 1, 계 2 및 계 5에서는 혼합조성 전반에 걸쳐서 추산된 온도분포의 추산값과 문헌값이 거의 일치하는 한편 이들 3성분계를 구성하는 2성분계들의 공비점의 온도 및 조성 역시 문헌값과 추산값이 대부분 일치하고 있다.

그러나 3성분계 공비점을 형성하는 계 3 및 계 4에서는 문헌값과 추산값이 약간의 차이를 보이고 있는데, 이 3성분계들은 공비형태가 saddle형태이며 알코올을 포함하는 큰 비이상용액이기 때문에 문헌값과 추산값이 약간의 차이를 나타내는 것으로 볼 수 있다.

본 연구에서 선정한 3성분계 및 이를 구성하는 2성분계의 공비점의 조성과 온도 추산이 가능하며, 제시된 방법에 의해 실험에서도 판별하기 힘들고 찾기도 어려운 공비점의 생성여부, 형태, 조성 및 온도를 비교적 용이하게 추산할 수 있다.

6. 결 론

혼합물의 온도 추산에 있어서 아무런 가설을 도입하지 않으며, 실험값에 의존하지 않고 추산하는 새로운 방법을 제시하였다.

여기서 제시된 추산방법에 의해 추산된 2성분계와 3성분계 혼합물의 온도를 실험값과 비교하였으며, computer graphics에 의해 등온선을 작도한 결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TPTT과 MPMT식은 용액열역학적, 수학적 그리고 통계역학적 해석에 의해 이 식들이 사용에 있어서 많은 문제점(가설, 간략화 등)을 내포하고 있음을 알게 됨에 따라 이 식들의 단점을 보완하고 새로운 추산 방법의 하나로서 MRS-1 모델을 제시하였다.

(2) 용액의 특성을 표현하기 위한 식들은 대부분이 활동도계수를 추산하여 기-액평형 온도를 추산하는 방법이므로 계산이 복잡함을 지니고 있으나, MRS-1 모델은 조성 변화에 의한 온도를 직접 추산하는 모델로서 여기서 제시된 추산방법에 의해 실험값에 의존하지 않고도 혼합물의 온도 추산이 가능함을 보여주었다.

(3) MRS-1 모델에 있어서, 선정된 5종류의 3성분계 혼합물의 온도를 추산하기 위해서 추산된 2성분계 파라미터를 직접 이용한 결과 추산의 가능성을 제시해 주고 있다.

(4) 알코올을 포함하는 혼합물 가운데 매우 비이상성을 지니는 일부 혼합물의 온도 추산에 있어서 추산값과 실험값이 차이를 보이고 있다.

(5) MRS-1 모델을 이용하여 computer graphics에 의해서 선정된 5종류의 3성분계 혼합물에 대하여 등온선을 쉽게 도식할 수 있다.

(6) Graphic 위에 나타난 추산된 온도 분포와 공비점의 조성 및 온도를 문헌값과 비교한 결과 일부 계에서는 비교적 정확하게 일치하고 있으나, 매우 비이상성을 지니는 혼합물에서는 추산값과 실험값이 차이를 나타내고 있다.

NOMENCLATURE

A, A', B, B', C, C', D, D', E, E' : binary group-group parameters [-]

a, b, c, d, e, f, g, h, k, l, m : regression parameters [-]

B₀, B₁, B₂, B₃, B₁₁, B₁₂, B₁₃, B₂₂, B₂₃, B₃₃, B₁₁₁, B₁₁₂, B₁₂₂, B₂₂₂, B₂₂₃, B₂₃₃, B₁₁₃, B₁₃₃, B₃₃₃ : variables defined by Eq. (7) [-]

E : error [-]

N : number of data [-]

T : boiling temperature of mixture [°K]

T_i : boiling temperature of pure component i [°K]

x_i : mole fraction of component i in liquid phase [-]

Greek Letters

α_{ij} : binary interaction parameter [-]

β_{ij} : binary interaction parameter [-]

δ_T : parameter defined by Eq. (16) [-]

Σ : summation [-]

σ : standard deviation [-]

ψ_T : parameter defined by Eq. (14) [-]

ψ_T' : parameter defined by Eq. (15) [-]

Subscripts

e : experimental [-]

i : component i [-]

j : component j [-]

ij : i-j pair [-]

REFERENCES

1. Beck, J. V. and Arnold, K. J.: "Parameter Estimation in Engineering and Science", John Wiley and Sons Inc., N.Y.(1977).
2. Box, G. E. P.: *Biometrics*, **10**, 16(1954).

