

4-매개변수 대응상태원리로 전개된 BWRS 상태 방정식에 의한 극성 할로겐 탄화수소 화합물의 열역학 물성예측

이태종[†] · 이형용

경북대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 8월 23일 접수, 1994년 7월 8일 채택)

Thermophysical Properties Prediction of Polar Halocarbons by the BWRS Equation of State Based on Four-Parameter Corresponding-States Principle

Tae-Jong Lee[†] and Hyoung-Yong Lee

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University
(Received 23 August 1993; accepted 8 July 1994)

요 약

극성 할로겐 탄화수소 화합물의 열역학 물성 예측의 신뢰도를 높이기 위하여 4-매개변수 대응상태로 확장된 Benedict-Webb-Rubin-Starling(BWRS) 상태 방정식을 제안하였다. 새로운 매개변수는 쌍극자 모멘트 데이터로부터 계산될 수 있는 값이며, 나머지는 3-매개변수 대응상태원리에서와 동일하다. 본 연구에서 제안한 4-매개변수 BWRS 식의 신뢰도를 확인하기 위하여 기존의 3-매개변수 방정식과의 계산 결과를 비교하였으며 새로 첨가된 매개변수에 대한 상태 방정식의 상수를 일반화하였다. 10종의 할로겐 탄화수소계의 물성 예측 결과 본 연구에서 제안한 상태 방정식이 기존의 식에 비해 물성 예측이 크게 향상됨을 확인하였다.

Abstract—A four-parameter corresponding-states-principle framework has been employed to improve the thermophysical properties prediction of the polar halogenated hydrocarbons(halocarbons). The equation of state used here is the Benedict-Webb-Rubin-Starling(BWRS) equation. Reduced dipole moment is considered as the fourth parameter. And its constants have been generalized. The newly developed correlation with the generalized constants exhibits improved predictions of density, enthalpy and especially vapor pressure for halocarbons with high dipole moment without a sacrifice of predictability on low polar halocarbons.

1. 서 론

최근 각국의 연구자들은 여러 상태 방정식을 통하여 극성 물질에 대한 물성예측을 4-매개변수 대응상태원리 [Four-Parameter Corresponding-States Principle(4-P CSP)]로 접근하고 있다[1-6].

본 연구에서는 극성을 나타내는 할로겐 탄화수소 화합물의 물성예측을 개선하기 위해서 극성 영향을 고려할

수 있는 매개변수를 기존의 Benedict-Webb-Rubin-Starling(BWRS) 상태 방정식에 4-매개변수 대응상태원리를 적용함으로써 물성예측의 개선방안을 제시하였다.

극성 영향을 고려할 수 있는 네번째 매개변수의 상수를 결정하기 위해서 광범위한 온도와 압력의 영역에서 실험 데이터를 발췌하고 multiproperty regression analysis를 사용하였다[7].

물성예측에 사용된 10개의 할로겐 탄화수소 화합물은

Table 1. Characterization parameters of halocarbons

ASHRAE Refrigerant no.	Formula	T_c (K)	ρ_c (Kgmol/m ³)	ω	M_{ref}	μ (debye)	μ^*
R-11	CCl ₃ F	471.15	4.0349	0.1917	137.38	0.45	0.173
R-12	CCl ₂ F ₂	385.15	4.6148	0.1764	120.93	0.51	0.232
R-13	CClF ₃	301.98	5.5358	0.1717	104.47	0.50	0.281
R-14	CF ₄	227.48	7.1087	0.1777	88.01	0.0	0.0
R-22	CHClF ₂	369.15	6.0724	0.2221	86.48	1.42	0.756
R-23	CHF ₃	298.76	7.3554	0.2694	70.00	1.65	1.075
R-113	C ₂ Cl ₃ F ₃	487.26	3.0754	0.2541	187.39	0.30	0.1
R-114	C ₂ Cl ₂ F ₄	418.87	3.4070	0.2546	170.94	0.5	0.187
R-142b	C ₂ H ₃ ClF ₂	410.26	4.3280	0.2364	100.50	2.14	0.912
R-152a	C ₂ H ₄ F ₂	365.65	5.5246	0.2643	66.05	2.27	1.126

trichlorofluoromethane(CCl₃F, R-11), dichlorodifluoromethane(CCl₂F₂, R-12), chlorotrifluoromethane(CClF₃, R-13), carbon tetrafluoride(CF₄, R-14), chlorodifluoromethane(CHClF₂, R-22), fluoroform(CHF₃, R-23), 1,2,2-trichlorotrifluoroethane(C₂Cl₃F₃, R-113), 1,2-dichlorotetrafluoroethane(C₂Cl₂F₄, R-114), chlorodifluoroethane(C₂H₃ClF₂, R-142b), ethylene difluoride(C₂H₄F₂, R-152a)이다.

