다항식 형태의 증기압 상관식의 성능 평가

박 경 근†

Performance Evaluation of Vapor Pressure Correlations in a Polynomial Expression

Kyoung Kuhn Park

Key Words: Correlation(상관식), Vapor Pressure(증기압), Thermodynamic Property(열역학적 상태량), Critical Exponent(임계 지수)

Abstract

Performance of two vapor pressure correlation equations in a polynomial expression is compared. These are the Wagner-type equation and the Inverted form equation. The equations are fitted to correlate the data in the ASHRAE tables and from NIST Chemistry WebBook for 17 pure substances. Some observations on the exponents in the two polynomial equations are made, which results in a proposal of a new closed form vapor pressure equation. The new equation yields the accuracy comparable to that of the Wagner-type equation and better than that of the Inverted form equation.

기호설명

P : 포화 압력 [kPa]
T : 포화 온도 [K]
a, c_i : 상수 계수
k_i, m : 지수
N : 항의 개수
AAD : 평균절대편차
DEV : 편차
NDP : 데이터점의 개수

그리스 문자

β : 임계지수
θ : 온도 함수 $(=1-T/T_c)$
τ : 온도 함수 $(=T_c/T-1)$
ϕ : 목적 함수

하첨자

r : 환산 상태
c : 임계 상태

상첨자

cal : 계산값
tbl : 문헌값

1. 서 론

포화 증기압은 물질의 특성이며 시스템의 성능을 예측하거나 열역학 상태량을 계산할 때 중요한 역할을 한다. 따라서 증기압의 정확한 예측 수단이 되는 상관식의 개발 및 성능 개선은 지속적인 관심의 대상이다.

포화 압력과 포화 온도의 관계를 나타내는 가장 간단한 증기압 상관식인 Clapeyron 식은 제한된 온도 범위에서만 쓸 수 있다. 이 Clapeyron 식보다는 복잡하지만 더 정확한 식으로 Riedel 상관식(1)이 있으나 이는 임계점에서 해석적이다. Wagner(2)는 비해석적인 항을 포함하는 다항식 형

---

† 국민대학교 기계자동차공학부
E-mail : pkk@kookmin.ac.kr
TEL : (02)910-4679 FAX : (02)910-4839

태의 상관식을 복잡한 단계적 회귀 분석법으로 결정하였다. Iglesias-Silva 상관식(3)은 임계점 및 삼중점 근방에서의 거동을 점근적으로 그리고 효과적으로 표현하는 형태의 식이지만 비선형이다. Armstrong(4), de Reuck(5), Craven과 de Reuck(6)은 Wagner형 상관식에서 온도 대신에 온도의 역수를 대입한 다항식 형태의 역수형(Inverted form) 상관식을 염소, 불소, 메탄올에 각각 적용하였다.

본 연구에서는 기존의 다항식 형태의 상관식의 성능과 특징을 비교하고자 한다. 각 상관식의 항수를 3 개로 제한하고, 임계점 근방의 제한된 영역에서 포화 압력의 거동을 대표하는 임계 지수의 이론치와 전 포화 영역에서 증기압 데이터를 곡선 접합할 때의 최적 지수값을 비교하고 상관식의 성능과의 관계를 분석하고자 한다. 증기압 데이터로는 ASHRAE 상태량표(7)와 NIST Chemistry WebBook(8)의 값을 이용한다.

2. 증기압 상관식

Fig. 1은 CO_2에 대한 증기압 곡선을 나타낸다. 여기서 $P_r = P / P_c$, $T_r = T / T_c$, P는 포화 압력, T는 포화 온도, P_c는 임계 압력, T_c는 임계 온도이다. Fig. 1에 나타낸 $\ln P_r$과 $(1/T_r - 1)$의 선형 관계는 다음과 같이 수식으로 표현할 수 있다.

$$\ln P_r = a(1/T_r - 1) \tag{1}$$

여기서 a는 상수이다. 식 (1)을 변형하여 다음과 같이 쓸 수도 있다.

$$T_r \ln P_r = a(1 - T_r) \tag{2}$$

좀더 정밀한 관찰에 의하면 Fig. 1의 그래프는 직선이 아님이 잘 알려져 있다.(9) 즉 식 (2)의 계수 a는 상수가 아니다. 계수 a를 θ의 함수로 가정하고 $(\theta = 1 - T_r)$, 다항식으로 표현하면 식 (2)는 다음과 같이 된다.

