

열역학적으로 가능한 반응 클러스터 합성을 위한 사전적 탐색 알고리즘의 물 분해에 대한 적용

김형규 · 최수형[†] · 김병직^{*}

전북대학교 화학공학부

^{*}승실대학교 환경화학공학과

(2002년 2월 6일 접수, 2002년 6월 17일 채택)

Application of a Lexicographic Search Algorithm for Synthesis of Thermodynamically Feasible Reaction Clusters to Water Decomposition

Hyung Gyu Kim, Soo Hyoung Choi[†], and Byung Jick Kim^{*}

School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

^{}Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea*

(Received 6 February 2002; accepted 17 June 2002)

요 약

어떤 화학반응에서 원하는 생성물의 수율이 너무 낮아 실용성이 없을 때 반응 클러스터의 합성이 요구된다. 이때 원하는 총괄반응에 대하여 공업적으로 이용 가능한 클러스터들은 많이 존재할 수 있으며 이들 중 최적 클러스터를 찾는 것이 우리의 목표이다. 본 논문에서는 주어진 화학물질 집합에 대하여 사용자가 지정한 조건들을 만족하는 모든 잠재적 클러스터들을 찾아내는 사전적 탐색 알고리즘을 제안한다. 사례 연구로서 이 알고리즘은 물을 구성원소들로 분해하는 반응 클러스터들을 합성하는데 적용된다. 이 반응을 성공적으로 실행시키면 우리는 지속적인 청정 에너지를 확보하게 된다. 본 연구 결과 비교적 낮은 온도에서 실행 가능한 다양한 잠재적 클러스터들을 합성하였다. 이 클러스터들은 부반응, 속도론 및 다른 고려사항들에 대하여 보다 엄밀하게 분석될 수 있다. 이 방법론은 어떠한 총괄반응에 대해서도 적용 가능하다. 따라서 이는 경제적이고 안전하고 환경 친화적인 화학공정 설계에 기여할 것으로 기대된다.

Abstract – Synthesis of a reaction cluster is required when the yield of a desired product from a single chemical reaction is too low for practical application. For a desired overall reaction, there may be a large number of industrially operable clusters, and it is our goal to find the optimal one among these. In this paper, a lexicographic search algorithm is proposed, which identifies all potential clusters that satisfy user specified conditions for a given set of chemical species. As a case study, this algorithm is applied to synthesis of reaction clusters for the decomposition of water to its constitutive elements. Successful execution of this reaction will provide us with sustainable clean energy. As a result of this study, various potential clusters have been synthesized at relatively low operation temperatures. These clusters can be more thoroughly investigated for potential side reactions, kinetics, and other concerns. This methodology can be applied to any desired overall reaction. Therefore, it is expected to contribute to design of economic, safe, and environmentally benign chemical processes.

Key words: Lexicographic Search, Reaction Cluster, Reaction Pathway, Water Decomposition

1. 서 론

1-1. 연구배경

현재의 인류가 풍요로운 삶을 살 수 있게 된 배경에는 화학공학의 발전이 많은 영향을 끼쳤음은 부인할 수 없다. 이러한 화학공학의 발전에서 가장 중요한 부분은 새로운 합성 물질을 만들어 내는 일과, 기존의 물질에 대한 화학적 합성 방법을 찾아내는 연구가 기초가 되어 왔다.

그 중에서 기존의 알려진 물질에 대한 화학적 합성 방법을 찾아내는 연구는 반응 경로 합성 기법을 필요로 한다. 반응 경로 합성 기법에는 도식적 방법[1], 문제의 특성을 이용하는 방법[2], 알고리즘적 접근법[3], 대수학적 접근법[4, 5], 정수 계획(integer programming) 접근법[6] 등이 있다.

새로운 반응 경로의 합성은 막대한 양의 화학 반응 관련 자료와 조합에 있어서 많은 경우의 수 때문에 어려운 일이다. 알려진 화합물의 개수에 따라서, 반응에 참여하는 반응물 및 생성물의 개수에 따라서, 그리고 반응을 이루는 양론 계수 범위에 의해서 이러한 경우의 수는 증가하게 된다. 그러나 현재 알려진 화학 반응식들의 형태를 볼 때 현실적으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: soochoi@chonbuk.ac.kr

로 설정한 범위 내에서의 경우의 수는 그리 크지 않으며 현재의 컴퓨터 기술로도 도전해볼 만하다고 생각된다.

1.2. 연구 목적 및 범위

어떤 화학 반응으로부터 얻어지는 생성물의 수율이 공업적으로 응용되기에 너무 낮을 때 반응 클러스터의 합성이 요구된다. 이 연구의 목적은 물 분해 반응에 대하여 조업 가능한 여러 가지 클러스터들을 제시함으로써 이들 중 안전하고 온화한 조건에서 조업이 가능한 하나를 발견하여 경제성 있는 공정을 개발할 수 있도록 도움을 주는 데 있다. 이를 위하여 본 연구팀에서 최근 개발하여 물 분해 반응에 적용하고 있는 사전적 탐색 알고리즘(lexicographic search algorithm)[7, 8]을 토대로 데이터 베이스 및 탐색 조건의 확장을 통하여 보다 낮은 온도에서 조업 가능한 클러스터들을 찾아냄으로써 알고리즘의 효율성과 효과적인 물 분해 반응의 가능성에 대해서 알아보고자 한다. 이때 조업 가능 여부의 기준은 표준 Gibbs 자유 에너지로부터 계산되는 평형 상수로 하였다. 따라서, 반응 메커니즘이나 반응 속도에 관한 사항은 고려하지 않고 단순히 반응이 열역학적으로 가능한가만을 판단하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 반응 클러스터

목적하는 반응이 다음과 같이 주어졌다고 하자.



이 반응을 다른 반응들로 이루어진 반응 경로를 만들 수 있는데, 그 종류는 두 가지가 존재한다. 열린 경로(open pathway)와 닫힌 경로(closed pathway)가 그것이다.

먼저 다음 두 반응을 살펴보자.



