

## 순수물질 냉매에 대한 증발 엔탈피 상관식의 성능비교 연구

박 경 근<sup>†</sup>

국민대학교 기계자동차공학부

### Comparative Study on the Performance of Correlations of the Enthalpy of Vaporization for Pure Substance Refrigerants

Kyoung Kuhn Park<sup>†</sup>

School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received December 12, 2002; revision received July 21, 2003)

**ABSTRACT:** A few commonly used correlation equations of the enthalpy of vaporization are reviewed and a new three-parameter correlation equation is proposed. Performance of the proposed equation is examined using the data listed in the ASHRAE table for 22 pure substance refrigerants. The new equation yields an average absolute deviation of 0.14% for 22 refrigerants, which is better than those of other equations, such as Xiang (0.18%), Majer-Svoboda-Pick (0.18%), and Somayajulu equation (0.23%).

**Key words:** Correlation(상관식), Enthalpy of vaporization(증발 엔탈피), Latent heat(잠열), Refrigerant(냉매)

#### 기 호 설 명

$a$  : 선형계수  
 $i$  : 데이터 번호, 항 번호  
 $k$  : 지수  
 $m$  : 지수 또는 계수  
 $n$  : 지수 또는 계수  
 $N$  : 데이터 점의 개수  
 $R$  : 기체상수 [kJ/kg K]  
 $T$  : 포화온도 [K]  
 $X$  : 온도의 함수  
 $\Delta h$  : 증발 엔탈피 [kJ/kg]

#### 그리스 문자

$\alpha$  : 임계지수  
 $\beta$  : 임계지수  
 $\theta$  : 온도의 함수(=  $1 - T_r$ )  
 $\tau$  : 온도의 함수(=  $1/T_r - 1$ )  
 $\omega$  : 이심인자  
 $\Delta$  : 임계지수

#### 하첨자

$b$  : 대기압 끓는점  
 $c$  : 임계점  
 $cal$  : 계산값  
 $r$  : 환산상태  
 $tbl$  : 상태량표의 값

<sup>†</sup> Corresponding author

Tel.: +82-2-910-4679; fax: +82-2-910-4839

E-mail address: pkk@kookmin.ac.kr

### 1. 서 론

증발 엔탈피(enthalpy of vaporization) 또는 증발잠열(latent heat of vaporization)은 같은 온도에서 포화증기 엔탈피와 포화액체 엔탈피의 차이이다. 냉동사이클은 일반적으로 물질이 상변화 과정에서 내놓거나 받아들이는 잠열을 이용하여 열을 저온부에서 고온부로 전달한다. 따라서 증발 엔탈피의 계산은 사이클의 해석에 있어서 필수적이라고 생각된다. 또한 상변화가 있는 열전달의 예측을 위해 사용되는 대부분의 상관식에는 증발 엔탈피가 포함되어 있으므로 증발 엔탈피의 정확한 계산은 열전달계수의 산출에 영향을 미치게 된다.

증발 엔탈피의 값이 실험을 통하여 결정되는 경우는 아주 드물다. 소위 실험치의 대부분은 Clapeyron 식을 사용하거나 상태방정식의 포화조건을 찾아 계산한 결과이다. 한편 포화상태에 관한 자료가 충분치 않은 경우에는 대응상태의 원리를 이용하여 증발 엔탈피를 추정하기도 한다.<sup>(1)</sup> 그러나 이러한 계산과정은 복잡하므로 간단한 수작업으로 증발 엔탈피를 계산하는 것이 필요한 경우에는 독립적인 상관식을 이용하는 것이 바람직하다. 대표적인 상관식으로 Watson 식<sup>(2)</sup>이 있으며 그 외에도 여러 상관식<sup>(3-9)</sup>이 개발되어 있다.

본 연구에서는 (1) 증발 엔탈피에 관한 독립상관식의 일부를 검토하고, (2) 새로운 형태의 상관식을 제시하며, (3) 비교적 신뢰할 수 있다고 생각되는 ASHRAE의 자료<sup>(10)</sup>를 데이터로 하고 각 3변수 상관식의 성능을 비교하여, 개개 물질의 증발 엔탈피의 손쉬운 그리고 정확한 계산 및 제현에 기여하고자 한다.

