

Monoolefin의 蒸氣壓 豫測

黃尚勉 · 鄭在灌

成均館大學校 工科大学 化學工學科
(1986년 3월 8일 접수, 1986년 8월 25일 채택)

Prediction of Vapor Pressures of Monoolefin

Sang-Myun Hwang and Jaygwan G. Chung

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Sung Kyun Kwan University
(Received 8 March 1986; accepted 25 August 1986)

요 약

공정설계에 필요한 증기압에 관한 자료를 정확하게 예측하는 것은 중요한 일이다. 따라서 본 연구에서는 증기압과 온도와의 관계를 정확도와 이용의 편리성의 측면에서 고려하였으며, 결과는 다음과 같다.

문헌에 발표된 monoolefin의 증기압 실험적 측정치를 이용하여 다음과 같은 환산된 형태의 증기압식에서 상수 A, B, C, D와 지수를 결정하기 위한 실험치를 분석하였다.

$$\ln P_r = A + B/T_r + C \ln T_r + DT_r^n$$

위 식의 오차분석 결과 27개의 monoolefin 각 물질에 대한 지수 n , 상수 A, B, C, D 그리고 평균편차를 구하였으며, 모든 monoolefin에 대한 평균편차는 0.41%로 나타났다.

모든 monoolefin에 대하여 최소의 평균편차를 나타내는 지수 n 이 4.00일 때 각 물질에 대한 상수들이 결정되었다. 또한 상수 A, B 그리고 C에 대하여 상수 D의 상호관계를 구한 후 단지 상수 D만으로 표현된 다음과 같은 증기압식을 얻었다.

$$\ln P_r = (0.90008 \ln T_r)D^3 - (4.95122 \ln T_r)D^2 + [T_r^4 - 9.5596 \ln T_r - (16/T_r) + 15]D + 2.26464 \ln T_r$$

여기서 상수 D는 위 식을 정상 끓는 점에 적용하여 구하였다.

다만 정상 끓는 점과 임계압력 그리고 임계온도를 위 식에 적용하여 27개의 monoolefin에 있어서 1110개의 증기압 실험치에 대한 전체평균편차를 구한 결과 삼중점과 임계점 사이의 범위에서 1.23%로 나타났다. 그러나 위 식의 적용범위를 $100\text{mmHg} < P < P_c$ 로 제한할 때 전체평균편차는 0.84%이었다.

Abstract—It is important to predict vapor pressures correctly for process design. In this study the relationships between vapor pressure and temperature have been considered in terms of accuracy and convenience, resulting in the followings.

Experimental vapor pressure data reported in the literature for monoolefin have been rigorously analyzed and used to determine the constants A, B, C, D and exponent of the following equation in the reduced form:

$$\ln P_r = A + B/T_r + C \ln T_r + D T_r^n$$

The error analysis for the above equation has provided us with exponent n , average deviation, four constants for each material and an overall average deviation of 0.41% for twenty-seven materials.

When exponent n becomes 4 for the best fit, four constants for each material have been determined. The constants A, B and C are correlated with the constant D and the following vapor pressure equation has been obtained, containing only a single constant D:

$$\ln P_r = (0.90008 \ln T_r) D^3 - (4.95122 \ln T_r) D^2 + [T_r^4 - 9.5596 \ln T_r - (16/T_r) + 15] D + 2.26464 \ln T_r$$

where the constant D is found by applying this latter equation at normal boiling point.

When only the normal boiling point and the critical temperature and pressure are required, by employing the latter equation, an overall average deviation of 1.23% is obtained for 1110 vapor pressure data points comprising 27 materials for monoolefin, between the triple point and critical point. But for $100 \text{ mmHg} < P < P_c$ this latter equation was found to reproduce experimental vapor pressures with an overall average deviation of 0.84%.

1. 서 론

물질의 증기압과 온도와의 함수관계를 보다 정확히 예측하기 위하여 많은 연구[11, 24, 28]가 이루어졌다.

본 연구에서는 Antoine식등[11, 16, 24, 28] 지금까지 발표된 많은 증기압 방정식들중 Frost-Kalkwarf 증기압식[17]을 수정하여 1976년 정과 Thodos[8]에 의하여 발표된 아래와 같은 환산된 형태(the reduced form)의 증기압식을 이용하였다.

$$\ln P_r = A + B/T_r + C \ln T_r + D T_r^n \quad (1)$$

여기서 A, B, C 및 D는 상수이다.

오늘날 석유화학공업과 유기합성공업(특히 고분자합성공업)의 주원료로 이용되는 monoolefin 중 ethylene(C_2)에서 eicosene(C_{20})까지 27개 물질[35]을 택하여 문헌으로부터 발표된 이들 물질의 증기압 실험치를 (1)식에 적용하여 정확도의 측면에서 분석되었으며, 이에 대한 분석결과로부터 새로운 증기압식을 유도하였다.

2. 이 론

증기압식을 이용하여 증기압을 예측하기 위해서는 실험치를 재현함에 있어 그 정확도는 물론 식을 이용하기 위한 편리성을 고려하여야 한다.