2. 이 론

극성을 가지는 물질에 보다 정확한 상관관계를 얻기 위해서 4번째의 매개변수를 도입하였고, 본 연구에서는 환산 쌍극자 모멘트를 사용하여 분자상호간의 전기적인 상호작용에 의해 야기되는 극성 영향을 고려하였다. 또한, Pitzer's acentric factor(ω)값으로부터 orientation parameter(γ)를 구하여 물성예측에 사용하였다.

각 물질의 orientation parameter는 acentric factor를 초기치로 하여 multiproperty regression analysis로 구하였다. Orientation parameter는 acentric factor와 유사하지만 multipole, anisotropies, weak steric과 같은 분자상호간의 비이상적인 효과를 포괄적으로 나타낸다 [8]. 4-P CSP로 전개된 압축인자, Z는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Z(T^*, \rho^*) = Z_1(T^*, \rho^*) + \gamma Z_2(T^*, \rho^*) + \mu^{*4} Z_3(T^*, \rho^*) \quad (1)$$

쌍극자 모멘트를 상태 방정식에 사용하기 위해서는 무차원의 형태로 표현하여야 한다. 환산 쌍극자 모멘트 식은 다음과 같다[9].

$$\mu^* = \frac{100 \times \mu}{\left(\frac{\epsilon}{k} \times 1.38054 \times \sigma^3\right)^{0.5}} \quad (2)$$

Energy parameter, ϵ 과 distance parameter, σ 는 다음 식으로 정의된다[10].

$$\frac{\epsilon}{k} = \frac{T_c}{1.3593} \quad (3)$$

$$\sigma^3 = \frac{0.3189}{0.6023(10^3)\rho_c} \quad (4)$$

μ 는 debye, ρ_c 는 Kgmol/m³, T_c 는 K, 그리고 V_c 는 m³/kg-mol 단위이다. 환산 쌍극자 모멘트값은 Table 1에 나타내었다.

Starling 등은 1972년, BWR 상태 방정식에 3개의 상수를 첨가하여 저온 영역과 임계 영역에서의 물성예측 능력이 개선된 BWRS 상태 방정식을 발표하였다.

1978년의 일반화된 BWRS(Benedict-Webb-Rubin-Starling) 상태 방정식은 다음과 같다[10].

$$Z = 1 + \rho^*(B_1 - B_2 T^{*-1} - B_3 T^{*-3} + B_9 T^{*-4} - B_{11} T^{*-5}) + \rho^{*2}(B_5 - B_6 T^{*-1} - B_{10} T^{*-2}) + \rho^{*5}(B_7 T^{*-1} + B_{12} T^{*-2}) + B_8 \rho^{*2} T^{*-3}(1 + B_4 \rho^{*2}) \exp(-B_4 \rho^{*2}) \quad (5)$$

여기서 무차원 온도, $T^* = kT/\epsilon$ 이고, 무차원 밀도, $\rho^* = \rho\sigma^3$ 이다.

식 (5)와 전형적인 열역학 관계로부터 유도된 엔탈피, $H - H^0$ 는 다음과 같다.

$$\frac{(H - H^0)}{R(\epsilon/k)} = \rho^*(B_1 T^* - 2B_2 - 4B_3 T^{*-2} + 5B_9 T^{*-3} - 6B_{11} T^{*-4}) + \rho^{*2}(B_5 T^* - 1.5B_6 - 2B_{10} T^{*-1}) + 0.2\rho^{*5}(6B_7 + 7B_{12} T^{*-1}) + B_8[3 - (3 + 0.5B_4 \rho^{*2} - B_4^2 \rho^{*4}) \exp(-B_4 \rho^{*2})] B_4^{-1} T^{*-2} \quad (6)$$

엔트로피, $S - S^0$ 는 다음과 같다.