### 2. 증발 엔탈피 상관식

Reid et al.<sup>(3)</sup>은 대응상태의 원리에 의한 다음과 같은 상관식을 제시하였다.

$$\frac{\Delta h}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.94\omega(1 - T_r)^{0.456} \quad (1)$$

여기서  $R$ 은 기체상수,  $T_r$ 은 환산온도(=  $T/T_c$ ),  $T_c$ 는 임계온도,  $\omega$ 는 이심인자(acentric factor)이

다. 이 상관식은  $0.6 < T_r < 1.0$ 의 온도범위에서 쓸 수 있다. 식(1)은 실험 데이터가 충분치 않은 경우에 사용하며, 정확도는 대응상태의 원리의 타당성 여부에 좌우된다.

데이터가 어느 정도 있는 경우에는 식(1)보다는 증발 엔탈피를 온도의 함수로 표현하는 독립상관식을 결정하여 사용하는 것이 바람직하다. 대표적인 것으로 다음의 Watson 식이 있다.<sup>(2)</sup>

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n \quad (2)$$

여기서  $\Delta h_b$ 는 대기압 끓는점(normal boiling point, 이하 NBP로 약함)에서의 증발 엔탈피,  $T_{br}$ 은 NBP에서의 환산온도(=  $T_b/T_c$ )이다. 지수  $n$ 의 값은 일반적으로 0.38 정도라고 알려져 있으나 냉매에 따라 최적값은 0.23~0.41 사이에 있다.<sup>(4)</sup> Watson 식보다는 복잡하지만 성능이 비교적 우수한 상관식으로는 다음과 같은 Fish-Lielmezs(이하 FL로 약함) 식이 있다.<sup>(5)</sup>

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \frac{T_r}{T_{br}} \frac{X^n + X}{1 + X^m} \quad (3)$$

여기서  $X = T_{br}(1 - T_r)/T_r(1 - T_{br})$ 이고, 지수  $n$ 과  $m$ 은 물질의 종류에 따라 그 최적값이 다르다. Park<sup>(4)</sup>은 이 FL 식을 변형하여 간단하면서도 성능이 FL 식보다 우수한 다음과 같은 형태의 식(이하 P1으로 약함)을 제안하였다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n \left( \frac{T_r}{T_{br}} \right)^m \quad (4)$$

Fig. 1은 R-718(H<sub>2</sub>O)에 대한 증발 엔탈피<sup>(10)</sup>의 거동을 보인 것이다. 식(4)는 임계점을 포함하는 고온부에서의 거동을 지수  $n$ 을 이용하여 주로 나타내고, 저온부에서의 거동을 나타내기 위한 보정치로 지수  $m$ 을 이용하는 형태를 취하고 있다. Majer et al.<sup>(6)</sup>은 다음과 같은 형태의 Majer-Svoboda-Pick 식(이하 MSP 식으로 약함)을 사용하였다.

$$\Delta h = a(1 - T_r)^n \exp(-mT_r) \quad (5)$$

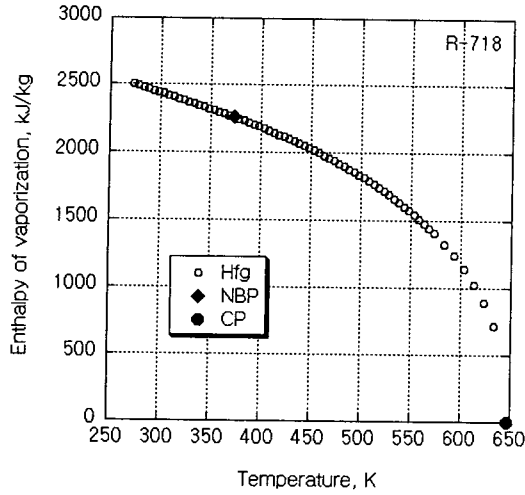


Fig. 1 Enthalpies of vaporization for R-718.

