

고 임계 압축인자를 갖는 탄화수소 연료의 초임계 열역학적 물성 예측을 위한 상태방정식 분석

김재승^a · 서지완^a · 김규홍^{a,b,*}

Cubic Equation of State Analysis for the Prediction of Supercritical Thermodynamic Properties of Hydrocarbon Fuels with High Critical Compressibility Factor

Jae Seung Kim^a · Jiwan Seo^a · Kyu Hong Kim^{a,b,*}

^aDepartment of Aerospace Engineering, Seoul National University, Korea

^bInstitute of Advanced Aerospace Technology, Seoul National University, Korea

*Corresponding author. E-mail: aerocfd1@snu.ac.kr

ABSTRACT

In order to predict the cooling performance of a regenerative cooling channel using hydrocarbon fuel operating in the supercritical region, it is essential to predict the thermodynamic properties. In this study, a comparative analysis was performed on two-parameter equations of state (SRK(Soave-Redlich-Kwong), PR(Peng-Robinson) equations of state) and three-parameter equations of state (RK-PR equations of state) to appropriately predict density and specific heat according to the critical compressibility factor of polymer hydrocarbons. Representatively, n-dodecane fuel with low critical compressibility factor and JP-10 fuel with high critical compressibility factor were selected, and an appropriate equation of state was presented when predicting the thermodynamic properties of the two fuels. Finally, the prediction results of density and specific heat were compared and verified with NIST REFPROP data.

초 록

초임계 영역에서 작동하는 탄화수소 연료를 사용하는 재생냉각채널의 냉각성능을 예측하기 위해서는 타당한 물성 예측이 필수이다. 본 연구는 고분자 탄화수소의 임계 압축인자에 따라 밀도와 비열을 적절하게 예측하기 위해 2-파라미터 상태방정식인 SRK(Soave-Redlich-Kwong) 및 PR(Peng-Robinson) 상태방정식과 이를 합한 3-파라미터 상태방정식인 RK-PR 상태방정식에 대한 비교 분석을 수행하였다. 대표적으로 낮은 임계압축 인자를 갖는 n-dodecane 연료와 높은 임계압축 인자를 갖는 JP-10 연료를 선정하여 두 연료의 열역학적 물성을 예측할 때 적합한 상태방정식을 제시하였다. 마지막으로 밀도와 비열의 예측 결과를 NIST REFPROP 데이터와 비교하여 검증하였다.

Key Words: Hydrocarbon Fuel(탄화수소 연료), Supercritical Fluid(초임계 유체), 3-parameter Equation of State(3-파라미터 상태방정식), Thermal Properties(열 물성), Cooling Channel(냉각채널)

Received 17 June 2022 / Revised 7 October 2022 / Accepted 13 October 2022

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

Nomenclature

a	: Parameter considering the effect of attractive forces among molecules
b	: Parameter considering the effect of repulsive forces among molecules
c_p	: Constant pressure specific heat
c_v	: Constant volume specific heat
$c_{v,0}$: Constant volume specific heat at ideal state
e	: Specific internal energy
e_0	: Specific internal energy at ideal state
MW	: Molecular weight
P	: Pressure
P_c	: Critical pressure
P^{sat}	: Vapor pressure
R_u	: Universal gas constant
T	: Temperature
T_c	: Critical temperature
T_r	: Reduced temperature
X	: Mole fraction
Z_c	: Critical compressibility factor
ρ	: Density
ρ_c	: Critical density
ω	: Acentric factor

1. 서 론

극초음속 영역에서 비행하는 비행체의 구조물 표면에는 충격파와 경계층의 상호작용으로 인해 높은 운동에너지가 열에너지로 전환되어 고온이 발생한다. 특히, 연소실은 초음속 연소로 발생하는 연소열이 추가로 발생한다. 비행시간 동안 비행체 구조물의 한계온도를 넘지 않게 하도록 연료를 재사용하는 재생냉각시스템이 많이 연구되고 있다[1-5]. 재생냉각시스템 내부의 작동 연료는 흡열반응으로 인해 열분해가 되고, 이를 통해 냉각성능을 향상시킨다. 또한, 연료가 냉각제로 사용되기 때문에 냉각시스템을 지나면서 열을 흡수한 연료는 인젝터 분사 직전에 연료의 열분

해 및 flash boiling이 용이하여 신속하게 산소와 반응하고 이를 통해 초음속 연소의 효율을 높여 연소 증진에 이점이 있다[6]. 극초음속 비행체에 사용되는 연료는 발열량이 높은 수소보다 일반적으로 단위 몰 당 에너지가 높고, 제어가 용이한 탄화수소 연료를 사용한다[7]. 이때 탄화수소 연료는 채널 내부에서 상변화 방지를 위해 초임계 영역에서 작동한다. 위와 같은 강점을 살려서 재생냉각시스템을 적절하게 설계하기 위해서는 초임계 영역에서 탄화수소 연료의 열 물성 정보가 필요하다. 탄화수소 연료의 물성을 예측하기 위한 여러 실험적인 연구들이 수행되어 왔지만 [8-11] 넓은 초임계 영역 대의 물성을 일일이 실험적으로 확인하기에는 제한적이다. 따라서 연료의 열 물성을 효과적으로 예측할 이론적 방법이 연구되고 있다.