Table 2. Generalized 23 constants a_i and b_i used in the BWRS Equation of state

Parameter	$B_i = a_i + \gamma b_i$	
	a_i	b_i
1	1.45907	0.32872
2	4.98813	-2.64399
3	2.20704	11.3293
4	4.86121	0.0
5	4.59311	2.79979
6	5.06707	10.3901
7	11.4871	10.3730
8	9.22469	20.5388
9	0.094624	2.76010
10	1.48858	-3.11349
11	0.015273	0.18915
12	3.51486	0.94260

$$\frac{(S-S^o)}{R} = -\ln (\rho^* R T^* \epsilon / k \sigma^3) - \rho^*(B_1 + 2B_3 T^{*-3} - 3B_9 T^{*-4} + 4B_{11} T^{*-5}) - 0.5 \rho^{*2}(B_5 + B_{10} T^{*-2}) + 0.2 B_{12} \rho^{*5} T^{*-2} + 2B_8 [1 - (1 + 0.5 B_4 \rho^{*2}) \exp(-B_4 \rho^{*2})] B_4^{-1} T^{*-3} \quad (7)$$

여기서 H와 S는 우체의 엔탈피 및 엔트로피이고, H^o와 S^o는 시스템 온도와 단위 압력에서 유체의 이상 기체상태의 엔탈피 및 엔트로피이다.

식 (5)에 있는 상수, B_i는 식 (8)과 같이 일반화된다.

$$B_i = a_i + \gamma b_i \quad (i=1, 12) \quad (8)$$

여기서 a_i는 isotropic part이고, b_i는 anisotropic part 이다.

Table 3. Data points number, temperature and pressure range tested

Component	Property	No. data	Total	Temperature range, K	Pressure range, KPa
R-11	ρ	138	274	208.15-516.48	0.90-3505.91
	H-H ^o	112		219.26-516.48	0.20-3505.91
	P _v	24		255.37-399.82	17.64-1393.43
R-12	ρ	203	443	170.93-510.93	0.96-3613.32
	H-H ^o	204		170.93-510.93	0.96-3613.32
	P _v	36		174.82-366.48	1.38-2963.32
R-13	ρ	128	262	144.26-510.93	2.96-3689.60
	H-H ^o	101		144.26-510.93	2.96-3689.60
	P _v	33		144.26-510.93	2.96-3689.60
R-14	ρ	113	256	127.59-394.26	6.89-3742.37
	H-H ^o	111		127.59-394.26	23.84-3742.37
	P _v	32		133.15-219.26	39.41-2915.71
R-22	ρ	155	329	172.04-477.59	1.86-3822.43
	H-H ^o	148		172.04-477.59	1.86-4255.20
	P _v	26		199.82-338.71	6.54-2729.75
R-23	ρ	132	277	149.82-499.82	4.27-3741.27
	H-H ^o	122		149.82-499.82	4.27-3742.51
	P _v	23		160.93-283.15	12.13-3250.70
R-113	ρ	124	258	238.71-527.59	2.07-2756.00
	H-H ^o	112		238.71-527.59	2.07-2756.00
	P _v	22		238.71-394.26	2.07- 701.40
R-114	ρ	175	381	180.37-549.82	0.21-2756.00
	H-H ^o	171		180.37-549.82	0.21-2756.00
	P _v	35		197.04-383.15	1.10-1708.51
R-142b	ρ	163	348	210.93-510.93	6.89-3464.91
	H-H ^o	156		210.93-510.93	6.89-3464.91
	P _v	29		222.04-377.59	14.74-2319.24
R-152a	ρ	151	328	172.04-488.71	0.96-3090.10
	H-H ^o	146		172.04-488.71	0.96-3090.10
	P _v	31		177.59-344.26	1.52-1945.74

Total ρ : 1482, H-H^o: 1383, P_v: 291

일반화 상수, a_i 와 b_i 는 포화탄화수소계 methane에서 n-decane까지의 밀도, 증기압, 엔탈피의 실험치를 사용하여 multiproperty regression analysis로 구해졌는데, 그 값을 Table 2에 나타내었다.