이 식도 고온부에서의 거동을  $(1 - T_r)^n$ 을 이용하여 나타내고, 저온부에서의 거동을 보정하기 위하여 지수함수를 곱한 형태이다. Torquato and Stell<sup>(7)</sup>은 다음과 같이 약간의 이론적인 근거가 있는 복잡한 식을 사용하였다.

$$\frac{\Delta h}{RT_c} = a_0\theta^\beta + a_1\theta^{\beta+\Delta} + a_2\theta^{1-\alpha+\beta} + \sum_{i=1}^n a_i\theta^i \quad (6)$$

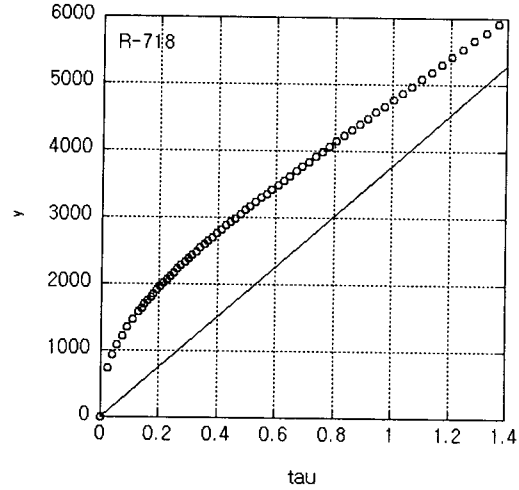
여기서  $\theta = (1 - T_r)$ 이고,  $\alpha=0.11$ ,  $\beta=0.325$ ,  $\Delta=0.51$ 이며 이들은 임계점 근처에서의 비해석적인 특이거동을 반영하는 일반 지수이다. Xiang<sup>(8)</sup>은 식(6)을 수정하는 다음의 식을 제안하였다.

$$\frac{\Delta h}{RT_c} = \frac{(a_0\tau^\beta + a_1\theta^{\beta+\Delta})}{(1+n\theta)} \quad (7)$$

여기서  $\tau = (1/T_r - 1)$ 이다. Xiang<sup>(8)</sup>에 의하면 식(7)은 현존하는, 매개변수가 3개 또는 4개인 상관식보다 성능이 우수하다. 선형계수로 이루어진 식으로는 식(6) 및 다음의 Somayajulu 식<sup>(9)</sup>(이하 S 식으로 약함)을 찾을 수 있다.

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

본 연구에서는 이들 기존 상관식 외에 다음과 같은 새로운 형태의 상관식(이하 P2 식으로 약함)

Fig. 2  $y$  vs.  $\tau$  plot.

을 제안하고자 한다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = a_0\tau^\beta T_r^2 + a_1\theta \quad (9)$$

이 식은 Fig. 2에 나타낸  $y = \Delta h/T_r$ 과  $\tau = (1/T_r - 1)$ 의 관계를 다음과 같이 직선  $a_1\tau$ 와 곡선  $f(\tau)$ 의 합으로 나타낼 수 있다는 가정에서 출발하여 만들어졌다.

$$\frac{\Delta h}{T_r} = f(\tau) + a_1\tau \quad (10)$$

여기서  $f(\tau)$ 는 임계점 근처에서  $\tau^\beta$ 에 비례하며 ( $\beta \sim 1/3$ ) 저온부로 갈수록 그 값이 서서히 작아진다. 그러므로  $f(\tau) = a_0\tau^\beta T_r^{k-1}$ 을 가정할 수 있으며, 이때 증발 엔탈피 상관식의 형태는 다음과 같게 된다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = a_0\tau^\beta T_r^k + a_1\theta \quad (11)$$

이 식을 일부 물질의 증발 엔탈피 데이터에 곡선 접합한 결과에 의하면 지수  $k$ 의 값이 2에 가까웠으며,  $k=2$ 로 가정하여도 성능 면에서 충분하다고 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 변수의 개수가 적어 상대적으로 간단한 형태인 식(9)를 사

용하고자 한다.

