

두 개의 온도 의존 매개변수가 있는 3차 상태방정식의 성능비교

권영욱* · 박경근**

Performance Comparison of Cubic Equations of State With Two Temperature Dependent Parameters

Young Wook Kwon and Kyoung Kuhn Park

Key Words: Cubic Equation of State(3차 상태방정식), Saturation Property(포화 상태량), Pure Refrigerant(순수냉매)

Abstract

Cubic equations of state with two temperature dependent parameters are suggested and optimized using ASHRAE data for methane, propane, carbon dioxide, R-32 and R-134a. Appropriate simple functional forms are assumed for the temperature dependent parameters. The equations tested are Martin, Fuller, Harmens-Knapp, Schmidt-Wenzel. Among them modified Schmidt-Wenzel equation of state appears to be the choice for calculation of saturation properties such as vapor pressures, saturated liquid volumes, and saturated vapor volumes with an average absolute deviation of about one percent over the entire region excluding the near critical.

기호설명

A : 무차원 변수, aP/R^2T^2

B : 무차원 변수, bP/RT

P : 압력 (kPa)

R : 기체상수

T : 온도 (K)

AAD : 평균 절대 편차

NDP : 데이터의 개수

a, b, c, d : 매개변수

f : 퓨개시티

v : 비체적 (m^3/kg)

β : 비례상수, b/v_c

δ : 상수

ζ : 비례상수, Z_c/Z_c^{exp}

ϕ : 퓨개시티 계수, f/P

w : 이심인자

상첨자

cal : 계산값

exp : 실험값 (ASHRAE 데이터)

l : 포화 액체 상태

v : 포화 증기 상태

하첨자

A : 인력

R : 척력

c : 임계점

f : 포화 액체

g : 포화 증기

r : 환산 상태

0 : 기준값

* 국민대학교 대학원 기계공학과

** 국민대학교 기계자동차공학부

1. 서 론

열시스템을 해석할 때 필수적으로 알아야 하는 상태량들은 $P-v-T$ 의 관계를 나타내는 상태방정식을 이용하여 계산할 수 있다. 상태방정식에는 특정한 $P-v-T$ 데이터로부터 상수들을 결정하는 경험 상태방정식과 약간의 이론적 배경을 갖고 있는 일반 상태방정식이 있다. 일반 상태방정식 중에 가장 오래된 식은 van der Waals 식으로 1873년에 이상기체 모델에 약간의 이론적 수정을 가한 식이다. 그외의 3차 상태방정식으로 2개의 매개변수가 있는 Soave⁽¹⁾, Redlich-Kwong⁽²⁾, Peng-Robinson⁽³⁾ 상태방정식 등이 있으며, 3개의 매개변수가 있는 Martin⁽⁴⁾, Fuller⁽⁵⁾, Patel-Teja⁽⁶⁾, Harmens-Knapp⁽⁷⁾ 상태방정식 등이 있다. 또한 4개의 매개변수가 있는 Schmidt-Wenzel⁽⁸⁾ 상태방정식 등이 있으며 계속 수정보완⁽⁹⁾되고 있다.

본 연구에서는 비극성 물질인 메탄, 프로판, 이산화탄소와 극성 물질인 R-32, R-134a를 대상으로 3개의 매개변수가 있는 3차 상태방정식 중 Martin, Fuller, Harmens-Knapp 상태방정식을, 그리고 4개의 매개변수가 있는 변형된 Schmidt-Wenzel 상태방정식을 검토하고자 한다. 이러한 상태방정식은 일반적으로 매개변수 중 한 개만을 온도의 함수로 간주한다. 그러나 본 연구에서는 식의 성능을 향상시키기 위하여 매개변수 중 두 개를 온도의 함수로 간주하여 각 식의 성능을 비교 평가하고자 한다.

2. 3차 상태방정식의 형태

2.1 3차 상태방정식의 기본형태

일반적으로 3차 상태방정식에서 압력을 두 항의 합으로 나타낸다

$$P = P_R + P_A \quad (1)$$

여기서 P_R 은 척력항이고, P_A 는 인력항이다. 주로 사용되는 형태는 각각 다음과 같다.

$$P_R = \frac{RT}{v-b} \quad (2)$$

$$P_A = -\frac{a}{g(v)} \quad (3)$$

여기서 $g(v)$ 는 체적 v 의 함수이다.

