

Seta flash 장치에 의한 n-Octane + n-Nonane계 및 n-Nonane + n-Decane계의 인화점 결정

하동명 ·[†]이성진*

세명대학교 보건안전공학과 교수, *세명대학교 임상병리학과 교수
(2020년 10월 15일 접수, 2020년 12월 2일 수정, 2020년 12월 3일 채택)

Determination of Flash Point for n-Octane+n-Nonane and n-Nonane+n-Decane Systems by Seta flash Apparatus

Dong-Myeong Ha ·[†]Sungjin Lee*

*Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon
390-711, Korea*

**Dept. of Clinical Laboratory Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea
(Received October 15, 2020; Revised December 2, 2020; Accepted December 3, 2020)*

요 약

인화성 액체 용액을 안전하게 저장하고 운반하기 위해서는, 인화점 정보를 알고 있는 것이 매우 중요하다. 이 논문에서는 n-octane+n-nonane 계와 n-nonane+n-decane 계의 인화점을 Seta flash 장치로 측정하였으며, 인화점을 정확하게 예측하기 위한 경험식을 제시한다. 경험식은 n-octane+n-nonane 계와 n-nonane+n-decane 계의 인화점을 예측하기 위해 사용되었으며, 또한 Unifac 식에 기반을 둔 계산 모델과 비교하였다. Unifac 식을 이용한 예측 결과의 절대평균오차는 n-octane+n-nonane 계의 경우 0.7°C였고, n-nonane+n-decane 계의 경우 0.6°C이었다. 경험식에 의한 예측값의 절대평균오차는 n-octane+n-nonane 계의 경우 0.2°C였고, n-nonane+n-decane 계의 경우 0.4°C이었다. 결론적으로, 본 논문에서 제시된 경험식은 매우 만족한 결과를 나타내었다.

Abstract - In order to guarantee safe storage and transportation of a flammable liquid solution, it is very important to know its flash point information. In this paper, flash points of n-octane+n-nonane system and n-nonane+n-decane system were measured by Seta flash apparatus and an empirical equation is proposed for the accurate estimation of flash point. Empirical equation is used to predict flash point of n-octane+n-nonane system and n-nonane+n-decane system, which were also compared to Unifac-based model. Absolute average errors of flash point data predicted by Unifac-based model are 0.7°C and 0.6°C for n-octane+n-nonane system and n-nonane+n-decane system, respectively. Absolute average errors of flash point data predicted by empirical equation are 0.2°C and 0.4°C for n-octane+n-nonane system and n-nonane+n-decane system, respectively. In conclusion, empirical equation proposed in this paper, presented the most satisfactory.

Key words : empirical equation, unifac, flash point, Seta flash apparatus, n-octane+n-nonane, n-nonane+n-decane

[†]Corresponding author:pappi68@hanmail.net
Copyright © 2020 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

인화점은 인화성 액체의 안전성을 평가하기 위한 가장 중요한 특성 중 하나이며, 인화성 액체를 안전하게 취급, 운반 및 저장하는 데 매우 중요한 정보이다[1].

인화점은 인화성 액체가 공기와 가연성 혼합물을 만들기에 충분한 증기를 방출하는 최저 온도로 정의된다[2].

인화점 실험치는 특정 용기에 담긴 액체를 가열한 후 그 액체 표면 위에 점화원을 가하여 결정할 수 있다. 즉 생성된 증기가 점멸하는 가장 낮은 온도로 인화점을 결정한다.

순수 물질 및 혼합물에 대한 두 가지의 일반적인 인화점 측정 장치들이 있다. 첫째는 개방식 장치이며, 둘째는 밀폐식 장치이다[3].

밀폐식 장치로 측정된 인화점은 일반적으로 개방식 장치에 의한 인화점보다 낮다[4]. 개방식 장치의 용기는 대기에 노출되어 있기에, 가연성 증기가 점화원을 가해주기 전에 주변 대기로 유출되기 때문이다. 특히 다성분 혼합물에 대해 밀폐식 장치는 신뢰성 있고 일반적인 인화점 실험치를 제공한다[5].

따라서 본 연구에서는 밀폐식인 Seta flash 장치가 활용되었다. 이 측정 장치는 다른 것과 비교할 때, 인화점을 측정하기 위한 시약량이 매우 미량이라는 장점이 있다. 이는 측정에 소모되는 비용을 절감할 수 있다.

