HWAHAK KONGHAK Vol. 40, No. 4, August, 2002, pp. 457-460

PTx방법을 이용한 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane(HFC-227ea) 혼합물의 기-액 상평형 측정

이재원* · 김화용†

*(주)LG화학 정보전자소재 사업본부
서울대학교 공과대학 응용화학부/화학공정신기술연구소
(2002년 2월 28일 접수, 2002년 5월 16일 채택)

Vapor-Liquid Equilibrium Measurement for 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) Mixture with PTx Method

Jaewon Lee* and Hwayong Kim†

**LG Chem LTD. I& E Material Business Div., Seoul 150-721, Korea*
Dept. of Chem. Eng. Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received 28 February 2002; accepted 16 May 2002)

요 약

혼합물을 냉매로 사용할 경우, 냉매의 냉동성능 평가를 위해 기-액 상평형 데이터가 필수적이다. 본 연구에서는 HFC-227ea를 포함한 두 개의 이성분계 혼합물(HFC-227ea+HCFC-124, HFC-227ea+HCFC-142b)에 대해 상온 부근에서 기-액 상평형을 측정하였다. 두 개의 혼합물 모두 각 성분들의 끓는점 온도 차이가 작다는 특징을 갖고 있다. 온도와 압력, 그리고 액상 조성을 PTx 방법에 의해 측정하였으며 기상의 조성은 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 계산하였다. 실험 결과, 두 혼합물 모두 이상적인 상거동을 보였으며 끓는점 온도 차이가 작음에도 불구하고 공비점을 형성하지 않는 것을 확인하였다. 이는 혼합물 구성 성분간의 끓는점 차이 또는 증기압의 차이만으로 공비점 형성 여부를 판단하기는 어려우며 혼합물 상거동의 비 이상성도 함께 고려해야 정확한 판단을 할 수 있다는 것을 입증하는 것이다.

Abstract – Vapor-liquid equilibrium(VLE) data are essential when using mixtures as refrigerant. At isothermal conditions, near room temperature, VLE data of two binary mixtures containing 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane(HFC-227ea)+1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane(HCFC-124), HFC-227ea+1-chloro-1,1-difluoroethane(HCFC-142b) were measured in this study. Little difference in boiling point temperature between each component features both mixtures. Temperature, pressure, and liquid phase composition were measured and vapor phase composition was determined with an equation of state. Both mixtures showed nearly ideal phase behavior and were found to be non-azeotropic mixtures in spite of little difference in boiling point temperature. This result of study shows the fact that the formation of azeotrope can be predicted with not only normal boiling point temperature or vapor pressure but with non-ideality of mixture together.

Key words: VLE, HFC-227ea, HCFC-124, HCFC-142b, PTx Method

1. 서 론

오존층 파괴, 지구 온난화 등 프레온 가스가 환경에 미치는 영향이 알려지면서 CFC를 대체하여 사용할 수 있는 물질에 대한 개발이 활발하게 이루어지고 있다. HFC-227ea는 Enthalpy rise값이 작고 독성이 낮으며 인화성이 없기 때문에CFC-12와 CFC-114의 대체물질로 부각되고 있는 물질이다(Gul 등[1]). 아직까지 HFC-227ea 혼합물에 대한 상평형 데이터는 많이 알려져 있지 않다. 최근 들어, 대체냉매로 널리 사용되고 있는 HFC-134a 및 유망 대체 냉매의 후보인 HFC-32와의 혼합물에 대해 상온 부근에서 측정된 기-액 상평형 데이터가 측정된 바 있다(구 등[2]).

혼합물을 냉매로 사용하는 경우 공비점의 형성 여부가 냉매 성능에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 공비 혼합물은 공비점에서 순수물질과 같은 상거동을 보이기 때문에 냉매로 사용하기에 유리한 것으로 알려져 있다. Edulgee와 Tiwari는 공비혼합물이 형성될 조건을 끓는점의 온도차이로 설명한 바 있다(Edulgee와 Tiwari[3]). 그들의 이론에 의하면 혼합물을 구성하는 각 성분의 끓는점 온도차이가 작을수록 공비 혼합물을 형성할 가능성이 높아지는데 그 이유는 상거동에 있어서의 비이상성(non-ideality)이 끓는점 온도차이에 비해 상대적으로 커지기 때문이다. 특히, 할로겐 화합물의 혼합물에 대해서는 성분간의 끓는점 온도차이가 14 K이하일 때 공비점을 형성하게 된다고 하였다. 본 연구에서 측정된 혼합물은 모두 끓는점의 온도차이가 10 K 이하의 매우 작은 것