밀도나 비열 같은 열역학적 물성치 예측은 extended corresponding states(ECS) 방법과 Benedict-Webb-Rubin(BWR) 상태방정식(EoS, Equation of State)이 가장 정확하게 물성을 예측한다고 알려져 있다[12]. 이 방법들은 실험치 기반으로 구해진 계수들을 활용하여 가장 정확도 높게 물성을 예측한다. 하지만 복잡한 비선형 방정식 형태이기 때문에 수치적으로 계산시간이 비효율적이다. 따라서 여러 연구에서는 적절한 정확도를 가지면서 수치적 계산에 적용하기 용이한 3차(cubic) EoS를 사용한다[13-15]. 지금까지 P_0T 의 관계를 정략적으로 설명하는 수많은 상태방정식(EoS, Equation of State)이 제시되었다. 기체 입자의 부피와 분자 간 인력을 고려하여 실제 기체의 특성을 반영하는 반데르발스 방정식(van der Waals equation)은 액체와 기체의 연속적인 특성을 정성적으로 설명할 수 있는 이론적인 EoS의 시초로 제시되었다. 그러나 이 EoS는 기체와 액체의 중간 특성을 나타내는 초임계 상태를 정확히 반영하지 못하고 무극성 구형 분자를 가정하여 만들어졌기 때문에 극성 분자에서는 한계가 존재하였다. 이를 해결하고자 반데르발스 방정식보다 순수성분 유체의 증기압 추산과 밀도 계산에 있어서 좀 더 개선된 Redlich-Kwong(RK) EoS가 개발되었다[16]. RK EoS도 여전히 극성이

큰 분자에는 실험 데이터와 오차가 존재하였고, 이후 Soave[17]는 극성 분자의 특성을 반영하고자 증기압에 밀접한 영향을 받는 계수에 편심 인자(ω , acentric factor)를 도입하여 RK EoS를 개선한 SRK EoS를 제시하였다. 하지만 SRK EoS는 임계 압축인자(Z_c , critical compressibility factor)를 예측하는데 실제 실험 데이터보다 너무 크게 예측되었고, Peng-Robinson(PR)이 임계점에서의 압축인자가 타당하도록 EoS를 변형하여 제시하였다. 이들은 모두 2-파라미터인 EoS로 특히 SRK EoS는 큰 Z_c 를 가지는 저분자량 탄화수소에 적합하고 PR EoS는 작은 Z_c 를 가지는 고분자량 탄화수소에 적합한 것으로 알려져 있다 [18,19]. 이후 두 가지 EoS의 특징을 살려 Z_c 의 영향도를 도입한 3-파라미터 RK-PR EoS가 Cismondi와 Mollerup[20]에 의해 제시되었다. 하지만 RK-PR EoS를 사용하여 물성을 예측할 때, 큰 Z_c 를 갖는 탄화수소는 내부에너지를 이용한 비열 계산에 있어서 수학적으로 특이점 문제가 발생한다. 이러한 특이점 문제가 발생하면 열역학적 관계식을 적용할 때 비열과 같은 열 물성 예측 시 진동문제가 발생하게 된다. Kim 등 [21]은 근본적인 열역학적 관계식에서부터 특이점 문제를 고려하여 비열 진동 현상을 제거하여 안정적인 물성 예측 연구를 수행하였다. 지금까지 열역학적 물성 예측을 위해 여러 가지 상태방정식에 관한 연구가 진행되어 왔지만 연료의 종류 및 환경에 따라 적절한 상태방정식을 적용할 필요가 있다.

본 연구에서는 상대적으로 작은 Z_c 를 갖는 n-dodecane 연료와 큰 Z_c 를 갖는 JP-10 연료를 대표적으로 선정하여 RK-PR EoS, SRK EoS, PR EoS에 대해 열역학적 물성 예측의 경향을 확인하였다. 또한, 상태방정식들의 예측 결과 비교를 통해 열역학적 물성 예측에 적절한 상태방정식을 제시하였다. 예측한 물성은 NIST REFPROP[22] 데이터와 비교하여 검증하였다.

2. 상태방정식 및 특이점 문제

2.1 상태방정식 및 열역학적 관계식

3-파라미터 상태방정식인 RK-PR 상태방정식은 Eq. 1과 같다. RK-PR EoS는 ECS 원리를 적용하여 만들어진 두 가지 EoS의 특징을 Z_c 의 영향을 반영한 δ 파라미터를 도입하여 만들어졌다. 이때 물질의 고유한 임계 값과 편심 인자를 사용하여 상태량을 계산하게 된다. RK-PR EoS는 두 가지 EoS의 특징을 반영하였기 때문에 저분자에서부터 고분자까지의 탄화수소 연료에 대해 초임계 특성을 반영한 물성 예측에 널리 사용되고 있다[23-25].

$$P = \frac{\rho R_u T}{MW - b\rho} - \frac{a\alpha(T)\rho^2}{(MW + \delta_1 b\rho)(MW + \delta_2 b\rho)} \quad (1)$$

여기서 δ_1, δ_2 파라미터는 Z_c 에 대한 영향을 고려하여 계산되는 파라미터이다. 파라미터 값들의 자세한 표현은 Table 1과 Table 2에 제시하였다. 여기서 a 와 b 는 분자 간의 인력과 척력을 고려한 파라미터이다. SRK EoS와 PR EoS를 결합한 Eq. 1에 대해 Table 3에 제시되어있는 파라미터 값들을 적용하면 각각 분리된 2-파라미터 EoS로 표현된다. Z_c 는 해당 성분에 대한 임계 압력(P_c), 임계 온도(T_c), 임계 밀도(ρ_c)를 이용하여 Eq. 2와 같이 정의된다.

$$Z_c = \frac{P_c}{\rho_c (R_u / MW) T_c} \quad (2)$$

혼합물이나 열분해에 대해서는 Eq. 3-5를 이용하여 계산할 수 있고, 편미분 값들은 선행연구에 제시되어있다[19]. 여기서 하 첨자 i 와 j 는 각각의 성분들에 해당하고, δ 파라미터의 하 첨자 1, 2 및 Table 2의 하 첨자와는 별개의 표기이다.

$$a_c = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N X_i X_j a_{ij} \alpha_{ij} \quad (3)$$

Table 1. Parameter in RK-PR EoS.

