

순수물질의 증발 엔탈피 상관식 개발

박 경 근

국민대학교 기계자동차공학부
136-702 서울시 성북구 정릉동 861-1
(2003년 2월 12일 접수, 2003년 3월 7일 채택)

Development of a Correlation of the Enthalpy of Vaporization for Pure Substances

Kyoung Kuhn Park

School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin University, 861-1 Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul 136-702, Korea
(Received 12 February 2003; accepted 7 March 2003)

요 약

증발 엔탈피에 대한 2항 상관식을 제안하였다. 이 상관식을 이용하여 41개 순수물질의 증발 엔탈피 자료를 곡선 집합하였으며 평균 AAD(평균절대편차)가 0.16%이었다. 이는 Xiang(0.30%), Somayajulu(0.24%), Guermouche-Vergnaud(0.23%) 등의 기존 상관식보다 우수한 결과이다. 본 연구에서 제안하는 상관식은 데이터가 있는 전 온도 범위에서 쓸 수 있다.

Abstract – A two-term correlation equation of the enthalpy of vaporization is proposed. The correlation equation is used to fit the enthalpy data for 41 pure substances yielding an average AAD of 0.16%. The result compares with those of conventional equations, such as Xiang(0.30%), Somayajulu(0.24%) and Guermouche-Vergnaud(0.23%). The equation proposed in this work is valid over the entire temperature range where data points exist.

Key words: Correlation, Enthalpy of Vaporization, Latent Heat

1. 서 론

증발 엔탈피(enthalpy of vaporization) 즉, 증발 잠열(latent heat of vaporization)의 계산은 상변화 과정을 해석하거나, 상변화 열전달 계수를 예측할 때 필요하다. 증발 엔탈피 값의 대부분은 Clapeyron 식을 사용하거나 상태 방정식의 포화 조건을 찾아 계산한 결과이다. 이러한 계산 과정은 복잡하므로 간단한 수작업으로 증발 엔탈피를 계산하는 것이 필요한 경우에는 독립적인 상관식을 이용하는 것이 편리하다. 대표적인 상관식으로 Watson 식 [1]이 있으며 그 외에도 여러 상관식[2-7]이 개발되어 있다. 본 연구에서는 1) 증발 엔탈피에 관한 상관식을 제안하고, 2) 이를 증발 엔탈피 데이터에 곡선 집합하고, 3) 기존 상관식과 성능을 비교하고자 한다.

2. 증발 엔탈피 상관식

대표적인 증발 엔탈피 상관식인 Watson 식 [1]은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$h_{fg}/RT_c = a_0 \theta^n \quad (1)$$

여기서 h_{fg} 는 증발 엔탈피, R 은 기체 상수($=\bar{R}/M$), T_c 는 임계온도, a_0 는 상수, $\theta=(1-T/T_c)$ 이다. 지수 n 의 값은 0.375 또는 0.38 정도라고 알려져 있다[8]. 또한 \bar{R} 은 일반기체상수($=8.31451$ kJ/kmol K), M 은 분자량, T 는 포화 온도이다. Majer 등[2]은 다음과 같은 형태의 식(이하 SV 식으로 약함)을 사용하였다.

$$h_{fg}/RT_c = a_0 \theta^n \exp(-mT_r) \quad (2)$$

여기서 a_0 , n , m 은 상수, $T_r = T/T_c$ 이다. Torquato와 Stell[3]의 식을 근거로 Xiang[4]은 다음의 식(이하 X 식으로 약함)을 제안하였다.

$$h_{fg}/RT_c = (a_0 \tau^\beta + a_1 \theta^{\beta+\Delta}) / (1 + a_2 \theta) \quad (3)$$

여기서 a_i 는 상수이며, $\tau=(T_c/T-1)$, $\beta=0.325$, $\Delta=0.51$ 이다. Somayajulu[5]는 다음의 두 식(이하 각각 S3, S4 식으로 약함)을 제안하였다.

$$h_{fg}/RT_c = a_0 \tau + a_1 \theta^{3/8} + a_2 \theta^{9/4} \quad (4)$$

$$h_{fg}/RT_c = (a_0 + a_1 \theta + a_2 \theta^2 + a_3 \theta^3) \theta^{3/8} \quad (5)$$

이 외에도 Guermouche와 Vergnaud[6]는 다음의 상관식(이하 GV 식으로 약함)을 사용하였다.

$$h_{fg}/RT_c = a_0 \theta^{\alpha+\beta T_r + \gamma T_r^2} \quad (6)$$

여기서 α , β , γ 는 상수이다. Daubert[7]는 다음의 상관식(이하 D 식으로 약함)에 대하여 언급하였다.

