

# 격자유체이론을 이용한 초임계유체내에서의 상평형

김 기 창\*

## Lattice-Fluid Description of Phase Equilibria in Supercritical Fluids

Ki-Chang Kim

---

### ABSTRACT

The lattice-fluid theory are adopted for modeling the phase equilibria in supercritical fluids. In order to investigate effects of the nonrandom distribution of holes in mixtures on the phase equilibria, the equation of state and the chemical potential of the binary mixture are formulated with taking into account nonrandomness of holes distributions in the fluid mixture. The relations of phase equilibria formulated in this work are tested through predictions of solubility of heavy solids in supercritical fluids and predictions of high pressure phase equilibria of binary mixtures. Results obtained exhibit that the lattice fluid model with assumptions of nonrandomness of hole distributions is successful in quantitatively modeling the phase equilibria of mixtures of molecules of dissimilar sizes, specifically solids-supercritical fluid mixtures.

---

### 1. 序 論

초임계유체를 이용한 추출공정은 추출용매가 임계점이상으로 가열 가압 되어 초임계유체상태가 될때 나타나는 유체의 특성을 이용하여 물질을 분리하는 최신 분리기술이다. 즉 초임계유체상태가 되면 용매의 밀도가 압력증

가에 따라 급격히 증가되어 일반적인 액체상태의 값을 갖게되어 액체용매 추출에서와 같이 분산력이 커져서 용해력이 증가 되며 그러나 확산계수및 점도는 기체상태의 값과 비슷한 값을가지며 표면장력은 거의 없는 상태가 되므로 이러한 특성은 초임계유체가 추출용매로 사용되기에 적합한 요건이 된다<sup>1,2)</sup>. 초임계유체의 이러한 특성을 추출용매의 기능으로 이용하는 분리기술은 증류및 액체추출등의 방법으로는 분리하기 어려운 혼합물을 선택적으로 분리할 수 있는 장점이 있어 최근 화학공

---

\* 강원대학교 공과대학 화학공학과 교수  
Professor, Department of Chemical Engineering,  
Kangweon National university

정에서 물질 분리공정으로의 응용이 중요시 되고 있다.

초임계유체를 이용한 추출공정을 설계 운전 하기 위하여는 초임계 유체내에서의 상평형에 대한 열역학적인 해석이 필요하게 된다. 그러나 임계점 근방 및 이상의 고압영역에서 상의 거동은 매우 복잡하며 또한 임계점 근방에서 열역학적 물성들이 발산하는 임계현상등이 있어 초임계유체의 열역학적 물성해석에 관한 연구가 미진으로, 아직까지는 상평형 해석에 유용한 열역학적 모델을 얻는데는 많은 어려움이 있는 실정이다. 초임계유체의 상평형을 열역학적으로 모델링하는 데는 임계점 근처에서 열역학적 변수들이 발산하는 임계현상이외 에도 상평형을 이루는 초임계유체계가 분자크 기 및 분자간의 인력면에서 매우 asymmetric 한 점, 초임계유체계의 높은 압축성등을 고려 하여야 하는 등의 문제점이 내재되어 있으나, 임계점 이하의 영역에서 정립되어온 기존의 열역학적인 상평형관계를 임계점이상의 초임 계상태에 까지 확장하여 적용시키 고자 하는 연구들이 수행되어 왔으며<sup>2,3)</sup>, 이러한 연구들 중 초임계유체의 상평형에 대한 실험데이터의 해석 및 외삽등의 목적으로 상태방정식을 이용 한 연구가 많은 연구자들의 관심을 끌어들였다<sup>3)</sup>. 이와같이 상태방정식을 이용한 연구에서는 van der waals 형태의 3차 상태방정식들이 asymmetric한 혼합물의 경우에는 적용상의 문제점은 있으나 식의 간편성 때문에 상평형 데이터 해석에 자주 사용 되어 왔으며, 또한 분자용액이론으로 부터 발전된 perturbed-hard-chain 이론에 의한 상태방정식<sup>4~6)</sup>, 격자모델로부터 출발한 격자기체(lattice-gas) 이론, 격자유체(lattice-fluid)이론 등에 의한 상태방정식<sup>7)</sup>들이 초임계 유체의 상평형 해석에 사용되고 있다.

물질분리공정으로 응용되고 있는 대부분의 초임계추출공정에서는 용매분자와 용질분자간의 크기의 차가 비교적 매우 크므로, 본 연구에서는 이러한 점을 고려하여 고분자 용액계

와 같이 분자크기가 매우 다른 분자들로 구성 되는 혼합물의 열역학적 물성 해석에 유용성을 보이고 있는 격자유체 이론을 이용하여 초 임계 유체의 상평형을 해석하여 보고자 한다. 격자유체 이론에서는 유체의 분자들이 차지하는 계의 공간을 일정한 기하적 형태의 3차원 격자로 구분하고 분자는 몇개의 segment로 구분되어 각 segment는 한개의 격자에 위치 하게 되므로 한개 분자는 segment수와 같은 수의 격자들에 위치한다고 가정하며, 또한 분자들이 위치하지 않는 빈 격자(즉, hole)가 존재한다고 가정한다. 이와같은 개념은 이미 오래전에 Guggenheim<sup>8~10)</sup>등에 의하여 제시 된 바 있으며, 최근에 이르러 Sanchez<sup>11~13)</sup>등은 hole 및 격자에 위치하는 분자들은 random-mixing한다고 가정하여 상태방정식을 제시한 바 있으며, Okada<sup>14,15)</sup>, Panayiotou<sup>16)</sup> 등은 hole 및 분자들의 non-random mixing 을 고려하여 상태방정식을 유도하고 혼합물의  $V^E$  및  $H^E$  등을 검토하였으며, 특히 Okada 등은 hole의 non-random mixing이 혼합물의  $V^E$  에 미치는 영향은 크다고 지적한 바 있다<sup>15)</sup>. 또한 Kumar<sup>17)</sup> 등은 hole의 분포는 균일하다고 가정하고 분자들만의 non-random 분포를 고려하여 초임계유체에서의 상평형을 해석한 바 있다. 한편 Patterson<sup>18)</sup>은 고분자용액에서 자유부피(빈격자점, hole)의 non-random 분포가 고분자용액의 물성에 큰 영향을 미친다고 지적한바 있고 또한 격자유체이론을 사용하여 고분자용액의 과잉열역학적성질을 해석 한 Okada 등의 연구<sup>15)</sup>에서도 hole의 non-random 분포를 고려하는 경우 실험값에 더 근사한 계산결과를 얻을 수 있다고 보고한바 있다. 이러한 연구결과를 검토하여 볼때 초임 계유체상태의 추출상에서도 추출용매와 용질 간의 분자크기의 차가 크면 hole의 non-random 분포가 추출상의 열역학적성질에 미치는 영향이 클것으로 추측되므로, 본 연구에서는 초임계유체상에서 hole의 non-random 분포 를 고려하여 상평형을 계산하여 보고 hole의

non-random 분포가 상평형에 미치는 영향을 검토하여 보고자 한다.