4-매개변수 대응상태 원리로 전개될 때 상태 방정식의 B_i 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$B_i = a_i + \gamma b_i + \mu^{*4} c_i \quad (i=1, 12) \quad (9)$$

μ^* 의 상수, c_i 에 대한 일반화와 이의 물성예측 비교 및 개선 방안은 결과 및 고찰에서 다루고자 한다.

3. 결과 및 고찰

물성예측에 사용된 10개의 할로젠 탄화수소계에 대한 특성 물성치를 Table 1에 나타내었다. 데이터 수와 온도 및 압력 범위를 Table 3에 나타내었다.

물성치 예측 결과 Table에 표시되고 있는 Average Absolute Percentage Deviation, A.A.D.(%)의 정의는 다음과 같다.

$$\text{A.A.D.}(\%) = \frac{1}{n} \sum_i \left| \frac{P_{ci} - P_{ci}}{P_{ci}} \right| \times 100 \quad (10)$$

Overall Average Absolute Deviation(O.A.A.D.)는 해당물질들에 대한 각 물성들의 평균 A.A.D.(%), 혹은 A.A.D.(Kcal/Kg)를 나타낸다.

엔탈피, $H-H^0$ (Kcal/Kg)에 대한 average absolute deviation, A.A.D.(Kcal/Kg)는 다음과 같이 정의한다.

$$\text{A.A.D.} = \frac{1}{n} \sum_i |P_{ci} - P_{ci}| \quad (11)$$

여기서 i 는 i 번째 데이터 Point를 나타내고, P_{ci} 는 실험에 의한 열역학 물성치를, P_{ci} 는 계산된 열역학 물성치를 나타낸다. 그리고 n 은 특정 물성치의 총 데이터 수를 표시한다. 실험 데이터는 ASHRAE 발간문헌에서 발췌하였다[11, 12].

3-1. 3-P CSP에서의 BWRS 물성예측

이론에서 살펴본 것처럼 BWRS 상태 방정식의 23개 상수는 포화탄화수소계의 데이터에서부터 결정되었다. 이 일반화된 상수를 할로젠 탄화수소화합물의 물성예측에 사용하였다. 세번째 매개변수로서 acentric factor를 사용한 경우와 이 값을 초기치로 하여 구한 orientation parameter를 사용하여 물성예측한 결과를 Table 4에 함께 나타내었다.

위 결과에서 γ 는 밀도와 엔탈피 물성 예측에는 영향을 미치지 않으나, 증기압예측에는 영향을 미친다는 것을

Table 4. Comparison of thermodynamic properties prediction of halocarbons between Pitzer acentric factor and the orientation parameter based on 3-P CSP

Component	ω, γ values		Predictions		
	ω	Value	ρ A.A.D. (%)	$H-H^0$ A.A.D. (Kcal/Kg)	P_v A.A.D. (%)
R-11	ω	0.1917	0.45	0.09	1.99
	γ	0.1865	0.45	0.11	0.77
R-12	ω	0.1764	0.53	0.12	1.44
	γ	0.1769	0.53	0.11	1.41
R-13	ω	0.1717	2.61	0.53	1.18
	γ	0.1722	2.61	0.54	1.16
R-14	ω	0.1777	1.08	0.32	1.34
	γ	0.1755	1.05	0.32	1.24
R-22	ω	0.2221	0.35	0.20	1.48
	γ	0.2270	0.32	0.21	0.40
R-23	ω	0.2694	1.24	0.34	1.33
	γ	0.2686	1.25	0.33	1.38
R-113	ω	0.2541	0.48	0.20	1.72
	γ	0.2547	0.48	0.19	1.67
R-114	ω	0.2546	1.07	0.22	2.40
	γ	0.2491	1.00	0.20	1.12
R-142b	ω	0.2364	2.76	0.99	5.54
	γ	0.2147	2.79	0.96	1.99
R-152a	ω	0.2643	1.39	1.73	9.08
	γ	0.2454	1.54	1.49	9.52
O.A.A.D.	ω		1.18	0.48	2.80
	γ		1.19	0.45	2.12

고찰할 수 있다. R-11, R-22, R-114 그리고 R-142b의 증기압이 γ 에 의하여 향상되었다. 증기압의 A.A.D.(%)가 R-11은 1.99%에서 0.77%, R-22는 1.48%에서 0.40%, R-114는 2.40%에서 1.12%, 그리고 R-142b는 5.54%에서 1.99%로 개선되었다. 하지만 쌍극자 모멘트가 2.27 debye인 R-152a의 증기압물성 예측은 개선이 되고 있지 않다.

