

집단 기여법에 의한 냉매의 특성인자 예측

Estimation of characteristic parameters of refrigerants by group contribution method

김 영 일*
Y. I. Kim

Key words : Refrigerants(냉매), Estimation(예측), Characteristic parameters(특성인자), Critical constants(임계 상수), Group contribution method(집단 기여법), Equation of state(상태식)

Abstract

Studies are being done to replace conventional refrigerants with alternatives that have low or no ozone depletion and greenhouse warming potentials, yet possess appropriate properties for a refrigeration cycle. To achieve this goal, a consistent set of thermodynamic properties of the working fluid is required. A common problem with the possible alternative refrigerants is that sufficient experimental data do not exist, thus making it difficult to develop complete equations of state that can predict properties in all regions including the vapor-liquid equilibrium. One solution is the use of the generalized equation of state correlations that can predict thermodynamic properties with a minimum number of characteristic parameters. Characteristic parameters required for the generalized equation of state are, in general, critical temperature, critical pressure, critical volume and normal boiling temperature. In this study, estimation of these characteristic parameters of refrigerants by group contribution method is developed.

기 호 설 명

a : 헬름홀츠 자유에너지, kJ/kg
 h : 엔탈피, kJ/kg
 n_A : 원자의 수
 P : 압력, MPa
 P_c : 임계압력, MPa
 P_r : 환산압력, $P_r = P/P_c$

R : 가스 상수, kJ/(kg · K)
 s : 엔트로피, kJ/(kg · K)
 T_b : 상온 증발온도, K
 T_c : 임계온도, K
 T_r : 환산온도, $T_r = T/T_c$
 u : 내부 에너지, kJ/kg
 v : 비체적, m³/kg
 v_c : 임계체적, m³/kg
 w : acentric 인자
 Y : 극성인자

* 정회원, 한국과학기술연구원 열유동제어연구센터

Z : 압축성 계수
 ρ : 밀도, kg/m^3

하첨자

A,B: 기준유체
 r : 환산(reduced)
 sat : 포화

1. 서 론

CFC는 Chloro-fluoro-carbon(염소-불소-탄소)의 머리글자를 따서 명칭된 인공 화합물로 1930년 Midgley⁽¹⁾에 의해 처음 개발되었다. 이 물질은 우수한 열역학적 성질, 화학적 안정성, 비가연성, 비독성 등의 특성을 지니므로 냉매, 세정제, 분사추진제, 발포제 등 각종 용도로 사용되어져 왔다. 산업과 문명의 발달과 함께 그 수요가 급속도로 증가한 CFC는 오존층 파괴와 지구온난화의 주원인으로 판명됨⁽²⁾에 따라 국제협약에 따라 사용이 규제되고 있어 전 세계는 이를 대체하는 물질과 새 물질의 이용기술 개발에 심혈을 기울이고 있다.^(3,4) 우리 나라는 1992년 몬트리올 의정서에 가입하였고 국내 냉동공조산업계는 CFC 규제에 대한 대책 마련이 가장 시급한 현안으로 되어 있다.

냉동 사이클용 대체냉매를 개발하기 위해서는 새로운 물질이 냉매로서의 적합한 특성을 지니고 있는지의 여부를 사전에 판단해야 하며, 이 작동유체를 적용한 시스템에 대한 사이클 성능 예측이 수행되어야 한다. 이러한 작업을 위해서는 작동유체의 물성치는 필수적으로 요구된다.

대체냉매를 개발할 때 자주 직면하는 문제는 대체냉매 후보로 고려되고 있는 물질의 물성치를 표현할 수 있는 상태식이 존재하지 않는다는 점이다. 따라서 근사적인 계산을 위하여 일반상태식이 사용되는데 이 식 역시 관심 물질의 특성인자가 요구된다. 특성인자란 임계온도, 임계압력, 임계체적, 상온 증발 온도, acentric 인자, 극성인자(polarity factor) 등을 말하며 이 값들은 물질의 특성을 가장 잘 나타낸다고 알려져 있다.