## 2. 격자유체이론의 배경

액체상태의 혼합물에서 분자들이 차지하는 계의 공간을 일정한 기하적 형태의 3차원 격자로 구분하고 분자는 분자의 segment 수와 같은 갯수의 격자들에 걸쳐 위치하며, 분자가 위치하지 않는 빈자리 격자(hole)가 존재한다고 가정한다. 또한 격자의 배위수  $z$ 는 유한한 일정한 값을 갖으며 격자의 부피도 일정하다고 가정하면 다음과 같은 관계가 만족된다<sup>10)</sup>.

$$zq_i = r_i(z-2) + 2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$N_r = N_0 + \sum r_i N_i \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$N_q = N_0 + \sum q_i N_i \quad \dots\dots\dots(3)$$

위와같이 가정된 격자모델에서 정준앙상블(canonical ensemble)의 configurational 분배함수는 mean-field 근사에 의하여 다음과 같이 정의 될수있으며<sup>9~10)</sup>

$$Z \cong (\prod (\delta_i/\sigma_i)^{N_i}) G(N_0, \{N_i\}, z, \{\epsilon_{ij}\}) \text{EXP}(-\beta E(N_0, \{N_i\}, z, \{\epsilon_{ij}\})) \quad \dots\dots\dots(4)$$

이때  $G(N_0, \{N_i\}, z, \{\epsilon_{ij}\})$ 은 combinatorial factor이며, hole 및 분자들이 random 분포한다고 가정될때의 기여항인  $G_R$ 과 hole 및 분자들이 non-random 분포한다고 가정되는 경우의 기여항인  $G_{NR}$ 로 세분될 수 있으므로<sup>16,18)</sup>, 윗식은 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Z \cong (\prod (\delta_i/\sigma_i)^{N_i}) G_R G_{NR} \text{EXP}(-\beta E) \quad \dots\dots\dots(5)$$

위의 관계에서  $G_R$ 항은 Guggenheim-Huggins-Miller의 근사에 의하여 아래와 같 정의 될 수 있으며<sup>10)</sup>

$$G_R = \frac{N_r!}{N_0! \prod N_i!} \left[ \frac{N_0!}{N_r!} \right]^{\frac{z}{2}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

또한  $G_{NR}$ 항은 quasi-chemical 근사에 의하여

$$G_{NR} = \frac{\prod_{i=0} (\eta_{ii}!) \prod_{j>i} [\eta_{ij}/2]!^2}{\prod_{i=0} (\eta_{ii}!) \prod_{j>i} [\eta_{ij}/2]!^2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

와 같이 정의될 수 있다<sup>10,19)</sup>. 하첨자  $i$  및  $j$ 는 화학성분을 나타내며 0인 경우는 hole을 표시한다. 이때  $\eta_{ii}^0$ 는 hole 및 분자들의 random 분포를 가정할때(이 경우  $G_{NR}=1$ 이 된다), 화학성분  $i, j$ 분자에 속한 segment간의 접촉수(number of contact)이며 다음과 같이 표현된다.

$$\eta_{ij}^0 = \begin{cases} N_i z q_i \theta_i & (i \neq j) \\ (N_i z q_i / 2) \theta_i & (i = j) \end{cases} \quad \dots\dots\dots(8)$$

이때  $\theta_i$ 는 위에서와 같이 hole 및 분자들이 random 분포한다고 가정될때 혼합물에서 화학성분  $j$ 분자에 존재하는 segment 분율이며 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\theta_i = \frac{z q_i N_i}{z N_0} \quad \dots\dots\dots(9)$$

또한  $\eta_{ij}$ 는 hole 및 분자들이 non-random 분포한다고 가정 되는 경우 화학성분  $i, j$ 분자에 존재하는 segment들간의 접촉수로서 non-random 분포의 보정계수  $\Gamma_{ij}$ 를 도입하여 다음과 같은 정의할 수 있다<sup>9)</sup>.

$$\eta_{ij} = \eta_{ij}^0 \Gamma_{ij} \quad \dots\dots\dots(10)$$

non-random 분포 보정계수  $\Gamma_{ij} (= \Gamma_{ji})$ 들은 Guggenheim의 quasi-chemical 근사에 의하여 아래와 같은 관계를 갖으며<sup>19)</sup>,

$$\frac{\Gamma_{ij} \Gamma_{ji}}{\Gamma_{ii}^2} = G_{ij} = \text{EXP}(\Delta \epsilon_{ij}/kT) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\Delta \epsilon_{ij} = \epsilon_{ij} + \epsilon_{ji} - 2\epsilon_{ii} \dots\dots\dots(12)$$

이때  $\epsilon_{ij}(=\epsilon_{ji})$ 는  $i, j$  각 분자에 속한 segment간의 상호작용 potential에너지이며 hole과 hole간의 또는 hole과, 분자의 segment간의 potential에너지인  $\epsilon_{00}, \epsilon_{0i}$  등은 0이다. 그리고 혼합물의 각 화학성분에 대하여 다음의 관계도 성립한다.

$$\sum \theta_i \Gamma_{ii} = 1 \text{ (for all } i) \dots\dots\dots(13)$$

만약 화학성분의 수가  $n$ 개인 혼합물( $i=1, \dots, n$ )에서는  $i=0$ 인 hole을 포함하여  $(n+1)$  성분계라 간주할 수 있으며 이 경우  $\{n(n+1)/2 + n + 1\}$ 개의  $\Gamma_{ii}$ 가 정의되며 이들은, 식(11)의  $G_{ij}$ 가 분자의 segment간의 potential에너지  $\epsilon_{ij}$ 에 의하여 식(12)으로 부터 정의될 수 있으면, 식(11)에 의한  $\{n(n+1)/2\}$ 개의 관계식 및 식(13)에 의한  $(n+1)$ 개의 식들에 의한 비선형관계를 만족하게 된다. 한편 식(5)의  $E$ 는 계의 segment간의 총 potential에너지, 즉 전격자에너지이며 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$-E = \sum_i \sum_{j \geq i} \eta_{ij} \epsilon_{ij} \dots\dots\dots(14)$$

이상의 관계들은 순성분 물질에도 적용 가능하며, hole의 분포가 random하다고 가정되는 경우와 hole분포가 non-random하다고 가정되는 경우 각각에 대하여 APPENDIX A와 같은 관계식들을 얻을 수 있다. 또한 이성분계 혼합물에 적용하면, hole의 분포는 random하며 화학성분 1, 2의 분자들은 non-random 분포한다고 가정되는 경우와 hole 및 화학성분 분자들 모두 non-random 분포한다고 가정되는 경우 각각에 대하여 APPENDIX B와 같은 관계식들을 얻을 수 있다.

한편 이상과 같은 빈자리 격자(hole)을 포

함하는 격자 모델에서 분자의 segment 및 hole은 일정한 부피  $V_0$ 을 갖는다고 가정하면 계의 부피는

$$V = (N_0 + \sum r_i N_i) V_0 \dots\dots\dots(15)$$

와 같이 표현되며, 상태방정식은 아래와 같은 관계에 의하여

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_n} \dots\dots\dots(16)$$

정의될 수 있으며 또한 chemical potential은

$$\mu_i = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N_i} \right)_{T, V} \dots\dots\dots(17)$$

위와 같은 관계에 의하여 정의될 수 있다.