γ 값은 ω 값과 유사하게 얻어졌다. 밀도와 증기압은 A.A.D.(%)를, 그리고 엔탈피는 A.A.D.(Kcal/Kg)를 나타낸다.

3-2. 쌍극자 모멘트의 첨가

3-P CSP로 전개된 BWRS 상태 방정식을 10개의 할로젠 탄화수소화합물에 적용할 때 극성이 높은 물질의 물성예측에는 큰 편차를 보이고 있다. 그러므로 이런 극성 물질에 대한 물성예측의 개선을 위해서는 극성 영향을 고려하는 새로운 항이 필요하다.

본 연구에서는 극성 물질의 거동을 특징지을 수 있는

Table 5. Comparison of thermodynamic properties prediction between 3-P CSP and 4-P CSP of R-22, R-23, R-142b, R-152a

Component	Density(A.A.D.%)		H-H°(A.A.D.)		P _v (A.A.D.%)	
	3-P	4-P	3-P	4-P	3-P	4-P
R-22	0.35	0.35	0.20	0.19	1.48	1.54
R-23	1.24	0.78	0.34	0.48	1.33	1.10
R-142b	2.76	2.87	0.99	0.84	5.54	5.57
R-152a	1.39	1.05	1.73	1.16	9.08	2.49
O.A.A.D.	1.46	1.30	0.84	0.67	4.69	2.79

Table 6. Comparison of thermodynamic properties prediction between 3-P CSP and 4-P CSP of the 6 halocarbons

Component	Density(A.A.D.%)		H-H°(A.A.D.)		P _v (A.A.D.%)	
	3-P	4-P	3-P	4-P	3-P	4-P
R-11	0.45	0.45	0.09	0.10	1.99	2.04
R-12	0.53	0.53	0.12	0.11	1.44	1.41
R-13	2.61	2.61	0.53	0.53	1.18	1.17
R-14	1.08	1.08	0.32	0.32	1.34	1.34
R-113	0.48	0.48	0.20	0.19	1.72	1.67
R-114	1.07	1.07	0.22	0.22	2.40	2.48
O.A.A.D.	0.99	0.99	0.23	0.22	1.67	1.67

네번째 매개변수로 쌍극자 모멘트를 사용하였다. 극성의 정도는 쌍극자 모멘트로 표현되고 증기압 및 second virial coefficients에 특히 영향을 미친다.

BWRS 상태 방정식을 4-매개변수 대응상태원리로 확장하였을 때 상태 방정식의 B₁는 다음식으로 표현된다.

$$B_1 = a_1 + \gamma b_1 + \mu^{*4} c_1 \quad (12)$$

여기서 일반화된 23개 상수, a₁와 b₁의 값을 고정시키고, μ*에 대한 상수, c₁의 값을 일반화하였다.

10개의 할로젠 탄화수소화합물 중에서 R-22, R-23, R-142b 그리고 R-152a의 쌍극자 모멘트는 1.42, 1.65, 2.14 그리고 2.27 debye이다. 이 4가지 물질의 열역학 데이터로부터 일반화된 c₁값을 성공적으로 구할 수 있었다. 그리고 나머지 6개의 할로젠 탄화수소화합물의 물성예측에 적용하여 보았다.

Table 5에는 R-22, R-23, R-142b 그리고 R-152a의 물성예측을, Table 6에는 나머지 6개의 할로젠 탄화수소화합물 물성예측을 3-P CSP에서의 결과와 일반화된 상수, c₁값을 사용하는 4-매개변수 대응상태 원리에서의 결과를 비교하였다.