3. Chao, K. C. and Hougen, O. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 246(1958).
4. Chueh, P. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **13**(6), 1107(1967).
5. Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P.: "Vapor-Liquid Equilibrium Using UNIFAC", Elsevier(1979).
6. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA (1981).
7. Ha, D. M. and Park, J. C.: Theses Collection, Kyung Hee Univ., **14**, 451(1985).
8. Hill, W. J. and Hunter, W. G.: *Technometrics*, **8**, 571 (1966).
9. Hilm, A. K., Ellis, S. R. M. and Barkers, P. E.: *British Chemical Engineering*, **15**(10), 1321(1970).
10. Horsley, L. E.: "Azeotropic Data III", Am. Chem. Soc., (1973).
11. Kim, M. G. and Park, J. C.: Theses Collection, Kyung Hee Univ., **14**, 483(1985).
12. King, M. B.: "Phase Equilibrium in Mixture", Pergamon Press, N. Y.(1969).
13. Lee, L. L. and Startling, K. E.: *Fluid Phase Equilibria*, **21**, 77(1985).
14. Lee, L. L., Chung, F. T. H. and Landis, Jr., L. H.: *Fluid Phase Equilibria*, **31**, 253(1986).
15. Lu, B. C. Y., Li, J. C. H. and Ting, T. W.: *I&EC*, **51**, 219(1959).
16. Malesinski, W.: "Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapor-Liquid Equilibrium", Polish Scientific Publishers, Warszawa(1965).
17. Morawetz, H.: "Macromolecular in Solution", John Wiley and Sons Inc., N. Y.(1975).
18. Nagata, I.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 461(1962).
19. Nakanishi, K., Okazaki, S., Ikai, K., Higuchi, T. and Tanaka, H.: *J. Chem. Phys.*, **76**, 629(1982).
20. Park, J. C.: "Prediction of Activity Coefficient for Non-Ideal Liquid Mixture", The 183rd Meeting of European Federation of Chem. Engineers at Helsinki Finland, June(1977).
21. Park, J. C.: Theses Collection, Kyung Hee Univ., **10**, 509(1980).
22. Park, J. C.: Theses Collection, Kyung Hee Univ., **11**, 139(1982).
23. Park, J. C.: PACHEC Proceeding, **2**, 340(1983).
24. Park, J. C.: "Computer Estimation of Phase Response Surface", 1st ed., Kyung Hee Univ., Publication(1983).
25. Park, J. C.: "Estimation of Multicomponent Phase Surface by Means of Response Surface Methodology and Comparison of Fitting for 3 and 4 Component Systems", Kyung Hee Univ., Publication, Seoul(1985).
26. Park, J. C.: Theses Collection, Kyung Hee Univ., **15**, 239(1986).
27. Park, J. C.: "Representation of Multiple Phase Response Surface by Means of Computer Graphics", Kyung Hee Univ., Publication, Seoul(1987).
28. Park, J. C. and Ha, D. M.: Theses Collection, Kyung Hee Univ., **16**, 495(1987).
29. Park, J. C. and Kim, M. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 194(1988).
30. Park, J. C.: "Mandang, Park, Jong-Chul, Ph. D., Full Professor, 60th Birthday Anniversary Theses Collection", Munyangsa, Seoul(1988).
31. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall Englewood Cliff, N. Y.(1986).
32. Redlich, O. and Kister, A. J.: *I&EC*, **40**, 345(1948).
33. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill(1987).
34. Shin, H. S. and Park, J. C.: Theses Collection, Kyung Hee Univ., **17**, 497(1988).
35. Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
36. Wohl, K.: *Trans AIChE*, **42**, 215(1946).