2.2 Martin 상태방정식

Martin⁽⁴⁾ 상태방정식은 식(3)에서 체적의 함수인 $g(v)$ 를 $(v + \frac{1}{2}cb)^2$ 로 쓴 형태로 볼 수 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v + \frac{1}{2}cb)^2} \quad (4)$$

이 식을 압축성 인자 Z 에 관하여 고쳐쓰면 다음과 같다.

$$Z^3 + [cB - (1+B)]Z^2 + [A + \frac{1}{4}c^2B^2 - cB(1+B)]Z - [AB + \frac{1}{4}c^2B^2(1+B)] = 0 \quad (5)$$

여기서 Z , A , B 는 다음과 같다.

$$Z = Pv/RT \quad (6)$$

$$A = aP/R^2T^2 \quad (7)$$

$$B = bP/RT \quad (8)$$

임계등온선은 임계점에서 수평 변곡점을 갖는다. 따라서 임계점에서 체적에 대한 압력의 1차, 2차 도함수가 0이 되므로 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{P_c v_c}{RT_c} = Z_c \quad (11)$$

식(9)~식(11)의 조건을 식(4)에 적용하면 매개변수 a , b , c 의 임계점에서 기준값 a_0 , b_0 , c_0 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$a_0 = (1 + \beta Z_c - Z_c)^3 R^2 T_c^2 / P_c \quad (12)$$

$$b_0 = \beta Z_c RT_c / P_c \quad (13)$$

$$c_0 = 1 + [1/Z_c - 3]/\beta \quad (14)$$

여기서 T_c , P_c 는 각각 물질의 임계온도, 임계압력이며 β 는 다음과 같다.

$$\beta = b/v_c \quad (15)$$

Z_c 는 수정 임계 압축성 인자이며, Z_c^{exp} 는 임계 압축성 인자의 실험값이다. 그 관계는 다음과 같으며 ζ 는 비례상수이다.

$$Z_c = \zeta Z_c^{\text{exp}} \quad (16)$$

Patel과 Teja⁽⁶⁾, Abbott⁽¹⁰⁾ 등은 실제 압축성 인자값과 수정 압축성 인자값의 비인 ζ 가 약 1.1 정도일 때 식의 성능을 향상시킬 수 있다고 주장한

바 있다. 따라서 실제 상태방정식에 사용되는 임계 압축성 인자는 수정 임계 압축성 인자로서 임계 압축성 인자 실험값과 차이가 있다.

Martin 상태방정식에서 수정 임계 압축성 인자 Z_c 의 값은 다음과 같다.

$$Z_c = 1/4(1 - \beta) \quad (17)$$

포화상태량을 계산하기 위해서 압력단위를 갖는 물리량인 퓨개시티를 이용하며, 무차원화비인 퓨개시티 계수 ϕ 는 다음과 같다.

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (18)$$

식(4)를 퓨개시티를 나타내는 관계식

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (19)$$

에 적용하면 다음과 같이 순수물질에 대한 퓨개시티 계수 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{B}{Z + \frac{1}{2}cB} \right) \quad (20)$$

2.3 Fuller 상태방정식

Fuller⁽⁵⁾ 상태방정식은 식(3)에서 체적함수 $g(v)$ 를 $v(v + cb)$ 로 쓴 형태이다.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + cb)} \quad (21)$$

Martin 상태방정식과 같은 방법으로 임계점에 대한 조건을 적용하면 매개변수 a_0, b_0, c_0 는 식(12)~식(14)와 같다. 수정 임계 압축성 인자 Z_c 의 값은 다음과 같다.

$$Z_c = \frac{1}{2(1 - \beta)^3} [\beta(2\beta - 3) + \sqrt{\beta(4 - 3\beta)}] \quad (22)$$

식(21)을 식(19)에 적용하면 다음과 같이 순수물질에 대한 퓨개시티 계수 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \frac{1}{c} \ln \left(1 + \frac{cB}{Z} \right) \quad (23)$$

2.4 Harmens-Knapp 상태방정식

Harmens-Knapp⁽⁷⁾ (HK) 상태방정식은 식(3)에서 체적의 함수인 $g(v)$ 를 $v^2 + cbv + (1 - c)b^2$ 로 쓴 형태이다.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + cbv + (1 - c)b^2} \quad (24)$$

Martin 상태방정식과 같은 방법으로 임계점에 대한 조건을 적용하면 매개변수 a_0, b_0, c_0 는 식(12)~식(14)와 같다. 수정 임계 압축성 인자 Z_c 의 값은 다음과 같다.

$$Z_c = 2\beta^2 / (1 - \beta)^3 \quad (25)$$

식(24)를 식(19)에 적용하면 다음과 같이 순수물질에 대한 퓨개시티 계수 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \frac{1}{\sqrt{\delta}} \ln \left(\frac{Z + \frac{1}{2}(c + \sqrt{\delta})B}{Z + \frac{1}{2}(c - \sqrt{\delta})B} \right) \quad (\delta > 0) \quad (26)$$

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{B}{Z + \frac{1}{2}cB} \right) \quad (\delta = 0) \quad (27)$$

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{-\delta}} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{Z + \frac{1}{2}cB}{\frac{1}{2}\sqrt{-\delta}B} \right) \right] \quad (\delta < 0) \quad (28)$$

여기서 $\delta = c^2 + 4c - 4$ 이다.