Table 5에서는 쌍극자 모멘트가 1.65 debye인 R-23의 밀도 예측이 1.24%에서 0.78%로 3-P CSP에서의 물성

Table 7. Comparison of thermodynamic properties prediction of halocarbons between 3-P CSP and 4-P CSP

Component	Method	γ	Predictions		
			ρ A.A.D. (%)	H-H° A.A.D. (Kcal/Kg)	P _v A.A.D. (%)
R-11	3P-γ	0.1865	0.45	0.11	0.77
	4P-γ	0.1863	0.45	0.11	0.73
R-12	3P-γ	0.1769	0.53	0.11	1.41
	4P-γ	0.1772	0.53	0.11	1.37
R-13	3P-γ	0.1722	2.61	0.54	1.16
	4P-γ	0.1720	2.61	0.54	1.16
R-14	3P-γ	0.1755	1.05	0.32	1.24
	4P-γ	0.1753	1.05	0.32	1.24
R-22	3P-γ	0.2270	0.32	0.21	0.40
	4P-γ	0.2282	0.32	0.15	0.26
R-23	3P-γ	0.2686	1.25	0.33	1.38
	4P-γ	0.2722	0.78	0.47	1.18
R-113	3P-γ	0.2547	0.48	0.19	1.67
	4P-γ	0.2544	0.48	0.19	1.65
R-114	3P-γ	0.2491	1.00	0.20	1.12
	4P-γ	0.2489	1.00	0.20	1.12
R-142B	3P-γ	0.2147	2.79	0.96	1.99
	4P-γ	0.2172	2.88	0.81	1.75
R-152a	3P-γ	0.2454	1.54	1.49	9.52
	4P-γ	0.2663	1.04	1.19	2.40
O.A.A.D.	3P-γ		1.19	0.45	2.12
	4P-γ		1.10	0.40	1.31

예측보다 개선되었다. 쌍극자 모멘트가 2.27 debye인 R-152a의 증기압의 예측은 9.08%에서 2.49%로 개선할 수 있었으며, 밀도는 1.39%에서 1.05%로 예측이 개선되었고, 엔탈피도 1.73 Kcal/Kg에서 1.16 Kcal/Kg으로 개선할 수 있었다. 또한 각 물질의 O.A.A.D.를 고찰하면 밀도는 1.46%에서 1.30%, 엔탈피는 0.84 Kcal/Kg에서 0.67 Kcal/Kg, 그리고 증기압도 4.69%에서 2.79%로 3-P CSP에서의 물성예측보다 개선되었다.

Table 6에서는 이 일반화된 c₁값을 사용하여 나머지 6개의 할로젠 탄화수소화합물 물성예측에 적용하였을 때 3-P CSP에서의 결과와 거의 같게 나왔다.

일반화된 12개의 c₁값은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 C_1 &= -0.07549 & C_4 &= -0.62E-04 & C_7 &= 0.5E-06 \\
 C_{10} &= -0.41302 \\
 C_2 &= -0.16707 & C_5 &= -0.099821 & C_8 &= 0.06086 \\
 C_{11} &= -0.11766 \\
 C_3 &= -0.01885 & C_6 &= 0.36602 & C_9 &= -0.18741 \\
 C_{12} &= -0.79056
 \end{aligned}$$

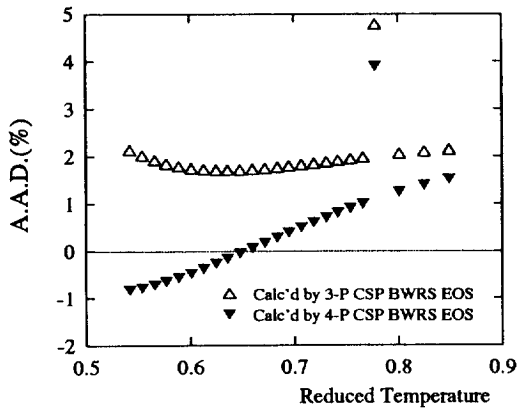


Fig. 1. Comparison of thermodynamic properties prediction between 3-P CSP and 4-P CSP of R-11.

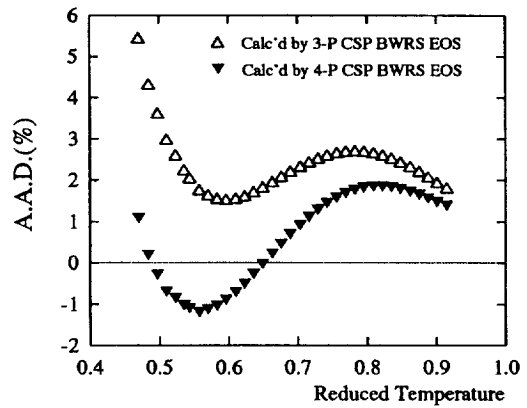


Fig. 3. Comparison of thermodynamic properties prediction between 3-P CSP and 4-P CSP of R-114.