순성분 물질인 경우에는 APPENDIX A의 관계식들과 (16), (17)식 등에 의하여 상태방정식 및 chemical potential에 관한 식을 얻을 수 있다.

hole의 분포가 random 분포한다고 가정되는 경우 상태방정식을 다음과 같이 얻을 수 있으며

$$\frac{\tilde{P}_1}{\tilde{T}_1} = \ln \left( \frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_1 - 1} \right) + \frac{z}{2} \ln \left( \frac{\tilde{V}_1 + q_1/r_1 - 1}{\tilde{V}_1} \right) - \frac{\theta_1^2}{\tilde{T}_1} \dots\dots\dots(18)$$

또한 chemical potential은 아래와 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1}{kT} = & \left[ \ln \left( \frac{\delta_1}{\sigma_1} \right) + \ln q_1 - \ln \theta_1 \right] - r_1 \left( \frac{\tilde{P}_1}{\tilde{T}_1} \right) \\ & - r_1 \left( 1 - \frac{z}{2} \right) \ln \left[ \frac{\tilde{V}_1 + q_1/r_1 - 1}{\tilde{V}_1} \right] + \frac{1}{\tilde{T}_1} \\ & (-q_1 \theta_1^2 + 2q_1 \theta_1) \dots\dots\dots(19) \end{aligned}$$

이때 위식들에 포함된 변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$\tilde{V}_1 = \frac{V}{V_1^*}, V_1^* = r_1 N_1 V_0 \quad \dots\dots\dots(20)$$

$$\tilde{P}_1 = \frac{P}{P_1^*}, P_1^* = \frac{\epsilon_{11}^*}{V_0} \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$\tilde{T}_1 = \frac{T}{T_1^*}, T_1^* = \frac{\epsilon_{11}^*}{k} \quad \dots\dots\dots(22)$$

$$\epsilon_{11}^* = \frac{z}{2} \epsilon_{11} \quad \dots\dots\dots(23)$$

또한 hole의 분포가 non-random하다고 가정되는 경우에는 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}_1}{\tilde{T}_1} = \ln\left(\frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_1 - 1}\right) + \frac{z}{2} \ln\left(\frac{\tilde{V}_1 + q_1/r_1 - 1}{\tilde{V}_1}\right) - \frac{z}{2} \ln \Gamma_{00} \quad \dots\dots\dots(24)$$

$$-\frac{\mu_1}{kT} = \ln\left(\frac{\delta_1}{\sigma_1}\right) + \ln r_1 + r_1 \left(\frac{q_1/r_1 - \tilde{P}_1}{\tilde{T}_1}\right) + \ln \tilde{V}_1 + \frac{z q_1}{2} \ln\left(\frac{\tilde{V}_1 + q_1/r_1 - 1}{\tilde{V}_1 \Gamma_{11}}\right) \quad \dots(25)$$

윗식들의  $\Gamma_{00}$  및  $\Gamma_{11}$ 은 (A-7)식과 (A-8)식의 관계로부터 계산된다. 위의 순성분 물질에 대한 상태방정식인 (18)식 및 (24)식에서 보면  $V_0, z, V_1^*, \epsilon_{11}, r_1, q_1$  등의 미지수가 포함되어 있으나, 본 연구에서는  $V_0$ 와  $z$ 는 일정한 값을 갖는다고 가정하므로  $V_1^*$ 와  $\epsilon_{11}$ 을 상태방정식의 상수라 할 수 있다( $r_1$ 은 (20)식에 관계에 의하여  $q_1$ 은 (1)식의 관계에 의하여 계산될 수 있으므로). 이때 상수  $V_1^*$ 는 순수한 1 성분의 hard-core부피의 의미를 갖는다.

이성분 혼합물의 경우에는 APPENDIX B의 관계식들과 (16)식 및 (17)식으로부터 상태방정식 및 chemical potential에 관한 식을 얻을 수 있다. hole의 분포는 random하며 화학성분의 분자들은 non-random 분포한다고 가정되는 경우에는 다음과 같은 결과식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = \ln\left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}-1}\right) + \frac{z}{2} \ln\left(\frac{\tilde{V} + q_m/r_m - 1}{\tilde{V}}\right) - \frac{\theta^2}{\tilde{T}} \quad \dots\dots\dots(26)$$

$$-\frac{\mu_i}{kT} = \ln\left(\frac{\delta_i}{\sigma_i}\right) + \ln\left(\frac{r_m}{x_i}\right) + \ln \tilde{V} + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\tilde{V} + q_m/r_m - 1}{\tilde{V} \Gamma_{ii}}\right) + q_i \left(\frac{\epsilon_{ii}^*}{\epsilon_m^* T}\right) - r_i \left(\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}}\right) \quad (27)$$

이때  $q_m, r_m$  및  $\theta$ 는 다음과 같이 정의되며

$$q_m = q_1 x_1 + q_2 x_2 \quad \dots\dots\dots(28)$$

$$r_m = r_1 x_1 + r_2 x_2 \quad \dots\dots\dots(29)$$

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 \quad \dots\dots\dots(30)$$

또한 P, V, T 변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$\tilde{V} = \frac{V}{V^*}, V^* = (r_1 N_1 + r_2 N_2) V_0 \quad \dots\dots(31)$$

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, P^* = \frac{\epsilon_m^*}{V_0} \quad \dots\dots\dots(32)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}, T^* = \frac{\epsilon_m^*}{k} \quad \dots\dots\dots(33)$$

$$\epsilon_m^* = \epsilon_{11}^* \left(\frac{\theta_1}{\theta}\right)^2 + \epsilon_{22}^* \left(\frac{\theta_2}{\theta}\right)^2 - \left(\frac{\theta_1}{\theta}\right) \left(\frac{\theta_2}{\theta}\right) \Gamma_{12} (\epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^* - 2\epsilon_{12}^*) \quad (34)$$

위의 관계에 포함된 non-random 분포 보정 계수  $\Gamma_{11}, \Gamma_{22}$  및  $\Gamma_{12}$ 는 (B-6)식 및 (B-7)식의 관계에 의하여 정의된다.

한편 hole 및 화학성분의 분자 모두 non-random 분포한다고 가정되는 경우에는 상태방정식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = \ln\left(\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}-1}\right) + \frac{z}{2} \ln\left(\frac{\tilde{V} + q_m/r_m - 1}{\tilde{V}}\right) - \frac{z}{2} \ln \Gamma_{00} \quad \dots\dots\dots(35)$$

또한 chemical potential에 관한 식은 앞의

(27)식과 같은 형태로 얻어지며. 이 경우 hole 및 화학성분 분자들의 non-random 분포 보정계수 6개는 (B-9)식 및 (B-10)식의 관계에 의하여 정의된다. 이상과 같은 이성분 혼합물에 관련된 관계식에서 보면 이성분계의 분자들의 hard-core부피  $V_i^*$ 는 (31)식에 의하여 순수한 성분의 hard-core부피  $V_i^*$ 로부터 정의될 수 있으므로 (34)식에 포함된  $\epsilon_{12}^*$  (또는  $\epsilon_{12}$ )만이 이성분계 혼합물의 파라미터가 된다.