인화점을 실험적으로 결정하는 것은 좋은 방법이나 시간과 비용이 많이 발생한다. 따라서 실험의 대안으로서 계산 모델을 개발한 연구자들이 있었다[6].

Affens과 McLaren[7]은 지방족 탄화수소들로 이루어진 액체 혼합물의 인화점을 계산하는 모델을 제시하였다. 이 모델은 액체상을 이상용액으로 가정하였기에, 비이상성(unideal) 용액에 적용하기 어렵다는 단점이 있다.

White 등[8]은 앞의 Affen과 McLaren의 모델을 수정한 계산 방법을 제시하였다. 이 방법 역시 비이상성 용액에 적용하기 어려운 단점이 있다.

Hanley[9]는 앞의 두 모델들과 다르게 Margules 식[10]을 사용하여 액체 용액의 비이상성을 고려한 방법을 제시하였다. 이 방법의 단점은, 기-액 상평형 데이터를 이용해 구한 Margules 식의 이성분계 파라미터가 없을 때 인화점 계산에 성공할 수 없다는 점이다.

Liaw 등[11]은 Le Chatelier의 법칙[12]과 수정된 라울의 법칙[13]을 적용하여 이성분계 액체 용액의 인화점을 예측하는 모델을 제시하였다. 이 모델은

비이상성 액체 용액의 인화점을 계산하기 위해 활동도계수식을 이용하였다. 다만 활동도계수식의 이성분계 매개변수를 문헌에서 구할 수 없는 경우 인화점을 계산하기 어렵다는 단점이 있다.

n-Octane, n-decane과 n-decane은 가솔린 엔진을 장착한 자동차의 주된 연료 성분이며, 석유화학산업에서 중요한 원료 중 하나이다. 이 물질들을 안전하게 사용하기 위해서는 인화점과 같은 정보의 확보는 매우 중요하다.

이에 따라 이 논문에서는 n-octane+n-nonane 계와 n-nonane+n-decane 계를 선정하였으며, Seta-flash 장치로 인화점을 측정하였다.

또한 이성분계 혼합물의 인화점과, 표준증발 엔탈피와 평균탄소수 간의 상관관계를 이용해 구해진 경험식을 제시하였으며, 이를 이용하여 인화점을 계산하였다. 본 연구에서 제시한 경험식의 신뢰도를 평가하기 위해, 경험식을 통한 계산치와 Unifac 식[10]에 기반을 둔 계산치를 서로 비교하였다.

II. 인화점 측정

n-Octane(99.0%), n-nonane(99.0%)과 n-decane(99.0%)은 모두 Alfa Aesar 사에서 구입하여, 별도의 정화 과정 없이 그대로 사용하였다.

인화점 측정 장치로 Seta flash 장치(Koehler 사)를 사용하였으며, Seta flash 장치의 구조도는 이미 발표된 논문에서 자세히 표현되어 있다[14]. 순수 성분들을 다양한 물비로 섞은 후, 인화점을 ASTM D3278[15] 규정에 따라 측정하였다.

III. 인화점 계산 방법

3.1. Unifac 식에 의한 인화점 계산

아래와 같이 성분 i 의 하부폭발한계는 다음과 같이 표현된다[12].

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (1)$$

여기서 P 는 혼합물의 전체 압력이며, $P_{i,fp}^{sat}$ 는 인화점에서의 성분 i 의 포화증기압이다.

낮은 압력 조건에서, 기-액 평형 상태는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (2)$$

여기서 y_i 는 성분 i 의 기상 몰분율, x_i 는 성분 i 의 액상 몰분율, γ_i 는 성분 i 의 활동도계수, P_i^{sat} 는 성분 i 의 포화증기압이다.

이성분계 혼합물에서, i 성분의 기상 몰분율과 하부폭발한계 간의 관계는 Le Chatelie의 법칙에 따르면 다음과 같다[12].

$$\frac{y_1}{LEL_1} + \frac{y_2}{LEL_2} = 1 \quad (3)$$

Liaw 등의 제안에 따라서 식 (3)에, 식 (1)과 식 (2)를 대입하면 다음과 같은 식이 성립한다[11].