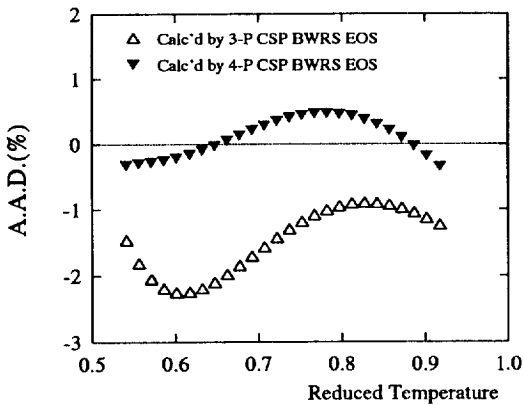


Fig. 2. Comparison of thermodynamic properties prediction between 3-P CSP and 4-P CSP of R-22.

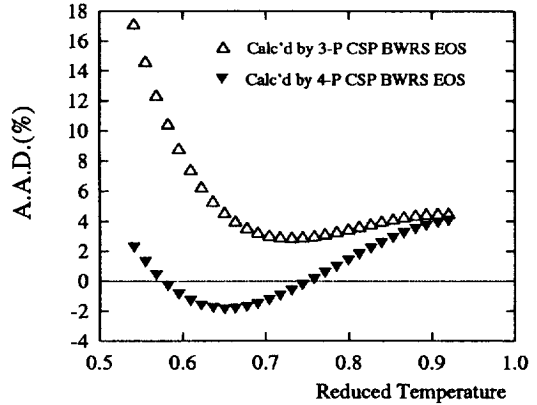


Fig. 4. Comparison of thermodynamic properties prediction between 3-P CSP and 4-P CSP of R-142b.

3-3. 3-P CSP와 4-P CSP에서의 물성예측 비교

4-매개변수 대응상태원리의 전개에 의한 물성예측의 개선 정도를 3-P CSP와 비교하기 위하여 orientation parameter를 사용하여 물성예측을 하였다. 4-P CSP 전개하에서도 γ 를 구하기 위한 초기치는 acentric factor를 사용하였다.

이 결과를 Table 7에 나타내었다. 이 Table에서 밀도와 엔탈피의 O.A.A.D.는 서로 비슷하다. 그러나 증기압의 O.A.A.D.는 2.12%에서 1.31%로 개선되었다. 이것은 쌍극자 모멘트가 10개 물질 중 가장 높은 R-152a의 증기압 물성예측이 9.52%에서 2.40%로 개선되었기 때문이다. Fig. 1에서 5까지는 3-P CSP에서 acentric factor를 사용했을 때와 4-P CSP에서 γ 를 사용했을 때의 증기압 물성예측을 각 point별로 비교하였다.

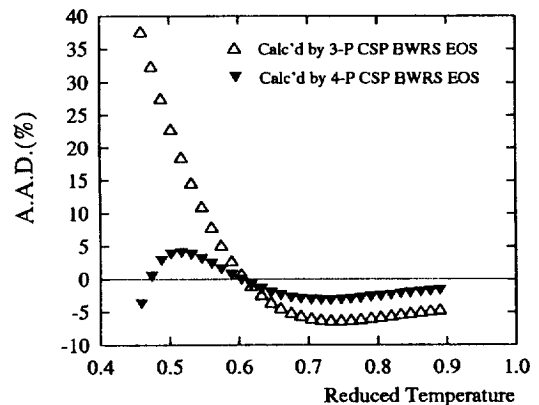


Fig. 5. Comparison of thermodynamic properties prediction between 3-P CSP and 4-P CSP of R-152a.

