

탄화수소 및 불화탄화수소 혼합냉매의 기상-액상 평형에 관한 실험적 연구

강 병 복, 김 민 수[†], 김 영 일^{*}

대우전자, [†] 서울대학교 기계항공공학부, ^{*} 한국과학기술연구원

An Experimental Study on Vapor-Liquid Equilibria of HFC and HC Refrigerant Mixtures

Byung-Bok Kang, Min Soo Kim[†], Young Il Kim^{*}

Daewoo Electronics Co., Ltd., Kyonggi 435-030, Korea

[†]School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

^{*}Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received July 14, 2000 ; revision received September 22, 2000)

ABSTRACT: Isothermal vapor-liquid equilibrium (VLE) data have been obtained for the systems of propane (R290) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + isobutane(R600a) in the temperature range of 253.15 to 323.15 K. Experiments were performed in a circulation type apparatus by injecting vapor through liquid pool using a magnetic pump. Both systems form azeotropes in the temperature range of this study. The experimental results were estimated with the Peng-Robinson equation of state. When the temperature-dependent binary interaction parameter was used in the Peng-Robinson equation of state, the absolute average deviation of the measured bubble point pressures from the values correlated by the Peng-Robinson equation was 0.65% and 0.78% for R290+R134a and R134a+600a, respectively. Azeotropic compositions for both systems were presented.

Key words: R290, R134a, R600a, Vapor-liquid equilibrium(기상-액상 평형), Peng-Robinson equation of state(Peng-Robinson 상태방정식), Binary interaction parameter(2성분 상호작용계수), Circulation method(순환법)

기 호 설 명

a : 상태방정식 계수 [$\text{kPa}(\text{m}^3/\text{kg})^2$]
 b : 상태방정식 계수 [m^3/kg]
 k_{12} : 2성분 상호작용계수
 P : 압력 [kPa]

R : 기체상수 [kJ/kgK]
 T : 온도 [K]
 v : 비체적 [m^3/kg]
 x : 액상의 몰분율
 y : 기상의 몰분율

그리스 문자

α : 계수 a 에 관계된 파라미터
 ω : 이심인자(acentric factor)

[†] Corresponding author

Tel.: +82-2-880-8362; fax: +82-2-883-0179

E-mail address: minskim@snu.ac.kr

하첨자

c : 임계상태

cal : 계산값

exp : 실험값

1. 서 론

최근 지구 온난화 및 오존층 파괴 등과 같은 환경문제가 대두되면서 대체냉매가 개발되고 있으며, 대체냉매로 유망한 HFC 계열의 냉매에 대한 상평형 실험을 Jung and Kim,⁽¹⁾ Kim et al.,⁽²⁾ Kim and Park⁽³⁾ 등이 행하였다. 또한 천연냉매를 사용하기 이전의 과도기적인 시점에서 HFC 계열과 HC 계열 냉매들의 혼합물들에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 혼합냉매를 이용한 시스템의 설계나 재설계 과정에서는 열역학적 물성치를 계산하기 위하여 혼합냉매의 기상-액상 평형 상태에서 온도-압력-액상성분비-기상성분비의 관계를 알아야만 한다. Holcomb et al.,⁽⁴⁾ Kleiber,⁽⁵⁾ Bobbo et al.,⁽⁶⁾ Higashi,⁽⁷⁾ Kim et al.⁽⁸⁾ 등이 HFC 계열 냉매와 HC 계열의 혼합냉매에 대한 상평형 실험을 행하였다. 그리고 Morrison and Mclinden⁽⁹⁾은 혼합냉매의 등온증발에 대하여 연

구하였다. 하지만 실제 냉동기에 응용될 수 있는 범위를 포함하는 넓은 온도, 압력 범위에 대한 자료는 한정되어 있고, 그 수에서도 비교할 만한 데이터가 충분하지 못하다. 따라서, 이들에 대한 더 많은 실험자료가 필요하다. 본 연구에서는 다양한 종류의 혼합냉매 중에서 등온증발 혼합냉매(azeotropic refrigerant mixture)를 형성하는 HC 계열 냉매와 HFC 계열 냉매의 혼합냉매를 대상으로 하며, 그중에서도 R290+R134a와 R134a+R600a의 2성분 혼합냉매의 기상-액상 평형실험을 수행한 후, 실험값들을 타연구자들의 실험자료와 비교하고자 한다. 또한 물리적 의미를 내포한 상태방정식을 이용하여 혼합냉매의 물성을 예측하기 위하여 본 연구에서는 Peng-Robinson⁽¹⁰⁾ 상태방정식의 최적화된 상호작용계수를 구하고 시스템의 설계에 필요한 값들을 손쉽게 계산할 수 있도록 하고자 한다.