이 반응식들을 통하면, 우리는 원하는 생성물 C와 D를 얻을 수 있다. 하지만, 이 반응을 통하여 원하지 않는 생성물 F를 계속해서 만들어 내야 한다. 이렇게 반응 경로를 통해서 합성한 반응이 목적하는 생성물을 얻을 수 있지만, 새로운 반응물이 더 필요하거나 부수적으로 생산되는 생성물이 나오는 등의 반응 경로를 열린 경로라 한다.

이제 다음 두 반응식에 대해서 생각해 보자.



이 두 반응식의 총괄 반응은 반응식 (1)과 일치한다. 이렇게 부수적 생산물이 나오지 않는 반응 경로를 닫힌 경로라 하며, 반응 클러스터(reaction cluster)라고도 한다.

2.2. 화학평형과 상평형

공업적으로 이용되는 화학반응은 불균일상에서 일어나는 경우가 많으며, 이 경우 생성물의 이론 수율을 계산하려면 화학평형과 상평형을 동시에 고려해야 한다[9]. 예를 들어 어떤 반응기 내에서 $aA(l)+bB(s) \rightarrow cC(l)+dD(g)$ 와 같은 반응이 일어난다고 하자. 이 반응이 평형에 도달했을 때, 우선 상평형을 나타내는 식은 다음과 같다.

$$f_i^l = f_i^s = f_i^g = f_i, \quad i = A, B, C, D \quad (6)$$

여기서 f_i^j 는 i 물질의 j 상에서의 퓨가시티를 말한다. 화학평형은 반응의 평형상수를 나타내는 다음 식으로 정의된다.

$$K(T) = \frac{\left(\frac{f_C}{f_C^o}\right)^c \left(\frac{f_D}{f_D^o}\right)^d}{\left(\frac{f_A}{f_A^o}\right)^a \left(\frac{f_B}{f_B^o}\right)^b} \quad (7)$$

만일 위 식이 이상적 혼합물에 적용된다면, 퓨가시티 비율 f_i/f_i^o 대신 간단한 변수를 사용할 수 있다. 예를 들어 기체일 경우 분압 $P_i(\text{atm})$ 를 사용할 수 있고, 액체일 경우 $a_i=x_i$ 이므로 몰분율을 사용할 수 있다. 또 수용액 상태에서는 몰농도 $C_i(\text{mol/L})$ 를, 순수한 액체나 고체인 경우에는 1을 사용한다.

주어진 반응 시스템에 대하여 질량 및 에너지 수지식, 상평형식 (6), 그리고 화학평형식 (7)을 함께 풀면 생성물의 수율 및 조업 가능성 여부를 판별할 수 있다. 본 논문에서는 이와 같은 상세한 방법 대신 사용할 수 있는 간단한 논리적 접근법을 제안한다.

2.3. 평형상수 계산

평형상수는 다음과 같이 표준 Gibbs 자유 에너지로부터 구할 수 있다.

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (8)$$

여기서 표준 Gibbs 자유 에너지 $\Delta G^\circ(T)$ 는 평형 상수와 온도와의 관계를 나타내는 다음 식으로부터 구할 수 있다[10].

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (9)$$

이 식은 다음과 같이 쓰여질 수 있다.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta C_p^\circ dT}{RT^2} \quad (10)$$

위 식의 양변을 T에 대해서 적분하여 정리하면,

$$\ln K(T) = \ln K(T_o) - \frac{\Delta H^\circ(T_o)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) - \frac{1}{RT} \int_{T_o}^T \Delta C_p^\circ dT + \frac{1}{R} \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (11)$$

이 된다. 여기에서 $\ln K(T) = -\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}$, $\ln K(T_o) = -\frac{\Delta G^\circ(T_o)}{RT_o}$ 이므로, 위 식에 대입하고 양변에 $-RT$ 를 곱하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G^\circ(T) = \frac{RT}{RT_o} \Delta G^\circ(T_o) + \Delta H^\circ(T_o) \left(1 - \frac{T}{T_o} \right) + \int_{T_o}^T \Delta C_p^\circ dT - T \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (12)$$

$\Delta G^\circ(T_o) = \Delta H^\circ(T_o) - T_o \Delta S^\circ(T_o)$ 이므로, 위 식에 대입하여 정리하면, 다음과 같이 된다.

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta C_p^\circ dT - T \left[\Delta S^\circ(T_o) + \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \right] \quad (13)$$

이 식은 $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \Delta S^\circ(T)$ 로부터 얻을 수도 있으며, $\Delta G^\circ(T)$ 를 $\Delta H^\circ(T_o)$, $\Delta S^\circ(T_o)$ 값 및 $C_p^\circ(T)$ 데이터로부터 구할 수 있다.

3. 제안된 방법

3-1. 원리

다음과 같은 반응에 대해서 생각해 보자.



위 반응에서 원하는 수율을 얻을 수 있는 평형 상수의 값을 e^z 이라 하면, 유효한 평형 상수의 범위는 다음과 같다.

$$K(T) \geq e^z \quad (15)$$

위의 식을 식 (8)에 대입하여 정리하면

$$\Delta G^o(T) + zRT \leq 0 \quad (16)$$

이 된다. 위 식은 원하는 수율로 반응시킬 수 있는지 판별할 수 있는 척도가 된다.

조업 가능한 온도 범위 하한이 T_L 이고, 상한이 T_U 라 할 때, $T_L \leq T \leq T_U$ 에서 반응 (14)가 조건 (16)을 만족시키지 못한다고 가정하자. 이때 다음 두 반응식을 생각해 보자.



위 두 반응의 총괄 반응은 (14)의 반응과 같음을 알 수 있다. 또한, 이들 두 반응에 대하여 각각 낮은 온도와 높은 온도에서 $\Delta G^o(T) + zRT$ 값이 0보다 작은 범위가 존재한다면, 우리는 (17)의 반응을 낮은 온도 범위에서, (18)의 반응을 높은 온도 범위에서 각각 반응시켜 (14)의 반응을 원하는 수율로 이끌어 낼 수 있다. 이를 표현한 그림이 Fig. 1이다.