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hwayongk@snu.ac.kr

들로서 공비점 형성이 예상되는 시스템이다. 그러나, 최근 정규용액 이론에 근거하여 새로이 제시된 혼합냉매의 공비점 형성 기준에 의하면 (이[4]) 이 두 혼합물은 끓는점 온도차이가 작음에도 불구하고 거의 이상적인 상거동을 보이기 때문에 비공비 혼합물을 형성할 것이 예상된다. 이 새로운 공비점 형성기준을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$-\frac{v_2}{RT}(\delta_1-\delta_2)^2 \le \ln\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}} \le \frac{v_1}{RT}(\delta_1-\delta_2)^2 \quad (1)$$

식 (1)을 만족시킬 때, 공비 혼합물이 될 가능성이 높으며 두 성분의 증기압 차이가 식 (1)의 범위를 벗어날 경우 비공비 혼합물일 가능성이 높아진다. 여기서, δ는 용해도인자(solubility parameter)로서 두 성분의 용해도인자의 차이는 혼합물의 비이상성을 나타낸다.

본 연구에서는 상평형 데이터가 잘 알려지지 않은 HFC-227ea 혼합물에 대한 기-액 상평형 실험을 통해 혼합 냉매의 성능을 평가할 수 있는 기초 데이터를 제공하고 아울러 실험결과를 이용하여 공비점 형성 기준의 신뢰성을 시험하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. PTx 측정

이 방법은 실험장치와 방법이 간단하여 이성분계 기-액 상평형 데이터를 구하는데 매우 유용하다. 특히 기상, 액상 조성의 분석을 하지 않아도 된다는 장점을 갖고 있다. 액상조성은 주입량에 따라 결정되며, 기상조성은 평형관계식에 의해 결정된다. Gillespie 등[5]과 Wilson 등[6]은 이러한 측정방법을 이용하여 독성과 부식성이 강한 시스템에 대한 실험을 수행한 바 있다. 그러나 사용하는 평형관계식에 따라 기상조성이 상당한 차이를 나타낼 수 있다는 단점이 있다. 따라서 평형관계식은 기본적으로 압력-액상조성의 실험데이터를 잘 모사하여야 하고, 기상조성에 대한 검증이 필요하다.

2-2. 실험장치

본 연구에서는 static 장치를 제작하여 실험에 사용하였는데 장치의 전반적인 구성은 Fig. 1에 나타내었다. 평형셀은 부피가 약 70 cm^3인 스테인레스 스틸 실린더를 이용하였다. 그리고 실린더 옆에 teflon 튜브를 장착하여 액상의 부피를 관찰할 수 있도록 하였다. 온도를 균일하게 하기 위하여 항온조를 제작하여 사용하였으며, 항온 물 순환기를 이용하여 물을 순환시키며 온도를 조절하였다. 사용한 물 순환기는 0.1 K 까지 온도조절이 가능하였다. 시스템의 온도 측정을 위하여 백금저항온도계(Pt RTD)를 사용하였는데 ITS-90에 맞추어 교정하였으며 측정오차는 ±0.05 K 이내이다.

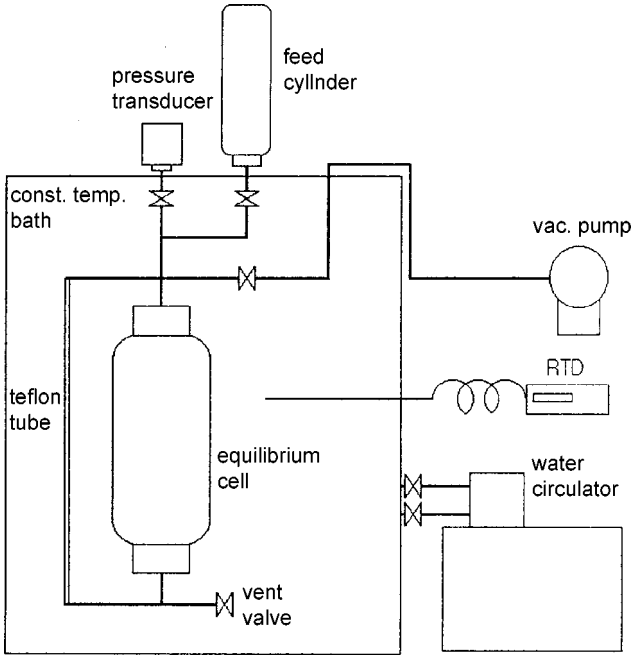

Fig. 1. Schematic diagram of PTx apparatus.

압력은 Setra 디지털 압력변환기를 사용하여 측정하였고 압력변환기의 정확도는 전체측정범위(0-1,000 psia)의 ±0.1%이다. 본 실험에서 측정한 최대 압력은 약 5 bar 정도이므로 압력의 오차범위는 ±0.005 bar 이내로 추정된다.

