

극성 할로젠 탄화수소 화합물 물성 예측에 BWRS 상태 방정식의 응용

이태종 · 김부웅*

경북대학교 공과대학 화학공학과

*부산대학교 공과대학 화학공학과

Application of the BWRS equation of state of polar halocarbons

Tae-Jong Lee and Bu-Ung Kim*

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Teagu, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

요 약

극성 할로젠 탄화수소 화합물의 정확한 물성예측을 얻고자 BWRS 상태 방정식의 일반화된 23개 상수를 각 물질에 대하여 최적화 하였다. Multiproperty analysis 방법이 최적의 23개 상수를 구하는데 사용되었다. 각 물질의 최적 23개 상수값과 acentric factor 혹은 orientation parameter를 사용하여 물성 예측을 한 결과 O.A.A.D.는 밀도가 0.4%, 엔탈피가 0.33 Kcal/kg 그리고 증기압은 0.39%로 고찰하였다. 이 결과는 일반화된 23개 상수를 사용하여 얻은 물성예측 보다 월등히 향상된 결과를 보여준다.

Abstract—The generalized 23 constants of the Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS) equation of state were modified to achieve accurate predictions of thermo-physical properties for polar halocarbons. Multiproperty analysis was employed to obtain an optimum set of 23 constants for individual halocarbons. The overall average absolute deviations of predicted properties for those halocarbons using the 23 constants optimized for each halocarbon with use of either an acentric factor or orientation parameters are 0.41% for density, 0.33 Kcal/kg for enthalpy and 0.39% for vapor pressure. These results show a remarkable improvement in predicting properties over the ones obtained by use of the generalized constants for all the ten halocarbons tested here.

1. 서 론

에너지 변환계에서 작동유체의 정확한 물성 예측은 열기관에 모사개발에 중요한 부분이다. 본 연구에서는 극성을 띠고 있는 물질을 취급하고자 10개의 할로젠 탄화수소 화합물(halogenated hydrocarbon, halocarbon)을 선택 하였다. 이들은 다양한 극성을 띠며, 풍부한 데이터가 구축되어 있다. 그 대상 물질들은 다음과 같다.

Trichlorofluoromethane (CCl_3F , R-11), Dichlorodifluoromethane (CCl_2F_2 , R-12), Chlorotrifluoromethane (CClF_3 , R-13), Carbon tetrafluoride (CF_4 , R-14), Chlo-

rodifluoromethane (CHClF_2 , R-22), Fluoroform (CHF_3 , R-23), 1,2,2 Trichlorotrifluoroethane ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, R-113), 1,2 Dichlorotetrafluoroethane ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, R-114), Chlorodifluoroethane ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClF}_2$, R-142b), Ethylene difluoride ($\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$, R-152a).

상태 방정식은 BWRS(Benedict-Webb-Rubin-Starling)를 사용하였으며, 먼저 기존의 일반화된 23개 상수와 acentric factor를 사용하여 halocarbon의 물성을 예측하였다. 이들 예측을 개선하기 위하여 orientation parameter¹⁾를 사용하여 얻은 결과 몇개의 할로젠 탄화수소 화합물에 대해 증기압의 예측은 향상되었으나,

높은 극성을 가지는 물질의 물성예측은 향상되지 못하였다. 그리하여 높은 극성의 물질에 대해서는 최적의 23개 상수를 구하여 물성예측을 크게 향상시켰고, 나머지 물질에도 최적의 23개 상수를 사용하여 정확한 물성예측을 할 수 있었다.

2. 상태 방정식

본 연구에 사용한 무차원 형태의 BWRS 상태방정식은 다음과 같다¹⁾.

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

식 (1)을 통한 전형적인 열역학적 관계로부터 유도된 enthalpy departure, $H-H^\circ$ 는 다음과 같다.

$$\frac{(H-H^\circ)}{R(\epsilon/k)} = \rho^* (B_1 T^* - 2 B_2 - 4 B_3 T^{*-2} + 5 B_9 T^{*-3} - 6 B_{11} T^{*-4}) + \rho^{*2} (B_5 T^* - 1.5 B_6 - 2 B_{10} T^{*-1}) + 0.2 \rho^{*5} (6 B_7 + 7 B_{12} T^{*-1}) + B_8 (3 - (310.5 B_4 \rho^{*2} - B_4^2 \rho^{*4}) \exp(-B_4 \rho^{*2})) B_4^1 T \quad (2)$$