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (4)$$

식 (4)에서 γ_i 는 그룹기여모델인 Unifac 식에 의해 계산하였으며, P_i^{sat} 와 $P_{i,fp}^{sat}$ 는 아래의 Antoine 식에 의해 계산한다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{t + C_i} \quad (5)$$

여기서 t 는 섭씨온도(°C)이며 A_i , B_i 와 C_i 는 가연성 물질인 성분 i 의 Antoine 상수이다. 시약들의 Antoine 상수는 기존 자료[16]에서 얻었으며, Table 1에 제시했다.

다음과 같이 식 (4)를 변화시켰다. 함수 F_1 을 가장 작은 값으로 만드는 온도를 계산하여, 그 온도를 Unifac 식에 의한 인화점으로 결정하였다[11].

$$F_1 = ABS\left(\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} - 1\right) \quad (6)$$

여기서 ABS 는 절대값을 의미한다.

Table 1. Antoine coefficients of each pure component

Component	A	B	C
n-Octane	6.9314	1358.80	209.86
n-Nonane	6.9389	1431.82	202.11
n-Decane	6.9436	1495.17	193.86

3.2. 경험식을 이용한 인화점 계산

인화점은 표준증발 엔탈피, 탄소수, 정상 끓는점 등과 밀접한 상관성이 있다[17,18].

본 논문에서는 인화점과 표준증발 엔탈피, 탄소수 간의 깊은 상관성에 근거하여, 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 계산하는 다음과 같은 경험식을 제시한다.

$$FP_m = a + b \cdot \Delta H_{vap,m} + c \cdot \Delta H_{vap,m}^2 + d \cdot n_m \quad (7)$$

여기서 FP_m 는 이성분계 혼합물의 인화점, $\Delta H_{vap,m}$ 는 이성분계 혼합물의 표준증발 엔탈피, n_m 는 평균 탄소수이다. 그리고 a , b , c , d 는 매개 변수들이다.

Catoire 등[17]은, Clausius-Clapeyron 식[10]을 이용하여 식 (7)에서 제시된 이성분계 액체 혼합물의 표준증발 엔탈피($\Delta H_{vap,m}$)를 계산하였다.

액상을 이상용액이라 가정하면 이성분계 액체 혼합물의 증기압(P)은 아래와 같은 식에 의해 구해진다.

$$P = \sum_{i=1}^2 (x_i P_i^{sat}) \quad (8)$$

여기서 i 성분의 포화증기압(P_i^{sat})은 Antoine 식에 의해 계산된다.

20°C, 30°C, 35°C에서의 이성분계 액체 혼합물의 증기압을 식 (8)에 의해 구한 후, 각 온도에서의 $\ln(P)$ 와 $\frac{1}{T(K)}$ 를 회귀분석하여 기울기를 계산하였다. 표준증발 엔탈피와 기울기 간의 관계는 Clausius-Clapeyron 식에 의하면 다음과 같다.

$$\text{기울기} = \frac{-\Delta H_{vap,m}}{R} \quad (9)$$

여기서 R 은 기체상수이다. 본 연구에서 사용한 값은 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 이다.

식 (9)를 만족하는 $\Delta H_{vap,m}$ 를 계산하였다.

식 (7)에 제시된 n_m 은 다음과 같이 정의하여 계산하였다.

$$n_m = \sum_{i=1}^2 (y_i \cdot n_i) \quad (10)$$

여기서 y_i 는 성분 i 의 기상 몰분율이며, n_i 는 성

분 i 의 탄소수이다.

식 (10)의 y_i 는, 액상을 이상용액으로 가정하고 기상을 이상기체로 가정하여 유도한 아래의 식에 의해 계산된다.

$$y_i = \frac{x_i \cdot P_i^{sat}}{\sum_{i=1}^2 (x_i \cdot P_i^{sat})} \quad (11)$$

식 (10)의 y_i 에 식 (11)을 대입하여 n_m 을 계산하였다.

식 (9)와 식 (10)을 통해 계산된 $\Delta H_{vap,m}$ 과 n_m 을 식 (7)에 삽입하여 인화점을 계산하였다. 그 예측값과 측정값 간의 차이를 가장 작게 만드는 식 (7)의 매개변수인 a, b, c, d 를 결정하였다. 결정된 매개변수를 이용하여 인화점을 계산하였다.