### 3. 순수한 물질의 파라미터 계산 및 상평형의 계산

#### 3-1. 순수한 물질의 파라미터 계산

이성분계 혼합물의 상평형 계산에 앞서 순수한물질의 파라미터를 계산하였다. 순수한물질의 상태방정식인 식(18) 및 식(24)에서 보면 hole의 random 분포를 가정하는 경우나

hole의 non-random분포를 가정하는 경우 모두 상태방정식의 파라미터는  $V_i^*$ 와  $\epsilon_{11}$ 이 된다. 한편 panayiotou<sup>16)</sup>, Kumar<sup>17)</sup> 등에 의하면 격자유체이론에서 격자의 배위수  $z$ 는  $6 \leq z \leq 12$ 의 범위, 격자(및 hole)의 부피  $V_0$ 는  $3 \times 10^{-6} \leq V_0 \leq 18 \times 10^{-6} (\text{m}^3/\text{mole})$  범위의 값이 타당하다고 밝힌바 있으므로 본연구에서는  $z=10$ ,  $V_0=9.75 \times 10^{-6} (\text{m}^3/\text{mole})$ 로 일정하다고 가정하였다. 순성분 물질의 임계점 이하의 영역에서는 Joffe의 방법<sup>20)</sup>을 이용하여 일정온도에서 포화증기압과 포화액체부피가 다음의 두관계를 만족하는 조건의

$$\mu_i^L = \mu_i^V \dots\dots\dots(36)$$

$$V^L(\text{actual}) = V^L(\text{predicted}) \dots\dots\dots(37)$$

파라미터  $V_i^*$ 와  $\epsilon_{11}$ 를 계산할 수 있었다. 본 연구에서는 표 1에 수록된 화학물질들중 car-

**Table 1. Molecular Characteristic Parameters of Pure Chemical Materials**

Materials	Temperature range(K)	Random distribution of holes			Non-random distribution of holes		
		$V_i^* \times 10^6$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )	$\epsilon_{11}$ (cal/mol)	$r_1$	$V_i^* \times 10^6$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )	$\epsilon_{11}$ (cal/mol)	$r_1$
water	303-323	18.14	788.5	1.9	18.14	788.7	1.9
methanol	310-325	40.43	362.5	4.1	40.33	361.1	4.1
ethanol	295-327	56.89	308.2	5.8	56.61	309.0	5.8
1-propanol	297-322	72.05	286.0	7.4	71.98	286.6	7.4
1-hexanol	310-339	118.54	255.2	12.1	117.52	255.8	12.1
1-octanol	305-338	149.91	248.0	15.4	147.79	248.6	15.2
acetone	298-320	69.03	245.0	7.1	68.31	246.2	7.0
cyclohexane	297-329	97.95	215.8	10.0	96.51	216.8	9.9
benzene	297-329	82.72	237.5	8.5	81.76	238.5	8.4
toluene	291-339	98.56	234.5	10.1	97.50	235.5	10.0
ethyl benzene	297-337	113.50	232.3	11.6	112.20	233.1	11.5
o-xylene	294-339	112.48	238.5	11.5	111.30	239.3	11.4
m-xylene	294-337	113.87	233.5	11.6	112.64	234.3	11.5

p-xylene	296-335	114.24	232.5	11.7	113.00	233.3	11.6
n-butane	275-353	83.90	179.4	8.6	82.24	181.4	8.3
n-hexane	297-372	114.08	194.0	11.7	112.20	195.1	11.4
n-octane	296-352	144.35	200.9	14.8	141.60	201.7	14.5
n-decane	293	172.41	195.5	17.7	170.03	196.1	17.4
benzoic acid	403	105.91	336.0	10.9	105.14	335.8	10.8
naphthalene	363	120.44	273.4	12.3	119.23	274.2	12.2
carbon dioxide	320-370	38.74	161.7	3.9	38.63	161.8	4.0

bon dioxide를 제외한 화합물에 대하여는 온도범위  $0.43 \leq T_r \leq 0.78$  내의 일정온도에서 앞서와 같은 방법으로  $V_1^*$ ,  $\epsilon_{11}$ 을 계산하였으며, 계산결과의 일부를 Fig. 1에 표시하였다.

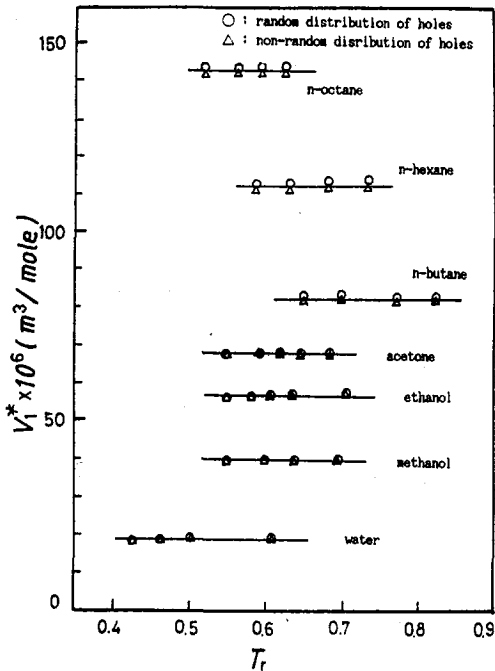


Fig. 1-a. Plot of  $V_1^*$  vs. temperature

이 그림에서 보면 순성분물질 분자의 hard-core부피에 해당하는  $V_1^*$ 은 대부분의 화합물 질들이 온도변화에 따라 거의 일정한 값을 보였으며, 그러나 분자의 segment간의 potential에너지인  $\epsilon_{11}$ 값은 분자크기가 비교적 작으

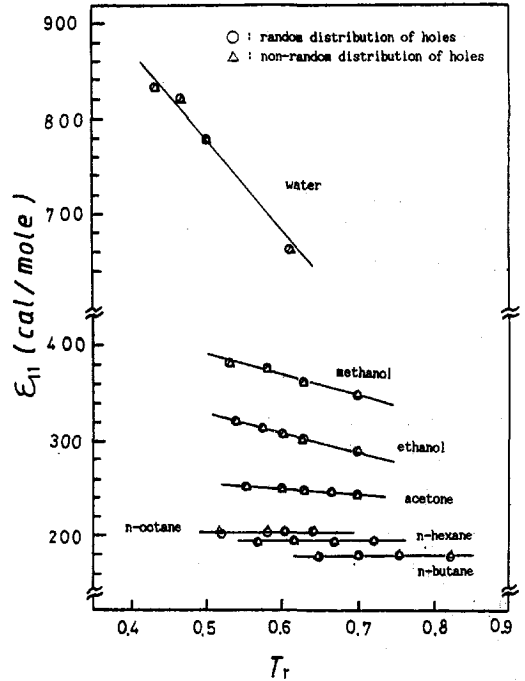


Fig. 1-b. Plot of  $\epsilon_{11}$  vs. temperature

며 극성이 강한 화합물질들은 온도에 따라 감소하는 경향을 나타내며 분자크기가 크며 무극성인 노르말 파라핀계통의 화합물에서는 온도변화에 따라 거의 일정한 값을 유지하였다. 이와같이 극성이 강한 화합물의  $\epsilon_{11}$ 값이 온도에 따라 감소하는 경향은 Panayiotou의 논문<sup>16)</sup>에서도 지적된바 있는데 이 논문에서 보면 아세톤,  $CCl_4$  등의  $\epsilon_{11}$ 값이 온도에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 본 연구에서는 상평형계산의 편의성을 위하여 표 1에 표시된