3.2. 조업 가능 기준

본 연구에서는 어떤 반응의 조업 가능 여부 판별 기준으로써 원하는 수율에 해당하는 평형상수 값 e^z 을 사용한다. 즉,

$$K(T) \geq e^z \quad (19)$$

또는,

$$\Delta G^o(T) + z_0RT \leq 0 \quad (20)$$

그러나, 생성물 중 적어도 하나 이상의 물질이 다른 상으로 생성되어 반응과 동시에 분리가 가능하다면, 반응을 계속 정방향으로 진행시킬 수 있으므로 평형상수가 작다하더라도 공업적으로 이용할 수 있다. 이 경우 적용된 z 값은 더 작은 값을 사용할 수 있다. 즉,

$$K(T) \geq e^{z_1} \quad (21)$$

또는,

$$\Delta G^o(T) + z_1RT \leq 0 \quad (22)$$

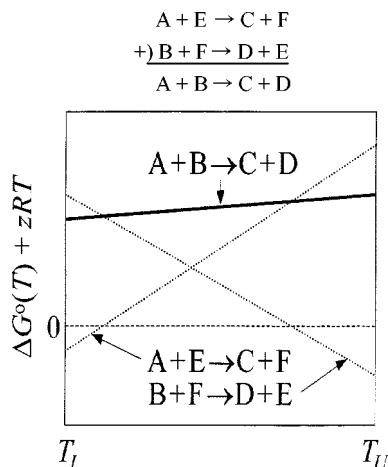


Fig. 1. A thermodynamically feasible reaction cluster.

여기서, z_1 은 z_0 보다 작은 상수이다. 단, 분리된 생성물이 순수한 액체나 고체일 경우 평형상태에 영향을 미치지 않으므로 정반응을 유도할 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 증류에 의한 분리만을 고려한다.

일반적으로 조업이 가능한 상한 온도를 T_U 라 하고 하한 온도를 T_L 이라 하고 조업 온도를 T 라 하면, 이들의 관계식은 다음과 같이 된다.

$$T_L \leq T \leq T_U \quad (23)$$

이 조업에서 다음의 분해 반응이 일어나고, 이 때 생성물 C와 D의 분해 온도(decomposition temperature)를 각각 T_d^C, T_d^D 라 하자.



위 반응을 통하여 생성물 C와 D를 얻기 위해서는 조업 온도 범위는 반드시 생성물 C와 D의 분해 온도 이하에서 작업해야 한다. 따라서, 조업 가능 온도의 상한 값은 다음과 같이 재 설정되어야 한다.

$$T_U^* = \min(T_U, T_d^C, T_d^D) \quad (25)$$

또한, 다음과 같은 반응이 이루어 질 때에 대해서 알아보자.



위 반응에서 반응물 A, B와 생성물 C, D의 분해 온도를 각각 $T_d^A, T_d^B, T_d^C, T_d^D$ 라 하자. 조업을 통하여 원하는 생성물 C, D를 얻기 위해서는 반응물과 생성물이 반응 중 분해되지 않아야 하므로, 조업 온도의 상한은 위와 마찬가지로 다음과 같이 재 설정되어야 한다.

$$T_U^* = \min(T_U, T_d^A, T_d^B, T_d^C, T_d^D) \quad (27)$$

만일, 반응이 액상에서 이루어지며, 생성물 중 하나 이상이 기상으로 반응과 동시에 분리된다면, 이는 분리 가능성 기준을 만족하는 반응이다. 이 경우 반응이 액상에서 일어나며, 생성물 중 적어도 하나 이상은 기상으로 존재해야 한다. 이때 반응 혼합물이 이상적이라고 가정하면, 조업 온도는 생성물의 끓는 점 중 가장 작은 값보다 높아야 하며, 반응물의 끓는 점 중 가장 작은 값보다 낮아야 한다. 따라서, 온도의 범위는 다음과 같이 됨을 알 수 있다.

$$\max(T_L, \min(T_b^C, T_b^D)) \leq T \leq \min(T_U^*, T_b^A, T_b^B) \quad (28)$$

위 식은 분리 가능성 기준이 적용될 때 사용되어질 조업 온도범위를 수식으로 표현한 것이 된다.

지금까지 설명한 반응 및 분리 가능성 기준을 종합하면 다음과 같이 요약할 수 있다.

반응만 고려한 기준:

$$T_L \leq T \leq T_U^*, K(T) \geq e^z \quad (29)$$

반응 및 분리 가능성을 고려한 기준:

$$\max(T_b^{\min, \text{products}}, T_L) \leq T \leq \min(T_U^*, T_b^{\min, \text{reactants}}), K(T) \geq e^z \quad (30)$$

3.3. 사전적 탐색 알고리즘

사전적 탐색 알고리즘(lexicographic search algorithm)[7, 8]은 주어진 데이터 베이스의 모든 화합물질에 대해 사용자가 정한 범위 내에서 구성 가능한 모든 경우의 반쪽(왼쪽 또는 오른쪽) 반응들을 조합하여 이들을 원소구성을 기준으로 사전적으로 정렬한 후 조업 가능한 전체 반응들로 이루어진 클러스터들을 검색하는 알고리즘이다. 사전적 정렬로 얻을 수 있는 이점은 원소구성이 같은 반쪽 반응끼리만 전체 반응을 이룰 수 있고 이들은 항상 사전 내에서 연속적으로 하나의 영역 내에 존재하기 때문에 검색의 범위를 좁힐 수 있다는 점이다.

N_A 가지 원자들로 구성된 N_S 개의 물질을 가진 데이터 베이스를 이용하여, 각각 최대 N_R 개의 반응들로 구성된 클러스터들을 합성한다고 하자. 이때 반쪽 반응을 이루는 반응물 또는 생성물의 최대 개수가 σ 이며, 양론 계수(양의 정수)의 최대값이 ξ 인 조건에서 구성 가능한 이론적 반쪽 반응의 개수는 다음과 같다.

$$N_H = \sum_{n=1}^{\sigma} N_S C_n \xi^n \quad (31)$$

각 반쪽 반응의 원소구성은 각 원소별 원자수를 나타내는 N_A 개의 음이 아닌 정수 배열로 나타낼 수 있으며 이것이 사전적 검색의 토대가 된다. $N_R=3$ 일 때에 대한 알고리즘은 다음과 같다.