IV. 결과와 고찰

n-Octane+n-nonane 계와 n-nonane+n-decane 계의 인화점을 Seta flash 장치로 측정하였다. n-Octane+n-nonane 계의 측정 결과는 Table 2 와 Fig. 1 에 제시하였으며, n-nonane+n-decane 계의 결과는 Table 3 과 Fig. 2 에 제시하였다.

n-Octane+n-nonane 계는 n-nonane의 몰분율이 커질수록, n-nonane+n-decane 계는 n-decane의 몰분율이 커질수록 인화점이 상승하는 경향을 보였다. 따라서 두 시스템 모두 최소인화점 현상이 발생하지 않았다. 액체 용액의 인화점이 특정 조성 범위에서, 그 용액을 구성하는 순수 성분들의 인화점보다 작은 값을 보일 때 최소인화점 현상이라고 한다[19].

이 현상을 나타내는 이성분계 액체 용액은, 이성분계를 구성하는 단일 성분에 비해 취급할 때 폭발과 화재 위험성이 높으므로 각별한 주의가 필요하다. 따라서 이 같은 정보를 확보하여 제공하는 것은, 액체 용액을 취급하는 현장의 안전 측면에서 매우 중요한 것이다.

식 (9)와 (10)에 의해 계산한 $\Delta H_{vap,m}$ 과 n_m 은 Table 4~5 에 제시했으며, 이 값들과 인화점 측정값을 상관시켜 얻은 경험식은 다음과 같다.

n-Octane+n-nonane system :

$$FP_m = -568.78 + 37.83 \cdot \Delta H_{vap,m} - 0.23 \cdot \Delta H_{vap,m}^2 - 75.45 \cdot n_m \quad (12)$$

n-Nonane+n-decane system :

$$FP_m = -686.57 + 14.95 \cdot \Delta H_{vap,m} - 0.22 \cdot \Delta H_{vap,m}^2 + 55.57 \cdot n_m \quad (13)$$

위에서 제시한 식 (12), 식 (13)으로 계산한 인화점과 Unifac 식으로 추산한 인화점을, Table 2~3 및 Fig. 1~2 에 나타내었다.

Table 2 와 Table 3 에 제시된 절대평균오차 (absolute average error)는 인화점 실험값과 예측값

Table 2. Measured and estimated flash points for n-octane(1)+n-nonane(2) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
x ₁	x ₂	Exp.	Unifac	Empirical equation
1.0	0.0	13.0	-	12.9
0.9	0.1	14.0	14.2	13.9
0.7	0.3	16.0	16.7	16.3
0.5	0.5	19.0	19.8	19.1
0.3	0.7	23.0	23.5	22.5
0.1	0.9	27.0	28.1	27.4
0.0	1.0	31.0	-	30.9
AAE		-	0.7	0.2

Table 3. Measured and estimated flash points for n-nonane(1)+n-decane(2) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
x ₁	x ₂	Exp.	Unifac	Empirical equation
1.0	0.0	31.0	-	30.9
0.9	0.1	31.5	32.1	31.7
0.7	0.3	34.0	34.4	33.7
0.5	0.5	36.0	37.0	36.4
0.3	0.7	41.0	40.2	40.3
0.1	0.9	44.0	43.9	44.6
0.0	1.0	46.0	-	45.8
AAE		-	0.6	0.4

Table 4. Estimated standard enthalpy of vaporization ($\Delta H_{vap,m}$) and average number of carbon atoms(n_m) for n-octane(1)+n-nonane(2) system

Mole fraction		$\Delta H_{vap,m}$ (kJ/mol)	nm
x_1	x_2		
1.0	0.0	41.78	8
0.9	0.1	42.00	8.03
0.7	0.3	42.40	8.11
0.5	0.5	43.03	8.23
0.3	0.7	44.00	8.41
0.1	0.9	45.67	8.74
0.0	1.0	47.05	9

Table 5. Estimated standard enthalpy of vaporization ($\Delta H_{vap,m}$) and average number of carbon atoms(n_m) for n-nonane(1)+n-decane (2) system

Mole fraction		$\Delta H_{vap,m}$ (kJ/mol)	nm
x_1	x_2		
1.0	0.0	47.05	9
0.9	0.1	47.24	9.03
0.7	0.3	47.72	9.12
0.5	0.5	48.41	9.25
0.3	0.7	49.47	9.44
0.1	0.1	51.32	9.76
0.0	1.0	52.88	10

간의 벗어난 정도를 의미하며 다음과 같다[20].

$$AAE = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{exp} - T_i^{cal}|}{N} \quad (14)$$

여기서 AAE 는 절대평균오차, T_i^{exp} 는 i 번째 인화점 측정값, T_i^{cal} 는 i 번째 인화점 계산값, N 은 측정값의 총 개수이다.