특성인자의 측정값이 존재하지 않는 경우 이를 예

측하는 기법이 필요하다. 특성인자를 예측하는 기법으로 본 연구에서는 집단 기여법(group contribution method)을 사용한다. 집단 기여법은 관심 대상 물질의 분자 구조를 이용하여 각 집단이 기여하는 항들의 합으로 특성인자의 값을 예측한다. 본 연구에서는 집단 기여법을 냉매에 국한시켜 그 예측 능력을 향상시키고 있다.

2. 일반상태식과 특성인자

물성치는 압력, 온도, 밀도, 비열 등의 정적 물성치와 열전도율, 점성계수 등의 전달 물성치로 구분된다. 물성치는 일반적으로 수학적식으로 표현되는데 이를 상태식(equation of state, EOS)이라 하며 Max-well 상관식에 의해 하나의 식으로부터 다른 모든 물성치를 유도할 수 있다.⁽⁵⁾ 어떤 물질에 대하여 상태식을 개발하기 위해서는 관심 범위 내의 단상상태와 이상상태의 정밀한 측정 데이터가 필요하다.

상태식은 크게 두 가지 형태 (1) 압력 표현 상태식(pressure explicit equation of state)와 (2) 헬름홀츠 자유에너지 표현 상태식(Helmholtz free energy explicit EOS)으로 분류될 수 있다. 압력 표현 상태식은 과거에 많이 사용된 방식으로 다음과 같이 압력이 온도와 비체적의 함수로 표현된다.

$$P = P(T, v) \quad (1)$$

여기에는 Van der Waals⁽⁶⁾, Redlich-Kwong⁽⁷⁾ 및 Benedict-Webb-Rubin⁽⁸⁾ 등의 잘 알려진 상태식이 해당된다. 이 방식은 이상기체에 관한 정보가 포함되어 있지 않아 보조식이 필요하다. 또한 다른 물성치를 유도하기 위하여 적분을 수행해야 하는데 이 경우 상수항이 발생하여 처리가 불편해진다. 여기에 반하여 헬름홀츠 자유에너지는 식 자체에 이상기체에 관한 정보가 포함되어 있어 보조식을 필요로 하지 않는 이점이 있다. 최근에는 이러한 장점 때문에 상태식으로 헬름홀츠 자유에너지가 많이 채용되고 있다. 헬름홀츠 자유에너지는 온도와 밀도의 함수로 표현되며 다른 물성치는 다음과 같이 미분에 의해 쉽게 구할 수 있다.

$$a = u - Ts = a(T, \rho) \quad (2)$$

$$P = \rho^2 \left(\frac{\partial a}{\partial \rho} \right)_T \quad (3)$$

$$u = a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_\rho \quad (4)$$

$$h = a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_\rho + \rho \left(\frac{\partial a}{\partial \rho} \right)_T \quad (5)$$

$$s = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_\rho \quad (6)$$

상태식을 개발하기 위해서는 대상 영역을 전부 포함하는 정밀한 실험값이 필요하다. 물성치의 측정은 고도의 기술과 고정밀도의 장치가 요구되므로 세계에서 신뢰성 있는 데이터를 제공하는 기관은 대학 및 연구소 몇 곳밖에 없다. 대표적인 곳은 미국의 NIST, 독일의 Technical University와 일본의 게이오 대학이다. 현재 발표되고 있는 측정값의 오차 정도는 온도 0.01K, 압력 3kPa, 밀도 0.03% 이하이다. 대체 냉매의 상태식을 개발할 때 가장 먼저 직면하는 문제점은 관심 물질에 대한 측정값이 충분하지 않다는 점이다. 어떤 대체냉매 후보는 대체 후보로만 고려될 뿐 아직 제조도 안된 상태라 실험값이 전혀 존재하지 않는 물질도 있다. 이러한 물질에 대하여도 작동 유체로서의 적합성 또는 사이클 성능 해석을 위해서 근사적으로 물성치를 알아야 할 필요가 있을 때가 있다.