- (1) 데이터 베이스를 이용하여 가능한 모든 반쪽 반응을 조합하고, 원소구성을 기준으로 사전적으로 정렬한다.
- (2) 원소구성이 같은 범위 내에서 좌측과 우측의 반쪽 반응을 조합하여 전체 반응식을 만들고, 이들 중 조업 가능 기준을 만족하는 반응들의 집합을 W 라 한다.
- (3) 목적하는 전체 반응식 t 의 반응물 중 하나 이상을 왼쪽 반쪽 반응에 포함하고 있는 전체 반응식을 모두 찾아 그 집합을 L 이라 한다.
- (4) 목적하는 전체 반응식 t 의 생성물 중 하나 이상을 오른쪽 반쪽 반응에 포함하고 있는 전체 반응식을 모두 찾아 그 집합을 R 이라 한다.
- (5) 모든 $l \in L$ 과 $r \in R$ 의 조합에 대해서 $d=t-l-r$ 로 표현되는 반응을 정의한다.
- (6) 만일 $d=0$ 이면, l 과 r 두 개의 반응으로 이루어진 클러스터를 얻는다.
- (7) 만일 $d \in W$ 이면, l , r , d 세 개의 반응으로 이루어진 클러스터를 얻는다.

4. 사례 연구

4-1. 물 분해 반응

지구의 70% 이상이 물로 덮여 있다. 이러한 물을 이용하여 저렴한 비용으로 수소와 산소를 얻어 낼 수 있다면, 청정 에너지를 확보할 수 있을

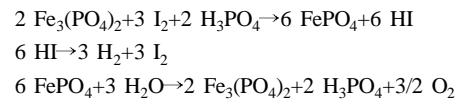
것, 경제성 면에서도 큰 이익을 얻을 수 있다. 물 분해의 반응식은 다음과 같다.



이 반응의 평형상수를 알아보기 위하여 압력이 1기압일 때 주어진 온도에서 존재하는 상에 대한 반응물 및 생성물의 표준 Gibbs 자유 에너지를 다음에 기술할 데이터 베이스로부터 구한 후 식 (8)에 넣어 계산하면 $K(300\text{K})=3.20 \times 10^{-83}$ 및 $K(1,250 \text{ K})=1.17 \times 10^{-15}$ 의 값을 얻을 수 있다. 이렇듯 물은 상온에서는 물론이고 고온에서도 쉽게 분해되지 않는 특성을 가지고 있다.

현재 연구되고 있는 물 분해 방법으로는 촉매를 이용하는 방법, 고온에서 실행하는 열분해 방법, 그리고 전기분해 방법 등이 있다. 이중에서 직접적인 열분해 방법은 4%의 전화율을 얻기 위해서 2,000 °C 이상의 고온이 필요하고, 전기분해 방법은 순수하게 산소와 수소를 얻어내기 위한 방법으로는 현재까지 경제성이 없다. 다만 광촉매를 이용하는 방법이 경제적인 면에서 기대되어 활발히 연구되고 있다.

다음은 반응 사이클을 이용하는 방법으로서, 대표적인 예로 Yokohama Mark VII cycle이라 불리는 다음과 같은 3가지 종류의 반응으로 이루어진 클러스터가 있다[11].



이 중에서 첫 번째 반응은 광화학 반응이고, 두 번째 반응은 열분해 반응이며, 세 번째 반응은 전기분해 반응이다. 위 세 반응은 모두 태양열에서 에너지를 공급받아 반응이 일어나도록 되어 있으며, 현재의 효율은 낮은 것으로 보고되고 있다. 본 연구는 위와 같은 우회적 방법으로 물을 분해하는 클러스터들을 앞서 설명한 알고리즘으로 합성하여, 더 온화한 조건과 높은 수율을 가지는 클러스터를 찾는 데 도움을 주고자 한다.

Table 1. Species in the database

Al	Al ₂ O ₃	Al ₂ SiO ₅	Al ₄ C ₃	B	B ₂ H ₆	B ₂ O ₃	B ₃ H ₉
Ba(OH) ₂	Ba	BaCl ₂	BaO	Be(OH) ₂	Be	Be ₂ C	Be ₂ SiO ₄
BeAl ₂ O ₄	BeO	Br ₂	C	C ₂ Cl ₂ O	C ₂ Cl ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ Cl ₂
C ₂ H ₂ O	C ₂ H ₃ Cl ₃	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₈
C ₂ N ₂	C ₃ O ₂	CCl ₄	CH ₂ O	CH ₃ CHO	CH ₃ Cl	CH ₃ COOH	CH ₃ OH
CH ₄	CO	CO ₂	COCl ₂	COS	CS ₂	Ca(OH) ₂	CaBr ₂
CaCl ₂	Ca	CaO	Cl ₂	Cd	Co	Co ₃ O ₄	CoO
Cr	Cr ₂ O ₃	Cs	Cs ₂ O	CsOH	Cu	Cu ₂ O	CuO
F ₂	FeCl ₃	Fe(CO) ₅	Fe	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	H ₂	H ₂ O
H ₂ O ₂	H ₂ S	H ₂ SO ₄	HBr	HCl	HCN	HF	HI
HNO ₃	Hg	HgBr ₂	HgCl ₂	I ₂	K	K ₂ B ₄ O ₇	K ₂ CO ₃
K ₂ O	K ₂ O ₂	K ₂ SiO ₃	KBH ₄	KBO ₂	KH	KO ₂	KOH
Li	Li ₂ C ₂	Li ₂ O	Li ₂ SiO ₃	LiAlH ₄	LiAlO ₂	LiBH ₄	LiBO ₂
LiBr	LiCl	LiF	LiH	LiOH	Mg	Mg ₂ Si	Mg ₂ SiO ₄
Mg ₃ (PO ₄) ₂	MgB ₄	BgCl ₂	MgCO ₃	MgO	MgSiO ₃	MgWO ₄	Mn
Mo	MoCl ₃	MoO ₂	N ₂	NH ₃	N ₂ H ₄	N ₂ O	N ₂ O ₃
N ₂ O ₅	NO	NOBr	NOC	NO ₂	Na	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ CO ₃
Na ₂ O	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ WO ₄	NaAlO ₂	NaBH ₄	NaBO ₂	NaH
NaOH	Nb	Nb ₂ O ₅	NbO	NbO ₂	Ni(CO) ₄	Ni	O ₂
O ₃	P ₄	P ₄ O ₁₀	P ₄ O ₆	Pb(BO ₂) ₂	Pb	Pb ₃ O ₄	PbBr ₂
PbCl ₂	PbO	PbSiO ₃	S	SO	SO ₂	SO ₃	Si
Si ₂ H ₆	Si ₃ H ₈	SiC	SiC ₄ H ₁₂	SiH ₄	SiO ₂	Sr	SrO
Ta	Ta ₂ O ₅	TaC	TaO ₂	Ti	Ti ₂ O ₃	TiB ₂	TiC
TiO	TiO ₂	V	V ₂ O ₃	V ₂ O ₄	V ₂ O ₅	W	WO ₂
WO ₃	Zn	ZnSO ₄	Zr	ZrB ₂	ZrC		