온도범위에서 평균을 취한  $V_1^*$ ,  $\epsilon_{11}$  값을 표에 수록하였다. 파라미터 계산에 필요한 각 화합물의 온도에 따른 포화증기압 및 포화액체부피는 Smith<sup>22)</sup>의 데이터를 이용하였다. 한편 표 1의 carbon dioxide는 임계점 이상의 영역에서 계산된 값이며 임계점 이상의 초임계 영역에서는 상태방정식(18)식 및 (24)식에서 일정 온도에서의 P-V 데이터들을 Coggin의 비선형 regression법<sup>21)</sup>으로 fitting하여  $V_1^*$ ,  $\epsilon_{11}$  값을 계산하였으며 계산에 사용된 CO<sub>2</sub>의 P-V 값은 Angus<sup>23)</sup>의 데이터를 이용하였다. CO<sub>2</sub>의 경우에는 계산된 온도범위에서 파라미터의 온도의존성은 거의 없었다.

### 3-2. 상평형의 계산

본 연구에서는 혼합물에서 hole의 non-random 분포가 상평형에 미치는 영향을 검토하기 위하여 두가지 가정하에서, 즉 hole의 분포는 random하며 분자들의 분포는 non-random하다고 가정하는 경우와 hole 및 분자들 모두 non-random 분포한다고 가정되는 경우 각각에 대하여 상태방정식 및 화학퍼텐셜에 관한 이론적 관계를 앞장에서 유도 정리하였다. 상평형관계는 각 가정의 경우에서 관련된 상태방정식 및 화학퍼텐셜에 관한식으로부터 계산될 수 있다. 이 성분 혼합물의 기액평형인 경우에는 다음과 같은 상평형 조건을 만족하는

$$\mu_i^L = \mu_i^V, \quad \text{for } i=1, 2 \dots\dots\dots(38)$$

미지변수는  $\epsilon_{12}(\epsilon_{12}^*)$  한개 뿐이다. 한편  $\epsilon_{12}$ 는 아래와 같은 혼합법칙에 의하여

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})(1 - l_{12})/2 \dots\dots\dots(39)$$

순성분 파라미터  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$ 로 부터 위와 같이 정의될 수 있으므로 위의 상평형 조건 만족시키는 미지변수는  $l_{12}$ 가 된다. 기액평형상태에서의 열역학적변수는  $\{x_i, V^L\}$ ,  $\{y_i, V^V\}$ , P,

T,  $l_{12}$ 이며 관계식은 액상 및 기상 상태방정식 위의 (38)식의 관계등 4개이므로,  $l_{12}$  값을 가정하면 평형온도 T, 액상의 일정조성  $x_i$ 에서 나머지 변수 4개는 4개의 평형관계식으로 부터 계산될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 다음과 같은 조건을 만족하는

$$\delta = \sum (P_{exp} - P_{cal})^2 \Rightarrow \text{minimum}$$

$l_{12}$ 를 Coggin의 알고리즘<sup>21)</sup>으로 계산하였다. 한편 초임계 유체상태에서 고체의 용해도에 관한 상평형 조건은 다음과 같으며

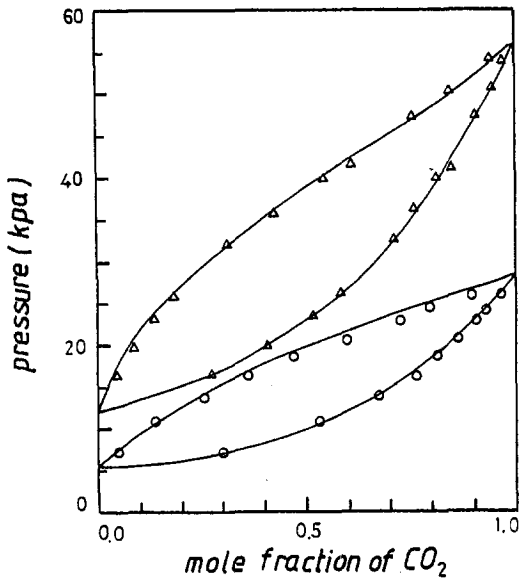
$$\mu_i^S = \mu_i^{SF} \dots\dots\dots(40)$$

이때  $\mu_i^{SF}$ 는 초임계유체상에서 고체용질의 화학퍼텐셜이며,  $\mu_i^S$ 는 순수한 고체의 화학퍼텐셜로써 고체의 승화압력 고체의 몰부피 등에 의하여 정의될 수 있다. 이 경우에도 위의 상평형 조건을 만족하는 파라미터는  $l_{12}$ 이므로 다음과 같은 관계에서

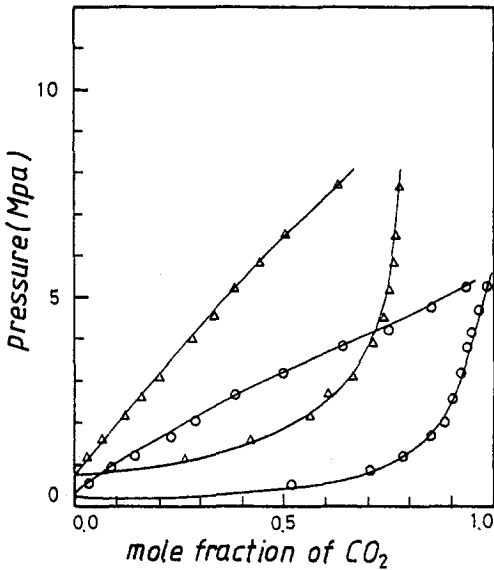
$$\delta = \sum (y_{1,exp} - y_{1,cal})^2 \Rightarrow \text{minimum}$$

$l_{12}$ 를 계산하였다. Fig. 2에는 methanol+water계의 상평형 계산결과를 나타내었다. hole의 분포가 random하다고 가정한 경우나 non-random분포를 가정한 경우나 계산결과 차이점은 거의 없었으며 두 경우 모두 문헌치에 근사함을 알 수 있었다. 이계는 분자들의 크기가 비교적 작으며 평형조건도 전압이 1 기압이하의 등온기액평형상태이므로 오래전부터 액상의 활동도계수에 관한 연구등에서 많이 다루웠으며, 이계통의 많은 이론식들과 마찬가지로 이와 같이 분자들의 크기가 작은 액체혼합물의 상평형 계산에는 격자유체이론의 적용도 가능하였다. Fig. 3, 4, 5에는 분자들의 크기가 다른 노르말 파라핀과 CO<sub>2</sub>와의 상평형관계를 나타내었다. Fig. 3의 n-butane+CO<sub>2</sub>계에서 보면 상평형 계산값이 문헌