우선 Frost-Kalkwarf의 증기압식[17]을 살펴보면 다음과 같다.

$$\ln P = A' + B'/T + C' \ln T + D' P/T^2 \quad (2)$$

여기서 A' , B' , C' , D' 는 상수이다.

위 식은 시행오차법을 이용해야 하는 불편한 점이 있다. 그러나 (2)식의 마지막 항에서 증기압 P 는 온도의 함수이므로 $D' P/T^2$ 대신에 $D' T^n$ 을 사용할 수 있으며, 이것을 (2)식에 대입하면 다음과 같다.

$$\ln P = A' + B'/T + C' \ln T + D' T^n \quad (3)$$

여기서 n 은 지수이다.

2-1. 상수 및 지수의 결정

환산변수에 대한 정의로부터 $P = P_c P_r$, $T = T_c T_r$ 을 (3)식에 적용하면 (1)식과 같이 표현된다.

$$\ln P_r = A + B/T_r + C \ln T_r + D T_r^n \quad (1)$$

여기서 $A = A' - \ln P_c + C' \ln T_c$

$$B = B'/T_c$$

$$C = C'$$

$$D = D' T_c^n$$

(1)식을 임계점($T_r = 1$, $P_r = 1$)에 적용하여 유도되는 식과 임계점에서의 Riedel의 제안[8, 16, 25, 26, 28](이 식은 Goodwin[14]의 견해와는 구별되어야 함)을 (1)식에 적용하였을 때 나타나는 결과식으로부터 상수 A와 B는 상수 C와 D 그리고 지수 n 으로 표현되어 다음과 같은 식이 된다.

$$\ln P_r = C \ln T_r + D[(T_r^n - 1) + n^2(1 - 1/T_r)] \quad (4)$$

이와 같이 상수 A와 B는 상수 D로 표현되었으며 (4)식에서 물질에 따라 결정되는 상수 C와 D 그

리고 지수 n 을 결정하기 위하여 도해접근법을 이용하여 증기압 측정치와 임의의 기준점 (T_{r1} , P_{r1})을 적용하면 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$Y = C + DX \quad (5)$$

$$\text{여기서 } X = \frac{(T_r^n - T_{r1}^n) - n^2(1/T_r - 1/T_{r1})}{\ln(T_r/T_{r1})} \quad (6)$$

$$Y = \frac{\ln(P_r/P_{r1})}{\ln(T_r/T_{r1})} \quad (7)$$

임의의 기준점으로 정상 끓는 점을 temperature modulus X 와 vapor pressure modulus Y 를 계산하는데 사용하였으며, 정상 끓는 점과 임계점은 A. P. I. Technical Data Book [1]에서 발췌하여 이용하였다.

한편 삼중점과 임계점간의 증기압 측정치는 각 물질에 대하여 삼중점과 임계점간의 실험치를 사용하였으며, Table 1에 물질에 따라 실험치를 인용한 문헌들을 실험치의 수와 함께 표시하였다. 그러나 Table 1에서 몇 개 물질에 대하여 증기압 실험치에 대한 증기압 계산치의 편차가 큰 실험치의 수는 괄호로 묶어 표시하였으며, 이들은 3장에서 편차의 산출시 제외되었다(3. 결과 및 고찰 참고). 또한 Table 1에서 실험치의 수가 적거나 실험치가 없는 물질은 A. P. I.-Project 44로 발표된 계산치를 사용하였으며, 이러한 물질들은 *로 표시하였다. 참고로 실험치가 없는 물질에 대해 임계점까지 A. P. I.-Project 44의 Antoine증기압식 [29]을 외삽한 결과를 임계압력 측정치와 비교하여 Table 2에 표시하였다. 또한 개개의 측정치로부터 (7)식을 사용하여 Y 값은 계산될 수 있으나 X 값을 계산하기 위해서는 지수 n 값을 알아야 한다. 따라서 지수 n 값을 정수로 가정하고 이에 대한 X 값을 계산하여 (5)식의 직선관계가 성립될 때까지 계산된 Y 값을 X 값에 대하여 도시하였다[16]. 이에 대한 예로 $n=4.00$ 일 때 27개 물질중 1-Tridecene [1, 7, 29]의 계산된 X 값과 Y 값을 Table 3에 표시하였으며, 계산된 Y 값에 대하여 $n=4.00$ 과 $n=5.00$ 일 때 X 값을 도시하여 Fig. 1과 Fig. 2에 소개하였다.

여기서 Fig. 1과 Fig. 2를 살펴 보면 임의의 기준점 근처에서 Y 값이 분산되는 것을 볼 수 있는데 이것은 임의의 기준점이 불연속점이 되는 것을 표시하며 우선 (6)식에 L'Hospital's rule을 적용하면

Table 1. References and number of experimental data points obtained from the literature.