4-2. 데이터 베이스 및 탐색 조건

본 사례 연구에 사용된 데이터 베이스는 41종의 원자($N_A=41$)로 이루어진 198개의 물질($N_S=198$)로 구성되어졌으며, 그 물질 종류는 Table 1에 표시하였다. 녹는점, 끓는점, 분해온도 등은 핸드북[12]을 참고로 하여 작성되었다. 평형상수 계산에 필요한 표준 Gibbs 자유에너지 $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T\Delta S^\circ(T)$ 에서 $\Delta H^\circ(T)$ 및 $\Delta S^\circ(T)$ 의 값은 JANAF(joint army-navy-air force) 데이터 베이스를 이용하여 다음 식으로 구하였다.

$$\frac{H^\circ(T)}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{6}T^5 \quad (33)$$

$$\frac{S^\circ(T)}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (34)$$

탐색 도중 평형 상수를 정확히 계산하려면 주어진 조업 온도 범위 내에서 존재 가능한 모든 상에 대하여 표준 Gibbs 자유 에너지를 구할 수 있어야 한다. 그러나, 주어진 물질 198개 모두에 대해서 JANAF 데이터 베이스에서 고체, 액체, 기체의 모든 상에 대한 자료를 얻을 수 없으므로, 자료가 없는 상에 대해서는 다른 상의 자료를 대체하여 사용하였다. 따라서, 결과 분석시 정확한 자료가 사용되었는지도 검토해야 한다. 또한 JANAF 데이터 베이스는 일반적으로 1,000 K를 기준으로 저온 및 고온 범위에 대한 자료들을 따로 가지고 있으나 일부 물질에 대해서 식 (33) 및 (34)에서 심한 불연속성이 발견되어 본 연구에서는 저온 범위에 대한 자료만 사용하였다. 따라서 1,000 K보다 훨씬 높은 온도에서는 결과가 부정확할 수 있다.

조업 온도 범위는 하한 $T_L=300$ K에서 상한 $T_U=1,250$ K로 하였다. 조업가능 기준으로는 반응만 고려한 경우 $z_0=0(K \geq 1)$, 분리 가능성을 함께 고려한 경우 $z_1=-4.6(K \geq 0.01)$ 으로 하였다. 또한 반쪽 반응에 참여할 수 있는 반응물 또는 생성물의 최대 개수는 $\sigma=2$, 최대 양론 계수는 $\xi=6$, 클러스터를 구성하는 반응의 최대 개수는 $N_R=3$ 으로 하였다. 반응 압력은 1기압으로 가정한다.

4-3. 탐색 결과

앞서 설명한 조건 하에서 검색한 결과는 부록으로 실었다. 제안된 알고리즘의 각 단계별 결과는 다음과 같다.

- (1) 조합 가능한 반쪽 반응의 개수는 703,296개였다.
- (2) 이 반쪽 반응들로 조합 가능한 전체 반응의 개수는 57,126개였다. 이들 중 반응만 고려한 조업 가능 조건 $z_0=0(K \geq 1)$ 을 만족하는 전체 반응은 31,575개였다. 분리 가능성을 함께 고려한 조건 $z_1=-4.6(K \geq 0.01)$ 을 적용하면 조업 가능 전체 반응은 107개가 증가하여 총 31,682개가 된다.
- (3) 이들 중 물이 반응물로서 참가하는 전체반응은 751개였다.
- (4) 또 생성물로서 수소 또는 산소를 포함하고 있는 전체반응은 2,962개였다.
- (5) 따라서 총 $751 \times 2,962 = 2,224,462$ 가지의 경우의 수에 대하여 클러스터 성립여부를 판정해야 한다.
- (6) 2개의 반응으로 이루어진 클러스터는 없었다.
- (7) 3개의 반응으로 이루어진 클러스터는 총 15개였다. 여기서 반응만 고려한 조업 가능 조건을 만족하는 클러스터는 14개였으며 이들 중 대표적인 3개를 Table 2에 표시하였다. 분리 가능성을 함께 고려한 조건에 의하여 추가된 1개의 클러스터는 Table 3에 별도로 나타내었다.

4-4. 고찰

Table 2에 나온 클러스터들을 보자. 생성된 클러스터의 $\ln K$ 값을 살펴보면, 클러스터를 이루는 모든 반응에 대해서 고온과 저온의 영역 중 적어도 하나는 $K \geq 1$ 을 만족하는 양수이다. 이 온도영역에서 원하는 수