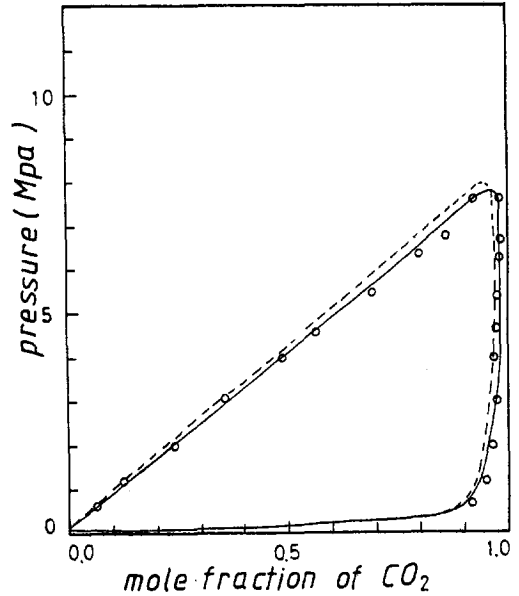




**Fig. 2.** Comparison of the experimental data<sup>24)</sup> for the methanol+water mixture at (○) 308, (△) 323 K and lattice fluid model predictions with  $l_{12}=0.094$ ; — (non-random approach)



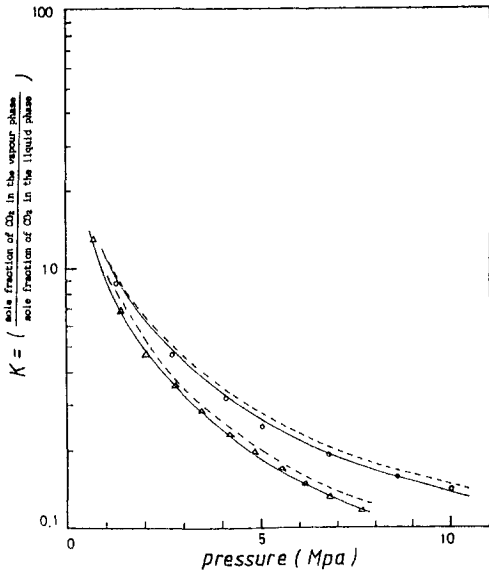
data<sup>25)</sup> for the n-butane+CO<sub>2</sub> mixture at (○) 292.6, (△) 344.25 K and lattice fluid model predictions with  $l_{12}=0.105$ ; — (non-random approach)



**Fig. 4.** Comparison of the experimental data<sup>26)</sup> for the n-hexane+CO<sub>2</sub> mixture at (○) 313.15 K and lattice fluid model predictions; — (non-random approach) with  $l_{12}=0.109$ , - - - (random approach) with  $l_{12}=0.111$

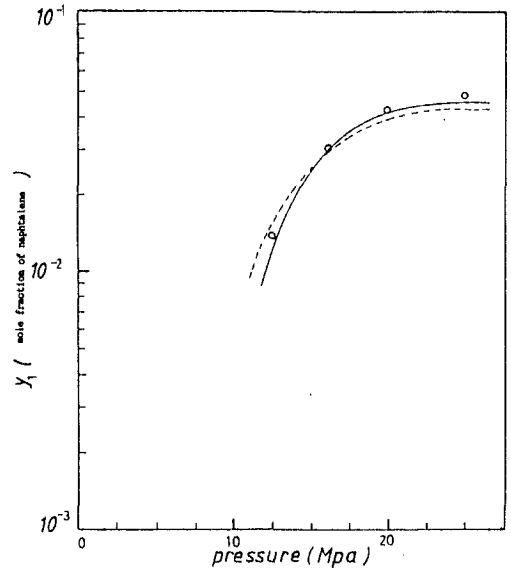
값에 근사함을 알 수 있으며, 또한 hole의 분포가 random한 경우와 non-random한 경우 각각의 상평형 계산값이 문헌치와 근사하는 정도는 구분하기 어려웠다. 그러나 Fig. 4의 n-hexane+CO<sub>2</sub>계, Fig. 5의 n-decane+CO<sub>2</sub>계에서 보면 파라핀의 분자크기가 클수록 hole의 non-random분포를 가정하는 경우의 상평형 계산값이 문헌값에 더 접근함을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 분자크기가 클수록 격자에 위치하는 segment의 수(표 1의 r값)

**Fig. 3.** Comparison of the experimental



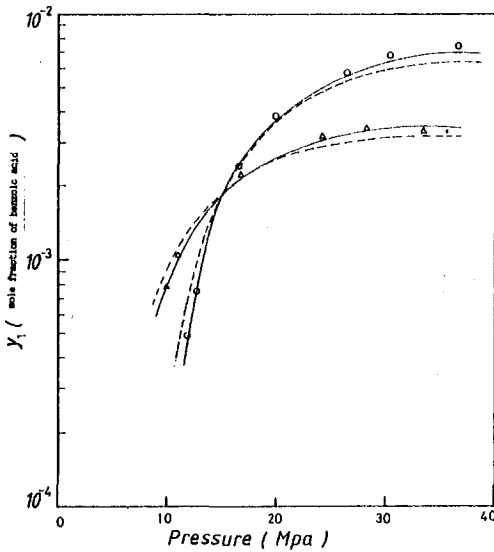
**Fig. 5.** Comparison of the experimental data<sup>27)</sup> for the n-decane + CO<sub>2</sub> mixture at ( $\Delta$ ) 310.29, ( $\circ$ ) 344.1 K and lattice fluid predictions ; ———(non-random approach) with  $l_{12}=0.118$ , - - - - (random approach) with  $l_{12}=0.113$

가 크며 따라서 segment 수가 많은 분자 주위에 분포하는 hole은 non-random 분포할 확률이 크므로 이와 같은 요인에 의한 것으로 추측된다. 한편 Fig. 3, 4, 5의 이성분계들의 상평형 조건은 고압기액평형 조건이며 이와 같은 고압에서의 상평형에는 주로 3차 상태 방정식의 이용되어 왔으나 계의 성분 분자들의 크기차를 고려할 수 있으며 또한 hole 및 분자들의 non-random 분포등을 고려할 수 있는 격자유체이론의 적용도 유용하다고 생각된다. Fig. 6, Fig. 7에는 CO<sub>2</sub>의 초임계유체상에 대한 benzoic acid, naphthalene의 용해도의 계산결과를 표시하였다. 이들 그림에서도 hole의 분포를 non-random하다고 가정할 경우의 상평형 계산값이 문헌치에 더 일치함을 알 수 있다. benzoic acid 및 naphthalene의  $r_1$ 값(표 1 참조)이 각각 10.9, 12.3이고 CO<sub>2</sub>의  $r_1$ 값은



**Fig. 6.** Comparison of the experimental data<sup>28)</sup> for the naphthalene + CO<sub>2</sub> mixture at ( $\circ$ ) 328 K and lattice fluid predictions ; ———(non-random approach) with  $l_{12}=0.114$ , - - - - (random approach) with  $l_{12}=0.116$

3.9이므로 이와같이 용질분자와 용매분자의 크기의 차가 큰경우의 초임계추출에서도 hole의 non-random 분포를 가정하는 경우가 실험치에 더 근사한 상평형 관계를 얻을 수 있다고 생각된다. 이상의 검토를 통하여 볼 때, 초임계유체를 이용한 추출공정에 주로 사용되는 용매는 CO<sub>2</sub>, ethylene, ethane 등이며 추출은 일반적으로 이들 용매분자들보다 분자크기가 훨씬 크므로, 초임계유체상에서의 용해도 해석에 격자유체이론을 적용할 경우에는 분자들의 non-random 분포와 hole의 non-random 분포를 동시에 고려함이 바람직하다고 사료된다. 이상의 결과를 볼 때 최근에 많은 관심의 대상이 되고 있는 초임계유체를 이용한 고분자물질의 분리 및 정제의 상평형 해석에는 본 연구에서와 같은 hole의 non-ran-



**Fig. 7.** Comparison of the experimental data<sup>29)</sup> for the benzoic acid+CO<sub>2</sub> mixture at ( $\Delta$ ) 308.15, ( $\circ$ ) 318.15 K and lattice fluid predictions ; ———(non-random approach) with  $l_{12}=0.127$ , - - - - (random approach) with  $l_{12}=0.117$

dom분포를 고려한 격자유체이론의 적용이 유용하리라 추측된다.