$$h_{fg}/RT_c = a_0 \theta^\beta + a_1 \theta^{2\beta} + a_2 \theta^{3\beta} \quad (7)$$

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pkk@kookmin.ac.kr

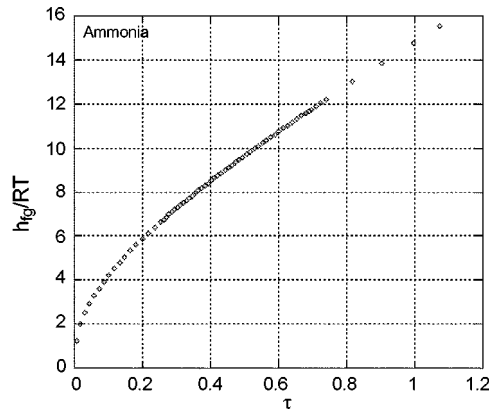


Fig. 1. Plot of h_{fg}/RT vs. τ for ammonia where $\tau = T_c/T - 1$.

Table 1. Molar mass (M), critical temperature (T_c) and minimum temperature (T_{min})[12], number of data points (NDP) and data sources for 41 pure substances studied

Substance (ASHRAE name[9-11])	M	T_c (K)	T_{min} (K)	NDP	Data source
Methane (R-50)	16.04	190.564	90.694	102	[12]
Ethane (R-170)	30.07	305.33	90.352	217	[12]
Propane (R-290)	44.10	369.85	85.48	286	[12]
Butane (R-600)	58.12	425.125	134.87	293	[12]
Isobutane (R-600a)	58.12	407.84	113.56	296	[12]
Pentane	72.15	469.7	143.47	328	[12]
Hexane	86.18	507.82	177.83	331	[12]
Heptane	100.20	540.13	182.55	358	[12]
Ethylene (R-1150)	28.05	282.35	103.986	181	[12]
Propene (R-1270)	42.08	365.57	100.0	267	[12]
Trichlorofluoromethane (R-11)	137.37	471.1	162.68	68	[10]
Dichlorodifluoromethane (R-12)	120.91	385.15	183.15	68	[10]
Chlorotrifluoromethane (R-13)	104.46	301.92	173.15	66	[10]
Bromotrifluoromethane (R-13b1)	148.91	340.08	173.15	70	[9]
Tetrafluoromethane (R-14)	88.00	227.5	133.15	69	[9]
Chlorodifluoromethane (R-22)	86.47	369.21	173.15	69	[11]
Trifluoromethane (R-23)	70.01	299.1	118.02	69	[11]
Difluoromethane (R-32)	52.02	351.3	136.34	68	[11]
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane (R-113)	187.37	487.3	243.15	68	[10]
1,2-Dichlorotetrafluoroethane (R-114)	170.92	418.85	193.15	71	[10]
1,1-Dichloro-2,2,2-trifluoroethane (R-123)	152.93	456.94	166.0	292	[12]
2-Chloro-1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-124)	136.48	395.35	120.0	277	[12]
Pentafluoroethane (R-125)	120.02	339.22	172.52	69	[11]
1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R-134a)	102.03	374.07	169.85	69	[11]
1,1-Dichloro-1-fluoroethane (R-141b)	116.95	477.5	253.15	72	[10]
1,1,1-Trifluoroethane (R-143a)	84.04	345.86	161.34	66	[11]
1,1-Difluoroethane (R-152a)	66.05	386.39	154.56	69	[11]
1,1,1,3,3-Pentafluoropropane (R-245fa)	134.05	427.2	223.15	67	[11]
Helium (R-704)	4.00	5.2	2.177	153	[12]
Neon (R-720)	20.18	44.492	24.562	199	[12]
Argon (R-740)	39.95	150.86	83.806	136	[12]
Krypton	83.80	209.48	115.77	189	[12]
Xenon	131.29	289.74	161.36	130	[12]
Nitrogen (R-728)	28.01	126.19	63.151	128	[12]
Oxygen (R-732)	32.00	154.58	54.361	102	[12]
Fluorine	38.00	144.414	53.481	183	[12]
Carbon monoxide	28.01	132.8	68.127	131	[12]
Ammonia (R-717)	17.03	405.4	195.5	67	[11]
Water (R-718)	18.02	647.1	273.16	69	[11]
Carbon dioxide (R-744)	44.01	304.13	216.59	67	[11]
Nitrogen trifluoride	71.00	234.0	85.0	150	[12]