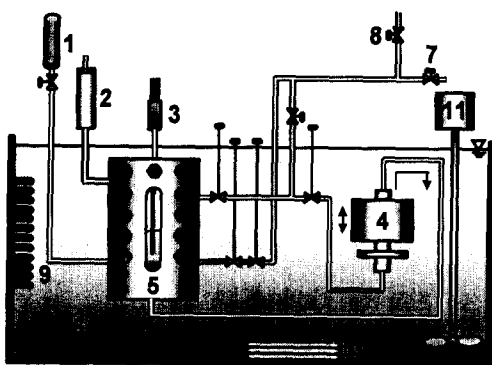
2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치를 이루는 주요한 구성요소로는 평형셀, 항온장치, 순환장치, 온도계 및 압력계 그리고 성분비 분석을 위한 가스분석기를 들 수 있다. 평형셀은 SUS316으로 제작되었으며 내부의 부피와 높이는 각각 약 150 cm³ 정도와 120 mm이다. 이는 항온조에 완전히 잠겨져 있으며, 항온유지장치에 의하여 ± 0.02 K 이내에서 온도가 유지된다. 평형셀의 온도는 백금저항온도계(precision thermometer, ASA, Model F250)를 이용하여 측정하였으며 정확도는 ± 0.01 K이다. 또한 평형셀의 압력은 압력 변환기(pressure transducer, Sensotec, Model Super TJE-AP111, 500 psi)를 이용하여 측정하였으며 정확도는 $\pm 0.05\%$ F.S.이다. 시료를 추출한 후 각 상의 성분비는 가스분석기(gas chromatograph, Hewlett Packard, Model 5890 series II plus)를 사용하여 결정하였다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 기상-액상 평형 실험에 주로 쓰이는 순환법을 사용하였으며, 이 방법은 평형셀



- | | |
|---------------------------|------------------------|
| 1. charging cylinder | 2. pressure transducer |
| 3. resistance thermometer | |
| 4. magnetic pump | 5. equilibrium cell |
| 6. isothermal bath | 7. sampling port |
| 8. vacuum pump | 9. evaporator |
| 10. heater | 11. stirrer |

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1 Vapor-liquid equilibrium data of R290 + R134a

P/kPa	mole fraction of R290		P/kPa	mole fraction of R290	
	liquid	vapor		liquid	vapor
T=253.15 K			T=293.15 K		
132.9	0.000	0.000	570.2	0.000	0.000
240.3	0.158	0.473	774.2	0.097	0.291
282.7	0.360	0.572	978.7	0.323	0.501
299.2	0.508	0.627	1033.2	0.526	0.597
303.1	0.620	0.662	1040.2	0.688	0.665
303.0	0.720	0.702	1022.6	0.787	0.725
294.7	0.874	0.794	988.0	0.874	0.792
244.6	1.000	1.000	836.9	1.000	1.000
T=263.15 K			T=303.15 K		
200.6	0.000	0.000	768.9	0.000	0.000
335.6	0.148	0.427	1003.3	0.095	0.258
396.6	0.299	0.557	1260.5	0.328	0.483
421.8	0.488	0.620	1333.7	0.532	0.588
427.6	0.593	0.651	1340.5	0.689	0.663
429.0	0.712	0.691	1313.6	0.790	0.729
414.8	0.876	0.791	1265.1	0.873	0.797
345.4	1.000	1.000	1079.6	1.000	1.000
T=273.15 K			T=313.15 K		
292.5	0.000	0.000	1017.0	0.000	0.000
457.0	0.131	0.390	1280.7	0.092	0.229
541.7	0.282	0.531	1599.1	0.326	0.463
579.0	0.485	0.605	1694.1	0.531	0.575
587.5	0.589	0.659	1699.1	0.687	0.661
589.6	0.710	0.684	1659.7	0.798	0.735
565.8	0.875	0.785	1596.9	0.873	0.803
474.8	1.000	1.000	1370.5	1.000	1.000
T=283.15 K			T=323.15 K		
414.2	0.000	0.000	1319.6	0.000	0.000
586.8	0.095	0.308	1611.6	0.089	0.206
746.3	0.313	0.509	2000.0	0.324	0.449
786.0	0.520	0.610	2121.6	0.530	0.569
791.5	0.687	0.669	2123.6	0.684	0.658
780.9	0.778	0.723	2067.3	0.801	0.742
756.1	0.868	0.787	1985.7	0.877	0.813
636.6	1.000	1.000	1716.7	1.000	1.000

Table 2 Vapor-liquid equilibrium data of R134a + R600a

P/kPa	mole fraction of R134a		P/kPa	mole fraction of R134a	
	liquid	vapor		liquid	vapor
T=253.15 K			T=293.15 K		
72.6	0.000	0.000	301.3	0.000	0.000
132.8	0.118	0.390	471.4	0.120	0.398
161.1	0.364	0.554	594.2	0.295	0.573
165.4	0.455	0.613	642.1	0.497	0.650
165.6	0.652	0.635	660.1	0.664	0.694
164.4	0.790	0.702	659.6	0.795	0.769
156.8	0.908	0.828	632.1	0.917	0.863
132.9	1.000	1.000	836.9	1.000	1.000
T=263.15 K			T=303.15 K		
109.2	0.000	0.000	404.2	0.000	0.000
187.6	0.108	0.352	608.2	0.109	0.362
234.4	0.303	0.560	772.4	0.318	0.562
244.3	0.546	0.675	844.3	0.502	0.656
247.7	0.672	0.691	871.5	0.675	0.716
245.9	0.771	0.740	874.9	0.795	0.771
242.0	0.838	0.776	841.9	0.918	0.862
200.6	1.000	1.000	768.9	1.000	1.000
T=273.15 K			T=313.15 K		
156.4	0.000	0.000	530.7	0.000	0.000
270.9	0.128	0.437	769.3	0.110	0.345
317.4	0.281	0.573	984.9	0.285	0.526
343.4	0.418	0.629	1088.9	0.503	0.647
351.0	0.601	0.679	1130.8	0.669	0.720
352.6	0.722	0.711	1137.2	0.794	0.786
341.6	0.877	0.797	1100.6	0.919	0.879
292.5	1.000	1.000	1017.0	1.000	1.000
T=283.15 K			T=323.15 K		
219.5	0.000	0.000	685.0	0.000	0.000
351.2	0.102	0.370	960.1	0.103	0.323
446.9	0.317	0.576	1230.2	0.284	0.549
478.1	0.499	0.656	1379.9	0.492	0.635
488.1	0.667	0.705	1442.6	0.666	0.723
488.2	0.786	0.751	1454.6	0.794	0.791
464.4	0.916	0.849	1414.8	0.919	0.888
414.2	1.000	1.000	1319.6	1.000	1.000

내에 있는 혼합냉매의 기상과 액상을 강제적으로 접촉하게 함으로써 평형에 이르는 시간을 줄이는 장점이 있다. 실험에 앞서서 먼저 진공펌프를 이용하여 시스템 내부의 공기를 뽑아낸 후, 포화 압력이 낮은 냉매부터 평형셀 내로 주입한다. 냉매 주입이 완료되면 순환펌프를 작동시켜서 기상 냉매를 액상의 하부에 주입하여 기상과 액상을 서로 접촉시킴으로써 평형에 도달하도록 하며, 시스템이 원하는 온도에 이를 때까지 기다린다.

시스템 내부의 온도가 적당한 시간간격(약 30분 정도)에 대하여 오차범위($\pm 0.01^\circ\text{C}$) 안에 들어오고, 동시에 압력의 평균 변화가 무시할 수 있을 정도($\pm 0.05\text{ kPa}$)가 되면 평형상태에 도달한 것으로 간주하며, 이때 액상에서 미량의 냉매를 먼저 추출한 뒤, 기상에서 추가적인 시료를 추출하게 된다. 추출한 시료는 가스분석기를 통하여 성분비를 분석하였고, 성분분석을 마치면, 온도를 변화시켜 같은 실험을 행하였으며, 그 다음 냉매를

더 주입하여 성분비를 변화시킨 후, 위와 같은 실험을 반복하여 자료를 획득한다. 본 연구에서는 각각의 온도에서 8개의 성분비에 대하여 측정하였으며, 평형셀에 부착되어 있는 투시창을 통하여 주입되는 냉매량과 전체 성분비를 확인하였다. 주입된 냉매의 양은 실험 경우마다 다르나 대략 100 g 정도이며, 압력이 높은 성분비에서 실험을 수행할 때 주입된 냉매량은 증가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 기상-액상 평형 자료

R290+R134a와 R134a+R600a의 순수냉매와 혼합냉매의 결과를 각각 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다. REFPROP⁽¹¹⁾에서 제공하는 순수냉매의 포화압력과 실험에서 측정된 순수냉매의 포화압력의 최대 절대편차는 우선 R134a의 경우 0.18%이고, R290은 0.31%이며, R600a는 2.52%이다. Fig. 2와 Fig. 3은 각각 R290+R134a와 R134a+R600a의 253 K-323 K 범위에서의 기상-액상 평형 자료를 나타낸다. R290+R134a와 R134a+R600의 증발개시점의 압력편차는 Fig. 4와 Fig.

5에 각각 나타내었다. 온도에 따라 변하는 상호작용계수를 사용하여 Peng-Robinson⁽¹⁰⁾ 상태방정식으로 구한 증발개시점 압력과 실험에서 구한 값의 절대 편차는 R290+R134a와 R134a+R600a에 대하여 각각 평균 0.65%와 0.78%로 계산되었다. R290+R134a에 대하여 본 실험값과 비교된 Holcomb et al.,⁽⁴⁾ Kleiber⁽⁵⁾의 실험자료는 절대 평균 편차가 각각 1.1% 및 0.47%로 나타났고, R134a+R600a에 대한 Bobbo et al.⁽⁶⁾의 실험자료와 비교하였을 때, 절대 평균 편차는 1.2%로 계산되었다.

3.2 상관식

사용된 냉매들의 임계점에서의 물성치와 이십인자는 Table 3에 나타내었다. 이 데이터를 이용하여 측정값들을 Van der Waals의 혼합법칙을 이용한 아래의 Peng-Robinson⁽¹⁰⁾ 상태방정식으로 재현하였다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2)$$

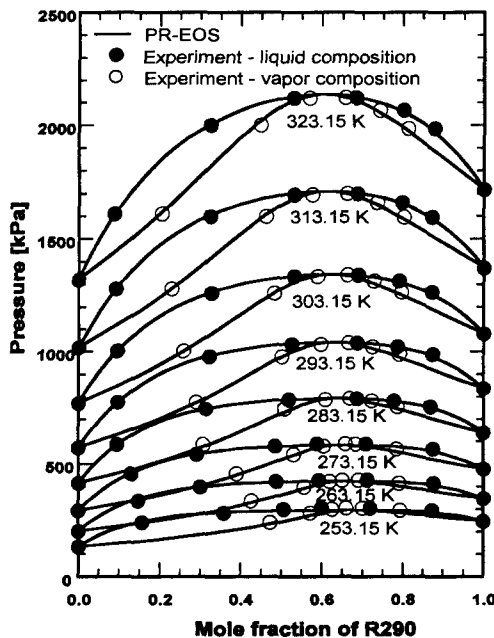


Fig. 2 VLE diagram of R290+R134a.

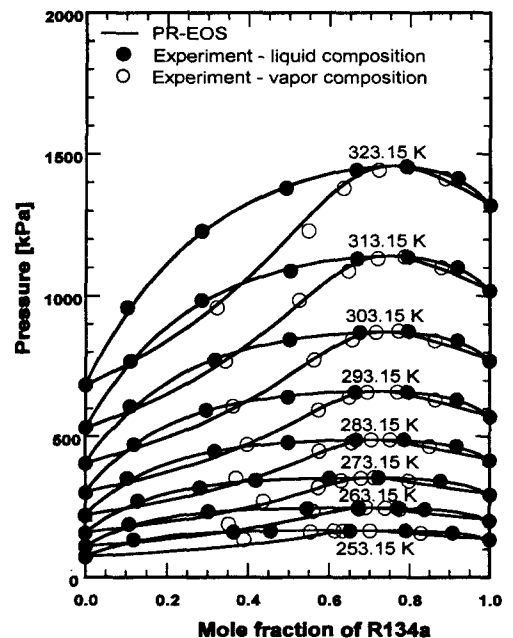


Fig. 3 VLE diagram of R134a+R600a.

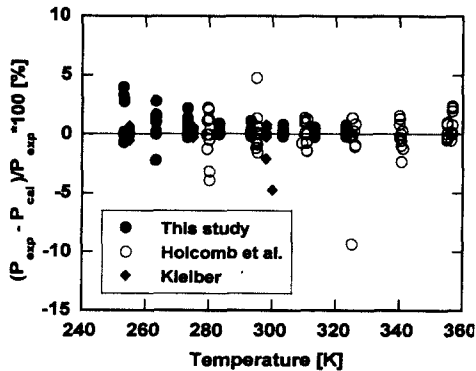


Fig. 4 Bubble point pressure deviation of R290 + R134a system as a function of temperature.

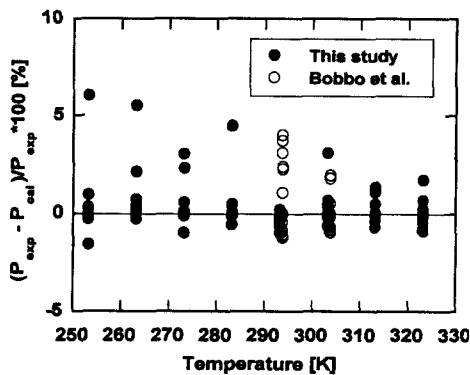


Fig. 5 Bubble point pressure deviation of R134a + R600a system as a function of temperature.

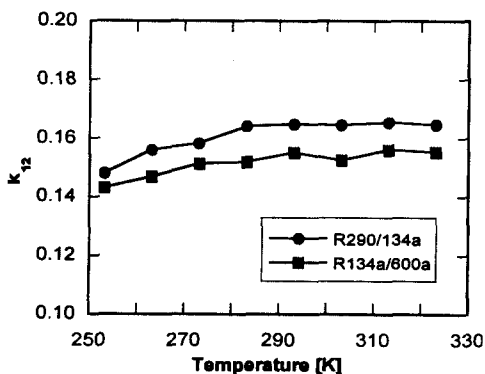
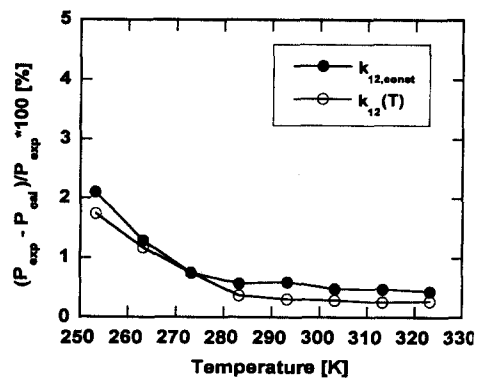


Fig. 6 Optimized binary interaction parameter, k_{12} , in the Peng-Robinson equation of state.

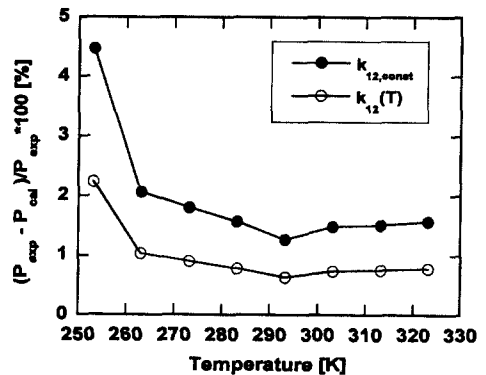
Table 3 Critical properties and acentric factors of pure components

	R134a	R290	R600a
Critical temperature T_c/K	374.110 ^a	369.85 ^c	408.1 ^c
Critical pressure P_c/kPa	4052.0 ^a	4248 ^c	3650 ^c
Acentric factor	0.326 ^b	0.1523 ^c	0.176 ^c

^aHigashi,⁽¹²⁾ ^bSato et al.,⁽¹³⁾ ^cPrausnitz et al.⁽¹⁴⁾



(a) R290 + R134a



(b) R134a + R600a

Fig. 7 Comparison of absolute average deviation of relative bubble point pressures from the values correlated by Peng-Robinson equation of state when the constant binary interaction parameter and temperature dependent parameter are used.