#### 4. 결론

초임계유체를 이용하여 고체 및 고분자물질들을 추출하는 경우 초임계상태의 추출상은 일반적으로 성분분자들의 크기의 차가 큰 혼합물이므로 본 연구에서는 이와같이 성분분자들의 크기가 다른 혼합물의 상평형해석에 hole의 non-random 분포를 고려한 격자유체이론을 적용시켜 보았다. 본 연구의 상평형 계산에 의하면 이성분 혼합물에서 성분분자들의 크기차가 클수록 hole 및 분자들의 non-random분포를 가정한 경우의 상평형 계산치가 분자들만의 non-random분포를 고려한 경우 보다 실험치에 더 근사함을 알 수 있었다.

따라서 초임계유체내에서 고체의 용해도에 관한 상평형해석에 격자유체이론을 적용하는 경우 hole의 non-random분포를 고려함이 유용하다고 사료된다.

#### 감 사

본연구를 위하여 연구비를 지원해 준 산학협동재단에 감사사를 드립니다.

#### NOMENCLATURE

$E$  : Total potential energy

$k$  : Boltzmann's constant

$l_{12}$  : Binary interaction parameter defined by eq. 39

$N_i$  : Moles of  $i$  component ( $i=0,1,2,\dots$ )

$N_r$  : Total number of lattice sites

$P$  : Pressure(kpa)

$q$  : Effective chain length of molecule

$V_i^*$  : Molecular characteristic parameter of  $i$  component ( $m^3/mole$ )

$V$  : Molar volume ( $m^3/mole$ )

$T$  : Temperature(K)

$x$  : Mole fraction

$y_1$  : Mole fraction of solute in the supercritical phase

$z$  : Lattice coordination number

$Z$  : Configurational partition function of canonical ensemble

$\Gamma$  : Nonrandomness correction factor (eq. 10)

$\beta$  :  $1/(kT)$

$\delta_i$  : Symmetry factor of  $i$  component

$\epsilon_{ii}$  : Interaction energy between molecule segments of  $i$  component (cal/mol)

$\epsilon_{ij}$  : Interaction energy between molecule segments of  $i$  component and molecule segment of  $j$  component (cal/mol)

$\theta_i$  : Segment fraction of component  $i$

$\mu$  : Chemical potential  
 $\sigma_i$  : Flexibility factor of i component

**Subscripts**

O : Hole(vacant site)  
 1 : Species 1  
 i : Species i  
 m : Mixture

**Superscripts**

L : Liquid phase  
 V : Vapour phase  
 SF : Supercritical phase

**APPENDIX A**

순성분 물질인 경우 본문의 (5), (6), (7) 식의 관계에 의하여 정의되는 정준앙상블(canonical ensemble)의 configurational 분배함수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Z = \left(\frac{\delta_1}{\sigma_1}\right)^{N_1} \frac{(N_0 + r_1 N_1)!}{N_0! N_1!} \left[ \frac{(N_0 + q_1 N_1)!}{(N_0 + r_1 N_1)!} \right]^{z/2} \cdot G_{NR} \text{EXP}(-\beta E) \dots\dots\dots(A-1)$$

이때 화학성분 분자 주위에 분포하는 hole의 분포가 random 분포한다고 가정되는 경우에는  $G_{NR} = 1$ 이 되며 계의 potential 에너지 E는 다음과 같이 표현된다.

$$-E = \eta_{11} \epsilon_{11} \dots\dots\dots(A-2)$$

$$\eta_{11}^0 = \frac{z N_1 q_1}{2} \theta_1, \theta_1 = \frac{z q_1 N_1}{z(N_0 + q_1 N_1)} \quad (A-3)$$

한편 hole의 분포가 non-random 분포한다고 가정되는 경우에는

$$G_{NR} = \frac{\eta_{00}^0! \eta_{11}!}{\eta_{00}! \eta_{11}!} \left[ \frac{(\eta_{10}^{0/2})!}{(\eta_{10}^{1/2})!} \right]^2 \dots\dots\dots(A-4)$$

$$-E = \eta_{11} \epsilon_{11} \dots\dots\dots(A-5)$$

$$\left. \begin{aligned} \eta_{11} &= \eta_{11}^0 \Gamma_{11} \\ \eta_{00} &= \eta_{00}^0 \Gamma_{00} \\ \eta_{01} &= \eta_{01}^0 \Gamma_{01} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(A-6)$$

와 같은 관계가 성립되며, 이 경우 non-random 분포 보정계수들은 본문의 (11), (12), (13)식에 의하여 다음 관계를 만족한다.

$$\frac{\Gamma_{00} \Gamma_{11}}{\Gamma_{01}} = G_{01} = \text{EXP}\left(\frac{\epsilon_{11}}{kT}\right) \dots\dots\dots(A-7)$$

$$\left. \begin{aligned} \theta_0 \Gamma_{00} + \theta_1 \Gamma_{01} &= 1 \\ \theta_0 \Gamma_{01} + \theta_1 \Gamma_{11} &= 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(A-8)$$

이때  $\theta_0$ 는  $\theta_0 = 1 - \theta_1$ 의 관계를 갖는다.

**APPENDIX B**

이성분계 혼합물인 경우 본문의 (2), (3) 식은 다음과 같이 쓸 수 있으며

$$N_r = N_0 + (r_1 N_1 + r_2 N_2) \dots\dots\dots(B-1)$$

$$N_q = N_0 + (q_1 N_1 + r_2 N_2) \dots\dots\dots(B-2)$$

본문의 (5), (6), (7)식에 의하여 정의되는 Canonical ensemble의 configurational 분배함수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Z = \left(\frac{\delta_1}{\sigma_1}\right)^{N_1} \left(\frac{\delta_2}{\sigma_2}\right)^{N_2} \left(\frac{N_r!}{N_0! N_1! N_2!}\right) \left(\frac{N_q}{N_r}\right)^{z/2} \cdot G_{NR} \text{EXP}(-\beta E) \dots\dots\dots(B-3)$$

혼합물 상태에서 hole의 분포는 random하며, 화학성분 분자들의 분포는 non-random 분포한다고 가정하면 본문의 (7)식에 의하여  $G_{NR}$ 은 다음과 같이 표현되며

$$G_{NR} = \frac{\eta_{11}^0! \eta_{22}^0! \left[ \left( \frac{\eta_{12}^0}{2} \right)! \right]^2}{\eta_{11}! \eta_{22}! \left[ \left( \frac{\eta_{12}}{2} \right)! \right]^2} \dots\dots\dots(B-4)$$