일반상태식(generalized equation of state)은 물성치를 예측하기 위해서 소수의 특성인자(characteristic parameters)만을 요구하므로 물성치의 근사적인 예측에 많이 사용되고 있다. 일반상태식의 대표적인 예로는 Lee and Kesler⁽⁹⁾와 Wu and Stiel⁽¹⁰⁾의 상태식을 들 수 있다. 전자의 경우 임계온도, 임계압력과 acentric factor가 특성인자로 요구되고 후자의 경우 극성인자(polarity factor) Y가 추가적으로 필요하다. 여기서 acentric 인자는 분자 구조의 형상을 나타내는 값으로 Pitzer⁽¹¹⁾에 의해 식 (7)과 같이 정의된다. 극성인자는 물질의 극성을 나타내는 값으로 아직 그 정의는 통일되지 않고 있다.

$$w = -\log_{10}(P_{r,sat}) - 1.0 \text{ at } T_r = 0.7 \quad (7)$$

세 변수 일반상태식에서 압축성 계수 Z는 식 (8)

과 같이 정의될 수 있다.⁽⁹⁾

$$Z(T_r, P_r) = \frac{w - w_B}{w_A - w_B} Z_A(T_r, P_r) + \frac{w - w_A}{w_B - w_A} Z_B(T_r, P_r) \quad (8)$$

여기서 첨자 A와 B는 두 개의 기준유체를 의미한다. Lee and Kesler는 아르곤(Ar)과 n-octane을 기준유체로 선정하였다. 식 (8)를 이용하기 위해서는 특성인자 T_c , P_c 와 w 를 알아야 한다. 압축성 계수 Z는 헬름홀츠 자유에너지로부터 구할 수 있다.

$$Z = \frac{\rho}{RT} \left(\frac{\partial a}{\partial \rho} \right)_T \quad (9)$$

특성인자는 그 물질의 대표적인 물성치를 나타내는 값으로 어떤 물질이 개발되면 일반적으로 가장 먼저 측정되는 값이다. 그러나 관심 물질에 대하여 특성인자 측정값이 존재하지 않는 경우가 있다. 또한 아직 제조는 되지 않았지만 후보로서 고려 대상이 되는 물질이 있다. 본 연구에서는 이러한 물질에 대하여도 분자 구조만으로 특성인자를 예측하는 기법을 개발한다.

3. 특성인자의 예측

집단 기여법으로 임계상수(critical constants)를 예측하려는 시도는 Lydersen⁽¹²⁾에 의해 처음으로 이루어졌다. Ambrose^(13,14)는 다른 집단을 선정하여 임계상수를 예측하였고 Klineciewicz⁽¹⁵⁾는 분자량과 상온 증발온도만을 사용하여 임계온도를 예측하였다. 그 후 Joback⁽¹⁶⁾은 새로운 데이터를 추가하고 향상된 통계 처리 기법을 이용하여 새로운 집단을 추가하여 집단 기여법의 임계상수 예측기법을 향상시켰다.

Joback⁽¹⁶⁾이 제안한 상온 증발온도, 임계온도, 임계압력과 임계체적의 예측식은 광범위한 물질을 데이터로 한 것으로 냉매만을 대상으로 적용할 경우 오차가 커진다. 따라서 본 연구에서는 메탄(CH₄) 및 에탄(C₂H₆)계의 냉매만을 대상으로 하여 Joback의 예측기법을 향상시켰다. 메탄 또는 에탄계 냉매란 메탄 또는 에탄이 보유하고 있는 4개 또는 6개의 수소 원자를 불소(F), 염소(Cl) 또는 브롬(Br) 등의 할로

겐 원자로 치환한 냉매를 의미한다.

다음은 분자 구조로부터 특성인자를 예측하는 한 예를 보여준다. 냉매 R134a는 영문명으로 1, 1, 1, 2-tetrafluoro-ethane으로 제1의 탄소에 3개의 불소가 그리고 제2의 탄소에는 한 개의 불소와 2개의 수소가 연결되어 있다. 숫자 134에서 1은 탄소 수에 1을 뺀 값, 3은 수소 수에 1을 더한 값, 그리고 4는 불소 수를 의미한다. 그러므로 R134a는 탄소 2개, 수소 2개, 불소 4개로 구성되어 있다. R134a의 분자 구조는 Fig.1과 같다.