Monoolefin	References	No. of data points
Ethylene	1, 19, 22, 36, 38	51(3)
Propylene	1, 19, 21, 27, 34, 36, 37	64(5)
1-Butene	1, 2, 4, 9, 19, 23	79
2-Butene (cis)	1, 18, 19, 33	32(3)
2-Butene (trans)	1, 15, 18, 19	47
2-Methylpropene (iso)	1, 3, 10, 19, 30	52(2)
1-Pentene	1, 14, 32	21
2-Pentene (cis)	1, 31, 36	33
2-Pentene (trans)	1, 31, 36	33
3-Methyl-1-Butene	1, 29, 31	39*
2-Methyl-1-Butene	1, 29, 32	42*
2-Methyl-2-Butene	1, 5, 19, 32	39
1-Hexene	1, 14, 36	33
1-Heptene	1, 14, 20, 36	44(2)
1-Octene	1, 14, 36	40
1-Nonene	1, 14, 29	48*
1-Decene	1, 14, 29	47*
1-Undecene	1, 14, 29	49*
1-Dodecene	1, 14, 29	48*
1-Tridecene	1, 7, 29	38*
1-Tetradecene	1, 7, 29	39*
1-Pentadecene	1, 7, 29	36*
1-Hexadecene	1, 6, 29	40*
1-Heptadecene	1, 29	29*
1-Octadecene	1, 29	29*
1-Nonadecene	1, 29	29*
1-Eicosene	1, 29	29*

() : No. of data points not included in sum.

* : No. of data points included in data points of API-Project 44 [29].

다음과 같다.

$$\frac{d}{dT_r} \left[(T_r^n - T_{r1}^n) - n^2(1/T_r - 1/T_{r1}) \right] \frac{d}{dT_r} [\ln(T_r/T_{r1})] = nT_r^n + \frac{n^2}{T_r} \quad (8)$$

Table 2. Comparisons of experimental and calculated, critical vapor pressures from Antoine equation [29].

Materials	T _c from A. P. I. [°C]	P _c , expt. from A. P. I. [mmHg]	P _c , calc. from Antoine Eq. [mmHg]
1-Heptadecene	455	9256.985	8629.278
1-Octadecene	466.11	8584.69	8011.803
1-Nonadecene	477.222	8067.54	7535.388
1-Eicosene	486.111	7446.96	6964.22

(8)식의 결과를 이용하여 Fig. 1 과 Fig. 2 에 나타난 1-Tridecene의 불연속점을 구하면 그 한계치는 다음과 같이 임의의 기준점으로 선택한 1-Tridecene의 정상 끓는 점 ($T_b=505.928^\circ\text{K}$)의 $T_{r1}=0.75034$ 에 대하여 n 값을 적용하여 구한다.

$$\lim_{\substack{T_r \rightarrow T_{r1} \\ n \rightarrow 4.00}} X = \lim_{\substack{T_r \rightarrow 0.75034 \\ n \rightarrow 4.00}} \left[n T_r^n + \frac{n^2}{T_r} \right] = 22.59159$$

$$\lim_{\substack{T_r \rightarrow T_{r1} \\ n \rightarrow 5.00}} X = \lim_{\substack{T_r \rightarrow 0.75034 \\ n \rightarrow 5.00}} \left[n T_r^n + \frac{n^2}{T_r} \right] = 34.50744$$

즉 Fig. 1 에 나타난 불연속점의 한계치는 22.59159이며, Fig. 2 의 경우는 34.50744가 된다.

따라서 지수 n 값에 따라 구해진 상수 A, B, C, D를 (1)식에 대입하여 증기압을 예측할 수 있는 방정식이 완성되었는데 이 증기압식으로부터 지수 n 값에 따른 오차분석을 하여 증기압계산치가 산출되었으며, 각 물질에 대하여 오차가 최소일 때 지수 n 값을 결정하였다. 이에 대한 상수 A, B, C, D 그리고 지수 n 값을 1-Tridecene을 예로 적으면 다음과 같다[16].

$$n = 5.00$$

$$A = 15.55555$$

$$B = 16.20370$$

$$C = 10.67077$$

$$D = 0.64815$$

2 - 2. 상수 C와 D의 관계 유도

Monoolefin 각 물질에 대하여 (5)식으로부터 상수 C와 D의 관계를 구한 후 증기압을 온도만의 함수로 표현하기 위하여 우선 지수 n 이 모든 monoolefin에 대하여 하나의 값으로 표현될 수 있는가를 고려

Table 3. Moduli X and Y for 1-Tridecene ($n=4.00$).