여기서 H는 유체의 엔탈피이고, H° 는 계의 온도에서 유체의 이상기체상태 엔탈피이다. Entropy departure, $S-S^\circ$ 는 다음과 같다.

$$\frac{(S-S^\circ)}{R} = -\ln(\rho^* R T^* \epsilon/k \sigma^3) - \rho^* (B_1 + 2 B_3 T^{*-3} - 3 B_9 T^{*-4} + 4 B_{11} T^{*-5}) - 0.5 \rho^{*2} (B_5 + B_{10} T^{*-2})$$

$$+ 0.2 B_{12} \rho^{*5} T^{*-2} + 2 B_8 [1 - (1 + 0.5 B_4 \rho^{*2}) \exp(-B_4 \rho^{*2})] B_4^{-1} T^{*-3} \quad (3)$$

여기서 S는 유체의 엔트로피이고, S° 는 계의 온도와 단위 압력에서 유체의 이상기체상태 엔트로피이다.

식 (1)에 있는 상수 $B_i(i=1, 12)$ 는 (4) 식으로 일반화된다.

$$B_i = a_i + \gamma b_i \quad (4)$$

여기서 a_i 는 isotropic part이고 b_i 는 anisotropic part이다. a_i 와 b_i 는 n-paraffin계의 methane에서 n-decane까지의 밀도, 증기압, 엔탈피의 실험치를 사용하여 multiproperty analysis 방법으로부터 구하였으며, 일반화된 상수, a_i 와 b_i 는 Table 1에 나타내었다^{1,2)}.

Table 1. Generalized 23 constants 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

Table 2. Characterization parameters of halogenated hydrocarbons.

Component	Formula	T_c (K)	ρ_c (Kgmol/m ³)	ω	M_{wt}	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-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

Orientation parameter, γ 는 acentric factor, ω 와 유사하지만 multipole anisotropies, weak steric과 같은 분자상호간의 비이상적인 효과를 포괄적으로 나타낸다³⁾. 각 물질의 orientation parameter는 acentric factor를 초기치로 하여 multiproperty analysis 방법으로 구하였다. 일반화된 상수(ai, bi)값을 구할때는 Pitzer의 acentric factor 값이 사용되었다. 여기서 환산밀도 ρ^* 와 환산온도 T^* 는 다음 두 식으로부터 각각 구한다.

$$\rho^* = \rho \sigma^3 \quad (5)$$

$$T^* = k T / \epsilon \quad (6)$$

Molecular energy parameter, ϵ 와 molecular size parameter, σ 의 값은 임계물성치로부터 계산된다³⁾.

$$\epsilon = k T_c / 1.2593 \quad (7)$$

$$\sigma = 0.3189 / \rho_c \quad (8)$$

BWRS 상태방정식에 이용한 halocarbon의 특성 물성치(characterization properties)의 값들을 Table 2에

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

Component	Prop.	No. data	Total	Tem. range, K	Press. range, KPa
R-11	ρ	138	74	208.15~516.48	0.90~3505.91
	H-H°	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°	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°	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°	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°	148		172.04~477.59	1.86~4255.20
	P _v	26		199.82~338.71	16.54~2729.75
R-23	ρ	132	277	149.82~499.82	4.27~3741.27
	H-H°	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°	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°	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°	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°	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° : 1383, P_v : 29

나타내었다⁴⁾.

본 연구에 사용한 BWRS 상태방정식은 국내의 공정 설계 및 모사 해석화에 사용되고 있는 Design-II, Aspen-plus와 같은 simulation program package에 사용되고 있다^{5,6)}. 물성치예측 결과표에 있는 average absolute percentage deviation, AAD(%)와 average absolute deviation, AAD는 다음과 같이 정의한다.

$$A.A.D = 1/n \sum_{i=1}^n [|P_{ei} - P_{ci}|] \quad (9)$$

$$A.A.D(\%) = 1/n \sum_{i=1}^n [(P_{ei} - P_{ci})/P_{ei}] \times 100 \quad (10)$$

여기서 i는 i번째 data point를 나타내고 P_{ei}는 열역학 물성의 실험치, P_{ci}는 열역학 물성의 계산치를 나타낸다.

Table 4. Comparison of thermodynamic properties prediction of halogenated hydrocarbons between Pitzer acentric factor and orientation parameter.

Component	ω, γ values		Predictions		
	ω	Value	ρ	H-H°	P _v
	γ		(%)	(Kcal/Kg)	(%)
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
O.A.A.D.	γ		1.19	0.45	2.12

Overall Average Absolute Deviation (O.A.A.D)는 해당 물질들에 대한 각 물질들의 평균 A.A.D(%) 혹은 A.A.D(kcal/kg)를 나타낸다. 사용된 물성치는 ASHRAE에서 발췌하였다^{4,7,8)}.