본 연구에서는 이들 기존 상관식 외에 다음과 같은 새로운 형태의 2항 상관식을 제안하고자 한다.

$$h_{fg}/RT_c = a_0 \tau^{\beta} T_r^r + a_1 \theta \quad (8)$$

이 식은 Fig. 1에 나타난 h_{fg}/RT 과 τ 의 관계를 다음과 같이 곡선 $f(\tau)$ 와 직선 $a_2 \tau$ 의 합으로 나타낼 수 있다는 가정에서 출발하여 구성하였다.

$$h_{fg}/RT = f(\tau) + a_1 \tau \quad (9)$$

여기서 $f(\tau)$ 는 임계점 근처에서 τ^{β} 에 비례하며($\beta \sim 1/3$), 저온부로 갈수록 그 값이 서서히 작아지는 경향을 보인다. 따라서 $f(\tau) = a_0 \tau^{\beta} T_r^{r-1}$ 을 가정하면 증발 엔탈피 상관식의 형태는 식 (8)이 된다.

3. 상관식의 성능비교

본 연구에서는 Watson 식, SV 식, X 식, S3 식, S4 식, GV 식, D 식, 식 (8) 등의 성능을 비교하고자 한다. 증발 엔탈피 데이터로는 ASHRAE 상태량 표[9-11] 및 NIST Chemistry WebBook[12]을 이용하였다. Table 1에는 상관식을 결정하는데 기본적으로 필요한 특성치[12]를 나열하였으며, M은 분자량, T_c 는 임계온도, T_{min} 은 최저 온도, NDP는 데이터점의 개수이다. 각 식의 지수 또는 계수를 변화시켜 최적 상관식을 각각 구하였다. 최적 상관식은 다음과 같이 정의되는 제곱근평균제곱편차(RMS) 값이 최소인 식으로 간주하였다.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{NDP} \sum_i DEV_i^2} (\%) \quad (10)$$

여기서 $DEV = [(h_{fg}^{cal} - h_{fg}^{tbl}) / h_{fg}^{tbl}] \times 100(\%)$, h_{fg}^{cal} 은 계산값, h_{fg}^{tbl} 은 문헌값이다. 또한 평균절대편차(AAD)는 다음과 같다.

$$AAD = \frac{1}{NDP} \sum_i |DEV_i| (\%) \quad (11)$$

최적화 결과 41개의 물질에 대한 평균 AAD는 Watson 식 0.92% 및 SV 식 0.37%, X 식 0.30%, S3 식 0.39% 그리고 S4 식 0.24%, GV 식 0.23%, D 식 0.27%인 반면 식 (8)은 0.16%이었다. 따라서 3개의 미지 변수가 있는 식 중에는 X 식이, 4개의 미지 변수가 있는 식 중에는 식 (8)의 성능이 가장 좋은 것으로 나타났다. 비교를 위해, 편차가 상대적으로 작은 SV 식, X 식, 그리고 S4 식, GV 식, D 식, 식 (8)의 (각 물질에 대한) AAD를 Table 2에 나타내었다. 각 식에 대하여 AAD가 최

Table 2. Comparison of AAD's and parameters in Eq. (8).