2.5 Schmidt-Wenzel 상태방정식

Schmidt-Wenzel⁽⁸⁾ (SW) 상태방정식의 형태는 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + cbv + db^2} \quad (29)$$

이 식에서 d 를 $c^2/4$ 으로 대체하면 Martin 식이 되며, d 를 0으로 대체하면 Fuller 식이 된다. 또한 d 를 $1 - c$ 로 대체하면 HK 식이 된다.

식(9)~식(11)의 조건으로 임계점에서 기준값 a_0, b_0, c_0, d_0 를 구할 수 있다. a_0, b_0, c_0 는 식(12)~식(14)와 같고 d_0 는 다음과 같다.

$$d_0 = \frac{1}{\beta^2 Z_c} [(1 - \beta)^3 Z_c^2 + \beta(3 - 2\beta) Z_c - \beta] \quad (30)$$

식(29)를 식(19)에 적용하면 순수물질에 대한 퓨개시티 계수 식을 얻을 수 있는데 그 결과는 식(26)~식(28)과 같다. 그러나 SW 상태방정식에서 $\delta = c^2 - 4d$ 이다.

3. 상태방정식의 성능비교

3.1 대상물질

본 연구의 대상물질은 비극성 물질인 메탄, 프로판, 이산화탄소와 극성 물질인 R-32, R-134a 등이다. 이들에 대한 포화상태량 값은 ASHRAE 데이터^(11,12)를 이용하였다.

Table 1에 각 물질의 임계점에서 상태량 값과 이심인자 w 를 나타내었다. 임계상태량 값과 상태방정식을 이용하여 포화상태량을 계산하고, ASHRAE의 데이터와 비교함으로써 상태방정식의 성능을 평가하고자 한다.

3.2 포화상태량을 이용한 상태방정식의 최적화

Martin, Fuller, HK 상태방정식에서 매개변수 중 일반적으로 a 만을 온도의 함수로 간주한다. 그러나 본 연구에서는 식의 성능을 향상 시키기 위해 매개변수 b 는 상수⁽¹³⁾로 간주하고, a 와 c 를 온도의 함수로 다음과 같이 정하였다.

$$a(T) = a_0[1 + a_1\tau] \quad (31)$$

$$c(T) = c_0[1 + c_1\tau] \quad (32)$$

여기서 $\tau = 1/T_r - 1$ 이다. $T_r = T/T_c$ 로서 물질의 환산온도이며, $T = T_c$ 이면 $a = a_0$, $c = c_0$ 가 된다. 4개의 매개변수가 있는 SW 상태방정식에서는 a , d 를 온도의 함수로 정하고 b , c 는 상수로 간주하였다. a 의 형태는 식(31)과 같고 d 의 형태는 다음과 같다.

$$d(T) = d_0 + d_1\tau \quad (33)$$

따라서 값을 결정해야 하는 변수들은 Martin, Fuller, HK 식의 경우 ζ , a_1 , c_1 이며, SW 식의 경우 ζ , β , a_1 , d_1 이다.

퓨게시티 f 는 상태방정식으로부터 계산되며, 포화상태일 경우 포화증기와 포화액체의 퓨게시티는 같다.

$$f^v = f^l \quad (34)$$

여기서 상첨자 v , l 은 각각 포화증기, 포화액체를 나타낸다.

식(34)의 조건하에서 상태방정식을 이용하여 계산한 포화상태량과 ASHRAE 데이터의 포화증기압, 포화액체 비체적, 포화증기 비체적과의 평

균절대편차(AAD)를 최소화 하도록 변수들을 최적화하였다.

상태량 X 에 대한 AAD 는 다음과 같이 계산한다.

$$AAD = \frac{1}{NDP} \sum |\Delta X / X^{exp}| (\%) \quad (35)$$

여기서 $\Delta X = X^{cal} - X^{exp}$ 이다. X^{cal} 은 상태방정식에 의해서 계산된 값이고 X^{exp} 은 ASHRAE 데이터값이다. NDP 는 데이터의 개수이다. 본 연구에서는 $T_r = 0.95$ 이하의 포화상태량 데이터만을 사용했다. 이것은 본질적으로 3차 상태방정식이 임계점 부근에서의 포화상태량을 예측하는 목적으로 사용하기에는 부적절하기 때문이다.