Unifac 식을 이용해 인화점을 추산한 경우, n-octane+n-nonane

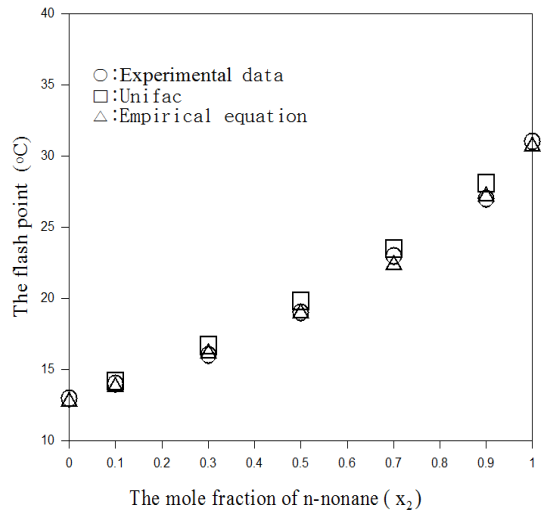


Fig. 1. Comparison of estimated flash points with measured flash points for n-octane(1)+n-nonane(2) system

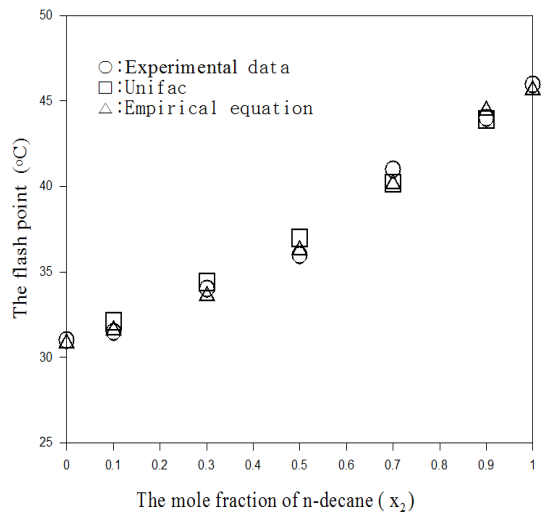


Fig. 2. Comparison of estimated flash points with measured flash points for n-nonane(1)+n-decane(2) system

tane+n-nonane 계는 0.7°C의 절대평균오차를 나타냈으며 n-nonane+n-decane 계는 0.6°C의 절대평균오차를 나타내었다.

반면에 본 논문에서 제안한 경험식을 사용하여 인화점을 예측한 경우, n-octane+n-nonane 계는 0.2°C의 절대평균오차를 나타냈으며 n-nonane+n-decane

계는 0.4°C의 절대평균오차를 나타내었다.

절대평균오차를 비교하면, 본 논문의 경험식이 Unifac 식에 의한 계산법보다 측정값에 근사한 예측 결과를 나타내었다.

결과적으로 본 논문에서 제시한 경험식을 이용하면, 측정값이 없는 다른 조성의 이성분계 액체 용액의 인화점을 Unifac 식에 의한 계산법보다 정확하게 추산할 수 있다. 그리고 본 연구의 결과가 액체 용액의 화재와 폭발 가능성에 대한 위험 감소를 위한 유용한 참고 자료로 활용되기를 기대한다.

V. 결론

n-Octane+n-nonane 계와 n-nonane+n-decane 계의 인화점을 Seta flash 장치로 측정하였다. 최소인화점 현상은 발생하지 않았다.

본 논문에서는 표준증발 엔탈피와 평균 탄소수를 인화점 측정값과 상관시킨 경험식을 제시하였다. 이 식에 의해 인화점을 계산하여, 그 결과를 Unifac 식에 의한 것과 비교하였다.