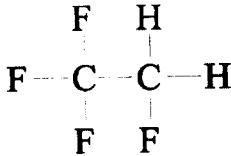


Fig.1 Molecular structure of R134a

Fig.1에 의하면 냉매 R134a는 >CH₂가 1개, -F가 4개다. 집단 기여법은 이 수만 알면 모든 특성인자를 예측할 수 있게 된다.

다음은 특성인자를 예측하기 위한 관련식을 나열한다. 식은 Joback⁽¹⁶⁾이 제안한 형태를 사용하며 식에 필요한 상수는 예측값과 측정값의 오차를 최소화시키는 값으로 결정한다. 측정값으로는 Reid⁽¹⁷⁾에서 제시된 값을 이용한다. 비선형 최소자승법(nonlinear least square)으로 구한 상수값은 Table 1에 제시되어 있다.

Table 1 Coefficients for group contribution

	Δ			
	T_c	P_c	v_c	T_b
nonring elements				
-CH ₃	1.547E-2	4.395E-3	85.26	62.52
>CH ₂	1.419E-2	3.581E-3	52.95	64.18
>CH-	3.832E-3	5.375E-3	25.98	32.84
>C<	-1.351E-3	-4.475E-4	-3.681	-13.44
Halogen increments				
-F	1.635E-2	-7.596E-3	41.72	16.42
-Cl	1.299E-2	-4.007E-3	74.99	60.85
-Br	1.145E-2	7.135E-4	97.83	84.55

Table 2 Estimation of critical temperature[K]

Refrigerant	Measured	Joback		This work	
	T_c	T_c	% error	T_c	% error
R10	556.4	556.6	0.04	555.2	-0.22
R11	471.1	471.9	0.17	468.9	-0.46
R12	385.0	386.7	0.45	382.8	-0.56
R12B1	426.9	425.6	-0.31	423.8	-0.72
R12B2	471.3	469.7	-0.34	470.5	-0.18
R13	302.0	304.7	0.89	300.5	-0.49
R13B1	340.2	340.3	0.40	337.7	-0.74
R14	227.5	230.2	1.20	226.3	-0.54
R20	536.4	532.9	-0.66	536.7	0.05
R21	451.6	448.7	-0.64	450.2	-0.31
R22	369.3	369.5	0.05	369.3	-0.01
R23	299.1	303.4	1.44	302.1	1.00
R30	510.1	504.6	-1.08	504.4	-1.12
R30B2	583.0	591.2	1.41	598.3	2.62
R31B1	464.2	465.8	0.34	466.6	0.52
R32	351.6	356.1	1.29	353.2	0.47
R40	416.3	410.1	-1.48	407.8	-2.05
R40B1	464.0	453.7	-2.23	454.0	-2.16
R41	315.0	320.4	1.71	317.3	0.72
R112	551.0	560.6	1.74	557.6	1.20
R113	487.3	490.9	0.73	486.6	-0.14
R113B2	560.7	556.4	-0.77	557.4	-0.59
R114	418.9	423.2	1.03	418.2	-0.18
R114a	418.7	423.0	1.04	418.0	-0.17
R114B2	487.7	486.1	-0.33	485.4	-0.48
R115	353.1	358.4	1.50	353.0	-0.03
R116	293.0	297.7	1.59	292.2	-0.27
R123	456.9	460.9	0.87	460.8	0.85
R123a	458.4	461.5	0.67	461.4	0.66
R124a	399.9	402.6	0.69	401.2	0.33
R125	341.2	343.6	0.70	341.2	0.01
R130	661.2	644.7	-2.50	657.4	-0.58
R132b	493.1	495.6	-0.51	493.9	0.16
R133a	435.6	433.5	-0.48	430.5	-1.17
R134	391.8	383.4	-2.14	385.4	-1.63
R134a	374.3	382.0	2.05	378.0	1.00
R140	606.0	600.5	-0.91	608.3	0.37
R140a	545.0	549.6	0.84	549.0	0.74
R141b	480.0	482.7	0.57	480.4	0.09
R142b	410.1	416.3	1.50	412.8	0.65
R143	431.2	431.0	-0.05	431.8	0.15
R143a	346.3	359.5	3.82	351.4	1.46
R150	566.0	559.7	-1.11	563.1	-0.52
R150a	523.0	523.6	0.11	528.1	0.97
R150B2	646.0	630.4	-2.42	641.5	-0.70
R152a	386.6	392.7	1.57	393.1	1.67
R160	460.4	457.6	-0.60	458.2	-0.48
R160B1	503.9	497.2	-1.33	500.8	-0.61
R161	375.3	377.4	0.55	376.4	0.28
Average			1.03		0.67
Maximum			3.62		2.62