Substance	AAD						Parameters in equation (8)			
	SV	X	S4	GV	D	Eq.(8)	a_0	β	γ	a_1
Methane	0.39	0.29	0.10	0.04	0.26	0.05	6.51242	0.36047	1.53442	6.38553
Ethane	0.47	0.38	0.10	0.30	0.36	0.19	6.82462	0.34707	1.70696	8.34795
Propane	0.53	0.25	0.10	0.28	0.52	0.13	7.33935	0.35217	1.89763	9.56054
Butane	0.54	0.06	0.11	0.49	0.44	0.19	7.5591	0.34447	1.89319	10.20422
Isobutane	0.40	0.15	0.20	0.20	0.38	0.06	7.62668	0.35703	1.96957	10.26339
Pentane	0.59	0.19	0.16	0.42	0.58	0.18	8.16752	0.35696	2.06043	11.32398
Hexane	0.51	0.52	0.54	0.13	0.22	0.25	9.22195	0.38549	2.31062	12.33042
Heptane	0.79	0.72	0.67	0.30	0.58	0.15	9.51262	0.39024	2.35696	13.37575
Ethylene	0.34	0.13	0.12	0.23	0.24	0.08	6.79842	0.35255	1.81911	8.6006
Propene	0.35	0.38	0.56	0.14	0.27	0.25	7.72467	0.38349	2.01952	9.52291
R-11	0.46	0.16	0.18	0.30	0.45	0.17	7.7481	0.36241	2.02675	10.43484
R-12	0.12	0.19	0.25	0.07	0.12	0.09	7.92168	0.36995	2.1341	10.40221
R-13	0.57	0.39	0.44	0.03	0.30	0.10	6.91604	0.32366	0.94077	6.7315
R-13b1	0.63	0.49	0.45	0.30	0.53	0.30	7.13537	0.32067	1.18077	7.572
R-14	0.32	0.65	0.32	0.31	0.30	0.56	7.54181	0.36027	2.76101	12.3491
R-22	0.39	0.13	0.18	0.24	0.24	0.12	7.4497	0.33799	1.68419	10.08283
R-23	0.12	0.09	0.04	0.09	0.09	0.03	7.62019	0.34274	1.77964	10.78834
R-32	0.25	0.10	0.11	0.19	0.18	0.08	7.86379	0.35057	1.77499	10.64173
R-113	0.11	0.18	0.05	0.07	0.09	0.17	7.59293	0.32297	1.86995	11.2117
R-114	0.75	0.90	0.24	0.36	0.40	0.27	8.33885	0.36115	2.99815	13.44729
R-123	0.37	0.26	0.07	0.31	0.34	0.13	8.22788	0.34973	2.20573	12.41932
R-124	0.54	0.12	0.11	0.56	0.57	0.15	8.05401	0.34376	2.02096	12.10973
R-125	0.20	0.05	0.06	0.14	0.11	0.02	8.28934	0.34811	1.94049	11.94004
R-134a	0.47	0.15	0.28	0.37	0.27	0.16	8.00042	0.33132	1.75618	11.87798
R-141b	0.16	0.12	0.09	0.08	0.07	0.08	9.89261	0.44856	2.76766	12.03241
R-143a	0.21	0.02	0.06	0.16	0.14	0.05	7.87565	0.34823	1.85846	10.85558
R-152a	0.20	0.09	0.03	0.17	0.15	0.06	7.84634	0.34194	1.84214	11.07731
R-245fa	0.19	0.09	0.17	0.18	0.11	0.06	8.13407	0.31664	1.82477	13.13934
Helium	0.44	1.62	0.44	0.95	0.32	0.33	4.00995	0.39302	1.79399	2.00751
Neon	0.22	0.38	0.96	0.35	0.18	0.30	7.45529	0.43785	2.31043	6.95402
Argon	0.36	0.76	0.86	0.49	0.36	0.56	7.25785	0.41014	2.67817	8.73085
Krypton	0.23	0.21	0.27	0.10	0.13	0.11	6.51812	0.37338	1.8397	7.1739
Xenon	0.31	0.18	0.06	0.04	0.19	0.05	6.3569	0.35804	1.64308	6.79569
Nitrogen	0.45	0.17	0.10	0.12	0.28	0.09	6.54082	0.35467	1.56129	7.06326
Oxygen	0.33	0.40	0.11	0.06	0.25	0.11	6.51424	0.35962	1.67061	7.11034
Fluorine	0.16	0.35	0.49	0.28	0.08	0.28	7.17341	0.38427	2.01654	8.16143
CO	0.56	0.36	0.34	0.19	0.42	0.18	6.34001	0.33261	1.33153	6.81916
NH ₃	0.32	0.12	0.16	0.06	0.19	0.02	7.9359	0.3631	1.51809	9.28573
H ₂ O	0.25	0.13	0.14	0.11	0.20	0.10	9.11738	0.36373	1.78413	10.6645
CO ₂	0.29	0.10	0.05	0.07	0.09	0.01	7.52317	0.34776	1.97468	11.43111
NF ₃	0.32	0.31	0.15	0.23	0.25	0.15	6.88027	0.33857	1.73769	8.88896
Average	0.37	0.30	0.24	0.23	0.27	0.16				

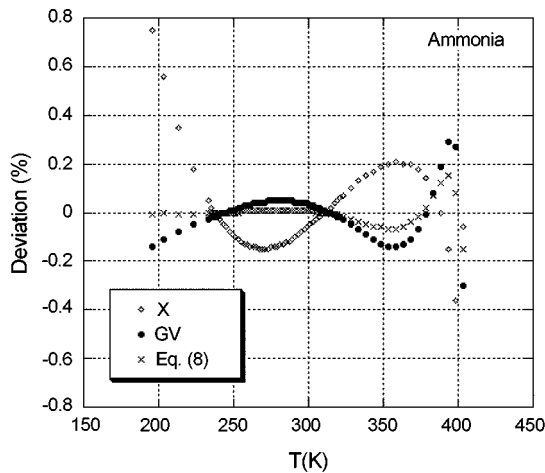


Fig. 2. Deviation plot of h_{fg} for ammonia with various correlation equations.