$$\ln P_r = \left[\sum_{1}^{N} c_i \theta^{k_i} \right] / T_r \tag{3}$$

여기서 c_i는 i번째 항의 상수 계수, k_i는 지수, N은 항수이다. 식 (3)은 Wagner(2)가 1973년에 알

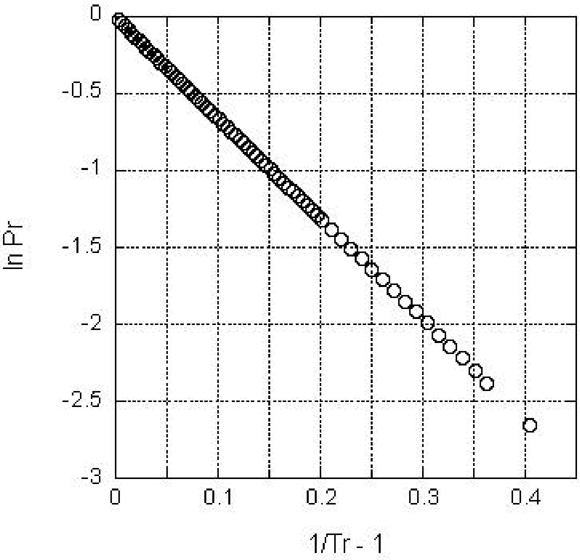

Fig. 1 Plot of carbon dioxide vapor pressures.

곤과 질소의 증기압을 나타내기 위해 사용한 식의 일반형이다(이하 W 식으로 약함).

때로는 W 식 (3)에서 온도 대신에 온도의 역수를 대입한 역수형(Inverted form) 상관식도 쓰인다. 예를 들어 Armstrong(4), de Reuck(5), Craven과 de Reuck(6)은 각각 염소, 불소, 메탄올에 대하여 이 역수형 상관식(이하 Inv 식으로 약함)을 적용하였으며 그 일반 형태는 다음과 같다.

$$\ln P_r = \left[\sum_{1}^{N} c_i \tau^{k_i} \right] T_r \tag{4}$$

여기서 $\tau = 1/T_r - 1$ 이고, 상수 계수 c_i, 지수 k_i, 항수 N은 편의상 식 (3)에서와 같은 기호를 사용하였다.

일반적으로 포화 압력은 임계점 근방에서 다음과 같이 거동한다고 알려져 있다.(1)

$$\lim_{T \to T_c} \frac{dP}{dT} \to \text{finite} \tag{5}$$

즉 임계점 근방에서 증기압 곡선의 기울기는 일정하다. 이는 물질의 고유한 특성으로 이용되기도 한다.(1) 이 경우 식 (3)과 식 (4)의 대괄호 안 첫 번째 항의 지수 k_1은 1로 고정된다.

상관식의 항수 N은 데이터의 정확도, 적용 온도 범위 등에 따라 조절할 수 있다. 통계적으로 해석하여 보면 항수가 많아진다고 하여 반드시 그 식의 성능이 향상되지는 않는다.

본 연구에서는 W 식 (3)과 Inv 식 (4)의 항수를 3으로 한, 다음 두 식의 성능을 비교 평가하고자 한다.

$$\ln P_r = [c_1\theta + c_2\theta^{\beta} + c_3\theta^{m}] / T_r \qquad (6)$$

$$\ln P_r = [c_1\tau + c_2\tau^{\beta} + c_3\tau^{m}]\, T_r \qquad (7)$$

여기서 β와 m은 각각 두 번째와 세 번째 항의 지수이다 ($\beta < m$).

포화 압력의 또 다른 (임계점 근방에서의 일반적인) 거동은 다음과 같다.(2)

$$\lim_{T \to T_c} \frac{d^2 P}{dT^2} \to \infty \qquad (8)$$

즉 임계점에서 증기압 곡선은 비해석적(non-analytical)이다. Wagner(2)에 의하면 식 (8)의 조건을 만족하는 상관식이 그렇지 않은 해석적인 상관식에 비해 성능이 우수하다. 식 (6)과 식 (7)에서 지수 β를 임계지수(critical exponent)라고 부르며, 식 (8)의 조건을 만족하려면 $1 < \beta < 2$ 이어야 한다. 이론값은 약 1.89로 알려져 있다.(10) 지수 m에 대하여는 $2 \le m \le 6$ 으로 가정하면 충분하다.

3. 상관식의 성능 비교

본 연구에서는 식 (6)과 식 (7)의 성능을 비교 평가하였다. Table 1에는 상관식을 결정하는데 필요한 임계 온도(T_c), 임계 압력(P_c), 데이터의 최저 온도(T_{min}), 입력 데이터점의 개수(NDP) 등을 40 개의 물질에 대하여 나타내었다. 각 물질에 대한 증기압 데이터는 ASHRAE 상태량표(7)와 NIST Chemistry WebBook(8)의 값을 이용하였다. 단, 정밀도를 고려하여 포화 압력값의 유효자리가 4 개 이상인 데이터만을 택하였다(즉, 일부 저온부 데이터를 제외함).