### 3. 상관식의 성능비교

본 연구에서는 증발 엔탈피의 예측성능보다는 알고 있는 증발 엔탈피 데이터를 어떤 상관식이 어떻게 나타내는가를 비교하여, 순수물질 냉매의 증발 엔탈피를 비교적 정확히 재현하면서도 형태는 비교적 간단한 상관식을 파악하고자 한다. 따라서 비교대상의 식은 증발 엔탈피를 온도의 함수로 표현하는 독립상관식 중에서 매개변수가 3개인 P1 식(4), MSP 식(5), X 식(7), S 식(8), P2 식(9) 등으로 제한하였다. Watson 식(2), FL 식(3)은 P1 식(4)보다 성능이 못하다는 것이 이미 파악되었다.<sup>(4)</sup> Torquato-Stell 식(6)은 매개변수가 최소한 6개 있는<sup>(7)</sup> 그 형태가 상당히 복잡한 식이므로 비교대상에서 제외하였다.

증발 엔탈피는 실험으로는 거의 측정되고 있지

않으므로 상관식의 성능을 비교하기 위해 ASHRAE 상태량표<sup>(10)</sup>에 나와 있는 22개 냉매에 대한, 최저 온도에서 임계점까지의 증발 엔탈피 데이터를 이용하였다. 상관식의 구성에 필요한 임계온도, 최저 온도, NBP 및 NBP에서의 증발 엔탈피 값을 Table 1에 나열하였다.

P1 식(4), MSP 식(5), X 식(7), S 식(8), P2 식(9)의 지수 또는 계수를 각각의 냉매에 대하여 최적화하여 상관식을 비교하였다. 최적화의 대상은 다음과 같이 정의되는 제곱근 평균 제곱편차(RMS) 값이다.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i DEV_i^2} (\%) \quad (12)$$

여기서  $N$ 은 데이터 점의 개수이며, 편차(DEV)는 다음과 같다.

$$DEV = \frac{\Delta h_{cal} - \Delta h_{tbl}}{\Delta h_{tbl}} \times 100 (\%) \quad (13)$$

최적화 과정에서 NBP를 중시하여 각 상관식이 NBP[단, R-744(CO<sub>2</sub>)의 경우는 0°C의 데이터 점]를 반드시 통과하도록 제한하였다. 이를 위해 P1, MSP, X, P2, S 식을 각각 다음과 같이 변형하였다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = (\theta/\theta_b)^n (T_r/T_{br})^m \quad (14)$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = (\theta/\theta_b)^n \exp[-m(T_r - T_{br})] \quad (15)$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \frac{n(\tau/\tau_b)^\beta + m(\theta/\theta_b)^{\beta+\Delta}}{1 + (n+m-1)(\theta/\theta_b)} \quad (16)$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = n(\tau/\tau_b)^m (T_r/T_{br})^2 + (1-n)(\theta/\theta_b) \quad (17)$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = n(\tau/\tau_b) + m(\theta/\theta_b)^{3/8} + (1-n-m)(\theta/\theta_b)^{9/4} \quad (18)$$

각 식에서 데이터를 이용하여 값을 결정해야 하는 매개변수는 2개( $n, m$ )이다. NBP에서  $T = T_b$ ,  $T_r = T_{br}$ ,  $\tau = \tau_b$ ,  $\theta = \theta_b$ 이므로  $n, m$ 의 값에 상관없이 각 식의 우변이 1이 됨을 알 수 있다.

Table 1 Critical temperature, minimum temperature, NBP and corresponding enthalpy of vaporization

Subst.	$T_c$ (K)	$T_{min}$ (K)	$T_b$ (K)	$\Delta h_b$ (kJ/kg)
R-22	369.30	173.15	232.34	233.75
R-23	299.28	118.02	191.09	238.68
R-32	351.26	136.34	221.5	381.86
R-125	339.17	172.52	225.02	163.78
R-134a	374.21	169.85	247.08	216.97
R-152a	386.41	154.56	249.13	329.91
R-143a	345.86	161.34	225.91	226.63
R-245fa	427.20	223.15	288.05	196.69
R-717	405.40	195.50	239.82	1369.50
R-718	647.10	273.16	373.12	2256.47
R-744	304.13	216.59	273.15	230.89
R-50	190.56	90.690	111.67	510.83
R-170	305.33	98.15	184.55	489.47
R-290	369.85	123.15	231.07	425.43
R-600	425.16	173.15	272.62	385.79
R-600a	407.85	173.15	261.54	366.69
R-1150	282.35	103.99	169.38	482.41
R-1270	365.57	133.15	225.46	439.17
R-704	5.20	2.18	4.23	20.75
R-728	126.19	63.15	77.35	198.84
R-732	154.58	54.36	90.19	213.06
R-740	150.66	83.80	87.29	160.99