T (°K)	P [mmHg]	X [-]	Y [-]
377.750	10.0000	25.51315	14.82306
392.550	20.0000	25.06935	14.33641
401.950	30.0000	24.80477	14.04862
409.050	40.0000	24.61329	13.85246
414.750	50.0000	24.46455	13.69422
415.753	51.9100	24.43882	13.67175
419.550	60.0000	24.34263	13.56205
420.592	62.4400	24.31655	13.52837
427.450	80.0000	24.14837	13.35626
433.320	98.2200	24.00902	13.20769
433.850	100.0000	23.99664	13.19588
446.150	150.0000	23.71859	12.90515
455.450	200.0000	23.51964	12.70118
457.702	214.1600	23.47287	12.64369
462.950	250.0000	23.36594	12.52440
469.350	300.0000	23.23939	12.38628
472.148	323.0000	23.18536	12.34777
479.980	400.0000	23.03820	12.19097
480.302	403.3000	23.03227	12.19019
488.620	500.0000	22.88264	12.02870
495.980	600.0000	22.75557	11.90349
498.015	630.3500	22.72130	11.86508
502.410	700.0000	22.64853	11.78559
503.020	710.0000	22.63856	11.80574
503.610	720.0000	22.62895	11.77368
504.200	730.0000	22.61937	11.77134
504.543	735.8300	22.61382	11.78978
504.780	740.0000	22.60998	11.73945
505.370	750.0000	22.60047	12.00257
505.813	758.0800	22.59333	11.12700
506.500	770.0000	22.58230	11.56864
507.060	780.0000	22.57336	11.62227
507.610	790.0000	22.56459	11.66426
508.160	800.0000	22.55585	11.65229
513.370	900.0000	22.47432	11.57861
518.150	1000.0000	22.40151	11.49694
526.650	1200.0000	22.27664	11.37861
537.550	1500.0000	22.12492	11.21443

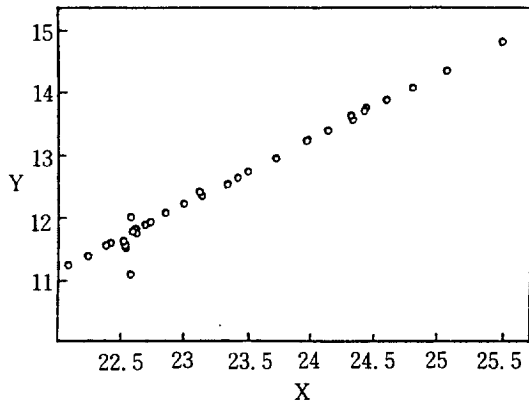


Fig. 1. Linear relationship between moduli X and Y for 1-Tridecene($n=4.00$).

하여 오차분석을 통해 모든 monoolefin의 평균편차 (3. 결과 및 고찰 참고)가 최소인 지수 n 값을 모든 monoolefin의 지수로 선택하였다[16].

지수 n 값이 모든 monoolefin에 대하여 하나로 결정되면, 이 지수 n 값에 대한 각 물질의 상수 C와 D값을 얻을 수 있다. 이에 대한 예로 1-Tridecene의 새로운 지수 n 값과 상수는 다음과 같다[16].

$$\begin{aligned} n &= 4.00 \\ A &= 15.88620 \\ B &= 16.94528 \\ C &= 12.30114 \\ D &= 1.05908 \end{aligned}$$

따라서 결정된 지수 $n=4.00$ 에 따른 각 물질들의 상수 C와 상수 D값들 사이에 일정한 관계가 존

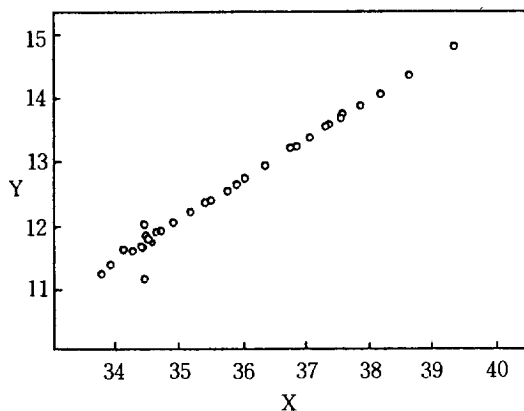


Fig. 2. Linear relationship between moduli X and Y for 1-Tridecene($n=5.00$).

재한다면 상수 C는 상수 D로 표현되어 이를 (4)식에 대입하면 증기압식에는 단지 상수 D만 남게 된다.

상기한 방법으로 구해진 상수 D만으로 표현된 모든 monoolefin의 증기압식은 이 식에 monoolefin 각 물질에 따라 실험치들중 임의로 선택된 한 점을 적용함으로써 27개 각 물질에 대하여 상수 D에 관한 식으로 표현할 수 있다. 여기서 임의로 선택된 한 점은 각 물질의 정상 끓는 점을 사용하였다. 또한 상수 D에 관한 식들은 그 해를 구함으로써 (1)식을 이용하여 구한 상수 D와 다른 새로운 상수 D를 각 물질에 대하여 구할 수 있으며, 마침내 monoolefin 각 물질에 따른 상수 A, B, C, D를 이용하지 않고 다만 정상 끓는 점과 임계점을 이용하여 증기압을 예측할 수 있는 증기압식을 구하였다(3. 결과 및 고찰 참고).