소인 물질의 개수는 1, 5, 9, 9, 6, 15 개(4개 중복)로 나타나 개개의 물질에 대하여도 식 (8)의 성능이 우수한 것으로 판단된다. 식 (8)의 활용을 위해 식의 계수, 지수 등을 41개의 물질에 대하여 Table 2에 나타내었다. Fig. 2는 암모니아에 대해 편차(DEV, %)를 나타낸 것으로, X 식(\diamond)은 저온부에서 편차가 크고, GV 식(\bullet)은 고온부에서 상대적으로 편차가 크게 변하며, 식 (8)(\times)은 임계점 근방을 제외하면 전반적으로 편차가 작은 편이라는 것을 알 수 있다. 식 (8)은 임계점에서부터 삼중점(또는 데이터가 있는 최저 온도)까지의 전 포화 온도 범위에서 순수물질의 증발 엔탈피를 효과적으로 계산하는데 이용할 수 있을 것이다.

4. 결 론

순수 물질의 증발 엔탈피를 계산하기 위한 상관식을 제안하였다. 총 41개 물질의 증발 엔탈피 데이터를 이 상관식으로 곡선 적합하였다. 새로운 상관식은 데이터를 0.16%의 평균 AAD로 재현하므로 Xiang(0.30%), Somayajulu(0.24%), Guermouche-Vergnaud(0.23%)의 기존 상관식과 비교하여 성능이 우수하다. 이 상관식은 데이터가 있는 전 포화 온도 범위에서 증발 엔탈피를 계산하는데 사용이 가능하다. 각 물질에 대한 상관식의 지수와 계수를 각각 제시하였다.

사용기호

a_i : coefficients
 n, m : constants
 h_{fg} : enthalpy of vaporization [kJ/kg]
 h_{fg}^{cal} : calculated h_{fg} [kJ/kg]

h_{fg}^{tbl} : tabulated h_{fg} [kJ/kg]
 N : number of terms used
 M : molar mass
 R : gas constant [kJ/kg K]
 T : saturation temperature [K]
 T_c : critical temperature [K]
 T_{min} : minimum temperature [K]
 AAD : average absolute deviation [%]
 DEV : deviation [%]
 NDP : number of data points
 RMS : root mean squared deviation [%]

참고문헌

1. Watson, K. M., "Thermodynamics of the Liquid State," *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 398-406(1943).
2. Majer, V., Svoboda, V. and Pick, J., *Heats of Vaporization of Fluids*, Elsevier, Amsterdam(1989).
3. Torquato, S. and Stell, G., "Latent Heat of Vaporization of a Fluid," *J. Phys. Chem.*, **85**(21), 3029-3030(1981).
4. Xiang, H. W., "A New Enthalpy-of-Vaporization Equation," *Fluid Phase Equilibria*, **137**, 53-62(1997).
5. Somayajulu, G. R., "New Equations for Enthalpy of Vaporization from the Triple Point to the Critical Point," *International Journal of Thermophysics*, **9**(4), 567-575(1988).
6. Guermouche, M.-H. and Vergnaud, J.-M., "Détermination D'équations Représentant la Variation des Grandeurs Thermodynamiques de Vaporisation D'hydrocarbures Valables Pour Toute Température," *J. Chim. Phys.*, **71**, 1049-1052(1974).
7. Daubert, T. E., "Evaluated Equation Forms for Correlating Thermodynamic and Transport Properties with Temperature," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(8), 3260-3267(1998).
8. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill, New York, NY(1987).
9. ASHRAE, *ASHRAE Handbook Fundamentals*, Chap. 17, ASHRAE, Atlanta, GA(1993).
10. ASHRAE, *ASHRAE Handbook Fundamentals*, Chap. 18, ASHRAE, Atlanta, GA(1997).
11. ASHRAE, *ASHRAE Handbook Fundamentals*, Chap. 20, ASHRAE, Atlanta, GA(2001).
12. Lemmon, E. W., McLinden, M. O. and Friend, D. G., in Linstrom, P. J. and Mallard, W. G.(Ed.), *NIST Chemistry WebBook*, NIST SRD 69, NIST, Gaithersburg, MD(<http://webbook.nist.gov>)(2001).