계의 potential 에너지 E는 본문의 (14)식으로부터 다음 관계가 만족된다.

$$-E = \eta_{11}\epsilon_{11} + \eta_{22}\epsilon_{22} + \eta_{12}\epsilon_{12} \dots\dots\dots(B-5)$$

이때  $\eta_{ii}^0$ 는 본문의 (8), (9)식에 의하여  $\eta_{ii}$ 는 (10)식에 의하여 정의될 수 있으며, non-random 분포의 보정계수  $\Gamma_{11}$ ,  $\Gamma_{22}$  및  $\Gamma_{12}$ 는 본문의 (11)~(13)식에 의하여 다음과 같은 관계를 만족한다.

$$\frac{\Gamma_{11}\Gamma_{22}}{\Gamma_{12}^2} = G_{12} = \text{EXP}\left(\frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22} - 2\epsilon_{12}}{kT}\right) \dots\dots\dots(B-6)$$

$$\theta_1\Gamma_{11} + \theta_2\Gamma_{21} = 1 - \theta_0 \dots\dots\dots(B-7)$$

$$\theta_1\Gamma_{21} + \theta_2\Gamma_{22} = 1 - \theta_0$$

한편 혼합물 상태에서 hole 및 화학성분 분자들이 모두 non-random 분포한다고 가정되는 경우  $G_{NR}$ 은 다음과 같이 표현될 수 있으며

$$G_{NR} = \frac{\eta_{00}^0! \eta_{11}^0! \eta_{22}^0! \left[ \left( \frac{\eta_{01}^0}{2} \right)! \left( \frac{\eta_{02}^0}{2} \right)! \left( \frac{\eta_{12}^0}{2} \right)! \right]^2}{\eta_{00}! \eta_{11}! \eta_{22}! \left[ \left( \frac{\eta_{01}}{2} \right)! \left( \frac{\eta_{02}}{2} \right)! \left( \frac{\eta_{12}}{2} \right)! \right]^2} \dots\dots\dots(B-8)$$

계의 potential 에너지 E는 (B-5)식과 같은 식으로 표현된다. 또한  $\eta_{ii}^0$  및  $\eta_{ii}$ 는 앞서와 같이 본문의 (8)~(9)식 및 (10)식의 관계에 의하여 정의될 수 있다. 위와 같이 hole 및 분자들의 non-random 분포를 가정하는 경우에는 hole을 포함하여 3성분계라 간주할 수 있으므로 6개  $\Gamma_{ii}$ 을 정의하여야 하며, 이들은

본문의 (11)~(13)식의 관계에 의하여 다음과 같은 관계를 만족한다.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Gamma_{00}\Gamma_{11}}{\Gamma_{01}^2} &= G_{01} = \text{EXP}\left(\frac{\epsilon_{11}}{kT}\right) \\ \frac{\Gamma_{00}\Gamma_{22}}{\Gamma_{02}^2} &= G_{02} = \text{EXP}\left(\frac{\epsilon_{22}}{kT}\right) \\ \frac{\Gamma_{11}\Gamma_{22}}{\Gamma_{12}^2} &= G_{12} = \text{EXP}\left(\frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22} - 2\epsilon_{12}}{kT}\right) \end{aligned} \right\} \dots\dots(B-9)$$

$$\left. \begin{aligned} \theta_0\Gamma_{00} + \theta_1\Gamma_{01} + \theta_2\Gamma_{20} &= 1 \\ \theta_0\Gamma_{01} + \theta_1\Gamma_{11} + \theta_2\Gamma_{21} &= 1 \\ \theta_0\Gamma_{00} + \theta_1\Gamma_{01} + \theta_2\Gamma_{22} &= 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots(B-10)$$

이때  $\theta_0 = 1 - (\theta_1 + \theta_2)$ 의 관계를 갖는다.

## REFERENCES

1. McHugh Mark A., "Supercritical Fluid Extraction: Principle and Practice", Butterworth, MA(1986)
2. Paulaitis, Michael E., J. L. Penninser, R.D. Gray and P. Davidson, "Chemical Eng. at supercritical fluid conditions", Ann Abor Sci., MI(1983)
3. Brenneck, J. F. and Charles A. Eckert, AICHEJ., 35(9), 1409(1989)
4. Beret, S. and J. M. Prausnitz, AICHEJ., 21(6), 1123(1975)
5. Donohue, M. D. and J.M. Prausnitz, AICHEJ., 24(5), 849(1978)
6. Jin, G., J.M. Walsh and M.D. Donohue, Fluid Phase Equilibria, 31, 123(1966)
7. Squire, T. G. and Michal E. Paulaitis Eds., "Supercritical Fluids", ACS Symp. Ser, No. 329(1987)
8. Guggenheim, E. A., Proc, Roy. Soc., A183, 203(1944)

9. Guggenheim, E. A., Proc. Roy. Soc., A183, 213(1944)
10. Guggenheim, E. A., "Mixtures", Oxford University Press, London(1952)
11. Sanchez, I. C. and R. H. Lacombe, Nature, 252, 381(1974)
12. Sanchez, I. C. and R. H. Lacombe, J. of Phys. Chem., 80(21), 2352(1976)
13. R.H. Lacombe and I. C. Sanchez, J. of Phys. Chem. 80(23), 2558(1976)
14. Okada, M. and T. Nose, Polymer Journal, 13(4), 399(1981)
15. Okada, M. and Y. Nose, Polymer Journal, 13(6), 591(1981)
16. Panayiotou, C. and J. H. Vera, Polymer Journal, 14(9), 68(1982)
17. Kumar, S. K. and U. W. Suter and R. C. Reid, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2532 (1987)
18. Patterson, D., Macromolecules, 2, 672 (1969)
19. Panayiotou, C. and J. H. Vera, Canadian J. of Chem. Eng., 59, 501(1981)
20. Joffe J., G. M. Schroeder and D. Zudkevitch, AIChE J., 16(3), 496 (1970)
21. Kuester, J. L. and J.H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", McGraw Hill, New York(1973)
22. Smith, B. D. and R. Srivastava, "Thermodynamic data for Pure compounds, Part A and B", Elsevier, Amsterdam (1986)
23. Angus, S., B. armstrong and K. M. de Reuck, "International thermodynamic Table of Fluid state of Carbon dioxide", Pergamon press, Oxford(1976)
24. Gmehling, J., U. Onhen and W. Arlt, "Vapour-liquid Equilibrium Data Collection, Chemisry Data Series", Dechema, Frankfurt(1977)
25. Pozo de Fernandez, M. E., J. A. Zollweg and W. B. Street, J. Chem. Eng. Data, 34(3), 324(1989)
26. Ohgaki, K. and T. Katayama, J. Chem. Eng. Data. 21(1). 53(1976)
27. Remer, H. H. and B. H. Sage, J. Chem. Eng. Data, 8(4), 508(1963)
28. Kurnik, R. T., S. J. Holla and R. C. Reid, J. Chem. Eng. Data, 26(1), 47 (1981)
29. Schmitt, W. J. and R. C. Reid, J. Chem. Eng. Data, 31(2), 204(1986)