3. 결과 및 고찰

Vapor pressure modulus Y를 계산한 후 temperature modulus X를 계산할 경우 가정된 지수 값 $n=2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00$ 에 대하여 반복 계산되었으며, (5)식에서 1차 방정식의 관계를 만족하는 각 물질의 n 값과 이에 따른 상수 C와 D는 가정된 n 값에 대하여 X 대 Y를 도식한 후 구해지는 직선에서 기울기로부터 D값을, 절편으로부터 C값을 결정하였다. 이렇게 구해진 상수 C와 D를 n 값에 따라 (4)식에 적용하여 monoolefin 각 물질의 증기압을 산출하였다. 또한 지수 n 값을 결정하기 위하여 각 증기압 실험치에 대한 계산치를 다음과 같이 평균편차로 구하였다[8, 16].

$$\frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{|P_{\text{expt } i} - P_{\text{calc.}}|}{P_{\text{expt } i}} \times 100 \right]_i}{N} \quad (9)$$

여기서 N은 전체자료수이다.

지수 n 의 변화에 따라 각 물질의 평균편차와 함께 가정된 지수 n 에 대한 monoolefin 전체평균편차가 오차분석을 통하여 결정되었으며, 각 물질에 있어서 n , A, B, C 및 D를 결정하였고, 이들은 각 물질의 평균편차와 함께 Table 4에 표시하였으며, monoolefin의 전체평균편차는 0.41%로 나타났다. 그러나 2장의 이론에서도 언급되었지만 Table 1

Table 4. Best n and vapor pressure constants with average deviations in equation
 $\ln P_r = A + B/T_r + C \ln T_r + DT_r^n$

Monoolefin	exponent n	A	- B	- C	D	% dev. for exponent n
Ethylene	4	7. 63620	8. 14528	3. 85755	0. 50908	0. 46
Propylene	4	8. 35052	8. 90722	4. 49328	0. 55670	0. 57
1-Butene	4	9. 18605	9. 79845	5. 40011	0. 61240	0. 91
2-Butene (cis)	4	9. 43193	10. 06072	5. 66923	0. 62879	0. 68
2-Butene (trans)	4	9. 11162	9. 71906	5. 12557	0. 60744	0. 46
2-Methylpropene (iso)	3	9. 12824	10. 26927	6. 69132	1. 14103	1. 08
1-Pentene	4	8. 86365	9. 45456	4. 30182	0. 59091	0. 48
2-Pentene (cis)	5	9. 71544	10. 12025	5. 11575	0. 40481	0. 25
2-Pentene (trans)	5	9. 71544	10. 12025	5. 11250	0. 40481	0. 25
3-Methyl-1-Butene	4	9. 17890	9. 79083	5. 10104	0. 61193	0. 13
2-Methyl-1-Butene	6	9. 40635	9. 67510	4. 32425	0. 26875	0. 27
2-Methyl-2-Butene	4	9. 71475	10. 36240	5. 50627	0. 64765	0. 38
1-Hexene	4	10. 63905	11. 34832	6. 88780	0. 70927	0. 42
1-Heptene	3	11. 58840	13. 03695	9. 52957	1. 44855	0. 47
1-Octene	3	12. 16256	13. 68288	10. 25856	1. 52032	0. 49
1-Nonene	5	12. 51315	13. 03453	7. 67517	0. 52138	0. 30
1-Decene	4	13. 40257	14. 29607	9. 44746	0. 89350	0. 23
1-Undecene	5	13. 66440	14. 23375	8. 62635	0. 56935	0. 31
1-Dodecene	5	14. 39522	14. 99502	9. 35779	0. 59980	0. 36
1-Tridecene	5	15. 55555	16. 20370	10. 67077	0. 64815	0. 24
1-Tetradecene	4	17. 26605	18. 41712	13. 98353	1. 15107	0. 19
1-Pentadecene	6	16. 53715	17. 00964	10. 75869	0. 47249	0. 32
1-Hexadecene	6	19. 17720	19. 72512	14. 34391	0. 54792	0. 32
1-Heptadecene	6	18. 31480	18. 83808	12. 53700	0. 52328	0. 33
1-Octadecene	5	20. 44944	21. 30150	15. 94423	0. 85206	0. 37
1-Nonadecene	5	21. 48840	22. 38375	17. 11866	0. 89535	0. 38
1-Eicosene	5	22. 52712	23. 46575	18. 25852	0. 93863	0. 33
Average deviation (%)	-	-	-	-	-	0. 41

에서 ethylene, propylene 등 평균편차가 큰 몇개 물질의 실험치들은 오차분석시 제외되었는데 이것은 본 연구에 이용된 1125개의 실험치에 대하여 오차분석을 할 경우 1110개의 실험치에 대한 전체평균편차가 0.41%인데 반하여 제외된 15개의 실험치는 10%~192%의 높은 평균편차를 나타내므로 본 연구에서는 10%를 기준으로 10% 이상의 평균편차를 나타내는 실험치는 오차분석시 제외되었으며, 이러한 증기압 측정치들의 수는 물질에 따라 괄호

로 묶어 표시하였다. Table 1에서 propylene의 예를 들면 1975년 N. B. Vargaftik[36]에 의해 발표된 29개의 증기압 실험치들중 5개의 실험 측정치에 대한 평균편차는 본 연구를 위하여 문헌에서 발췌한 59개의 실험 측정치에 대한 계산치의 평균편차가 0.57%인데 비하여 67.74%의 높은 평균편차를 나타내므로 이들 5개의 증기압 실험치는 오차분석에 사용되지 않았다.