상관식의 지수와 계수는 최적화 절차를 거쳐 확정하였다. 우선, 가능한 모든 지수의 조합 (β, m)을 구성하고 최소 자승법으로 각 항의 계수값을 구하였다. 별도의 제한이 없는 한 β는 1.1부터 0.1 간격으로 1.9까지, m은 2.0부터 0.1 간격으로 6.0까지 값을 변화시켰다. 다음으로, 그렇게 만들어진 식들 중에서 최적 상관식을 선정하였다. 최적 상관식을 (각 데이터점에 같은 가중치를 부여한 형태인) 다음과 같은 목적 함수가 최소인 식으로 선정하였다.

Table 1 The number of data points, Critical properties, and minimum temperatures of substances studied

Subst.	NDP	P_c (kPa)	T_c (K)	T_{min} (K)	Source
Methane	102	4599	190.564	90.694	(8)
Ethane	217	4870	305.33	90.352	(8)
Butane	293	3800	425.125	134.87	(8)
i-Butane	296	3640	407.84	113.56	(8)
R-22	69	4983	369.21	173.15	(7)
R-134a	69	4048.1	374.07	169.85	(7)
Helium	153	227.4	5.2	2.177	(8)
Neon	199	2678.6	44.492	24.562	(8)
Argon	136	4897.9	150.86	83.806	(8)
Krypton	189	5520.19	209.48	115.77	(8)
Xenon	130	5840	289.74	161.36	(8)
N_2	128	3395.8	126.19	63.151	(8)
O_2	102	5043	154.58	54.361	(8)
CO	131	3498.75	132.8	68.127	(8)
NH_3	67	11333	405.4	195.5	(7)
H_2O	69	22064	647.1	273.16	(7)
CO_2	67	7377.3	304.13	216.59	(7)

$$\phi = \frac{1}{\mathrm{NDP}} \sum [\ln P_r^{\mathrm{cal}} - \ln P_r^{\mathrm{tbl}}]^2 \qquad (9)$$

계산 결과를 평가하기 위한 편차 (DEV_i) 와 평균절대편차 (AAD) 는 다음과 같다.

$$\mathrm{DEV}_i = (P_i^{\mathrm{cal}} - P_i^{\mathrm{tbl}}) / P_i^{\mathrm{tbl}} \times 100\ (\%) \qquad (10)$$

$$\mathrm{AAD} = \frac{1}{\mathrm{NDP}} \sum |\ \mathrm{DEV}_i\ | \qquad (11)$$

최적 상관식을 이용하여 계산한 결과와 문헌값(7,8)을 비교하여 파악한 40 개 물질에 대한 평균 AAD를 Table 2에 각각 나타내었다. W 식의 경우 이론적으로 알려진 임계지수 값인 1.89에 가깝게 $\beta = 1.9$로 할 때보다는 $\beta = 1.5$ 인 때가 성능이 좋음을 알 수 있었다. 반대로 Inv 식의 경우는 $\beta = 1.9$일 때가 $\beta = 1.5$ 일 때보다 성능 면에서 우수하였다. 두 식 모두 β를 고정할 때 보다

Table 2 Performance of equation (6) and (7) with various constraints imposed.

Constraints	AAD (%)		Remarks	
	W	Inv	W	Inv
$\beta=1.9$	0.070	0.053	$\overline{m}\sim3.1$	$\overline{m}\sim2.1$
$\beta=1.5$	0.044	0.070	$\overline{m}\sim3.5$	$\overline{m}\sim2.1$
---	0.022	0.047	$\overline{m}\sim3.8$ $\overline{\beta}\sim1.3$	$\overline{m}\sim2.1$ $\overline{\beta}\sim1.6$
$\beta=1.5$ $m=3.5$	0.099	---	---	---

Table 3 Performance of the new equation (14) with various constraints imposed.

Constraints	AAD(%)	Remarks
$\beta=1.8$	0.050	$\overline{m}\sim0.5$
$\beta=1.9$	0.049	$\overline{m}\sim0.8$
$\beta=2.0$	0.046	$\overline{m}\sim1.1$
---	0.028	$\overline{m}\sim0.45,\ \overline{\beta}\sim1.8$
$m=1$	0.056	$\overline{\beta}\sim2.0$
$\beta=2.0,\ m=1$	0.062	---

는 변화시킬 때가 성능 면에서는 가장 우수하였다. 그러나 W 식의 경우에는 β의 최적값이 1.1부터 1.9까지 분포하고 평균값은 1.3 정도이어서 이론과는 거리가 먼 결과가 나왔다. Inv 식의 경우에도 β의 최적값은 1.1부터 1.9까지 분포하였으나 평균값은 이론값에 비교적 근접하는 1.6 정도이었다.

이상의 결과를 근거로 Inv 식보다는 W 식의 성능이 전반적으로 좋다고 할 수 있다. W 식의 실제 활용 면에서는 β를 변화시켜 임계지수의 이론치와 동떨어진 값을 얻기보다는 $\beta=1.5$ 라고 가정하고 데이터를 곡선 접합하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

4. 상관식의 변형

본 연구의 결과에 의하면 Inv 식은 W 식에 비하여 개선이 필요하다고 생각된다. Table 2의 결과에서 Inv 식의 성능이 비교적 좋을 때는 $\beta=1.9,\ \overline{m}\sim2.1$ 즉 $\beta\approx m$ 인 것이 주목할 필요가 있다. 이러한 경향은 β와 m을 동시에 변화시켰을 때에도 종종 나타났다. 이때에는 식 (7)에서 계수 c_2와 c_3의 절대값이 커지는 경향도 발견되었다. 즉

$$c_2\tau^{\beta}+c_3\tau^{m}=c_2(\tau^{\beta}-\tau^{m})+(c_3+c_2)\tau^{m} \qquad (12)$$

에서 $\beta\to m$ 이고 $c_2\to\infty$ 이므로 $c_2(\tau^{\beta}-\tau^{m})\to\infty\cdot0$ 이 된다.. 즉 큰 수에서 큰 수를 빼는 결과가 되며, 상쇄에 의한 유효자리의 감소라는 문제가 야기된다. 이때의 해결 방안은 로그함수의 도입이다. 즉

$$(\tau^{\varepsilon}-1)/\varepsilon\to\ln\tau \quad \text{as} \quad \varepsilon\to0 \qquad (13)$$

을 이용할 수 있다. 본 연구에서는 이와 같은 관찰을 바탕으로 식 (7)을 변형한 다음과 같은 새로운 상관식을 제안하고자 한다.

$$\ln P_r=c_1\tau+T_r^{m}\tau^{\beta}[c_2+c_3\ln\tau] \qquad (14)$$

이 식이 임계점에서의 조건 식 (8)을 만족하려면 $\beta\le2.0$이어야 한다. Table 3에 여러 가지 제약조건 하에서 식 (14)를 최적화한 결과를 요약하였다. 별도의 제한이 없는 한 β는 1.1에서 0.1 간격으로 2.0까지, m은 -1.0에서 0.1 간격으로 2.0까지 값을 변화시켰다. 임계 지수 β를 고정하는 경우에는 β가 이론치에 가까운 2.0인 경우가 가장 성능이 좋게 나타났다. 또한 지수 m을 고정하고 β를 변수로 취급하는 것보다는 β를 일정하게 하고 m을 변화시키는 것이 성능 면에서 바람직한 것으로 파악되었다. 지수 β와 m을 변화시키는 경우가 물론 가장 성능이 우수하다. 이 식 (14)는 원래의 출발점인 Inv 식 (7)보다 성능이 우수한 것으로 판단된다. 또한 임계지수 값이 이론치에 가깝다는 것도 특징이다. 단, 지금까지의 경우와는 달리 임계점에서의 로그적 특이성 (logarithmic singularity)을 가정하고 있으며 이는 추후에 검토해야 할 사항이다.

이상의 결과를 근거로 식 (14)의 실제 활용 면에서는 $\beta=2$ 로 하고 데이터를 곡선 접합하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

Table 4에는 식 (6)에서 $\beta=1.5$, 식 (14)에서 $\beta=2.0$ 으로 임계지수 β를 고정하고 각 식을

Table 4 Comparison of AAD's*

Subst.	AAD (%)	
	Eq. (6)	Eq. (14)
Methane	0.018	0.024
Ethane	0.076	0.087
Butane	0.144	0.081
i-Butane	0.109	0.120
R-22	0.033	0.019
R-134a	0.029	0.022
Helium	0.044	0.103
Neon	0.030	0.022
Argon	0.016	0.027
Krypton	0.017	0.028
Xenon	0.013	0.024
N_2	0.022	0.022
O_2	0.038	0.040
CO	0.103	0.111
NH_3	0.019	0.011
H_2O	0.038	0.025
CO_2	0.006	0.012
AVE.	0.044	0.046

* Eq. (6) with $\beta=1.5$ and Eq. (14) with $\beta=2.0$.

최적화한 AAD를 나타내었다. 총 17 개의 물질에 대한 식 (6)과 식 (14)의 평균 AAD는 각각 0.044%와 0.046%로 두 식의 우열을 가리기는 어렵다. 이렇게 두 식의 편차가 작은 이유는 표의 값 자체가 실험 데이터가 아닌, 주로 상태 방정식을 이용하여 계산한 것이므로 실험 데이터에 필연적으로 수반되는 우연 오차가 나타나지 않기 때문이라고 생각된다. 최대 편차는 두 식 모두에 대해 0.7% 이하이었다. 질소에 대하여 온도에 따른 편차 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 두 식 모두 편차가 어느 한쪽에 치우치지 않고 비교적 고른 분포를 보이며, 대부분이 ±0.05% 이내에 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

Wagner형 증기압 상관식과 온도의 역수를 독립변수로 사용하는 역수형(Inverted form) 상관식의 성능을 비교 평가하였다. 항수는 3으로 제한하였다. 증기압 데이터는 ASHRAE 상태량표와 NIST Chemistry WebBook의 값을 이용하였다. 17 개의 대상 물질에 대하여 Wagner형 상관식이 상대적으로 성능이 우수하였다. 그러나 Wagner형 상관식의 임계 지수는 이론치에 접근하지 않았다.

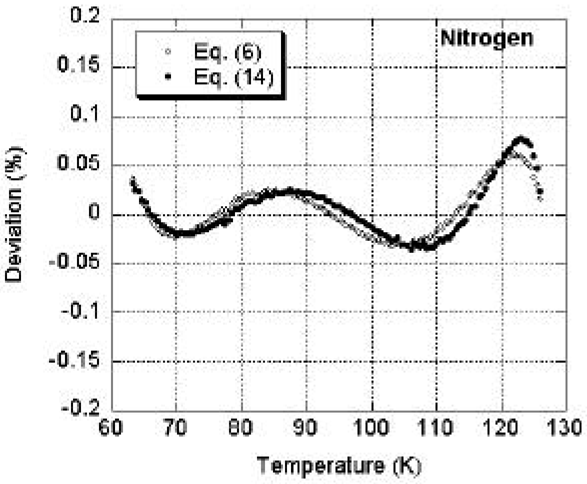

Fig. 2 Deviation plot for nitrogen

역수형 상관식의 지수를 검토한 결과 로그함수가 도입된 새로운 상관식을 구성하였다. 이 상관식은 임계 지수가 이론치에 가깝고 성능도 원래의 역수형 상관식보다 좋으며, Wagner 상관식과 대등하다. 평균 AAD는 17 개 물질에 대하여 0.05% 이하로서 충분히 작았다.

참고문헌

(1) Riedel, L., 1954, "A New Universal Vapor Pressure Formula (in German)," *Chemie Ingenieur Technik*, Vol.26, pp.83~89.

(2) Wagner, W., 1973, "New Vapour Pressure Measurements for Argon and Nitrogen and a New Method for Establishing Rational Vapour Pressure Equations," *Cryogenics*, Vol.13, pp.470~482.

(3) Iglesias-Silva, G. A., Holste, J. C., Eubank, P. T., Marsh, K. N. and Hall, K. R., 1987, "A Vapor Pressure Equation from Extended Asymptotic Behavior," *AIChE Journal*, Vol.33, pp. 1550~1556.

(4) Armstrong, B., "Saturation Properties of Chlorine by the Principle of Corresponding States," *J. Chem. Eng. Data*, Vol.26, pp.168~171.

(5) de Reuck, K. M., 1990, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Fluorine*, Blackwell Scientific Publications, Oxford.

(6) Craven, R. J. B. and de Reuck, K. M., 1993, "Development of a Vapour Pressure Equation for Methanol," *Fluid Phase Equilibria*, Vol.89, pp.19~29.

(7) ASHRAE, 2001, *Fundamentals Handbook*, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Atlanta, Georgia, Chapter 20.

(8) Lemmon, E. W., McLinden, M. O. and Friend, D. G., 2001, "NIST Chemistry WebBook," *In NIST Standard Reference Database Number 69* (Edited by Linstrom, P. J. and Mallard, W. G.), NIST, Gaithersburg, MD, (http://webbook.nist.gov).

(9) Thodos, G., 1950, "Vapor Pressures of Normal Saturated Hydrocarbons," *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.42, pp.1514~1526.

(10) Levelt Sengers, J. M. H. and Chen, W. T., 1972, "Vapor Pressure, Critical Isochore, and Some Metastable States of CO_2," *Journal of Chemical Physics*, Vol.56, pp.595~608.