4개 물질의 데이터를 사용하여 multiproperty regression analysis로 구한 일반화된 c_i 값이 할로젠 탄화수소 화합물의 극성 물질의 물성예측을 개선하였으며 다른 할로젠 탄화수소화합물의 물성예측에도 적용할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 light hydrocarbon에 널리 사용되는 BWRS 상태 방정식을 10개의 할로젠 탄화수소화합물의 열역학 물성예측에 응용하였다. 기존의 3-P CSP BWRS 상태 방정식을 4-P CSP로 확장하여 극성 영향을 고려하였다.

(1) 환산 쌍극자 모멘트를 네번째 매개변수로 사용하였다. 이 매개변수 상수 c_4 를 R-22, R-23, R-142b, R-152a의 열역학 데이터를 사용하여 일반화하였다.

(2) 일반화된 c_i 의 4-P CSP BWRS로 10개의 할로젠 탄화수소화합물에 적용하였을 때 쌍극자 모멘트가 1 debye 이하의 6개 물질의 물성예측은 3-P CSP에서의 결과와 유사하지만 쌍극자 모멘트가 1.65 debye인 R-23의 밀도는 1.24%에서 0.78%로 개선, 쌍극자 모멘트가 2.27 debye인 R-152a의 증기압을 9.08%에서 2.49%로 개선할 수 있었다.

(3) Multiparameter CSP를 복잡한 물질에 적용하므로 물성예측을 개선할 수 있음을 보여준다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 이루어진 것입니다. 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

사용기호

B_i : generalized equation of state parameter [$i=1, 12$]
 a_i, b_i : universal constants in expression for B_i
 $H-H^c$: specific enthalpy departure of fluid [Kcal/Kg]
 H^c : specific enthalpy of fluid in ideal gas state
 k : Boltzmann constant [1.38054×10^{-23} J/K]
 R-11 : trichlorofluoromethane
 R-12 : dichlorodifluoromethane
 R-13 : chlorotrifluoromethane
 R-14 : carbontetrafluoride
 R-22 : chlorodifluoromethane
 R-23 : fluoroform
 R-113 : 1,1,1 trichlorotrifluoroethane

R-114 : 1,2 dichlorotetrafluoroethane

R-142b : chlorodifluoroethane

R-152a : ethylene difluoride

T : absolute temperature [K]

T_c : critical temperature [K]

T^* : reduced temperature [$T^* = kT/\epsilon$]

Z : compressibility factor of fluid

Z_0 : reference fluid compressibility factor

Z_1 : perturbation contribution to compressibility factor

그리스 문자

γ : orientation parameter

ϵ : characteristic molecular-energy parameter

μ : dipole moment [$1 \text{ debye} = 10^{-18} (\text{dyne} \cdot \text{cm}^4)^{1/2}$]

μ^* : reduced dipole moment

ρ : density [Kgmol/m³]

ρ^c : critical density [Kgmol/m³]

ρ^* : reduced density [$\rho^* = \rho/\rho^c$]

σ : characteristic molecular-size parameter

ω : Pitzer's acentric factor

참고문헌

1. Nishiumi, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **13**(3), 178 (1980).
2. Guo, T. M., Kim, H., Lin, H.-M. and Chao, K.-C.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**(3), 764 (1985).
3. Lee, B. I. and Kesler, M. G.: *AIChE J.*, **21**(3), 510 (1975).
4. Wilding, W. V., Johnson, J. K. and Rowley, R. L.: *Int. J. Thermophys.*, **8**(6), 717(1987).
5. Trebble, M. A. and Bishnoi, P. R.: *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 465(1986).
6. Moshfeghian, M. and Shariat, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(12), 1913(1989).
7. Cox, K. W., Bono, J. L., Kwok, Y. C. and Starling, K. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**(2), 245(1971).
8. Brule, M. R., Lin, C. T., Lee, L. L. and Starling, K. E.: *AIChE J.*, **28**(4), 616(1982).
9. Chung, T.-H., Ajlan, M., Lee, L. L. and Starling, K. E.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(4), 671(1988).
10. Lee, T. J., Lee, L. L. and Starling, K. E.: *Advances in Chemistry Series*, **182**, 125(1979).
11. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc.: "ASHRAE Thermodynamic Properties of Refrigerants", New York,

- N. Y.(1969).
12. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc.: "ASHRAE Handbook of Fundamentals", New York, N. Y.(1981).
 13. Starling, K. E.: Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum System", Gulf Pub. Co., Houston(1973).