Table 4를 살펴보면 최적의 n 값이 각 물질에 따

라 다른 값 ($n=3\sim6$)을 나타내므로 2-2 절의 이론에 따라 모든 monoolefin에 대한 n 값은 앞서 수행된 오차분석으로부터 가정된 n 값에 따른 monoolefin의 전체평균편차가 최소 (0.56%)인 n 값, 즉 $n=4.00$ 으로 결정하였다.

따라서 $n=4.00$ 일 때 상수 C와 D사이의 관계를 구하여 상수 C를 상수 D로 표현하기 위하여 최소자승법으로 1차에서 5차에 이르는 다항식의 상수를 구하여 상수 C와 상수 D의 관계식을 유도하였으며, 유도된 다항식들을 (4)식에 대입하여 상수 D만으로 표현된 증기압식들 (Table 5 참고)을 구했다. 한편 상수 D만으로 표현된 증기압식들에서 상수 D를 구하기 위해서는 이들 증기압식들에 정상 끓는 점을 대입한 결과 monoolefin 각 물질에 대하여 1차에서 5차까지 상수 D에 관한 식들이 유도되었다

(16). 이 식들은 1차 방정식의 해, 2차 방정식의 근의 공식, 3차 이상의 고차 방정식들은 Newton-Raphson method에 적용하여 monoolefin 각 물질에 대하여 (1)식의 상수 D와 다른 값을 갖는 새로운 상수 D를 구했으며, 이들 결과는 Table 5의 상수 D만으로 표현된 증기압식들에 대입되어 최종적으로 상수 A, B, C, D가 소거된 5개의 증기압 방정식들이 유도되었다. 또한 각 물질에 대하여 유도된 5개의 증기압식들중 모든 monoolefin에 대한 최적의 증기압식을 결정하기 위하여 오차분석한 결과도 Table 5에 표시하였다. Table 5의 1차 다항식에서 상수 C와 D의 관계식이 제 1 직선군 (ethylene~1-nonene)과 제 2 직선군 (1-decene~1-eicosene)으로 나누어진 것은 최소자승법으로부터 하나의 직선에 대한 1차 다항식에서 유도된 증기압

Table 5. Equations obtained and average deviations.

Degree of polynomial	Equations related to polynomial	Vapor pressure equations obtained	% deviations for the previous vapor pressure equation
1	(the first linear group) $C=4.18132-15.39717 D$	$\ln P_r = [T_r^4 - (16/T_r) + 15 - 15.39717 \ln T_r] D + 4.18132 \ln T_r$	1.27 %
	(the second linear group) $C=6.42406-17.71949 D$	$\ln P_r = [T_r^4 - (16/T_r) + 15 - 17.71949 \ln T_r] D + 6.42406 \ln T_r$	
2	$C=-2.15081 D^2 - 12.29688 D + 3.09907$	$\ln P_r = (-2.15081 \ln T_r) D^2 + [T_r^4 - (16/T_r) + 15 - 12.29688 \ln T_r] D + 3.09907 \ln T_r$	2.00 %
3	$C=0.90008 D^3 - 4.95122 D^2 - 9.5596 D + 2.26464$	$\ln P_r = (0.90008 \ln T_r) D^3 - (4.95122 \ln T_r) D^2 + [T_r^4 - (16/T_r) + 15 - 9.5596 \ln T_r] D + 2.26464 \ln T_r$	1.23 %
4	$C=1.9838 D^4 - 7.35488 D^3 + 7.40149 D^2 - 17.40876 D + 4.05056$	$\ln P_r = (1.9838 D^4 - 7.35488 D^3 + 7.40149 D^2) \ln T_r + [T_r^4 - (16/T_r) + 15 - 17.40876 \ln T_r] D + 4.05056 \ln T_r$	1.27 %
5	$C=-1.74377 D^5 + 10.98851 D^4 - 15.3335 D^3 - 24.70494 D^2 - 25.42401 D + 5.48053$	$\ln P_r = (-1.74377 D^5 + 10.98851 D^4 - 25.3335 D^3 + 24.70494 D^2) \ln T_r + [T_r^4 - (16/T_r) + 15 - 25.42401 \ln T_r] D + 5.48053 \ln T_r$	1.37 %