이 물성은 증기압, 포화액체 및 포화기체의 밀도와 엔탈피 그리고 과열영역의 기체 밀도와 엔탈피들로 구성되어 있다. 각 성분의 데이터 수 및 온도와 압력의 범위를 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 일반화된 23개 상수와 세번째 매개변수가 물성예측에 미치는 영향.

BWRS 상태 방정식의 일반화된 23개 상수와 Pitzer acentric factor를 사용하여 halocarbon의 물성을 예측한

Table 5. Comparison of thermodynamic properties prediction of halocarbons between acentric factor and orientation parameter using optimum 23 constants.

Component	ω, γ values		Predictions		
	ω	Value	ρ	H-H°	P _v
	γ		(%)	(Kcal/Kg)	(%)
R-11	ω	0.1917	0.20	0.12	0.22
	γ	0.1919	0.20	0.12	0.23
R-12	ω	0.1764	0.26	0.08	0.28
	γ	0.1766	0.26	0.08	0.27
R-13	ω	0.1717	0.23	0.36	0.53
	γ	0.1718	0.23	0.36	0.52
R-14	ω	0.1777	0.48	0.24	0.23
	γ	0.1779	0.49	0.23	0.23
R-22	ω	0.2221	0.28	0.18	0.31
	γ	0.2220	0.28	0.18	0.31
R-23	ω	0.2694	0.51	0.23	0.39
	γ	0.2704	0.51	0.24	0.35
R-113	ω	0.2541	0.36	0.14	0.38
	γ	0.2541	0.36	0.14	0.38
R-114	ω	0.2546	0.21	0.08	0.16
	γ	0.2549	0.21	0.08	0.14
R-142b	ω	0.2364	1.06	0.66	0.61
	γ	0.2365	1.06	0.66	0.61
R-152a	ω	0.2643	0.55	0.95	0.63
	γ	0.2644	0.55	0.95	0.63
O.A.A.D.	ω		0.41	0.33	0.37
O.A.A.D.	γ		0.41	0.33	0.37

결과(Table 4), 낮은 극성을 가지는 물질에 대해서는 R-13의 밀도(2.61 A.A.D.(%)), R-11의 증기압(1.99 A.A.D.(%)) 그리고 R-114의 증기압(2.40 A.A.D.(%))을 제외하고는 비교적 정확하게 물성예측을 하였다. 그러나 높은 극성을 보이는 R-142b의 밀도(2.76 A.A.D.(%))와 증기압(5.54 A.A.D.(%)), R-152a의 증기압(9.08 A.A.D.(%))은 큰 편차를 보였다.

Table 4에서 orientation parameter를 사용한 물성 예측의 결과는 밀도와 엔탈피의 예측에는 영향을 미치지 않으며 증기압의 예측에만 영향을 미치는 것으로 고찰되었다. 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 orientation parameter, γ 에 의하여 향상되었다. 하지만 dipole moment가 2.27 debye인 R-152a의 증기압의 물성 예측은 개선이 되고 있지 않다. Orientation parameter는 Pitzer acentric factor 값으로부터 미세하게 변화하면서 물성 예측을 개선하고 있음을 고찰할 수 있다.

Orientation parameter의 도입으로 인하여 몇개의

할로젠 탄화수소 화합물의 증기압의 물성 예측을 개선할 수 있었지만 높은 극성을 보이는 물질에 대해서는 크게 개선해야 할 필요성을 보여주었다. 이것은 높은 극성을 보이는 물질에 대해서는 상태 방정식의 상수나 매개변수의 수정, 혹은 새로운 매개변수의 도입이 필요함을 시사하고 있다. 이에 본 연구에서는 극성이 높은 물질의 물성 예측 개선을 위하여 n-paraffin계 물질에 대해 일 반화된 23개 상수를 변화하여 10개 할로젠 탄화수소 화합물에 대한 각 물질의 최적의 23개 상수를 구하는 방법을 시도하였다.

3-2. 최적의 23개 상수와 세번째 매개변수가 물성 예측에 미치는 영향.