3.3 포화상태량 계산 결과

Table 2에 순수물질에 대한 포화압력 P , 포화액체 비체적 v_f , 포화증기 비체적 v_g 에 대한 AAD 를 나타내었다. 포화압력 P 의 예측에 있어서는 HK 상태방정식을 제외하고 Martin, Fuller, SW 상태방정식이 비슷한 정도의 성능을 나타냈다. 반면 포화액체 비체적 v_f 의 예측에 있어서는 약 2~5%의 편차를 가지는 다른 상태방정식보다 SW 상태방정식의 성능이 상당히 좋았다. 즉, SW 상태방정식은 1% 미만의 편차를 나타내었다. 포화증기 비체적 v_g 의 예측에 있어서는 물질에 따라 조금씩 다르나 전반적으로 SW, Martin, Fuller, HK 상태방정식 순으로 그 성능이 좋았다.

한편, Patel과 Teja⁽⁶⁾, Abbott⁽¹⁰⁾는 ζ 값이 1보다 클때 (약 1.1 정도) 식의 성능을 향상시킬 수 있다고 주장하였다. 본 연구에서도 최적의 ζ 값이 약 1.04~1.20 정도로 1보다 크게 나타났다.

Fig. 1~Fig. 3에 본 연구의 결과 성능이 가장 우수하다고 판단되는 SW 상태방정식을 이용하여 각 물질에 대한 포화압력 P , 포화액체 비체적 v_f , 포화증기 비체적 v_g 의 편차를 나타내었다. Fig. 1의 포화압력에 대한 편차는 최대 3%까지 나타났으나 저온 영역에 한정되어 있다. Fig. 2는 포화액체 비체적에 대한 편차인데 저온영역과 고온영역을 제외한 실제 응용영역에서 편차가 작음을 알 수 있다. Fig. 3은 포화증기 비체적에

대한 것으로서 임계점 부근을 제외한 영역에서 편차가 작음을 알 수 있다.

4. 결론

비극성 물질인 메탄, 프로판, 이산화탄소와 극성 물질인 R-32, R-134a를 대상으로 3개의 매개변수가 있는 Martin, Fuller, Harmens-Knapp 상태방정식과 4개의 매개변수가 있는 Schmidt-Wenzel 상태방정식을 최적화하여 포화상태량 계산능을 비교 평가하였다. 각 상태방정식의 매개변수 중 두 개를 온도의 함수로 간주하였다.

포화압력 예측에 있어서 Harmens-Knapp 식을 제외한 나머지 식들은 물질에 따라 약간의 차이가 있었지만 1% 내외의 편차로 그 성능이 비슷하게 나타났다. 포화액체 비체적의 예측에 있어서는 3개의 매개변수가 있는 Martin, Fuller, Harmens-Knapp 상태방정식이 2~5%의 편차를 나타내는 반면 Schmidt-Wenzel 상태방정식은 모든 물질에 대하여 1% 미만의 편차를 보임으로써 그 성능이 가장 우수하였다. 포화증기 비체적의 예측에 있어서도 Schmidt-Wenzel 상태방정식이 가장 성능이 좋았다. 따라서 2개의 온도 의존 매개변수가 있는 3차 방정식을 이용하여 포화상태량을 예측함에 있어 Schmidt-Wenzel 상태방정식을 사용하는 경우 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

Table 1 Critical data^(11,12) and acentric factor for substances studied

	T_c (K)	P_c (kPa)	v_c ($\frac{m^3}{kg}$)	w
Methane	190.555	4595.0	0.00617	0.012
Propane	369.85	4247.7	0.00454	0.152
CO ₂	304.13	7377.3	0.00214	0.224
R-32	351.56	5857.9	0.00238	0.278
R-134a	374.18	4056.0	0.00195	0.327