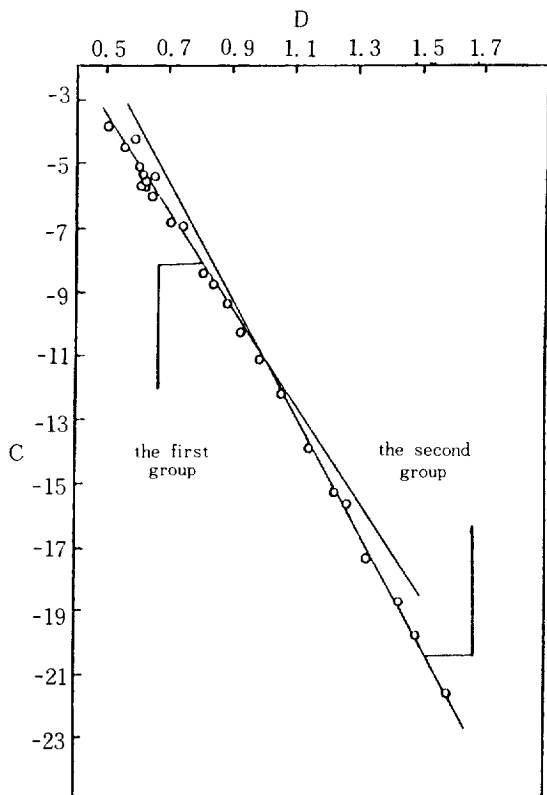


Fig. 3. Comparison of linear relationships between the first group and the second group for constants C and D ($n=4.00$).

식을 오차분석할 경우 그 평균편차가 2.06% 인데 비하여 두 직선으로부터 구한 증기압식의 평균편차가 1.27%로 향상을 보이기 때문이다[16].

Table 5의 오차분석 결과 상수 D의 3차 다항식으로부터 유도된 증기압식이 모든 monoolefin에 대하여 평균편차가 최소(1.23%)로 나타나므로 이 식을 최적의 증기압식으로 결정하여 다음과 같이 표시하였다.

$$\ln P_r = (0.90008 \ln T_r) D^3 - (4.95122 \ln T_r) D^2 + [T_r^4 - 9.5596 \ln T_r - (16/T_r) + 15] D + 2.26464 \ln T_r \quad (10)$$

여기서 상수 D를 구하기 위해서는 정상 끓는 점을 (10)식에 적용하여 다음의 (11)식으로부터 구한다.

즉 $P=1\text{atm}$, $T=T_b$ 일 때

$$\ln P_{br} = (0.90008 \ln T_{br}) D^3 - (4.95122 \ln T_{br}) D^2 + [T_{br}^4 - 9.5596 \ln T_{br} - (16/T_{br}) + 15] D + 2.26464 \ln T_{br}$$

$$+ 15] D + 2.26464 \ln T_{br} \quad (11)$$

(11)식에서 P_{br} 과 T_{br} 은 정상 끓는 점의 값이므로 (11)식으로부터 상수 D를 계산할 수 있다.

그러므로 monoolefin 각 물질의 정상 끓는 점, 임계온도 및 임계압력을 안다면 증기압을 예측할 수 있는 (10)식과 같은 증기압 방정식을 구했으며, 이 식을 이용할 경우 삼중점과 임계점 사이의 전 범위에서 모든 monoolefin의 평균편차는 1.23%로 나타났으나 오차분석 결과 100 mmHg 이하의 범위에서 오차가 심하므로 [16] (10)식의 적용범위를 $100\text{mm-Hg} < P < P_c$ 로 제한할 때 전체평균편차는 0.84%이었다.

본 연구의 각 계산과정은 Basic-program에 의하여 수행되었으며, computer의 기종은 APPLE II - 삼보 Trigem 20을 이용하였다.

4. 결 론

오늘날 석유화학공업과 유기합성공업의 주원료로 이용되는 monoolefin 중 27개 물질의 실험치를 이용하여 증기압과 온도와의 관계를 예측하기 위해서 정확도와 이용의 편리성을 고려하여 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 문헌에 발표된 27개 monoolefin의 실험치를 (1)식에 적용하여 실험치를 재현함에 그 정확도를 분석한 결과 monoolefin 각 물질에 대한 지수 n 및 상수 A, B, C, D가 결정되었으며, monoolefin 전체평균편차는 0.41%로 나타났다.

$$\ln P_r = A + B/T_r + C \ln T_r + D T_r^n \quad (1)$$

2. 지수 n 의 변화에 대한 monoolefin 전체평균편차가 최소로 나타나는 지수 n 값을 4.00으로 결정하였으며 상수 A, B 및 C는 상수 D로 표시되어 다음과 같은 증기압 방정식이 유도되었다.

$$\ln P_r = (0.90008 \ln T_r) D^3 - (4.95122 \ln T_r) D^2 + [T_r^4 - 9.5596 \ln T_r - (16/T_r) + 15] D + 2.26464 \ln T_r \quad (10)$$

여기서 상수 D는 정상 끓는 점에 (10)식을 적용하여 다음의 식으로부터 구한다.

$$\ln P_{br} = (0.90008 \ln T_{br}) D^3 - (4.95122 \ln T_{br}) D^2 + [T_{br}^4 - 9.5596 \ln T_{br} - (16/T_{br}) + 15] D + 2.26464 \ln T_{br}$$

따라서 각 물질의 정상 끓는 점, 임계온도 및 임계압력만 사용하여 증기압을 예측할 수 있는 (10)식을 27개 monoolefin에 적용한 결과 전체평균편차가 1.23%로 나타났으나 이용범위를 $100 \text{ mmHg} < P < P_c$ 로 제한하면 전체평균편차가 0.84%로 나타나므로 (10)식의 이용범위는 $100 \text{ mmHg} < P < P_c$ 를 추천한다. 또한 본 연구에서 monoolefin의 증기압 예측에 이용된 방법은 다른 물질에도 활용될 수 있다.