Table 3 Estimation of critical pressure[MPa]

Refrigerant	Measured	Joback		This work	
	Pc	Pc	% error	Pc	% error
R10	4.560	4.803	5.32	4.717	3.44
R11	4.409	4.750	7.73	4.480	1.62
R12	4.129	4.698	13.77	4.261	3.20
R12B1	4.250	5.463	28.53	4.597	8.17
R13	3.870	4.647	20.07	4.058	4.85
R13B1	3.963	5.399	36.23	4.370	10.26
R14	3.740	4.596	22.90	3.868	3.43
R20	5.370	4.980	-7.26	5.415	0.84
R21	5.175	4.925	-4.84	5.125	-0.97
R22	4.980	4.870	-2.21	4.857	-2.46
R23	4.843	4.816	-0.56	4.610	-4.80
R30B2	7.100	7.231	1.84	6.863	-3.34
R40	6.679	5.479	-17.97	5.985	-10.39
R40B1	6.610	6.452	-2.40	6.551	-0.89
R41	5.600	5.415	-3.31	5.649	0.87
R112	3.446	3.858	11.95	3.413	-0.94
R112a	3.440	3.858	12.15	3.413	-0.77
R113	3.410	3.820	12.02	3.267	-4.19
R113B2	3.610	5.059	40.13	3.739	3.58
R114	3.260	3.782	16.02	3.130	-3.99
R114a	3.304	3.782	14.48	3.130	-5.27
R114B2	3.390	5.002	47.54	3.572	5.36
R115	3.157	3.745	18.64	3.001	-4.94
R116	3.045	3.709	21.81	2.880	-5.42
R123	3.666	3.946	7.63	3.662	-0.10
R124	3.544	3.906	10.22	3.500	-1.25
R124a	3.720	3.906	5.01	3.500	-5.92
R125	3.631	3.868	6.51	3.348	-7.80
R134a	4.067	4.052	-0.37	3.661	-9.98
R140	5.140	4.368	-15.01	5.074	-1.28
R141b	4.460	4.386	-1.66	4.385	-1.69
R142b	4.330	4.340	0.22	4.173	-3.64
R143	4.050	4.233	4.52	4.342	7.20
R143a	3.760	4.062	8.04	3.982	5.90
R150	5.370	4.541	-15.44	5.358	-0.22
R150a	5.070	4.590	-9.46	5.288	4.31
R152a	4.500	4.492	-0.17	4.750	5.55
R160	5.270	4.776	-9.37	5.590	6.08
R160B1	6.230	5.561	-10.74	6.100	-2.08
R161	5.020	4.724	-5.90	5.286	5.30
Average			12.00		4.06
Maximum			47.54		-10.39

Table 4 Estimation of critical volume[cm³/mol]