Table 2 AAD's of properties

	EOS	P (%)	v_f (%)	v_g (%)	Mean(%)
Methane	Martin	0.92	2.60	1.50	1.67
	Fuller	0.99	3.37	3.18	2.51
	HK	6.30	4.35	8.18	6.27
	SW	0.98	0.45	1.48	0.97
Propane	Martin	0.88	2.84	1.40	1.71
	Fuller	0.80	2.94	1.73	1.82
	HK	4.51	3.72	6.99	5.07
	SW	0.91	0.67	0.75	0.78
CO ₂	Martin	1.08	3.47	1.32	1.96
	Fuller	1.00	3.53	2.13	2.22
	HK	1.49	3.20	2.86	2.52
	SW	1.32	0.69	1.40	1.14
R-32	Martin	0.59	5.18	0.96	2.24
	Fuller	0.92	4.75	0.93	2.20
	HK	3.65	3.14	3.48	3.43
	SW	0.53	0.92	0.72	0.72
R-134a	Martin	0.60	4.17	0.86	1.88
	Fuller	0.59	3.86	1.19	1.88
	HK	2.53	3.54	3.76	3.28
	SW	0.39	0.83	0.74	0.65

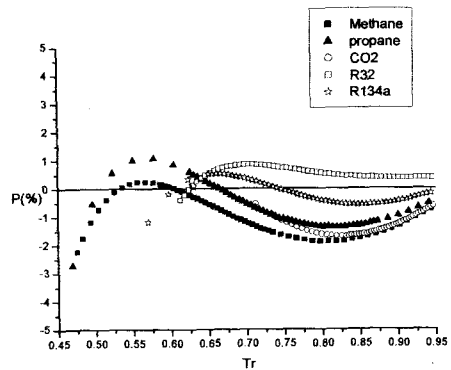


Fig. 1 Deviations of saturated pressure using SW equation of state

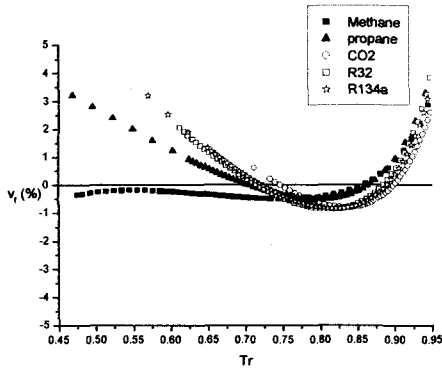


Fig. 2 Deviations of saturated liquid volume using SW equation of state

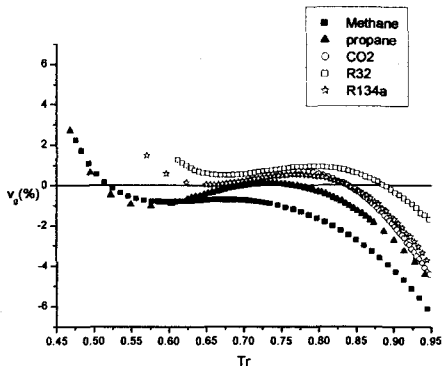


Fig. 3 Deviations of saturated vapor volume using SW equation of state

참고문헌

- (1) Soave, C., 1972, "Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, pp. 1197-1203.
- (2) Redlich, O. and Kwong, J. N. S., 1949, "On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions," *Chem. Rev.*, Vol. 44, pp. 233-244.
- (3) Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 1,

pp.59-64

- (4) Martin, J. J., 1967, "Equations of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 59, pp. 34~52.
- (5) Fuller, G. G., 1976, "A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 4, pp. 254~257.
- (6) Patel, N. C. and Teja, A. S., 1982, "A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures," *Chemical Engineering Science*, Vol. 37, No. 3, pp 463~473
- (7) Harmens, A. and Knapp, H., 1980, "Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substance," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 19, No. 3, pp. 291~294.
- (8) Schmidt, G. and Wenzel, H., 1980, "A Modified van der Waals Type Equation of State," *Chemical Engineering Science*, Vol. 35, pp. 1503~1512.
- (9) Ji, W. R. and Lempe, D. A., 1998, "A Systematic Study of Cubic Three-Parameter Equations of State for Deriving a Structurally Optimized PVT Relation," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 147, pp. 85-103
- (10) Abbott, M. M., 1979, "Cubic Equations of State: An Interpretive Review," *In Equations of State in Engineering Research* (Edited by Chao, K. C. and Robinson, R. L.), *Advances in Chemistry Series* 182, American Chem. Soc., Washington, pp. 47-70
- (11) ASHRAE, 1997, *ASHRAE Handbook Fundamentals*, ASHRAE, Atlanta, Chap. 19
- (12) ASHRAE, 2001, *ASHRAE Handbook Fundamentals*, ASHRAE, Atlanta, Chap. 20
- (13) Salim, P. H. and Trebble, M. A., 1991, "Modified Trebble-Bishnoi Equation of State. Thermodynamic Consistency Revisited," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 65, pp. 59-71