Multiproperty analysis 방법을 사용하여 각 halocarbon에 대한 최적의 BWRs 23개 상수를 구한 뒤 물성 예측을 하였다. Table 5에서는 각 물질에 대한 최적의 23개 상수를 사용하고 세번째 매개변수로 ω 를 사용한 경우와 γ 를 사용한 경우의 물성예측 결과를 함께 나타 내었다. 높은 극성을 보이는 R-142b와 R-152a의 물성

Table 6. Generalized 23 constants and Optimum 23 constants of R-11, R-12, R-13, R-14 and R-22.

	Generalized 23 const.	Optimum 23 constants for halocarbons				
		R-11	R-12	R-13	R-14	R-22
a ₁	1.45907	1.44789	1.46219	1.45918	1.47843	1.45683
b ₁	0.328721	0.815781	0.687353	0.834419	0.411289	0.340701
a ₂	4.98813	5.23921	4.99167	5.00058	4.95121	5.02242
b ₂	-2.64399	-4.48234	-2.67528	-2.58289	-2.74699	-2.66026
a ₃	2.20704	2.15578	2.20608	2.15227	2.18579	2.20837
b ₃	11.3293	11.0599	11.3250	10.9240	11.2125	11.3364
a ₄	4.86121	4.62590	4.85584	4.91753	4.89196	4.83887
a ₅	4.59311	4.22685	4.57294	4.41352	4.54708	4.57687
b ₅	2.79979	2.84814	2.10756	2.71192	2.65378	2.81914
a ₆	5.06707	5.05394	5.07291	5.16580	5.11602	5.06306
b ₆	10.3901	9.40081	10.3874	9.70843	10.5680	10.3284
a ₇	11.4871	11.5554	11.6990	12.4217	12.1612	11.6036
b ₇	10.3730	10.7174	11.5669	18.3586	14.1617	10.8959
a ₈	9.22469	8.69415	9.21458	9.02057	9.08384	9.23679
b ₈	20.5388	18.4046	20.5106	20.4304	20.0025	20.6338
a ₉	0.09462	0.082157	0.097360	0.066558	0.101719	0.094578
b ₉	2.76010	2.69312	2.75682	2.52874	2.80089	2.75982
a ₁₀	1.48858	1.51594	1.49030	1.56481	1.52935	1.48159
b ₁₀	-3.11349	-3.00285	-3.10773	-2.65695	-2.88987	-3.14641
a ₁₁	0.01527	0.001574	0.013639	0.73E-4	0.022524	0.013188
b ₁₁	0.189147	0.114858	0.179921	0.046110	0.229951	0.179784
a ₁₂	3.51486	2.77693	3.23776	2.24960	3.12430	3.30614
b ₁₂	0.94259	0.232310	0.002696	0.003389	0.001186	0.002876

Table 7. Generalized 23 constants and Optimum 23 constants of R-23, R-113, R-114, R-142b and R-152a.

	Generalized 23 const.	Optimum 23 constants for halocarbons				
		R-11	R-12	R-13	R-14	R-22
a ₁	1.45907	1.36072	1.51276	1.31256	1.42443	1.57635
b ₁	0.328721	0.361297	0.631560	0.772565	1.54937	0.906048
a ₂	4.98813	5.41128	5.02370	5.92818	5.06293	5.37330
b ₂	-2.64399	-3.92086	-2.98594	-6.33662	-3.13191	-1.92102
a ₃	2.20704	2.04821	2.19142	1.96056	2.41699	2.23872
b ₃	11.3293	10.8287	11.2721	10.4389	12.2274	11.4615
a ₄	4.86121	4.56200	4.86523	4.84787	4.37160	4.58326
a ₅	4.59311	4.49333	4.43970	3.95950	4.83619	4.56801
b ₅	2.79979	3.53747	2.42568	3.72599	1.18065	3.29466
a ₆	5.06707	4.97562	5.11484	4.51026	5.33712	5.13179
b ₆	10.3901	9.50453	10.5015	6.92655	10.8349	10.4438
a ₇	11.4871	10.5618	11.8561	10.7786	11.0394	10.9711
b ₇	10.3730	6.89602	11.8194	7.54391	11.6287	8.41399
a ₈	9.22469	8.58198	9.09480	7.57609	9.26415	9.57530
b ₈	20.5388	18.7522	20.0880	14.7537	21.0368	21.9850
a ₉	0.09462	0.127440	0.097831	0.135883	0.220515	0.117384
b ₉	2.76010	2.88059	2.77266	2.91604	3.27530	2.84415
a ₁₀	1.48858	1.48173	1.52409	1.52427	1.56435	1.40731
b ₁₀	-3.11349	-3.15409	-2.97561	-3.00039	-2.78538	-3.42495
a ₁₁	0.01527	0.028649	0.013788	0.013857	0.01422	0.020029
b ₁₁	0.189147	0.238286	0.183325	0.185659	0.163336	0.123805
a ₁₂	3.51486	2.30475	3.33525	3.19780	2.19496	2.79909
b ₁₂	0.94259	0.585519	0.235908	0.62E-03	1.01385	0.26E-03