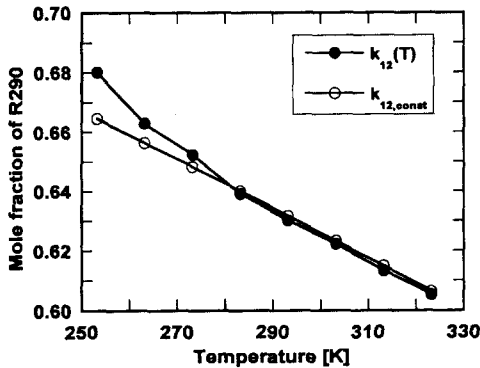
$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

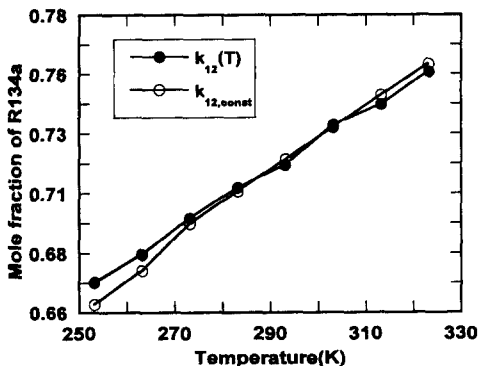
$$\alpha(T) = [1 + (0.37464 + 1.542226\omega - 0.26992\omega^2)\{1 - (\frac{T}{T_c})^{1/2}\}]^2 \quad (5)$$

여기에서 하첨자 c 는 임계점을 나타내며, ω 는 이심인자를 나타낸다.

최적화된 상호작용계수는 증발개시점 압력과 기상성분비가 계산값과의 편차가 최소가 되는 점



(a) R290 + R134a



(b) R134a + R600a

Fig. 8 Azeotropic composition estimated by the Peng-Robinson equation of state with the constant binary interaction parameter and with the temperature dependent parameter.

으로 선택하였다. Fig. 6에서는 각각의 온도에 따라 최적화된 상호작용계수를 구하여 그 값을 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이, R290+R134a와 R134a+R600a 두 경우 모두 상호작용계수는 온도의 증가에 따라 증가함을 알 수 있다. Fig. 7은 상호작용계수를 사용했을 때, 측정된 증발개시점의 압력과 Peng-Robinson⁽¹⁰⁾ 상태방정식과의 절대평균편차를 나타내었다. 그림에서 $k_{12}(T)$ 는 온도에 따른 상호작용계수를 사용하였을 경우의 압력편차를 나타내고 $k_{12, \text{const}}$ 는 여러 온도에 대한 실험에서 구한 모든 자료를 이용하여 온도에 관계없는 상수로 구한 상호작용계수를 사용했을 때의 압력편차를 나타낸다. Fig. 7을 보면, 온도에 의존하는 상호작용계수를 사용했을 때 R290+R134a와 R134a+R600a는 -20°C 에서 최대 평균편차를 가지며, 그 값은 각각 1.75%와 2.24%로 나타났으며, 온도가 올라갈수록 편차가 작아지는 경향을 보인다.

Fig. 8은 각각 R290+R134a와 R134a+R600a 경우에 두 혼합물이 같은 온도에서 동시에 증발하는, 즉 등온증발되는 특정한 액상의 물분율을 나타내고 있다. R290+R134a의 경우에는 온도가 커질수록 등온비등 성분비가 작아지는 경향을 나타낸 반면, R134a+R600a의 경우에는 온도가 커질수록 등온비등 성분비가 커지는 경향을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 R290+R134a와 R134a+R600a의 혼합냉매에 대한 기상-액상 평형 실험을 순환법을 이용하여 수행하였다. -20°C 에서 50°C 의 온도 범위에 대하여 10°C 간격으로 온도를 변화시키면서 압력과 기상 및 액상 성분비를 측정하였으며 순수물질의 포화압력도 같은 온도범위에서 측정하였다.

실험을 통하여 R290+R134a와 R134a+R600a 혼합냉매에 대한 $P-T-x-y$ 선도를 얻었으며, 이를 이용하여 Peng-Robinson⁽¹⁰⁾ 상태방정식을 혼합냉매에 적용할 때 필요한 상호작용계수를 구하였다. 온도에 따른 상호작용계수의 변화는 R290+R134a와 R134a+R600a가 비슷하게 나타났으며, 상호작용계수는 온도가 커짐에 따라 증가하는 경향을 보였다. 본 연구의 실험조건에 대하여 온도에 의존하는 상호작용계수를 사용할 때와 온