Refrigerant	Measured	Joback		This work	
	vc	vc	% error	vc	% error
R10	275.9	276.5	0.22	279.5	1.30
R11	247.8	245.5	-0.93	246.2	-0.65
R12	216.7	214.5	-1.02	212.9	-1.74
R12B1	245.5	227.5	-7.33	235.8	-3.96
R13	180.4	183.5	1.72	179.7	-0.42
R13B1	199.0	196.5	-1.26	202.5	1.76
R14	140.0	152.5	8.93	146.4	4.55
R20	238.9	232.5	-2.68	234.2	-1.99
R21	196.4	201.5	2.60	200.9	2.28
R22	166.3	170.5	2.53	167.6	0.78
R23	133.0	139.5	4.89	134.3	0.99
R32	120.8	127.5	5.55	119.6	-1.02
R40	139.1	140.5	1.01	143.4	3.12
R41	113.2	109.5	-3.27	110.2	-2.68
R112	370.0	357.5	-3.38	359.2	-2.91
R113	326.0	326.5	0.15	326.0	-0.02
R113B2	368.0	352.5	-4.21	371.6	0.99
R114	293.8	295.5	0.58	292.7	-0.38
R114a	294.1	295.5	0.48	292.7	-0.48
R114B2	341.0	321.5	-5.72	338.4	-0.77
R115	251.8	264.5	5.04	259.4	3.02
R116	222.0	233.5	5.18	226.1	1.86
R123	275.1	282.5	2.69	280.6	2.01
R123a	278.1	282.5	1.58	280.6	0.91
R124	252.5	251.5	-0.39	247.4	-2.04
R124a	244.0	251.5	3.07	247.4	1.37
R125	209.8	220.5	5.10	214.1	2.04
R134	200.0	207.5	3.75	202.0	1.01
R134a	200.8	208.5	3.83	199.3	-0.74
R141b	254.0	252.5	-0.59	256.5	0.97
R142	231.0	226.5	-1.95	220.6	-4.53
R142b	231.0	221.5	-4.11	223.2	-3.38
R143	200.0	195.5	-2.25	187.3	-6.36
R143a	293.6	163.5	-15.55	193.6	0.00
R150	225.0	245.5	9.11	239.1	6.25
R150a	236.0	239.5	1.48	244.4	3.57
R152a	180.0	177.5	-1.39	177.9	-1.19
R160	197.0	196.5	-0.25	196.4	-0.31
R160B1	215.0	209.5	-2.56	219.2	1.97
R161	169.0	165.5	-2.07	163.1	-3.48
Average			3.26		1.99
Maximum			-15.55		-6.36

Table 5 Estimation of normal boiling temperature[K]

Refrigerant	Measured Tb	Joback		This work	
		Tb	% error	Tb	% error
R10	349.9	368.8	5.39	343.8	-1.75
R11	296.9	330.6	11.35	299.4	0.83
R11B1	325.2	354.5	9.04	323.1	-0.65
R12	243.5	292.5	20.10	254.9	4.69
R12B1	269.0	316.4	17.61	278.6	3.58
R12B2	298.0	340.3	14.20	302.3	1.45
R13	192.0	254.3	32.44	210.5	9.63
R13B1	215.3	278.2	29.23	234.2	8.77
R14	145.2	216.1	48.85	166.1	14.37
R20	334.6	334.1	-0.14	329.2	-1.61
R21	282.0	296.0	4.95	284.8	0.99
R21B1	311.2	319.9	2.81	308.5	-0.86
R21B2	338.2	343.8	1.68	332.2	-1.77
R22	232.4	257.8	10.93	240.4	3.42
R22B1	258.2	281.7	9.14	264.1	2.28
R23	191.0	219.7	15.00	195.9	2.58
R30	313.3	297.1	-5.16	299.7	-4.34
R30B2	370.0	345.0	-6.76	347.1	-6.19
R31	264.0	259.0	-1.92	255.3	-3.32
R32	221.5	220.8	-0.31	210.8	-4.81
R40	249.0	259.7	4.30	237.2	-4.74
R40B1	276.6	283.6	2.55	260.9	-5.68
R41	194.7	221.6	13.79	192.8	-0.99
R112	366.0	387.0	5.73	363.2	-0.77
R112a	364.6	387.0	6.13	363.2	-0.39
R113	320.7	348.8	8.76	318.8	-0.61
R113a	318.9	348.8	9.37	318.8	-0.05
R113B2	366.0	396.7	8.38	366.2	0.04
R114	276.7	310.6	12.27	274.3	-0.86
R114a	276.6	310.6	12.31	274.3	-0.82
R114B2	320.0	358.5	12.03	321.7	0.54