Parameter	Expression
δ_1	$d_1 + d_2(d_3 - 1.168Z_c)^{d_4} + d_5(d_3 - 1.168Z_c)^{d_6}$
δ_2	$(1 - \delta_1)/(1 + \delta_1)$
a	$\frac{3y^2 + 3yd + d^2 + d - 1}{(3y + d - 1)^2} \left(\frac{R_u T_c^2}{P_c} \right)$
b	$\frac{1}{(3y + d - 1)} \left(\frac{R_u T_c}{P_c} \right)$
d	$(1 + \delta_1^2)/(1 + \delta_1)$
y	$1 + [2(1 + \delta_1)]^{1/3} + \left(\frac{4}{1 + \delta_1} \right)^{1/3}$
α	$\left(\frac{3}{2 + T/T_c} \right)^k$
k	$(1.168Z_c A_1 + A_0)\omega^2 + (1.168Z_c B_1 + B_0)\omega + (1.168Z_c C_1 + C_0)$
ω	$-\log_{10}(P_r^{sat}) - 1$
T_r	T/T_c
P_r^{sat}	P^{sat}/P_c

Table 2. Coefficients in RK-PR EoS.

δ_i	value	k	value
d_1	0.428363	A_1	-2.4407
d_2	18.496215	A_0	0.0017
d_3	0.338426	B_1	7.4513
d_4	0.660000	B_0	1.9681
d_5	789.723105	C_1	12.5040
d_6	2.512392	C_0	-2.7238

$$b = \sum_{i=1}^N X_i b_i \quad (4)$$

$$\delta_1 = \sum_{i=1}^N X_i \delta_{1,i}, \delta_2 = \sum_{i=1}^N X_i \delta_{2,i} \quad (5)$$

내부에너지와 정적비열을 열역학적 관계식을 사용하여 계산할 수 있다. RK-PR EoS를 이용하여 물성 예측을 수행한 선행연구들에서는 내부에너지와 정적비열을 Eq. 6, 7과 같이 계산하여 제시하였다[19,26].

Table 3. Parameter in SRK EoS and PR EpS.

Parameter	Expression (SRK EoS)	Expression (PR EoS)
δ_1	1	$1 + \sqrt{2}$
δ_2	0	$1 - \sqrt{2}$
a	$0.42747 \left(\frac{R_u^2 T_c^2}{P_c} \right)$	$0.45724 \left(\frac{R_u^2 T_c^2}{P_c} \right)$
b	$0.08664 \left(\frac{R_u T_c}{P_c} \right)$	$0.07780 \left(\frac{R_u T_c}{P_c} \right)$
α	$[1 + S(1 - \sqrt{T/T_c})]^2$	
S	$S = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$	$S = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

$$e(T, \rho) = e_0(T) + \frac{1}{(\delta_1 - \delta_2)bMW} \left(T \frac{\partial a\alpha}{\partial T} - a\alpha \right) \times \ln \left(\frac{MW + \delta_1 b\rho}{MW + \delta_2 b\rho} \right) \quad (6)$$

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{\rho, Y_i} = c_{v,0} + \frac{T}{(\delta_1 - \delta_2)bMW} \left(\frac{\partial^2 a\alpha}{\partial T^2} \right) \times \ln \left(\frac{MW + \delta_1 b\rho}{MW + \delta_2 b\rho} \right) \quad (7)$$

여기서 하 첨자에 0이 붙은 변수는 이상기체 일 때의 내부에너지 및 정적비열 값이다. 이 값들은 NASA 7-coefficient polynomial fitting formula[27] 또는 hybrid chemistry (HyChem) model[28,29]에서 온도에 대한 다항식 형태로 제시된다. 정압비열의 경우는 Eq. 8을 이용하여 계산할 수 있다.

$$c_p = c_v + \frac{T}{\rho^2} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho_j}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T, Y_j}} \quad (8)$$

미분항들에 대한 식은 선행연구에 제시되어있다[19].

2.2 RK-PR EoS의 특이점 문제 분석

SRK와 PR EoS를 결합하는 과정에서 δ 값에 한계점이 존재하게 되는데, Z_c 가 0.29를 넘어가면

δ 는 $\sqrt{2}-1$ 의 값으로 제한하게 된다[20]. 특히, JP-10은 0.29보다 높은 Z_c 를 가지게 되어 δ 파라미터 값에 대해 제한된 값을 적용해야 한다. 이를 RK-PR EoS에 적용할 때 $\delta_1 = \delta_2$ 인 조건이 된다. 기존에 제시된 Eq. 6과 7에서는 $\delta_1 \neq \delta_2$ 일 때를 가정하여 유도하였기 때문에 Z_c 가 0.29보다 높은 임계 압축인자를 갖는 연료에 적용하게 되면 분모가 0으로 가게 되는 문제가 발생한다. 따라서 특이점을 고려하여 근본적인 열역학적 관계식에서부터 새로 계산해야 한다. 열역학적 관계식인 Eq. 9에 Eq. 1을 대입하여 Eq. 10과 같이 두 가지 조건에 의해 나누어 계산해야 한다. 위와 같은 방법으로 Kim 등[21]의 선행연구에서 $\delta_1 = \delta_2$ 인 조건까지 포함하여 특이점 문제를 해결하였다.