각 물질의 주입량은 평형셀의 무게변화를 통하여 측정하였는데 이와 같은 방법을 통해 평형셀과 시료실린더 사이를 연결하는 관 내의 질량 손실로부터 발생하는 오차를 막을 수 있었다. 질량은 0.01 g까지 읽을 수 있는 디지털 저울을 사용하여 측정하였다. 질량측정의 오차범위는 ±0.02 g이다.

본 실험에서 사용한 각 물질들의 제조사 및 순도는 Table 1에, 물성은 Table 2에 각각 표시하였다.

2-3. 실험방법

PTx 측정방법의 원리는 기-액 평형을 이루고 있는 혼합물 중 기상이 차지하는 양은 무시할 만하다고 가정하고 주입된 시료의 전체조성과 액상의 조성이 같다고 하여 액상의 조성을 구하는 것이다. 따라서 이 방법을 사용함에 있어 가장 중요한 것은 혼합물의 액상부피가 전체 부피 중 차지하는 비율이 클수록 좋다는 것이다. 이러한 점을 유의하여 본 실험에서도 액상의 부피가 전체부피의 60%이상을 차지하도록 하였다. 이와 같은 방법으로 실험을 수행한 결과 액상조성의 오차는 저울의 오차범위와 PTx방법으로부터 생길 수 있는 불확도를 고려하여 최대 ±0.004 몰분율 이내에 해당하는 것으로 추정된다.

3. 실험결과 및 고찰

HFC-227ea와 HCFC-124의 혼합물에 대한 상평형 실험결과를 Table 3과 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 매우 전형적인 상평형 거동이 관찰되었다. 비이상성이 크지 않은 이러한 혼합물에 대해서 3차 상태방정식(cubic equation of state)을 사용할 경우 만족스러운 모사 결과를 얻을 수 있다. 1993년 Lee와 Sun은 상평형 데이터가 존재하는 다양한 할로겐 화합물의 혼합물들에 대해 Teja-Patel 상태방정식을 적용하여 상호작용인자를 구하고 이를 임계압축인자(critical compressibility factor)와 이심인자(acentric factor)를 이용하여 상관관계식을 제시한 바 있으며 3차 상태방정식을 사용하여 정확하게 모사할 수 있다고 주장하였다(Lee와 Sun[9]). 본 연구에서는 기상에서의 조성을 Peng-Robinson

Table 1. Origin and purity of the components

Components	Origin	Purity (mass %)
HFC-227ea	Great lakes chemical corp.	> 99.9
HCFC-124	Dupont	99.95
HCFC-142b	Ulsan chemical corp.	99.9

Table 2. Thermophysical properties of pure components

Components	T_C(K)	P_C(bar)	ω	Source
HFC-227ea	375.0	29.1	0.356	*a*
HCFC-124	395.7	36.3	0.286	[7]
HCFC-142b	410.3	40.4	0.230	[8]

[a]Great lakes chemical corp. data sheet

Table 3. VLE of HFC-227ea+HCFC-124 system at 303.15 K

P(bar)	$x_{1,exp}$	$y_{1,cal}$
4.40	0.000	0.000
4.66	0.162	0.195
4.71	0.208	0.245
4.94	0.445	0.482
4.98	0.475	0.511
5.16	0.805	0.817
5.19	0.881	0.887
5.20	0.959	0.959
5.21	1.000	1.000

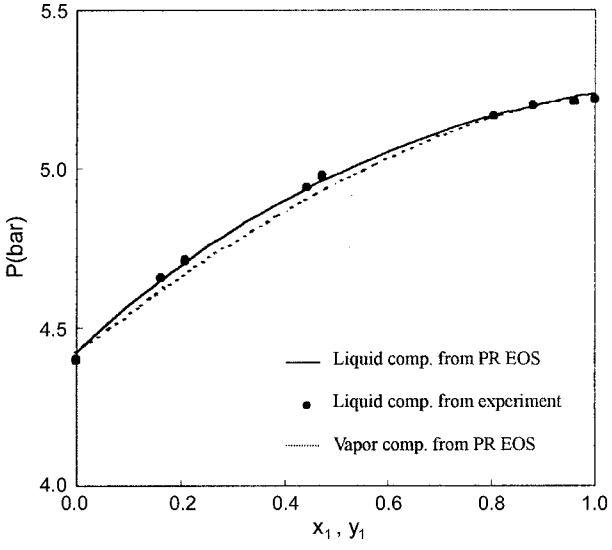

Fig. 2. P-x diagram for HFC-227ea+HCFC-124 system at 303.15 K.

상태방정식을 이용하여 계산하였다(Peng과 Robinson[10]). 상호작용인자는 압력의 상대오차를 최소화 시키는 값을 구하였고 Van der Waals의 혼합규칙을 이용하였다. 끓는점 온도 차이로만 추정할 때 이 혼합물은 7.2 K에 불과해 공비점 형성이 예상되었으나 실제 측정 결과 공비점은 관찰되지 않았다.