Table 5 (Continue)

Refrigerant	Measured Tb	Joback		This work	
		Tb	% error	Tb	% error
R115	234.5	272.5	16.20	229.9	-1.97
R115B1	251.2	296.4	18.02	253.6	0.97
R116	194.9	234.3	20.23	185.5	-4.85
R120	435.0	428.6	-1.46	437.5	0.57
R123	300.9	314.2	4.42	304.2	1.11
R123a	301.2	314.2	4.32	304.2	1.01
R123B1	323.4	338.1	4.55	327.9	1.39
R124	261.2	276.0	5.69	259.8	-0.54
R124a	263.0	276.0	4.94	259.8	-1.24
R125	224.6	237.8	5.89	215.3	-4.13
R130	419.4	394.0	-6.06	422.9	0.84
R132	331.7	317.7	-4.21	334.0	0.72
R132b	320.0	315.3	-1.44	319.1	-0.26
R133	290.2	279.5	-3.66	289.6	-0.19
R133a	280.1	277.2	-1.05	274.7	-1.94
R134	250.2	241.4	-3.51	245.2	-1.99
R134a	247.0	239.0	-3.22	230.2	-6.77
R140	386.7	357.0	-7.68	393.4	1.73
R140a	347.2	354.2	2.02	345.5	-0.50
R141b	305.2	316.1	3.56	301.0	-1.37
R142	308.3	280.7	-8.94	304.5	-1.21
R142b	263.4	277.9	5.50	256.6	-2.58
R142B1	330.4	304.6	-7.81	328.2	-0.67
R143a	225.6	221.5	-1.82	225.6	0.00
R150	356.7	320.0	-10.28	363.9	2.02
R150a	330.4	319.6	-3.27	330.9	0.15
R150B2	404.7	367.9	-9.10	411.3	1.63
R151a	289.3	281.4	-2.71	286.5	-0.97
R152a	248.2	243.3	-1.97	242.0	-2.47
R160	285.6	282.6	-1.05	301.4	5.53
R160B1	311.5	306.5	-1.60	325.1	4.36
R161	235.7	244.4	3.70	257.0	9.01
Average			8.29		2.51
Maximum			48.85		14.37

$$T_b = 113.827 + \sum \Delta T_b \quad (10)$$

$$T_c = \frac{T_b}{0.584 + 0.965 \sum \Delta T_c - (\sum \Delta T_c)^2} \quad (11)$$

$$P_c = (0.113 + 0.0032 n_A - \sum P_c)^{-2} \quad (12)$$

$$v_c = -16.809 + \sum \Delta V_c \quad (13)$$

여기서 T_b 는 상온 증발온도[K], T_c 는 임계온도[K], P_c 는 임계압력[bar], v_c 는 임계체적[cm³/mol], n_A 는 원자의 수를 의미한다.

Table 2는 Joback과 본 연구에서 개선된 식을 사용하여 임계온도를 예측하고 실제값과의 %오차를 제시한다. 개선된 식은 평균적으로 0.67%의 오차를 보이는 반면 원래의 Joback식은 1.03%의 오차를 보인다. Joback의 최대오차는 3.82%이고 현재 방법은 2.62%이다.

Table 3은 임계압력을 각각의 방법으로 구한 결과를 보여주고 있다. Joback의 식은 평균오차가 12.00%이고 개선된 식은 4.06%이다. Joback의 최대오차는 47.54%이고, 현재 방법으로는 10.39%로 감소한다. 임계온도와는 달리 임계압력의 예측은 오차가 많음을 알 수 있다.

Table 4는 임계체적의 예측값 비교를 보여주며 Joback 식이 3.26%, 개선된 식이 1.99%의 오차를 보여준다. Joback의 최대오차는 -15.55%이고, 현재 방법은 -6.36%이다.

Table 5는 상온 증발온도를 Joback과 본 연구의 방법으로 각각 구하고 비교한다. Joback의 식은 8.29%이고 개선된 식은 2.51%이다. Joback의 최대오차는 48.85%이고, 현재 방법은 14.37%이다.