Table 2. Clusters synthesized by the reaction criterion

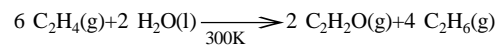
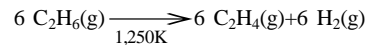
No.		T(K)	ln K
1	$6 \text{ C}_2\text{H}_6 \rightarrow 6 \text{ C}_2\text{H}_4 + 6 \text{ H}_2$	300.0	-2.4099E+02
		1250.0	1.4293E+01
	$6 \text{ C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ C}_2\text{H}_6$	300.0	1.0167E+01
		1250.0	-2.2900E+01
	$2 \text{ C}_2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ H}_2 \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	300.0	4.0877E+01
		1250.0	-2.5778E+01
3	$2 \text{ CO} + 6 \text{ CoO} \rightarrow 2 \text{ C} + 2 \text{ Co}_3\text{O}_4$	300.0	1.1075E+01
		1173.0	-4.3051E+00
	$2 \text{ C} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$	300.0	-7.9435E+01
		1250.0	8.4758E+00
	$2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6 \text{ CoO} + \text{O}_2$	300.0	-1.2159E+02
		1250.0	1.2774E+00
7	$4 \text{ NH}_3 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ H}_2 + 4 \text{ NO}$	300.0	-1.6466E+02
		1250.0	6.4035E+00
	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2$	300.0	-3.5994E+01
		1250.0	3.2643E+00
	$4 \text{ H}_2 + 4 \text{ NO} \rightarrow 2 \text{ N}_2\text{H}_4 + 2 \text{ O}_2$	300.0	1.0709E+01
		1250.0	-4.4052E+01

Table 3. A cluster synthesized by the reaction/separation criterion

No.		T(K)	ln K
11	$3 \text{ H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{ H}_2 + 2 \text{ HNO}_3$	300.0	-3.6115E+00
		386.7	-8.3078E+01
	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ HNO}_3 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ NO}$	300.0	-1.9169E+02
		1250.0	1.1204E+00
	$2 \text{ H}_2 + 2 \text{ NO} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$	300.0	5.3545E+00
		1250.0	-2.2026E+01

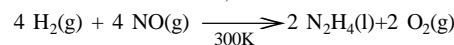
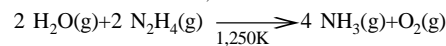
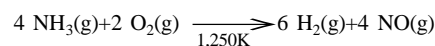
을 이상으로 반응을 진행시킬 수 있다. 그러나 클러스터 합성과정에서 반응속도와 부반응의 유무 등은 고려하지 않았다. 특히 부반응이 일어나면 평형조건이 달라지므로, 실제 공정에 적용하기 전에 이를 점검하여야 한다.

Table 2의 1번 클러스터를 살펴보자. 이 클러스터의 반응에 참여하는 물질들은 탄화수소 계열의 화합물이 주를 이루고 있으며 조업 하한 온도인 300 K 이상에서 물을 제외한 모든 물질이 기상으로 존재하는 반응이다. 이 클러스터에 대해서 물질의 상과 조업 온도를 나타내도록 반응식을 다시 작성하면 다음과 같다.



의심되는 부반응으로는 첫 번째 반응에서 에탄이 고온에서 에틸렌과 수소를 생성하면서 아세틸렌도 같이 생성하는 반응이 의심된다.

Table 2의 7번 클러스터에 참여하는 물질들은 질소 산화물 또는 질소 수화물이다. 온도와 상을 고려하여 반응식을 다시 작성하면 다음과 같다.



부반응으로는 암모니아와 산소가 반응할 때 물 및 이산화질소도 생성되는 것을 의심해 볼 수 있다. 이와 같은 부반응들의 열역학적 가능성은 탐색 과정에서 만들어진 조업 가능 전체 반응 리스트를 보면 확인

Table 4. Clusters synthesized at lower operation temperatures

No.		T(K)	ln K
1	$2\text{H}_2 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2\text{H}_4 + 6\text{O}_2$	300.0	-2.4603E+02
		600.0	7.6259E+00
	$2\text{N}_2\text{H}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5$	300.0	3.2854E+01
		600.0	6.4897E-01
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{HNO}_3$	300.0	2.3228E+01
		600.0	-9.4090E+01
2	$4\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{H}_2 + 3\text{N}_2\text{O}_5$	300.0	-2.0467E+02
		600.0	2.6524E+00
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{HNO}_3$	300.0	2.3228E+01
		600.0	-9.4090E+01
	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	300.0	-8.5087E+00
		600.0	5.6225E+00

할 수 있다.

생성된 반응 클러스터들을 살펴보면 온도 범위가 초기에 설정한 300 K-1,250 K와 다른 2개가 존재하는데, 이를 분석해 볼 필요가 있다. 이 중 Table 2의 3번 클러스터의 경우 생성물과 반응물의 분해 온도로 인하여 조업 온도 상한선이 낮아진 경우이다. Co_3O_4 물질의 분해 온도는 1,173 K이다. 따라서, 이 물질이 생성물로 얻어지는 첫 번째 반응은 1,173 K 미만에서 반응이 이루어져야 한다. 이 물질이 반응물인 경우, 분해 반응이 아니라면 마찬가지로 반응 온도가 1,173 K 미만이어야 하지만, 세 번째 반응은 Co_3O_4 물질이 분해하여 CoO 및 O_2 를 생성하는 반응이므로 이 경우는 예외가 된다.

나머지 다른 하나의 클러스터는 Table 3의 11번 클러스터이다. 여기서는 분리 가능성 조건의 온도 범위가 적용되었다. 분리 가능성이 적용되려면 액상에서 반응하여 기상의 생성물이 분리되어 나와야 하므로, 모든 반응물은 액체 또는 고체 상으로 존재하여야 한다. 반면, 생성물 중에서 적어도 한가지 이상의 물질이 기상으로 존재하여야 한다. 이 조건을 만족하기 위하여 하이드라진(N_2H_4)의 끓는점인 386.65 K로 11번 클러스터의 첫 번째 반응의 온도 상한점이 바뀐 것이다.

300 K-1,250 K의 온도 조건으로 탐색을 한 결과 다양한 클러스터를 생성할 수 있었고, 이중 일부 클러스터들의 반응은 비교적 큰 평형상수 값을 가지고 있었다. 따라서, 더 낮은 온도 조건으로 탐색을 실시하여 보았다. 그 이외의 조건은 이전과 모두 동일하게 설정하였다. 수차례의 탐색후 온도 조건의 상한을 600 K까지 낮출 수 있었고, 이때 생성된 클러스터는 2개가 나왔다. 이들은 Table 4에 나타내었다.