Unifac 식에 의해 인화점을 계산했을 때, n-octane+n-nonane 계와 n-nonane+n-decane 계는 각각 0.7°C와 0.6°C의 절대평균오차를 나타내었다. 본 논문에서 제안한 경험식에 의해 인화점을 예측했을 때, n-octane+n-nonane 계와 n-nonane+n-decane 계는 각각 0.2°C와 0.4°C의 절대평균오차를 나타내었다.

두 방법에 따른 절대평균오차를 비교하면, 경험식이 Unifac 식에 의한 계산법보다 측정값에 보다 근사한 예측 결과를 나타내었다.

따라서 본 논문에서 제시한 경험식을 이용하면, 인화점 측정값이 없는 다른 조성에서의 인화점을 정확하게 추산할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2019학년도 세명대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] Vidal, M., Rogers, W.J., Holste, and J.C., Mannan, M.S., "A Review of Estimation Methods for Flash Points and Flammability Limits", *Process Saf. Prog.*, **23**, 47-55, (2004)

[2] Valenzuela, E.M., Román, R.V., Patel, S., and Mannan, M.S., "Prediction Models for the Flash Point of Pure Components", *J. Loss Prev. Pro-*

cess Ind., **24**, 753-757, (2011)

[3] Lance, R.C., Barnard, A.J., and Hooymanm, J.E., "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", *J. of Hazardous Materials*, **3**, 107-119, (1979)

[4] Moghaddam, A.Z., Rafiei, A., and Khalili, T., "Assessing Prediction Models on Calculating the Flash Point of Organic Acid, Ketone and Alcohol Mixtures", *Fluid Phase Equilib*, **316**, 117-121, (2012)

[5] Hristova, M., and Damgaliev, D., "Flash Point of Organic Binary Mixtures Containing Alcohols: Experiment and Prediction", *Cent. Eur. J. Chem.*, **11**, 388-393, (2013)

[6] Ha, D.M., and Lee, S.J. Lee, "Dew Point Prediction by Lower Flash Points of Binary Mixtures", *J. of the Korean Society of Safety*, **32(6)**, 34-39, (2017)

[7] Affens, W.A., and McLaren, G.W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", *J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data*, **17(4)**, 482-488, (1972)

[8] White, D., Beyler, C.L., Fulper, and C., Leonard, J., "Flame Spread on Aviation Fuels", *Fire Saf. J.*, **28**, 1-31, (1997)

[9] Hanley, B, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multicomponent Mixtures", *Process Saf. Prog.*, **17(2)**, 86-97, (1998)

[10] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O'Connell, J. P., "The Properties of Gases and Liquids", 5th Ed., McGraw-Hill, New York, (2001)

[11] Liaw, H.J., Lee, Y.H., Tang, C.L., Hsu, H.H., and Liu, J.H., "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 429-438, (2002)

[12] Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", *Ann. Minmes*, **19**, 388-392, (1891)

[13] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O'Connell, J. P., "The Properties of Gases and Liquids", 5th Ed., McGraw-Hill, New York, (2001)

[14] Ha, D.M., and Lee, S.J., "The Measurement and Prediction of Maximum Flash Point Behavior for Binary Solution", *Fire Sci. Eng.*, **27(5)**, 1-5, (2013)

- [15] In 2011 Annual Book of ASTM Standards ; ASTM International, 2011, Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus(ASTM D3278), West Conshohocken, PA, (2011)
- [16] Gmehing, J., Onken, U., and Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, **1**, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)
- [17] Caoire, L., Paulmier, S., and Naudet, V., "Estimation of Closed Cup Flash Points of Combustible Solvent Blends", *J. Phy. Chem. Ref. Data*, **35**(1), 9-14, (2006)
- [18] Kim, S.Y., Lee, B.S., Chung, C.B., and Choi, S.H., "Prediction of Flash Point of Binary Systems by Using Multivariate Statistical Analysis", *KIGAS*, **10**(4), 29-33, (2006)
- [19] Vidal, M., Rogers, W.J., and Mannan, M.S., "Prediction of Minimum Flash Behaviour for Binary Mixtures", *Process Safety and Environmental Protection*, **84**, 1-9, (2006)
- [20] Lee, C.J., Ko, J.W., and Lee, G., "Flash point prediction of organic compounds using a group contribution and support vector machine", *Korea J. Chem. Eng.*, **29**, 145-153, (2012)