NOMENCLATURE

A,B,C,D	: constants, Eq. (1) [-]
A',B',C',D'	: constants, Eq. (2) [-]
n	: exponent, Eq. (1) [-]
P	: vapor pressure [atm, bar, kg/cm ² or mmHg]
P _r	: reduced vapor pressure, P/P_c [-]
T	: absolute temperature [°K]
T _r	: reduced temperature, T/T_c [-]
X	: temperature modulus, $[(T_r^n - T_{r1}^n) - n^2(1/T_r - 1/T_{r1})] / \ln(T_r/T_{r1})$, Eq. (6) [-]
Y	: vapor pressure modulus, $\ln(P_r/P_{r1}) / \ln(T_r/T_{r1})$, Eq. (7) [-]

Subscripts

1	: reference point
b	: normal boiling point
c	: critical point
r	: reduced value

REFERENCES

- American Petroleum Institute Technical Data Book - Petroleum Refining, Washington (1980).
- Aston, J.G., Fink, H.I., Bestul, A.B., Pace, E.C. and Szasz, G.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 52 (1946).
- Beattie, J.A., Ingersoll, H.G. and Stockmayer, W.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 546 (1942).
- Beattie, J.A. and Marple, Jr., S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1449 (1950).
- Boublikova, L.: Thesis, Utzcht, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Czechoslovakia (1972).
- Camin, D.L., Forziati, A.F. and Rossini, F.D.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 440 (1954).
- Camin, D.L. and Rossini, F.D.: *J. Phys. Chem.*, **59**, 1173 (1955).
- Chung, J.G. and Thodos, G.: *The Chem. Eng. J. (Neth.)*, **12**, 219 (1976).
- Coffin, C.C. and Maass, O.: *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1472 (1928).
- Coffin, C.C. and Maass, O.: *Trans. Roy. Soc. Can.* (3), **21**, Sec. 3, 33 (1927).
- Edmister, W.C. and Byung, I.L.: "Applied Hydrocarbon Thermodynamics," 2nd ed., pp.133-153, Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1983).
- Egan, C.J. and Kemp, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1265 (1937).
- Forziati, A.F., Camin, D.L. and Rossini, J.D.: *J. Research Natl. Bur. Standards*, **45**, 406 (1950).
- Goodwin, R.D.: *J. Research Natl. Bur. Standards, Sect. A*, **73**, 487 (1969).
- Guttmann, L. and Pitzer, K.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 324 (1945).
- Hwang, S.M.: M.S. Thesis, Chem. Eng. Dept., Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea (1986).
- Kalkwarf, D.R.: Ph.D. Dissertation, Dept. of Chemistry, Northwestern University, Illinois, U.S.A. (1955).
- Kistiakowsky, G.B., Ruhoff, J.R., Smith, H.A. and Vaughan, W.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 876 (1935).
- Lamb, A.B. and Roper, E.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 806 (1940).
- Lister, M.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 143 (1941).
- Marchman, H., Prengle, Jr., Wm.H. and Motard, R.L.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2658 (1949).
- Michels, A. and Wassenaar, T.: *Physica*, **16**, 221 (1950).
- Olds, R.H., Sage, B.H. and Lacey, W.N.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 301 (1946).

24. Perry, R.H. and Don, G.: "Perry's Chemical Engineers' Handbook," 6th ed., Sect. 3, pp. 274, McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y. (1984).
25. Plank, R. and Riedel, L.: *Ing. Arch.*, **16**, 255 (1948).
26. Plank, R. and Riedel, L.: *Tex. J. Sci.*, **1**, 86 (1949).
27. Powell, T.N. and Giaque, W.F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2366 (1939).
28. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids," 3rd ed., pp. 181-197, McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y. (1977).
29. Rossini, F.D., Pitzer, K.S., Arnett, R.L., Braun, R.M. and Pimental, G.C.: "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds," American Petroleum Institute-Project 44, Carnegie Press, Pittsburgh, Pennsylvania (1953).
30. Scheeline, H.W. and Gilliland, E.R.: *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1050 (1939).
31. Scott, D.W. and Waddington, G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4310 (1950).
32. Scott, D.W., Waddington, G., Smith, J.C. and Huffman, H.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2767 (1949).
33. Scott, R.B., Ferguson, W.J. and Brickwedde, F.G.: *J. Research Natl. Bur. Standards*, **33**, 1 (1944).
34. Seibert, F.M. and Burrell, G.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 2638 (1915).
35. Smith, C.H. and Thodos, G.: *AIChE Journal*, **6**, 569 (1960).
36. Vargaftik, N.B.: "Tables on the Thermodynamic Properties of Liquids and Gases," 2nd ed., pp. 306-330, John-Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y. (1975).
37. Vaughan, W.E. and Graves, N.R.: *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1252 (1940).
38. Villard, M.P.: *Ann. Chim. et Phys. (7)*, **10**, 387 (1897).