앞서 밝혔듯이 모든 물질에 대해서 각각의 상에 대한 자료를 모두 얻을 수 없으므로, 클러스터에 참여하는 물질의 상에 대한 자료가 제대로 사용되었는지 점검할 필요가 있다. 사용되어진 데이터 베이스를 분석해 본 결과 Table 4에 보여진 두 클러스터 중 1번 클러스터에 참여하는 물질인 N_2H_4 는 액체 및 기체에 대해서 같은 자료가 사용되었음을 확인하였다. 또한, 2번 클러스터에 참여하는 물질중 N_2O_3 는 기체의 자료만 존재하였다. 그러나, N_2O_3 가 참여하는 두 반응 모두 조업 온도가 600 K이며, 이 온도에서 N_2O_3 는 기체이므로 계산되어진 결과는 신뢰할 수 있다. 주어진 전체 온도 범위에서 정확한 결과를 얻기 위해서는 물질들의 각 상에 맞는 정확한 자료를 확보하는 것이 선행되어야 한다.

5. 결 론

컴퓨터와 데이터 베이스를 이용한 사전적 탐색 기법을 물 분해 반응에 적용하여 비교적 낮은 온도에서 열역학적으로 가능한, 즉 반응 및 분리 가능성 기준을 만족하는 다양한 클러스터들을 합성하였다. 이 클러스터들은 의심되는 부반응, 반응 속도 등에 대하여 더 심도있게 고찰되어야 한다. 앞으로 좀 더 많고 정확한 열역학적 자료들이 확보되면, 경제성 있는 물 분해 공정 개발의 가능성을 더욱 높일 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 부반응, 반응 메커니즘 및 속도론적 인자들을 포함하여 검색하는 알고리즘이 개발되면 실제 공정에 바로 적용할 수 있는 구체적이고 정확한 반응 클러스터 합성이 가능할 것으로 기대된다. 더불어 본 연구에서 사용된 기법은 물 분해 반응 외에도 원하는 어떠한 총괄반응에도 적용 가능하므로 경제적이고 안전하고 환경 친화적인 공정 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

APPENDIX

탐색 결과

```

Enter Maxcoef, Tlo, Thi, z0, and z1: Maxcoef =          6
Tlo = 300.000000 Thi =          1250.000000
z0 = 0.000000E+00 z1 =          -4.600000
Nspec = 198 Nelem =          41
Number of half reactions =          703296
Overall reaction      Index:          0          T(K)          ln K
2 H2O                 -> 2 H2          + O2          300.00          -1.8995E+02
                      1250.00          -3.4384E+01

Number of feasible whole reactions =          31682
nlcan =          751 nrcan =          2962
nclus2 =          0 nclus3 =          15
Pause - Please enter a blank line (to continue) or a DOS command.

```

Pause - Please enter a blank line (to continue) or a DOS command.

```

3R Cluster          1          T(K)          ln K
6 C2H6              -> 6 C2H4          + 6 H2          300.00          -2.4099E+02

```

6 C ₂ H ₄	+ 2 H ₂ O	-> 2 C ₂ H ₂ O	+ 4 C ₂ H ₆	1250.00	1.4293E+01
				300.00	1.0167E+01
2 C ₂ H ₂ O	+ 4 H ₂	-> 2 C ₂ H ₆	+ O ₂	1250.00	-2.2900E+01
				300.00	4.0877E+01
				1250.00	-2.5778E+01
3R Cluster	2			T(K)	ln K
3 C ₂ H ₆		-> 3 C ₂ H ₂	+ 6 H ₂	300.00	-2.8962E+02
				1250.00	2.3969E+00
3 C ₂ H ₂	+ 2 H ₂ O	-> 2 C ₂ H ₂ O	+ C ₂ H ₆	300.00	5.8801E+01
				1250.00	-1.1003E+01
2 C ₂ H ₂ O	+ 4 H ₂	-> 2 C ₂ H ₆	+ O ₂	300.00	4.0877E+01
				1250.00	-2.5778E+01
3R Cluster	3			T(K)	ln K
2 CO	+ 6 CoO	-> 2 C	+ 2 Co ₃ O ₄	300.00	1.1075E+01
				1173.00	-4.3051E+01
2 C	+ 2 H ₂ O	-> 2 CO	+ 2 H ₂	300.00	-7.9435E+01
				1250.00	8.4758E+00
2 Co ₃ O ₄		-> 6 CoO	+ O ₂	300.00	-1.2159E+02
				1250.00	1.2774E+00
3R Cluster	4			T(K)	ln K
4 H ₂ O	+ 4 HNO ₃	-> 6 H ₂ O ₂	+ 4 NO	300.00	-3.8338E+02
				1250.00	2.2407E+00
4 H ₂ O ₂	+ 4 NO	-> 2 H ₂	+ 4 HNO ₃	300.00	8.7903E+01
				1250.00	-7.0940E+01
2 H ₂ O ₂		-> 2 H ₂ O	+ O ₂	300.00	1.0553E+02
				1250.00	3.4316E+01
3R Cluster	5			T(K)	ln K
4 NH ₃	+ 3 N ₂ O ₅	-> 6 H ₂	+ 5 N ₂ O ₃	300.00	-1.6364E+02
				1250.00	1.0882E+01
2 H ₂ O	+ 2 N ₂ H ₄	-> 4 NH ₃	+ O ₂	300.00	-3.5994E+01
				1250.00	3.2643E+00
4 H ₂	+ 5 N ₂ O ₃	-> 2 N ₂ H ₄	+ 3 N ₂ O ₅	300.00	9.6898E+00
				1250.00	-4.8530E+01
3R Cluster	6			T(K)	ln K
4 NH ₃	+ 6 O ₂	-> 4 H ₂	+ 4 HNO ₃	300.00	9.2075E+01
				1250.00	-6.4400E+01
2 H ₂ O	+ 2 N ₂ H ₄	-> 4 NH ₃	+ O ₂	300.00	-3.5994E+01
				1250.00	3.2643E+00
2 H ₂	+ 4 HNO ₃	-> 2 N ₂ H ₄	+ 6 O ₂	300.00	-2.4603E+02
				1250.00	2.6752E+01
3R Cluster	7			T(K)	ln K
4 NH ₃	+ 2 O ₂	-> 6 H ₂	+ 4 NO	300.00	-1.6466E+02
				1250.00	6.4035E+00
2 H ₂ O	+ 2 N ₂ H ₄	-> 4 NH ₃	+ O ₂	300.00	-3.5994E+01
				1250.00	3.2643E+00
4 H ₂	+ 4 NO	-> 2 N ₂ H ₄	+ 2 O ₂	300.00	1.0709E+01
				1250.00	-4.4052E+01