Table 6 Average absolute deviation of several estimation methods

	Tc	Pc	vc	Tb
Joback	1.03	12.00	3.26	8.29
Ambrose	0.79	7.12	3.10	
Klincewicz	3.54			
Thiswork	0.65	4.06	1.99	2.51

Table 6은 Joback, Ambrose, Klincewicz와

본 연구의 예측 결과를 비교하고 있으며 본 연구에서 개발된 예측기법이 기존 방법에 비하여 향상된 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

일반상태식은 소수의 특성인자만으로 모든 물성치를 근사적으로 예측할 수 있어 새로운 대체물질 개발에 중요한 도구로 활용되고 있다. 특성인자는 물질의 특성을 대표적으로 나타내는 물성치로 일반적으로 가장 먼저 측정되는 값이다. 그러나 특성인자 측정값이 없는 물질에 대하여도 물성치를 알아야할 경우가 발생하는데 본 연구에서는 이러한 물질에 대하여도 분자 구조만으로 특성인자를 예측하는 기법을 관심 대상인 메탄 및 에탄계 냉매에만 적용하여 그 예측 오차를 감소시켰다. 특성인자 예측 기법을 메탄 및 에탄계 냉매에 적용한 결과 임계온도, 임계압력, 임계체적, 상온 증발온도를 예측하는 평균오차는 각각 0.67%, 4.06%, 1.99%, 2.51%가 된다.

참 고 문 헌

1. Midgley, T. and Henne, A. L., 1930, "Organic fluorides as refrigerants", *Industrial and Eng. Chemistry*, Vol. 22, No. 5, pp. 449~452.
2. Molina, M. J. and Rowland, F. S., 1974, "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone", *Nature*, Vol. 249, pp. 810~812.
3. Bullard, C. W. and Radermacher, R., 1994, "New technologies for air conditioning and refrigeration", *Annual Review of Energy and the Environment*, Vol. 19, pp. 113~152.
4. 김영일, 1996, "프레온 대체냉매 이용기술", *공기조화 냉동공학*, 제25권, 제1호, pp. 28~47.
5. Van Wylen, G., Sonntag, R. and Borgnakke, C., 1994, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 4th ed., Wiley.

6. Van der Waals, J. H., 1890, On the Continuity of the Gaseous and Liquid State, Dissertation, Leiden.
7. Redlich, O. and Kwong, J. N. S., 1949, "On the thermodynamics of solutions: V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions", Chem. Review, Vol. 44, pp. 233~244.
8. Benedict, M., Webb, G. B. and Rubin, L. C., 1940, "An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures", J. Chem. Physics, Vol. 8, pp. 334~345.
9. Lee, B. I. and Kesler, M. G., 1975, "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states", AIChE J., Vol. 21, No. 3, pp. 510~527.
10. Wu, G. Z. A. and Stiel, L. I., 1985, "A generalized equation of state for the thermodynamic properties of polar fluids", AIChE J., Vol. 31, No. 10, pp. 1632~1644.
11. Pitzer, K. S., 1955, "The volumetric and thermodynamic properties of fluids. I. the theoretical basis and virial coefficients", J. Am. Chem. Soc., Vol. 77 (13), pp. 3427~3433.
12. Lydersen, A. L., 1955, "Estimation of critical properties of organic compounds", Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng., Exp. Stn. Report 3, Madison, Wisconsin, April.
13. Ambrose, D., 1978, "Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. I. critical temperatures of organic compounds", National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 92, September.
14. Ambrose, D., 1979, "Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties. II. Critical pressures and volumes of organic compounds", National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 98, September.
15. Klincewicz, K. M. and Reid, R. C., 1984, Estimation of Critical Properties with Group Contribution Methods, AIChE J., Vol. 30, No. 1, pp. 137~142.
16. Joback, K. G., 1984, S.M. Thesis in Chemical Engineering, MIT, Cambridge, Mass., June.
17. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., 1987, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill.