

## 순수물질 냉매에 대한 증발엔탈피의 새로운 상관식

### A new correlation of the enthalpy of vaporization for pure refrigerants

박 경 근\*  
K. K. Park

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

#### Abstract

A new correlation of the enthalpy of vaporization is developed. Its performance is tested using the values listed in the ASHRAE tables for 37 pure refrigerants. Average absolute deviation of 0.29% is obtained which is better than 1.08% of Watson equation and 0.49% of Fish-Lielmezs equation, respectively. The new correlation equation has been determined simplifying the Fish-Lielmezs equation, resulting in improved performance.

#### 기 호 설 명

$h$  : 엔탈피, kJ/Kg  
 $N$  : 데이터 점의 개수  
 $P$  : 포화압력, kPa  
 $R$  : 기체상수, kJ/kgK  
 $T$  : 포화온도, K  
 $v$  : 비체적, m<sup>3</sup>/kg  
 $X$  : 식 (4)의 온도의 함수  
 $Y$  : 식 (5)의 온도의 함수  
 $AAD$  : 평균절대편차, %  
 $BIAS$  : 바이어스, %  
 $DEV$  : 편차, %  
 $MAX$  : 최대편차, %  
 $NBP$  : 대기압끓는점

$RMS$  : 제공근 제공평균 편차, %

그리스문자

$\omega$  : 이심인자

상첨자

$k, n, m$  : 상관식의 지수

하첨자

$b$  : 대기압끓는점 상태

$c$  : 임계점

$f$  : 포화액

$g$  : 포화증기

$i$  : 데이터점의 번호

\* 정회원, 국민대학교 기계공학과

$r$  : 환산상태  
 $cal$  : 계산값  
 $min$  : 최소치  
 $tbl$  : 상태량 표의 값

## 1. 서 론

증발엔탈피(enthalpy of vaporization)는 때로는 증발잠열(latent heat of vaporization)이라고도 한다. 증발엔탈피는 같은 온도에서 포화증기의 엔탈피와 포화액의 엔탈피 차이이다. 냉동사이클은 일반적으로 물질이 상변화 과정에서 내놓거나 받아들이는 잠열을 이용하여 열을 저온부에서 고온부로 전달한다. 따라서 증발엔탈피의 계산은 사이클의 해석에 있어서 필수적이라고 생각된다. 또한 상변화가 있는 열전달의 예측을 위해 사용되는 대부분의 상관식에는 증발엔탈피가 포함되어 있으므로 증발엔탈피의 정확한 계산은 열전달 계수의 산출에 영향을 미치게 된다.

증발엔탈피는 Clapeyron식을 사용하여 계산할 수 있으며 상태방정식을 이용하고 포화조건을 찾아 계산할 수도 있다. 포화상태에 관한 자료가 충분치 않은 경우에는 대용상태의 원리를 이용하여 증발엔탈피를 추정하기도 하며 증발엔탈피의 계산만을 위해서는 독립적인 상관식을 이용할 수도 있다. 증발엔탈피의 값이 실험을 통하여 결정되는 경우는 아주 드물다. 소위 실험치의 대부분은 Clapeyron식을 이용하여 계산한 결과이다.

본 연구에서는 1) 증발엔탈피에 관한 독립적인 상관식들을 일부 검토하고, 2) 새로운 형태의 간단한 상관식을 제시하고자 하며, 3) 비교적 신뢰도가 높다고 생각되는 미국공조학회(ASHRAE)의 자료를 "실험치"로 하고 각 상관식의 성능을 비교하여, 증발엔탈피의 손쉬운 계산에 기여하고자 한다.

## 2. 증발엔탈피의 계산방법

냉매의 증발엔탈피는 여러 가지 방법으로 계산할 수 있다. 우선 다음은 Clapeyron식을 이용할 수 있다.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T(v_g - v_f)} \quad (1)$$

여기서  $P$ 와  $T$ 는 각각 포화압력과 포화온도이며,  $\Delta h$ 는 증발엔탈피,  $v_g$ 와  $v_f$ 는 각각 포화증기 및 포화액의 비체적이다. 따라서 증발엔탈피의 계산을 위해서는 비체적을 우선 알아야 하며, 증기압곡선의 기울기를 파악하기 위해서 증기압곡선에 대한 정확한 정보가 필요하다. 이 방법으로 계산한 증발엔탈피와 상태방정식을 직접 이용하여 계산한 엔탈피와는 약간의 차이가 있을 수 있다. 상태방정식을 이용하는 경우에는 열역학적으로 일관성이 있는 계산을 할 수 있지만 과정이 복잡하므로 엔탈피를 간단한 수작업으로 구하는 것이 필요한 경우에는 적용하기 어렵다.

실험자료가 충분치 않아서 상태방정식을 결정할 수 없을 때에는 대용상태의 원리에 근거하여 Lee-Kesler 상태방정식<sup>(1)</sup>과 같은 일반화상태방정식을 이용하여 증발엔탈피를 추정할 수 있다. 이 경우에도 역시 계산과정은 복잡하므로 Reid 등<sup>(2)</sup>은 대용상태의 원리에 의한 다음과 같은 상관식을 제공하였다.

$$\frac{\Delta h}{RT_c} = 7.08(1 - Tr_r)^{0.354} + 10.94\omega(1 - Tr_r)^{0.456} \quad (2)$$

여기서  $R$ 은 기체상수,  $Tr_r$ 은 환산온도( $T/T_c$ ),  $T_c$ 는 임계온도,  $\omega$ 는 이심인자(acentric factor)이다. 이 상관식은  $0.6 < Tr < 1.0$ 의 온도범위에서 쓸 수 있다. Nath<sup>(3)</sup>도 식 (2)와 유사한 상관식을 제시한 바 있다.

데이터가 어느 정도 있는 경우에는 식 (2)보다 증발엔탈피를 온도의 함수로 표현하는 독립적인 상관식이 훨씬 유용하다. 대표적인 예로는 다음의 Watson식이 있다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \left( \frac{1 - Tr_r}{1 - T_{br}} \right)^n \quad (3)$$

여기서  $\Delta h_b$ 는 대기압끓는점(normal boiling point, 이하 NBP로 약함)에서의 증발엔탈피,  $T_{br}$ 은 NBP에서 환산온도( $T_b/T_c$ )이며 지수  $n$ 은 0.380 정도라

고 알려져있다.<sup>(4)</sup> Watson식보다는 복잡하지만 성능이 약간 우수하다고 알려져 있는 상관식으로는 다음과 같은 Fish-Lielmezs(이하 FL로 약함)식<sup>(5)</sup>이 있다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \frac{T_r}{T_{br}} \frac{X^n + X}{1 + X^k} \quad (4)$$

여기서

$$X = \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \frac{T_{br}}{T_r}$$

이고 지수  $n$ 과  $k$ 는 물질의 종류에 따라서 Table 1과 같이 그 값이 달라진다.

### 3. 새로운 상관식의 제시

본 연구의 목표는 개개의 순수물질 냉매에 대한 증발엔탈피를 비교적 정확히 나타내면서도 형태는 간단한 상관식을 제시하는 것이다. 이를 위해 FL 식을 변형하고자 한다. 식 (4)에서  $X^n$ 을 분리하여 식을 재구성하면 다음과 같다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n \left( \frac{T_r}{T_{br}} \right)^{1-n} Y \quad (5)$$

여기서  $Y = (1 + X^{1-n}) / (1 + X^k)$ 이다. 식 (5)에서  $Y$ 의 영향을 무시하여  $Y$ 를 1로 바꾸는 대신에 지수  $1-n$ 을  $n$ 과 무관한 별도의 지수  $m$ 으로 바꾸면 다음과 같은 새로운 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta h}{\Delta h_b} = \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n \left( \frac{T_r}{T_{br}} \right)^m \quad (6)$$

위의 식 (6)은 Watson식 (3)의 우변항의 계수 1을 상수가 아닌 온도의 함수  $(T_r/T_{br})^m$ 으로 치환

Table 1 Exponents for FL equation\*

Group	$n$	$k$
Liquid metals	0.209 57	-0.174 67
Quantum liquids	0.145 43	0.527 40
Inorganic and organic liquids	0.352 98	0.138 56

\* Source : ref. 5

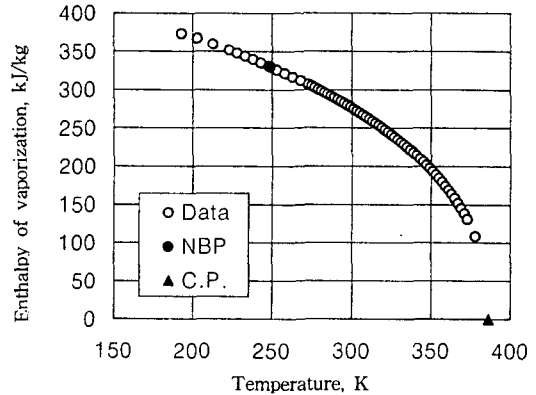


Fig.1 Enthalpies of vaporization for R-152a

한 것으로 간주할 수도 있다. Fig. 1은 R-152a에 대한 증발엔탈피<sup>(6)</sup>의 거동을 보인 것으로 식 (6)은 임계점 근방을 포함하는 고온부에서의 거동을 지수  $n$ 을 이용하여 주로 나타내고 저온부에서의 거동을 나타내기 위한 보정치로 지수  $m$ 을 이용하는 형태를 취하고 있다.

### 4. 상관식의 성능비교

본 연구에서는 증발엔탈피의 예측성능보다는 알고 있는 증발엔탈피 데이터를 어떤 상관식이 얼마나 정확하게 재현하는가를 비교하고자 하였다. 따라서 비교 대상의 식은 증발엔탈피를 온도의 함수로 표현하는 독립적인 상관식인 Watson식 (3), FL식 (4) 및 식 (6)으로 제한하였다. 증발엔탈피는 실험으로는 거의 측정되고 있지 않으므로 상관식의 성능을 비교하기 위해 ASHRAE 상태량 표<sup>(6,7)</sup>에 나와있는 37개 냉매에 대한 데이터를 이용하였다. Table 2에는 상관식을 결정하는데 필요한 특성치<sup>(6,7)</sup>들이 나타나 있다.

우선 Watson식 (3)과 FL식 (4)의 지수값을 고정한 경우의 결과를 알아보았다. Watson식 (3)의 지수값을 0.375와 0.380으로 정하는 경우에 37개 냉매에 대한 평균절대편차(AAD)는 각각 1.75%와 1.76%로 나타났다. 평균절대편차는 다음과 같이 계산하였다.

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_i |DEV_i| (\%) \quad (7)$$

Table 2 Critical properties and characteristic values used\*

Subst.	$T_c(K)$	$T_b(K)$	$\Delta h_b(kJ/kg)$
R-11	471.11	296.86	181.36
R-12	384.93	243.35	165.91
R-13	302.00	191.70	149.67
R-22	369.29	232.35	233.79
R-23	299.07	191.12	238.83
R-32	351.56	221.48	382.88
R-113	487.55	320.71	143.85
R-114	419.03	276.83	131.76
R-123	456.83	300.99	170.44
R-124	395.62	261.12	164.20
R-125	339.19	224.93	164.31
R-134a	374.18	247.08	216.83
R-142b	410.25	263.41	215.08
R-152a	386.41	249.13	329.72
R-500	378.75	239.64	200.80
R-502	355.35	227.73	172.48
R-503	292.65	185.29	179.39
R-507a	343.89	226.05	196.06
R-717	405.37	239.82	1,369.59
R-718	647.14	373.15	2,256.60
R-744	304.13	273.15	230.54
R-50	190.555	111.63	510.42
R-170	305.33	184.55	491.11
R-290	369.85	231.06	425.28
R-600	425.16	272.61	385.79
R-600a	407.85	261.54	366.68
R-1150	282.35	169.35	482.19
R-1270	365.57	225.46	439.16
R-702n	33.19	20.39	445.60
R-702p	32.94	20.28	443.90
R-704	5.20	4.23	20.75
R-720	44.49	27.10	85.75
R-728	126.19	77.35	198.84
R-732	154.58	90.19	213.06
R-740	150.66	87.29	160.99
R-13b1	340.15	215.42	118.78
R-14	227.50	145.21	134.22

\* Source : ref. 7 for R-13b1 and R-14 and ref. 6 for others

여기서 편차( $DEV$ )는 다음과 같다.

$$DEV = \frac{\Delta h_{cal} - \Delta h_{tbl}}{\Delta h_{tbl}} \times 100(\%) \quad (8)$$

한편 FL식 (4)의 지수값으로 Table 1에 나와 있는 값을 이용하는 경우에 평균절대편차는 각각 6.92%, 27.59%, 2.58%로 나타났다. 따라서 지수값을 고정하는 경우에는 1) 간단한 형태의 Watson식이 FL식보다 상대적으로 우수하나, 2) Watson식과 FL식 모두가 충분히 정확한 결과를 주지는 못한다는 것을 알 수 있다.

다음으로는 Watson식 (3), FL식 (4) 및 새로운 식 (6)의 지수값을 각각의 냉매에 대하여 변화 시킴으로써 최적화하여 상관식을 비교하였다. 최적화의 대상은 다음과 같이 정의되는  $RMS$ 값이다.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i DEV_i^2} (\%) \quad (9)$$

여기서  $N$ 은 데이터 점의 개수이다. 총 37개의 냉매에 대하여 최적화한 상관식의 성능을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 바이어스( $Bias$ )는 다음과 같이 정의된다.

$$BIAS = \frac{1}{N} \sum_i DEV_i (\%) \quad (10)$$

그리고  $MAX$ 는 최대편차를 나타낸다.

각각의 냉매에 대한(최적조건에서의 지수값을 사용하는) 상관식의 성능을 비교하면 R-22와 R-744의 경우에는 Watson식이 R-13, R-123, R-125, R-142b, R-500 및 R-502의 경우에는 FL식이 나머지 29개 냉매의 경우에는 식 (6)이 가장 좋게 나타났다. 전반적인 성능을 비교하면 식 (6)은 37개 냉매에 대하여 0.29%의 평균절대편차로 ASHRAE 상태량 표를 재현하고 있어 1.08%의 Watson식보다 우수하다. 또한 식 (6)은 0.49%의 FL식보다 구조가 간단하면서도 개선된 결과를 주고 있다. Fig. 2는 R-152a에 대하여 각 상관식을 이용하여 계산한 값과 ASHRAE 상태량 표에 나와있는 값과의 편차를 비교한 것으로 식 (6)이 온도범위 전체에 걸쳐서 Watson식과 FL식보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

Table 3 Comparison of the performances of Watson[W], Fish-Lielmezs[FL] and Equation(6)[TW]\*

Subst.	N**	W	FL	TW	W		FL		TW	
		AAD			BIAS	MAX	BIAS	MAX	BIAS	MAX
R-11	67	0.62	1.13	0.55	-0.23	2.28	-0.79	5.31	-0.32	2.11
R-12	67	0.64	0.35	0.17	-0.34	2.70	-0.20	3.22	-0.13	1.46
R-13	64	0.36	0.06	0.37	0.09	2.36	0.01	0.32	-0.01	1.49
R-22	70	0.48	1.13	0.55	-0.38	5.25	-0.87	7.82	-0.36	4.37
R-23	63	0.33	0.35	0.25	0.14	0.75	0.06	2.24	0.02	0.59
R-32	68	0.66	0.33	0.04	-0.40	2.47	0.10	1.38	0.00	0.08
R-113	67	0.10	0.40	0.10	0.08	0.36	-0.27	2.43	0.08	0.36
R-114	70	0.68	1.00	0.52	-0.51	5.53	-0.77	6.45	-0.31	3.04
R-123	68	0.39	0.23	0.33	0.22	3.69	0.17	1.07	0.28	1.99
R-124	65	0.15	0.26	0.05	-0.07	0.34	-0.03	1.62	-0.02	0.29
R-125	68	0.55	0.20	0.56	0.20	3.92	0.10	1.54	0.11	3.08
R-134a	68	0.27	0.56	0.22	-0.17	0.73	-0.43	3.79	-0.16	1.12
R-142b	73	1.98	0.38	0.43	-0.69	8.60	0.02	1.25	0.04	1.48
R-152a	66	0.40	0.26	0.07	-0.13	1.08	-0.10	1.56	-0.02	0.60
R-500	69	1.00	0.06	0.21	-0.18	3.48	0.00	0.63	0.08	0.87
R-502	70	0.60	0.30	0.57	0.01	1.97	0.03	0.91	0.06	2.54
R-503	68	0.13	0.52	0.13	0.04	0.62	-0.06	1.53	0.04	0.63
R-507a	65	0.24	0.34	0.11	-0.08	0.62	-0.22	2.14	-0.05	0.55
R-717	72	0.68	0.19	0.11	-0.36	2.00	-0.01	1.30	-0.03	1.13
R-718	67	1.09	0.64	0.36	-0.31	5.03	-0.50	2.65	-0.29	1.39
R-744	68	0.09	0.20	0.10	-0.02	1.03	0.04	0.72	0.02	0.81
R-50	65	1.39	0.23	0.20	-0.60	3.80	-0.10	1.16	-0.06	1.63
R-170	71	1.10	1.12	0.54	-0.01	4.96	-0.85	5.55	-0.35	1.80
R-290	66	0.71	0.96	0.42	-0.24	2.52	-0.75	4.93	-0.29	1.88
R-600	61	0.50	0.58	0.18	-0.07	1.53	-0.46	3.38	-0.12	1.01
R-600a	63	0.57	0.81	0.27	-0.14	2.40	-0.66	3.85	-0.21	0.97
R-1150	61	0.80	0.86	0.40	-0.26	3.00	-0.70	4.11	-0.29	1.62
R-1270	64	0.77	0.92	0.39	0.02	3.02	-0.67	4.44	-0.25	1.13
R-702n	21	4.60	0.46	0.39	1.85	12.05	-0.33	1.33	-0.26	1.21
R-702p	26	4.03	0.30	0.22	1.00	12.01	-0.24	1.04	-0.15	0.70
R-704	32	6.73	0.66	0.55	6.68	31.05	0.10	2.86	0.14	2.46
R-720	27	2.89	0.46	0.35	-1.44	10.96	0.06	1.31	0.04	1.14
R-728	25	0.80	0.31	0.14	-0.09	2.56	-0.24	1.01	-0.12	0.46
R-732	22	1.53	0.96	0.47	0.38	3.92	-0.68	2.63	-0.29	0.99
R-740	26	1.10	0.26	0.11	-0.66	3.98	0.06	0.64	0.02	0.22
R-13b1	69	0.60	0.21	0.14	-0.21	1.60	-0.10	1.51	-0.04	1.17
R-14	68	0.35	0.26	0.26	0.15	1.51	0.07	2.12	-0.03	0.74
AVE.		1.08	0.49	0.29						

\* All of the three equations are optimized varying exponent value(s).

\*\* Data source : ref. 7 for R-13b1 and R-14 and ref. 6 for others.

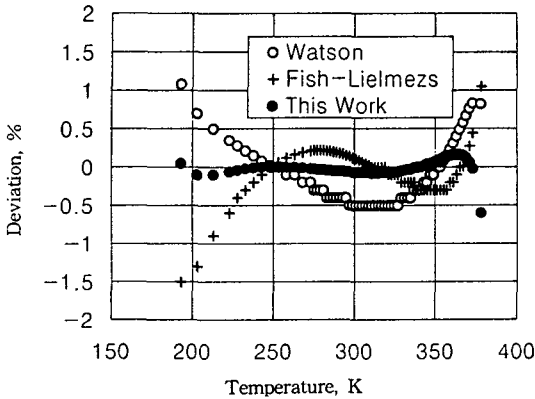


Fig.2 Deviations of calculated enthalpies from the table values for R-152a

식 (6)의 지수  $n$ 과  $m$ 은 Table 4에 나타내었다. 식 (6)은 최적온도( $T_{min}$ )에서부터 임계점까지의 온도 범위에서 각 냉매의 증발엔탈피를 계산하는데 사용할 수 있다.