$$e(T, \rho) = e_0(T) + \int_0^\rho \left[\frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \right] d\rho \quad (9)$$

$$e(T, \rho) = \begin{cases} e_0(T) - \frac{1}{b\delta_1} \left(T \frac{\partial \alpha}{\partial T} - \alpha \right) \\ \quad \times \left(\frac{1}{\rho b \delta_1 + MW} - \frac{1}{MW} \right), & \text{if } \delta_1 = \delta_2 \\ e_0(T) + \frac{1}{(\delta_1 - \delta_2) b MW} \\ \quad \times \left(T \frac{\partial \alpha}{\partial T} - \alpha \right) \\ \quad \times \ln \left(\frac{MW + \delta_1 b \rho}{MW + \delta_2 b \rho} \right), & \text{if } \delta_1 \neq \delta_2 \end{cases} \quad (10)$$

이후 Eq. 11을 이용하여 정적비열을 계산하면 Eq. 12와 같이 두 조건에 대해 계산된다. 마지막으로 두 가지 조건에 대해 앞의 Eq. 8을 이용하여 정압비열을 계산한다.

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{\rho, Y_i} \quad (11)$$

$$c_v = \begin{cases} c_{v,0} - \frac{T}{b\delta_1} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2} \right) \\ \quad \times \left(\frac{1}{\rho b \delta_1 + MW} - \frac{1}{MW} \right), & \text{if } \delta_1 = \delta_2 \\ c_{v,0} + \frac{T}{(\delta_1 - \delta_2) b MW} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2} \right) \\ \quad \times \ln \left(\frac{MW + \delta_1 b \rho}{MW + \delta_2 b \rho} \right), & \text{if } \delta_1 \neq \delta_2 \end{cases} \quad (12)$$

여기서 아래 첨자 0은 이상기체에 대한 상태량이다. 대표적으로 고 임계 압축인자를 갖는 JP-10 연료를 기존에 제시된 Eq. 6과 7에 적용할 때 $\delta_1 = \delta_2$ 이기 때문에 분모가 0이 되어 특이점이 발생한다. 특이점에 의한 문제의 영향을 확인하고자 기존에 제시된 Eq. 7을 사용하였고 Z_c 가 제한 값보다 작은 값(약 0.250)을 갖는 n-dodecane 연료와 제한 값보다 큰 값(약 0.307)을 갖는 JP-10 연료에 대해 경향을 확인하였다. 서론에서 언급했듯이 스크램제트 연료로 사용되는 연료는 탄화수소 계열 연료이기 때문에 두 연료를 선정하였다.

n-dodecane 연료의 예측치는 존재하는 실험 데이터[30]와 비교하여 Fig. 1에 나타내었는데 최대 편차 6.2%를 보이는 정확도이다. 마찬가지로 JP-10 연료의 예측치는 존재하는 실험 데이터[31]와 비교하여 Fig. 2에 도시하였고 최대 편차 3.5%를 보이는 정확도이다. 나머지 영역들은 다음 장에서 NIST REFPROP 데이터와 비교하였다.

상대적으로 낮은 Z_c 를 갖는 n-dodecane은 Eq. 7을 적용하면 Fig. 1과 같이 특이점 문제가 발생하지 않아 진동이 발생하지 않는다. 반면에 JP-10 연료는 $\delta_1 \neq \delta_2$ 일 때의 기존에 제시된 Eq. 7을 적용하면 Fig. 2의 점선 결과와 같이 비열이 진동하게 된다. 이는 수학적으로는 분모에 0이 되어 계산 값이 무한대여야 하지만 δ_1, δ_2 파라

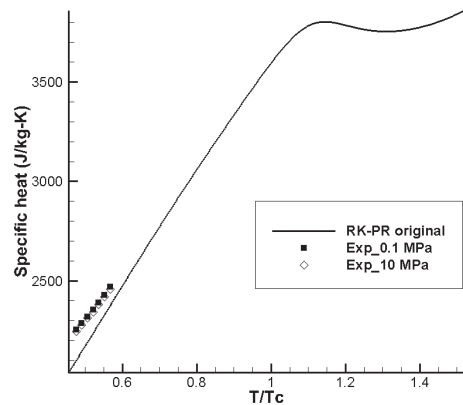


Fig. 1 Result of specific heat for n-dodecane at 6 MPa.

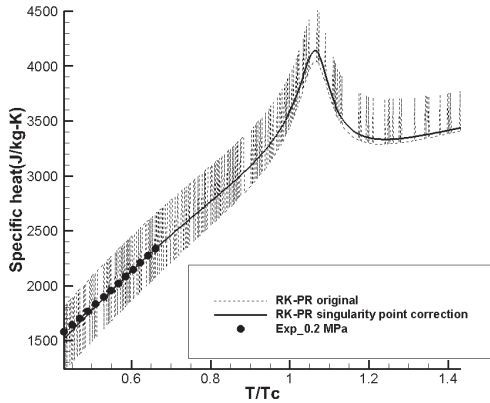


Fig. 2 Result of specific heat for JP-10 at 6 MPa.

미터를 수치적으로 적용해보면 두 파라미터를 계산하는 과정에서 둘 사이에 미세한 수치 오차가 존재하여 물성이 진동하게 되는 것이다. 이와 같은 문제는 Eq. 10과 12의 첫 번째 식을 사용하면 해결할 수 있다. 새롭게 특이점을 고려하여 유도된 식들은 혼합물인 연료에도 적용할 수 있다. 최종적으로 특이점 문제를 해결한 Eq. 12를 사용하면 Fig. 2의 실선 결과와 같이 진동 현상이 발생하지 않고 타당하게 예측하는 것을 볼 수 있다.

3. 상태방정식들의 예측 결과 및 분석

2-파라미터 EoS인 SRK EoS, PR EoS와 3-파라미터 EoS인 RK-PR EoS를 비교하여 이 세 가지 상태방정식을 이용한 물성 예측의 정확성을 확인하기 위해 NIST REFPROP 데이터와 물성 검증을 수행하였다. 예측치에 대한 정확도를 정량적으로 확인하고자 Eq. 13-15의 상대 편차(RD, Relative Deviation), 평균 편차(AAD, Average Absolute Deviation), 최대 편차(MAD, Maximum Absolute Deviation) 개념을 사용하였다. 여기서 Q 는 임의의 상태량이고, abs 는 절대값을 나타낸다.

$$RD(\%) = \frac{Q_{ref} - Q_{cal}}{Q_{ref}} \times 100 \quad (13)$$

$$AAD(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n abs(RD_i)}{n} \quad (14)$$

$$MAD(\%) = \max(abs(RD_i)) \quad (15)$$

확인하고자 하는 연료인 n-dodecane의 임계 압력은 1.817 MPa이고, JP-10의 임계 압력은 3.733 MPa이다. 두 연료에 대해 초임계인 상황을 가정하여 압력은 임계 압력보다 높은 6 MPa 일 때로 설정하여 비교하였다. n-dodecane 연료와 JP-10 연료의 밀도와 비열 예측 결과를 비교해보면 Fig. 3-6에서 볼 수 있듯이 세 가지 EoS의 경향성이 유사하였다. 정량적인 정확도를 확인하기 위해 세 가지 EoS의 편차를 계산하여 Table 4와 Table 5에 제시하였다. n-dodecane 연료의 결과에서는 SRK EoS가 밀도 예측 결과의 편차가 가장 크게 나타났는데 이는 EoS 본질적으로 두 가지 상이 공존하는 밀도에 대한 제약 조건 없이 증기압에 대해서만 맞도록 단순화된 제약조건을 사용해서 PvT 를 맞추었기 때문이다. 따라서 엔탈피나 엔트로피 같은 열역학적 상태량을 잘 예측할지 몰라도 액체 밀도에 대해서는 다소 부정확한 예측을 하게 되어 비열에서는 편차가 작지만, 밀도에서는 편차가 크게 발생한다 [32]. 또한, SRK EoS의 일반적인 특징으로 상대적으로 높은 Z_c 를 갖는 중간 분자에 대해 잘 예측하기 때문에 상대적으로 Z_c 가 낮고 분자량은 JP-10보다 높은 n-dodecane 연료에서 편차가 크게 나타났다. PR EoS는 Z_c 가 상대적으로 낮고 분자 자체가 더 큰 사슬형 또는 극성 화합물에 예측 적합도를 보이기 때문에 n-dodecane 연료의 물성 예측에 있어서 SRK EoS보다 정확함을 보인다[20]. JP-10 연료의 경우에는 밀도 예측에 대해서 SRK EoS의 평균 편차가 PR EoS보다 작게 나타난다. 하지만 최대 편차는 PR EoS가 작게 나타난다. 임계점 부근에서는 물성의 정확한 예측이 어렵기 때문에 최대 편차는 임계점 부근에서 가장 크게 나타난다. SRK EoS는 Z_c 가 0.28-0.29 부근의 연료에 대해 잘 예측하기 때문에 Z_c 가 상대적으로 유사한 크기의 값(약 0.307)

Table 4. Deviations of EoSs compared to NIST REFPROP data for n-dodecane.

EoS	Density		Specific heat	
	AAD(%)	MAD(%)	AAD(%)	MAD(%)
RK-PR	2.2	5.9	1.6	7.9
SRK	16.1	20.4	1.4	5.6
PR	7.9	11.9	1.8	7.6

Table 5. Deviations of EoSs compared to NIST REFPROP data for JP-10.

EoS	Density		Specific heat	
	AAD(%)	MAD(%)	AAD(%)	MAD(%)
RK-PR	5.8	17.8	5.2	10.2
SRK	4.5	15.6	2.2	7.3
PR	6.5	12.0	2.1	7.7

을 갖는 JP-10 연료에 대해서는 밀도를 예측할 때 평균 편차가 낮은 결과를 보인다. 하지만 PR EoS가 임계점 영역에서 더 잘 예측하기 때문에 평균 편차는 상대적으로 높지만, 최대 편차가 작게 나타난다[32].

비열 예측에 대해서는 SRK EoS와 PR EoS의 두 EoS가 유사한 예측 결과를 보였다. RK-PR EoS는 n-dodecane 연료의 밀도 예측에서 정확도 높은 특성을 보이지만 JP-10 연료의 밀도 예측에서는 그렇지 않은 결과를 보인다. RK-PR EoS의 한계 Z_c 가 0.29이기 때문에 이보다 낮은 Z_c 를 갖는 n-dodecane 연료에 대해서는 가장 잘 예측한다. 하지만 Z_c 가 0.29보다 높은 JP-10 연료에 대해서는 특이점 문제를 해결한 RK-PR EoS를 이용해도 안정적인 물성 예측은 가능하지만, 상대적으로 편차가 크게 나타난다. RK-PR EoS의 경우 한계 Z_c 가 정해져 있기 때문에 이상의 영역에서는 다소 부정확해지는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 낮은 Z_c 를 갖는 n-dodecane 연료의 경우에 밀도 예측은 RK-PR EoS가 적합하고, 비열의 경우 SRK EoS가 적합하다. 반면에 높은 Z_c 를 갖는 JP-10 연료는 밀도를 예측할 때 평균 편

차가 가장 작은 SRK EoS가 적합하고, 비열을 예측할 때는 SRK EoS나 PR EoS가 적합하다.