Table 2 Numbers of data points and AAD's of P1, MSP, X, P2 and S equation

Subst.	N*	Correlation				
		P1	MSP	X	P2	S
R-22	68	0.14	0.13	0.04	0.08	0.03
R-23	69	0.15	0.13	0.10	0.12	0.35
R-32	67	0.24	0.18	0.08	0.13	0.35
R-125	68	0.16	0.16	0.02	0.06	0.05
R-134a	68	0.19	0.18	0.05	0.05	0.05
R-152a	68	0.20	0.17	0.06	0.08	0.13
R-143a	65	0.17	0.14	0.02	0.06	0.05
R-245fa	66	0.08	0.09	0.03	0.03	0.06
R-717	66	0.09	0.15	0.12	0.18	0.13
R-718	68	0.36	0.20	0.10	0.11	0.16
R-744	64	0.12	0.12	0.04	0.01	0.03
R-50	28	0.17	0.24	0.28	0.29	0.09
R-170	66	0.39	0.21	0.32	0.30	0.26
R-290	66	0.42	0.29	0.11	0.14	0.20
R-600	66	0.21	0.15	0.12	0.15	0.11
R-600a	63	0.27	0.18	0.11	0.05	0.25
R-1150	67	0.37	0.24	0.12	0.15	0.18
R-1270	68	0.33	0.19	0.08	0.11	0.38
R-704	32	0.55	0.44	1.58	0.49	1.65
R-728	25	0.14	0.05	0.10	0.10	0.06
R-732	22	0.47	0.20	0.42	0.36	0.34
R-740	26	0.11	0.04	0.06	0.05	0.14
AVE.		0.24	0.18	0.18	0.14	0.23

\*Data from ASHRAE.<sup>(10)</sup>

총 22개의 냉매에 대하여 최적화한 상관식을 이용하여 증발 엔탈피를 구하였을 때 계산되는 평균 절대편차(AAD)를 Table 2에 나타내었다. AAD는 다음과 같다.

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_i |DEV_i| (%) \quad (19)$$

각각의 냉매에 대한 상관식의 성능을 비교하면 R-717에 대하여는 P1 식(4)가, R-170, R-704, R-728, R-732, R-740에 대하여는 MSP 식(5)가, R-22, R-50, R-600에 대하여는 S 식(8)이, R-134a, R-744, R-600a, R-245fa에 대하여는 P2 식(9)가, 나머지 11개 냉매에 대하여는 X 식(7)이 가장 좋게 나타났다. 전반적인 성능을 비교하면 P2 식(9)가 22개 냉매에 대하여 0.14%의 평균 AAD로 ASHRAE 상태량표의 데이터를 재현하고 있어

Table 3 Values of the parameters in equation (17)

Subst.	Parameters	
	n	m
R-22	0.38706	0.35319
R-23	0.39081	0.35716
R-32	0.39161	0.36161
R-125	0.41356	0.34768
R-134a	0.40667	0.34783
R-152a	0.40201	0.35377
R-143a	0.41283	0.35465
R-245fa	0.40172	0.32361
R-717	0.35971	0.37474
R-718	0.37041	0.37660
R-744	0.70766	0.34748
R-50	0.38826	0.36844
R-170	0.39603	0.37413
R-290	0.40105	0.36242
R-600	0.41254	0.35755
R-600a	0.40912	0.36271
R-1150	0.37805	0.36301
R-1270	0.39342	0.37428
R-704	0.77480	0.39343
R-728	0.40968	0.37427
R-732	0.39676	0.38633
R-740	0.38227	0.37658