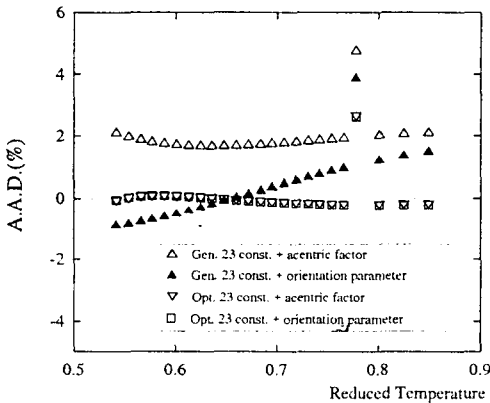


Fig. 1. The effect of the third parameter and 23-const. on vapor pressure prediction of R-11.

예측이 크게 개선됨을 고찰하였다.

R-142b의 밀도는 1.06%, 증기압은 0.61%, R-152a는 밀도가 0.55%, 증기압은 0.63%이다. 각 물질들에 대한

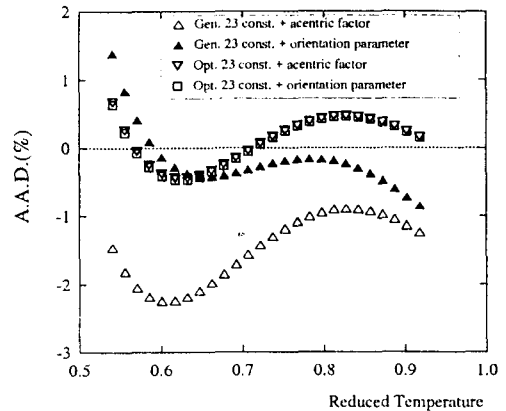


Fig. 2. The effect of the third parameter and 23-const. on vapor pressure prediction of R-22.

증기압의 예측이 모두 0.63% 이하에서 이루어지고 있고 밀도는 R-142b가 1.06%이나 다른 9개에 대한 A.A.D.(%)는 0.51% 이하로 예측되었다. 엔탈피 예측은 모두 0.95

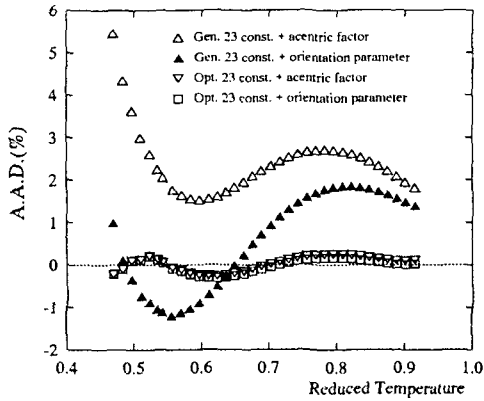


Fig. 3. The effect of the third parameter and 23-const. on vapor pressure prediction of R-114.

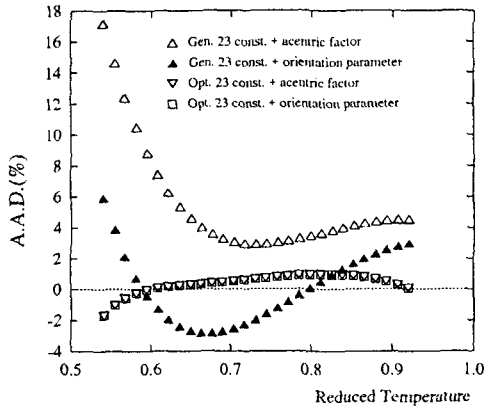


Fig. 4. The effect of the third parameter and 23-const. on vapor pressure prediction of R-142b.

Kcal/kg 이하에서 이루어지고 있다.

일반화된 상수를 사용하였을때의 결과(Table 4)와 비교하고자 O.A.A.D를 고찰하면 밀도가 1.19%에서 0.41%로, 엔탈피는 0.45 Kcal/kg에서 0.33 Kcal/kg, 그리고 증기압이 2.80%에서 0.37%로 크게 개선됨을 알수있다. 최적의 상수를 사용할 경우 orientation parameter는 acentric factor 값에서 거의 변화하지 않고 물성 예측에도 영향을 미치지 않고 있다. 이것은 23개의 최적상수에 의해 각 물질의 물성예측을 최적화할 수 있는 조건이 이미 성립되었기 때문에, orientation parameter가 더 이상의 물성 예측의 개선에 기여하지 못하는 것으로 사료된다. 각 물질에 대한 최적의 BWRS 상수값을 Table 6과 7에 나타내었다.

Fig. 1에서 5까지는 4 가지의 모사상황에서의 환산온도에 따르는 각 물질의 증기압의 물성예측의 변화를

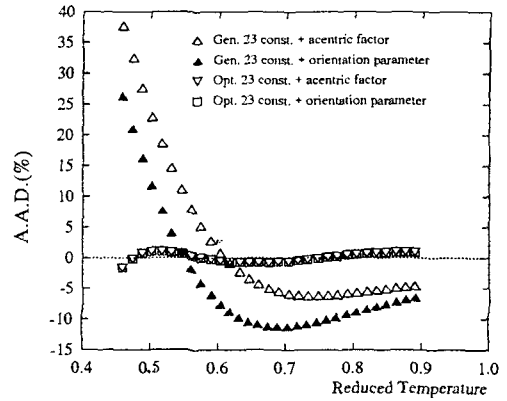


Fig. 5. The effect of the third parameter and 23-const. on vapor pressure prediction of R-152a.

도시하였다. 최적의 상수를 사용할 경우 가장 정확한 물성 예측을 할수 있음을 보여준다.

4. 결 론

- 1) 일반화된 23개 상수와 orientation parameter를 사용하여 물성예측을 하면 밀도와 엔탈피의 예측에는 영향을 미치지 않고 R-11,R-22,R-142b 그리고 R-152a의 증기압만의 예측을 개선할 수 있었다.
- 2) 각 냉매에 대한 최적의 23개 상수를 구해 물성예측을 한 결과, 일반화된 23개 상수를 사용하였을 경우 보다 밀도, 엔탈피, 증기압에서 뛰어난 물성예측을 할 수 있었다. 정확한 물성예측은 각 물질의 최적의 BWRS 23개 상수를 사용하면 달성될 수 있다고 사료된다.
- 3) 최적의 23개 상수를 사용한 경우, Pitzer acentric factor의 sensitivity analysis에 의한 더 이상의 물성예측 개선은 이루어 지지 않으며 그 값도 변화가 없음을 고찰할 수 있다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구구조성비에 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

$H-H^\circ$: Specific enthalpy departure of fluid, Kcal/Kg
H°	: Specific enthalpy of fluid in ideal gas state
k	: Boltzmann constant (1.38054×10^{-23} J/K)
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

ϵ	: Characteristic molecular-energy parameter
σ	: Characteristic molecular-size parameter
γ	: Orientation parameter
ρ	: Density, Kgmol/m ³
ρ_c	: Critical density, Kgmol/m ³
ρ^*	: Reduced density, $\rho^* = \rho/\rho_c$
μ	: Dipole moment (1 debye = 10^{-18} (dyne·cm ⁴) ^{1/2})
μ^*	: Reduced dipole moment

참고문헌

1. Lee, T. J., Lee, L. L. and Starling, K. E.: *Advances in chemistry series*, 182 (1979).
2. Cox, K. W., Bono, J. L., Kwok, Y. C. and Starling, K. E.: I ϵ *EC-Fund*, **10**, 245-250 (1971).
3. Brule, M. R., Lin, C. T., Lee L. L., and Starling, K.E.: *AIChE J.*, **28**, 616 (1982).
4. ASHRAE Handbook of Fundamentals, ASHRAE, Inc., (1981).
5. Aspen plus introductory manual, MIT, Sept. (1984).
6. Design II User's Guide, Chemshare Co. (1988).
7. ASHRAE Thermodynamic Properties of Refrigerants.; ASHRAE, Inc., (1969).
8. ASHRAE's Thermophysical Properties of Refrigerants, ASHRAE, Inc., (1976).
9. Downing, R. C., Refrigerant Equations, Ashrae-Trans., **80**, Pr. 2, 158 (1974).
10. Morsy, T. E.: *J. chem. and Eng. data*, **15**(2), 256 (1970).
11. Nishiumi, H.: *Bulletin of the College of Engineering*, H^osei Univ., **20** (1984).
12. Nishiumi, H.: *J. of Chem. Eng. of Japan*, **22**, 2 (1989).