3R Cluster	8			T(K)	ln K
2 H ₂ O	+ 2 N ₂ H ₄	-> 6 H ₂	+ 2 N ₂ O	300.00	-1.4554E+02
				1250.00	4.7126E+00
4 H ₂	+ 4 NO	-> 2 N ₂ H ₄	+ 2 O ₂	300.00	1.0709E+01
				1250.00	-4.4052E+01
2 N ₂ O	+ O ₂	-> 4 NO		300.00	-5.5113E+01
				1250.00	4.9553E+00
3R Cluster	9			T(K)	ln K
2 H ₂ O	+ 2 N ₂ H ₄	-> 6 H ₂	+ 2 N ₂ O	300.00	-1.4554E+02
				1250.00	4.7126E+00
4 H ₂	+ 5 N ₂ O ₃	-> 2 N ₂ H ₄	+ 3 N ₂ O ₅	300.00	9.6898E+00
				1250.00	-4.8530E+01
2 N ₂ O	+ 3 N ₂ O ₅	-> 5 N ₂ O ₃	+ O ₂	300.00	-5.4094E+01
				1250.00	9.4337E+00
3R Cluster	10			T(K)	ln K
2 H ₂ O	+ 4 HNO ₃	-> 4 H ₂ O ₂	+ 2 N ₂ O ₃	300.00	-2.5130E+02
				1250.00	3.6682E+00
4 H ₂ O ₂	+ 4 NO	-> 2 H ₂	+ 4 HNO ₃	300.00	8.7903E+01
				1250.00	-7.0940E+01
2 N ₂ O ₃		-> 4 NO	+ O ₂	300.00	-2.6545E+01
				1250.00	3.2888E+01
3R Cluster	11			T(K)	ln K
3 H ₂ O ₂	+ N ₂ H ₄	-> 4 H ₂	+ 2 HNO ₃	300.00	-3.6115E+00
				386.65	-8.3078E+01
2 H ₂ O	+ 2 HNO ₃	-> 3 H ₂ O ₂	+ 2 NO	300.00	-1.9169E+02
				1250.00	1.1204E+00
2 H ₂	+ 2 NO	-> N ₂ H ₄	+ O ₂	300.00	5.3545E+00
				1250.00	-2.2026E+01
3R Cluster	12			T(K)	ln K
2 H ₂ O	+ 4 N ₂ O ₃	-> 4 HNO ₃	+ 2 N ₂ O	300.00	6.8813E+01
				1250.00	-4.4367E+01
4 HNO ₃	+ N ₂ O ₃	-> 2 H ₂	+ 3 N ₂ O ₅	300.00	-2.0467E+02
				1250.00	5.4882E-01
2 N ₂ O	+ 3 N ₂ O ₅	-> 5 N ₂ O ₃	+ O ₂	300.00	-5.4094E+01
				1250.00	9.4337E+00
3R Cluster	13			T(K)	ln K
2 H ₂	+ 4 HNO ₃	-> 2 N ₂ H ₄	+ 6 O ₂	300.00	-2.4603E+02
				1250.00	2.6752E+01
2 N ₂ H ₄	+ 5 O ₂	-> 4 H ₂	+ 2 N ₂ O ₅	300.00	3.2854E+01
				1250.00	-1.3747E+01
2 H ₂ O	+ 2 N ₂ O ₅	-> 4 HNO ₃		300.00	2.3228E+01
				1250.00	-4.7388E+01
3R Cluster	14			T(K)	ln K
4 HNO ₃	+ N ₂ O ₃	-> 2 H ₂	+ 3 N ₂ O ₅	300.00	-2.0467E+02
				1250.00	5.4882E-01
2 H ₂ O	+ 2 N ₂ O ₅	-> 4 HNO ₃		300.00	2.3228E+01
				1250.00	-4.7388E+01
N ₂ O ₅		-> N ₂ O ₃	+ O ₂	300.00	-8.5087E+00
				1250.00	1.2456E+01

3R Cluster	15			T(K)	ln K
2 H ₂ O	+ 2 O ₃	-> 2 H ₂	+ 4 O ₂	300.00	-5.8824E+01
				1250.00	9.7148E+00
6 O ₂	+ 6 SO ₂	-> 2 O ₃	+ 6 SO ₃	300.00	3.9388E+01
				1250.00	-5.4247E+01
6 SO ₃		-> 3 O ₂	+ 6 SO ₂	300.00	-1.7051E+02
				1250.00	1.0148E+01

참고문헌

1. May, D. and Rudd, D. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 59(1976).
2. Rotstein, E., Resasco, D. and Stephanopoulos, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1337(1982).
3. Seressiotis, A. and Bailey, J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **31**, 587(1988).
4. Happel, J., Sellers, P. and Otard, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1057 (1990).
5. Mavrovouniotis, M. L. and Stephanopoulos, G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1625(1992).
6. Holiastors, K. and Manousiouthakis, V.: *AIChE J.*, **44**, 164(1998).
7. Choi, S. H., Palmer, T. and Manousiouthakis, V.: Energy and the Environment-Topical Conference Proceedings of AIChE 2000 Annual Meeting, 76(2000).
8. Kim, H. G., Choi, S. H. and Manousiouthakis, V.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **7**, 3159(2001).
9. Sandler, S.: "Chemical and Engineering Thermodynamics," 2nd ed., John Wiley & Sons(1989).
10. Smith, J. M. and van Ness, H. C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 5th ed., McGraw-Hill(1997).
11. Ohta, T. and Abe, I.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 275(1985).
12. Perry, R. H., Green, D. W. and Maloney, J. O.: "Perry's Chemical Engineers," Handbook, 7th ed., McGraw-Hill(1997).