다른 상관식보다 우수하다. 편차가 상관식과 관계없이 비교적 큰 R-704(Helium)를 제외하면 평균 AAD는 P2 식(9)가 0.12%, X 식(7)이 가장 작

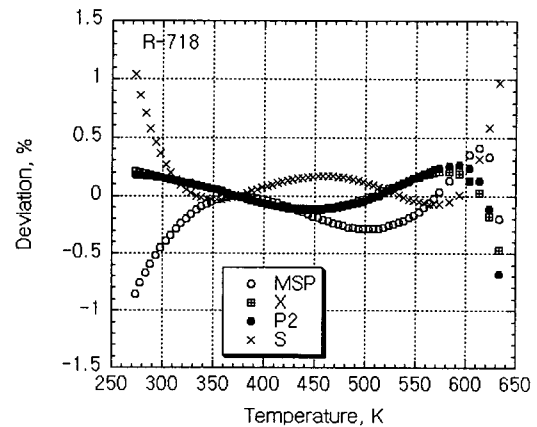


Fig. 3 Deviations of calculated R-718 enthalpies from the ASHRAE table values.

은 0.11%가 되지만 그 차이는 미미하며 우열을 가리기는 어렵다고 판단된다. Table 3에는 본 연구에서 제안하는 P2 식(9)를 변형한 식(17)에 대한 최적계수  $n$  값과 최적지수  $m$  값을 나열하였다. Fig. 3은 R-718에 대해 각 상관식을 이용하여 계산한 값과 ASHRAE 상태량표<sup>(10)</sup>에 나와 있는 값의 차이를 비교한 것으로 MSP 식(5)와 S 식(8)은 저온부에서 상대적으로 편차가 크고, X 식(7)과 P2 식(9)는 거동이 비슷하며 고온부를 제외하면 전반적으로 편차가 작다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

순수물질 냉매의 증발 엔탈피를 계산하기 위한 기존의 상관식을 검토하고, 새로운 형태의 상관식을 제안하였다. 총 22개의 냉매에 대하여 매개 변수가 3개인 일부 상관식의 성능을 비교하였다. 새로운 상관식은 ASHRAE 상태량표의 데이터를 0.14%의 평균 절대편차로 재현하여 기존의 상관식인 Xiang 식과 성능 면에서 실질적으로 우수하거나 동등하며, Majer-Svoboda-Pick 식, Somayajulu 식 등과 비교하여 성능이 우수하다고 볼 수 있다. 이 상관식은 데이터가 있는 최저온도에서 임계점까지의 전 온도범위에서 22개 냉매의 증발 엔탈피를 계산하는 데 사용이 가능하다. 이를 위해 각 냉매에 대한 특성치 및 최적 계수값과 지수값을 제시하였다.

#### 참고문헌

1. 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.
2. Watson, K. M., 1943, *Thermodynamics of the liquid state*, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 35, pp. 398-406.
3. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., 1987, *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill, New York, p. 220.
4. Park, K. K., 1998, A new correlation of the enthalpy of vaporization for pure refrigerants, *SAREK*, Vol. 10, No. 4, pp. 449-455.
5. Fish, L. W. and Lielmezs, J., 1975, General method for predicting the latent heat of vaporization, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 14, No. 3, pp. 248-256.
6. Majer, V., Svoboda, V. and Pick, J., 1989, *Heats of Vaporization of Fluids*, Elsevier, Amsterdam.
7. Torquato, S. and Stell, G., 1981, Latent heat of vaporization of a fluid, *J. Phys. Chem.*, Vol. 85, No. 21, pp. 3029-3030.
8. Xiang, H. W. 1997, A new enthalpy-of-vaporization equation, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 137, pp. 53-62.
9. Somayajulu, G. R., 1988, New equations for enthalpy of vaporization from the triple point to the critical point, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 9, No. 4, pp. 567-575.
10. ASHRAE, 2001, *ASHRAE Handbook Fundamentals Volume*, Chap. 20, ASHRAE, Atlanta, GA.