마지막으로 두 연료 예측치에 대해 NIST REFPROP 데이터와 EoS 간의 편차 원인을 살펴보면 NIST REFPROP 데이터는 열역학적 물성치 예측 시 실험 데이터 기반으로 정확도가 높은 ECS와 BWR을 사용하고[21], 본 연구에서는 Corresponding States Principle(CSP)에 의해 만들어진 일반화된 EoS를 사용하기 때문이다. ECS와 BWR EoS는 실험치 기반으로 확보하게 되는 scaling parameter나 shape factor들을 활용하여 정확도가 높다. 특히, 열역학적 관계식을 사용하는 비열의 경우에는 열역학적 관계식의 개발 배경에 근본적인 편차 이유가 추가로 존재한다. 열평형 조건을 위해 압력과 같은 단위를 갖는 퓨게시티(fugacity)를 도입하기 때문이다[33]. 비열을 계산하는데 밀도, 압력 그리고 온도가 사용된다. 밀도를 계산할 때 사용한 세 가지의 EoS들이 퓨게시티를 반영하여 만들어진 EoS들이므로 여기서 사용되는 편미분 항들의 정확도에 의해 발생한 오차이다. 동일 온도에서 압력 변화에 대한 상태량의 변화를 나타내는 퓨게시티 개념은 이상기체의 물리적 특성으로부터 이탈한 정도를 나타낸다. 이를 이용한 EoS들에서 계산한 밀도 오차로 인해 편미분 항의 정확도가 다소 낮아지게 되어 오차가 발생한다. 하지만 적절한 EoS를 선택하여 물성을 예측하는 경우에 두 연료 모두 평균 편차가 5% 이내로 예측하는 정확도를 보인다. 최종적으로 임계점을 적절히 예측하는지 확인하기 위해 편차가 낮았던 EoS를 선택하여 임계점을 기준으로 임계점 부근의 적절한 압력과 온도 범위에서 JP-10 연료와 n-dodecane의 밀도 값을 PvT 그림으로 Fig. 7과 8에 도시하였다. JP-10 연료의 경우, 임계 압력은 3.733 MPa, 임계 온도는 698 K으로 알려져 있고, n-dodecane 연료의 경우, 임계 압력은 1.817 MPa, 임계 온도는 658.1 K으로 알려져 있다. 임계점을 기준으로 상변화에 대한 밀도 예측의 타당함을 확인할 수 있다.

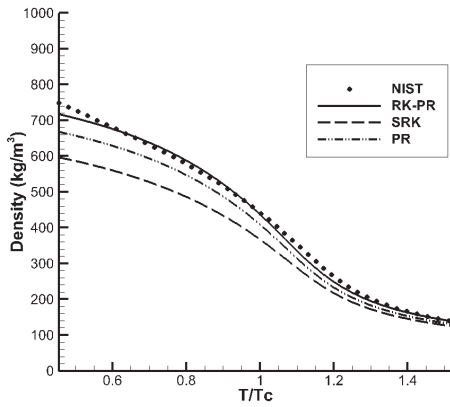


Fig. 3 Comparison of density with NIST REFPROP data for n-dodecane at 6 MPa.

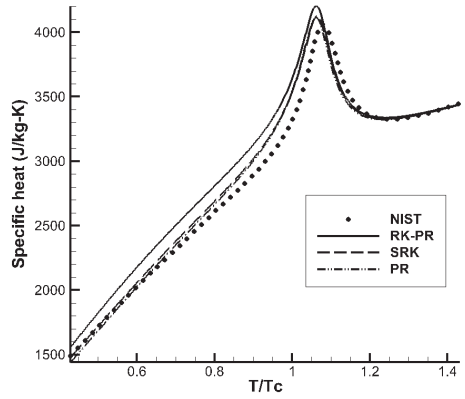


Fig. 6 Comparison of specific heat with NIST REFPROP data for JP-10 at 6 MPa.

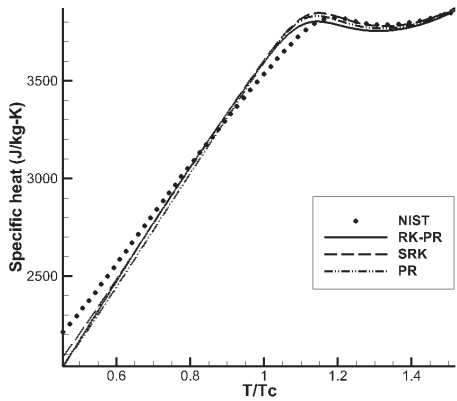


Fig. 4 Comparison of specific heat with NIST REFPROP data for n-dodecane at 6 MPa.

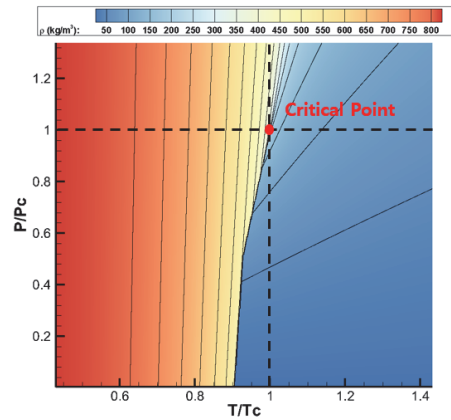


Fig. 7 PvT diagram of JP-10 fuel.

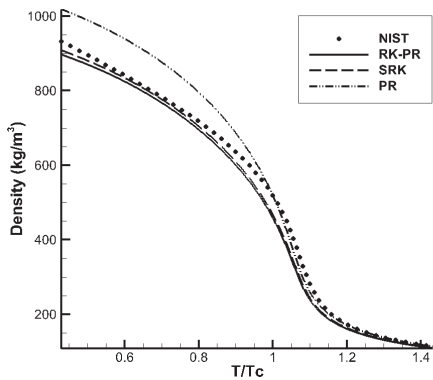


Fig. 5 Comparison of density with NIST REFPROP data for JP-10 at 6 MPa.

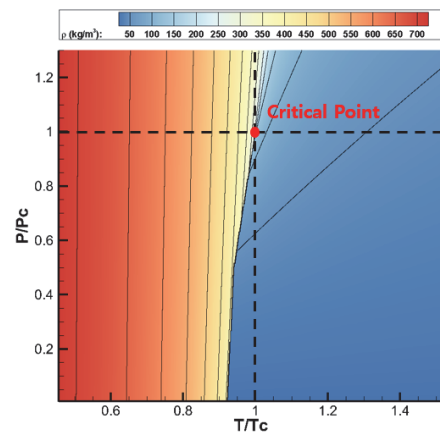


Fig. 8 PvT diagram of n-dodecane fuel.

4. 결 론

후 기

스크램제트 내부의 재생냉각채널 내부의 초임계 탄화수소 연료의 열역학적 물성을 효율적으로 예측하기 위해 널리 사용되는 RK-PR EoS, SRK EoS, PR EoS를 사용하였고 예측 결과를 비교하였다. 높은 임계 압축인자를 갖는 연료는 RK-PR EoS에 적용하여 열역학적 관계식을 사용할 때, 특이점 문제가 발생하기 때문에 선행연구에서 특이점 문제를 해결한 방법을 사용하였다. 상대적으로 낮은 임계 압축인자를 갖는 n-dodecane 연료와 높은 임계 압축인자를 갖는 JP-10 연료에 대해 대표적으로 밀도와 비열을 예측하였고, 물성 예측에 정확성이 높다고 알려진 NIST REFPROP 데이터와 비교하였다. 초임계 조건에서 n-dodecane의 경우, RK-PR EoS가 가장 정확도 높게 밀도를 예측했다. 이때 밀도는 평균 편차 2.2%, 최대 편차 5.9%로 계산되었다. 비열의 경우, SRK EoS가 가장 정확도 높게 비열을 예측하였고, 이때 평균 편차 1.4%, 최대 편차 5.6%로 계산되었다. JP-10의 경우, SRK EoS가 낮은 평균 편차를 나타내어 상대적으로 높은 정확도를 보였다. 이때 밀도는 평균 편차 4.5%, 최대 편차 15.6%로 계산되었다. 비열의 경우는 SRK EoS나 PR EoS가 유사한 정확도로 RK-PR EoS보다 정확하게 예측하였다. 이때 대략 평균 편차 2.1%, 최대 편차 7.3%로 계산되었다. 결과적으로 낮은 임계 압축인자를 갖는 n-dodecane 연료의 경우에 밀도 예측은 RK-PR EoS가 적합하고, 비열의 경우 SRK EoS가 적합하였다. 반면에 높은 임계 압축인자를 갖는 JP-10 연료는 밀도 예측에 있어서 평균 편차가 가장 작은 SRK EoS가 적합하고, 비열 예측에는 SRK EoS 또는 PR EoS가 적합한 것을 확인하였다.

본 연구에서 세 가지 EoS들의 정확도를 비교한 내용을 토대로 초임계 수치해석을 할 때, 상황에 맞게 적절한 EoS를 선택할 수 있고, 효율적인 물성 계산 방법으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 스크램제트 복합추진시스템 특화연구실 과제(과제코드: 16-106-501-035)의 지원을 받아 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Wang, Y., Li, S. and Dong, M., "Numerical study on heat transfer deterioration of supercritical n-decane in horizontal circular tubes," *Energies*, Vol. 7, No. 11, pp. 7535-7554, 2014.
2. Zhang, S., Feng, Y., Jiang, Y., Qin, J., Bao, W., Han, J. and Haidn, O.J., "Thermal behavior in the cracking reaction zone of scramjet cooling channels at different channel aspect ratios," *Acta Astronautica*, Vol. 127, pp. 41-56, 2016.
3. Zhang, S., Feng, Y., Zhang, D., Jiang, Y., Qin, J. and Bao, W., "Parametric numerical analysis of regenerative cooling in hydrogen fueled scramjet engines," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 25, pp. 10942-10960, 2016.
4. Li, Y., Xie, G. and Sunden, B., "Flow and thermal performance of supercritical n-decane in double-layer channels for regenerative cooling of a scramjet combustor," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 180, p. 115695, 2020.
5. Lee, K.W., Oh, M.K., Ham, H.C., Hwang, K.Y. and Cho, H.H., "Heat transfer characteristics under recirculation zone of ramjet combustor," *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, Vol. 11, No. 6, pp. 9-17, 2007.
6. Dong, D., Lu, Y., Yuan, Y. and Fan, X.,

- "Development of a radiative heating facility for studying flow and heat transfer in hydrocarbon-cooled structures," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 89, No. 6, p. 064901, 2018.
7. Yu, G., Li, J.G., Chang, X.Y., Chen, L.H. and Sung, C.J., "Investigation of kerosene combustion characteristics with pilot hydrogen in model supersonic combustors," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 17, No. 6, pp. 1263-1272, 2001.
 8. Qin, Z., Gong, S., Zhang, X., Bi, Q., Liu, Z. and Liu, G., "Experimental Measurement of JP-10 Density at 267 to 873 K under Pressures up to 6.00 MPa," *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 64, No. 1, pp. 218-225, 2018.
 9. Zhang, Q., Liu, X. and He, M., "Isobaric heat capacities of exo-tetrahydrodicyclopentadiene at temperatures from 323 K to 523 K and pressures up to 6 MPa," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 434, pp. 102-106, 2017.
 10. Wang, Y., Cheng, Y., Li, M., Jiang, P.X. and Zhu, Y., "Experimental and theoretical modeling of the effects of pressure and secondary reactions on pyrolysis of JP-10 at supercritical pressures," *Fuel*, Vol. 306, p. 121737, 2021.
 11. Gong, S., Zhang, X., Bi, Q., Liu, Z. and Liu, G., "Experimental Measurement of JP-10 Viscosity at 242.7-753.3 K under Pressures up to 6.00 MPa," *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 62, No. 11, pp. 3671-3678, 2017.
 12. Assael, M.J., Trusler, J.M. and Tsolakis, T.F., *Thermophysical properties of fluids: an introduction to their prediction*, Vol. 1, World Scientific, 1996.
 13. Zhu, H., Battistoni, M., Ningegowda, B.M., Rahantamialisoa, F.N.Z., Yue, Z., Wang, H. and Yao, M., "Thermodynamic modeling of trans/supercritical fuel sprays in internal combustion engines based on a generalized cubic equation of state," *Fuel*, Vol. 307, p. 121894, 2022.
 14. Jaubert, J.N. and Privat, R., "SAFT and cubic EoS: Type of deviation from ideality naturally predicted in the absence of BIPs. Application to the modelling of athermal mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 533, p. 112924, 2021.
 15. Jung, K., Kim, Y. and Kim, N., "Real-fluid modeling for turbulent mixing processes of n-dodecane spray jet under supercritical pressure," *International Journal of Automotive Technology*, Vol. 21, No. 2, pp. 397-406, 2020.
 16. Sengers, J.V., Kayser, R.F., Peters, C.J. and White, H.J., *Equations of state for fluids and fluid mixtures*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, North Holland, Netherlands, Ch. 4, 2000.
 17. Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state," *Chemical engineering science*, Vol. 27, No. 6, pp. 1197-1203, 1972.
 18. Feng, Y., Qin, J., Zhang, S., Bao, W., Cao, Y. and Huang, H., "Modeling and analysis of heat and mass transfers of supercritical hydrocarbon fuel with pyrolysis in mini-channel," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 91, pp. 520-531, 2015.
 19. Kim, S.K., Choi, H.S. and Kim, Y., "Thermodynamic modeling based on a generalized cubic equation of state for kerosene/LOx rocket combustion," *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 3, pp. 1351-1365, 2012.
 20. Cismondi, M., and Mollerup, J., "Development and application of a three-parameter RK - PR equation of state," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 232, No. 1-2, pp. 74-89, 2005.
 21. Kim, J.S., Seo, J., Han, D. and Kim, K.H.,

- "Prediction of thermochemical and transport properties of hydrocarbon aviation fuel in supercritical state with thermal decomposition," *Fuel*, Vol. 325, p. 124805, 2022.
22. Lemmon, E.W., Huber, M.L. and McLinden, M.O., "NIST reference fluid thermodynamic and transport properties - REFPROP," NIST standard reference database-23-v7, 2002.
23. Tassin, N.G., Reartes, S.R., Zabaloy, M.S. and Cismondi, M., "Modeling of solid-fluid equilibria of pure n-alkanes and binary methane+ n-alkane systems through predictive correlations," *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 166, p. 105028, 2020.
24. Cotabarren, N.S., Velez, A.R., Hegel, P.E. and Pereda, S., "Prediction of volumetric data in supercritical reactors," *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 61, No. 8, pp. 2669-2675, 2016.
25. Kang, J. and Sung, H.G., "Kerosene/GOx dynamic combustion characteristics in a mixing layer under supercritical conditions using the LES-FPV approach," *Fuel*, Vol. 203, pp. 579-590, 2017.
26. Kim, S.K. and Kim, Y., "Thermophysical properties of dimethyl ether at near-and supercritical pressures using generalized cubic EoS," *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 92, pp. 16-23, 2014.
27. McBride, B.J., "NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species. National Aeronautics and Space Administration," John H. Glenn Research Center at Lewis Field, 2002.
28. Wang, H., Xu, R., Wang, K., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Davidson, D.F. and Egolfopoulos, F.N., "A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry-I. Evidence from experiments, and thermodynamic, chemical kinetic and statistical considerations," *Combustion and Flame*, Vol. 193, pp. 502-519, 2018.
29. Xu, R., Wang, K., Banerjee, S., Shao, J., Parise, T., Zhu, Y. and Wang, H., "A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry - II. Reaction kinetic models of jet and rocket fuels," *Combustion and Flame*, Vol. 193, pp. 520-537, 2018.
30. Bessières, D., Saint-Guirons, H., and Daridon, J.L., "High pressure measurement of n-dodecane heat capacity up to 100 MPa. Calculation from equations of state," *International Journal of High Pressure Research*, Vol. 18, No. 1-6, pp. 279-284, 2000.
31. Good, W.D., "Department of energy bartlesville ok bartlesville energy technology center," Thermodynamics of organic compounds, 1980.
32. Assael, M.J., Trusler, J.M. and Tsolakis, T.F., *Thermophysical properties of fluids: an introduction to their prediction (Vol. 1)*, World Scientific, 1996.
33. Soave, G., Barolo, M. and Bertucco, A., "Estimation of high-pressure fugacity coefficients of pure gaseous fluids by a modified SRK equation of state," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 91, No. 1, pp. 87-100, 1993.