참고로 Watson식에서 지수  $n$ 의 최적값은 냉매에 따라 0.23과 0.41 사이에서 분포하고 있음을 알 수 있었다. FL식의 경우에 지수  $n$ 과  $k$ 의 최적값은 각각 0.30~0.47과 0.08~0.58 사이에 있었다. 또한 식 (6)의 경우도 지수  $n$ 과  $m$ 의 최적값은 각각 0.36~0.48과 -0.12~0.53 사이에 있었다. 따라서 Watson식, FL식 및 식 (6) 모두 냉매에 관계없이 지수값을 고정하여 사용하면 정확도가 상당히 떨어지게 됨을 알 수 있다.

### 5. 결 론

개개의 순수물질 냉매의 증발엔탈피를 계산하기 위한 새로운 형태의 상관식이 제시되었다. 상관식을 사용하기 위해 필요한 정보는 임계온도, 대기압 끓는점에서의 온도와 증발엔탈피 및 2개의 지수값이다. 이들은 각 냉매에 대하여 서로 다른 값을 갖는다. 총 37개의 냉매에 대하여 이 상관식은 평균 절대편차 0.29%로 ASHRAE 상태량 표를 재현하고 있으며, 각각의 냉매에 대하여 지수값을 변화시켜 최적화한 Watson식 및 Fish-Lielmezs식보다 그 성능이 우수하다. 이 상관식은 각 물질에 대해 정해진 온도범위에서 사용이 가능하다.

Table 4 Minimum temperatures and exponents for Equation(6)

Subst.	$T_{min}(K)$	$n$	$m$
R-11	162.68	0.392 36	0.022 29
R-12	183.15	0.397 66	0.087 98
R-13	173.15	0.380 23	-0.034 70
R-22	123.15	0.383 33	-0.019 15
R-23	173.15	0.362 27	-0.036 99
R-32	215.15	0.410 56	0.088 95
R-113	243.15	0.376 87	-0.000 07
R-114	193.15	0.360 05	-0.111 35
R-123	233.15	0.413 28	0.101 28
R-124	213.15	0.394 94	0.023 86
R-125	203.15	0.359 89	-0.034 62
R-134a	169.85	0.396 01	0.014 91
R-142b	223.15	0.471 47	0.388 87
R-152a	193.15	0.406 07	0.058 67
R-500	203.15	0.412 15	0.145 55
R-502	203.15	0.389 23	0.020 72
R-503	148.15	0.403 15	0.000 44
R-507a	173.15	0.394 61	0.031 10
R-717	195.49	0.416 04	0.082 31
R-718	273.16	0.402 10	0.116 84
R-744	216.58	0.400 95	-0.014 64
R-50	90.68	0.396 56	0.158 55
R-170	90.35	0.386 60	0.068 71
R-290	123.15	0.388 74	0.049 29
R-600	173.15	0.391 02	0.050 97
R-600a	173.15	0.398 86	0.050 08
R-1150	103.99	0.389 01	0.061 19
R-1270	123.15	0.400 70	0.050 92
R-702n	13.95	0.427 02	0.460 71
R-702p	13.80	0.407 55	0.436 05
R-704	2.18	0.385 14	0.527 83
R-720	24.56	0.458 63	0.387 13
R-728	63.15	0.400 30	0.132 42
R-732	54.36	0.390 56	0.103 49
R-740	83.80	0.407 54	0.170 23
R-13b1	173.15	0.392 41	0.090 11
R-14	133.15	0.380 83	-0.042 22

## 참 고 문 헌

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. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., 1987, *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill, New York, p. 220.
3. Nath, J., 1979, "Acentric factor and the heats of vaporization for unassociated polar and nonpolar liquids", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 18, No. 3, pp. 297~298.
4. Yaws, C.L., Yang, H.-C. and Cawley, W.A., 1990, "Predict enthalpy of vaporization", *Hydrocarbon Processing*, June, pp. 87~90.
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. ASHRAE, 1997, *ASHRAE Handbook Fundamentals Volume*, Chap. 18, ASHRAE, Atlanta, GA.
7. ASHRAE, 1993, *ASHRAE Handbook Fundamentals Volume*, Chap. 17, ASHRAE, Atlanta, Ga.