HFC-227ea와 HCFC-142b의 혼합물에 대한 실험결과를 Table 4와 Fig. 3에 나타내었다. 이 혼합물 또한 전형적이고 이상적인 상거동을 보이고 있으며 끓는점 온도 차이가 7.6 K에 불과하지만 공비점을 형성하지 않았다. 상호작용인자 및 실험치와 계산값의 차이를 Table 5에 나타내었다.

식 (1)에 의해 두 혼합물의 공비점 형성 가능성을 예측한 결과를 Fig. 4

Table 4. VLE of HFC-227ea+HCFC-142b system at 303.15 K

P(bar)	$x_{1,exp}$	$y_{1,cal}$
4.00	0.000	0.000
4.59	0.244	0.316
4.84	0.396	0.466
4.95	0.510	0.568
4.99	0.555	0.607
5.14	0.683	0.718
5.24	0.798	0.818
5.26	0.857	0.867
5.32	1.000	1.000

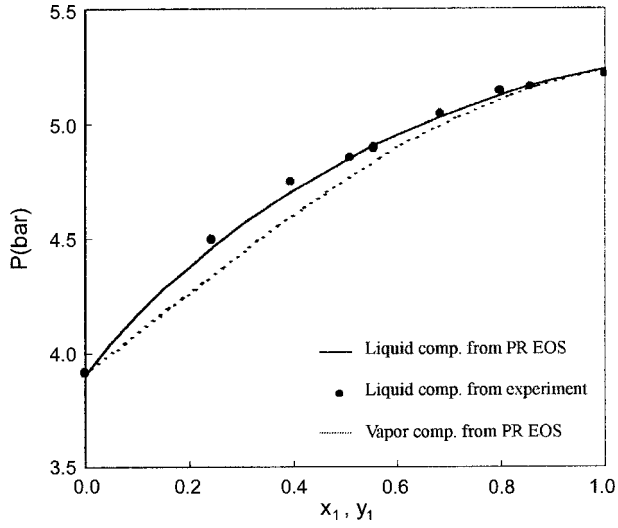

Fig. 3. P-x diagram for HFC-227ea+HCFC-142b system at 303.15 K.

Table 5. Results of VLE correlation by Peng-Robinson equation of state

System	T(K)	k_{12}	$\|\Delta P/P\|\times 100$
HFC-227ea+HCFC-124	303.15	0.008	0.17%
HFC-227ea+HCFC-142b	303.15	0.0242	0.31%

에 나타내었다. 계산에 필요한 매개 변수들은 각 온도에서의 증기압, 포화액체밀도 및 용해도 인자이다. HCFC-124와 HCFC-142b의 증기압과 포화액체밀도는 JAR Thermodynamic Tables(Sato [8])를 참조하였고 HFC-227ea에 대해서는 NIST에서 냉매물성 계산을 위해 개발한 프로그램인 REFPROP(Gallagher 등[11])을 이용하여 –60 °C에서 60 °C까지 1 °C 간격으로 구한 후 이를 다음과 같이 표시하였다.

$$\ln(P/P_c) = (1/T_r)\{-6.6223(1-T_r)-2.448(1-T_r)^{1.5}+7.443(1-T_r)^3 -43.75(1-T_r)^6\} \quad (2)$$

$$\rho=\rho_c\{1-0.523(1-T_r)^{0.35}+13.93(1-T_r)^{2/3}-32.31(1-T_r)+36.40(1-T_r)^{4/3} -15.41(1-T_r)^{5/3}\} \quad (3)$$

용해도 인자는 다음과 같이 정의된다.

$$\delta=(\Delta u^v/v)^{1/2} \quad (4)$$

여기서, Δu^v는 순수 물질의 증발잠열을 의미하고 v는 포화액체밀도를 나타낸다. 각 물질에 대한 포화액체밀도는 위에서 언급한 방법에 따라 구하였고 증발잠열은 Clasius-Clapeyron식을 이용하였다.

$$T(dP/dT)=(\Delta u^v(T)/(v^v(T)-v^l(T)) \quad (5)$$

증발잠열을 구하기 위해서는 온도에 따른 정확한 증기압과 포화액체밀도 및 포화기체밀도 데이터가 필요하다. 이 중, 증기압과 포화액체밀도는 이미 구하였고 포화기체밀도는 포화액체밀도에 비해 매우 작아 증발잠열의 값에 크게 영향을 미치지 않으므로 Peng-Robinson 상태방정식으로 계산한 값을 적용하였다.

그림에서 점선은 식 (1)의 상한과 하한치를 의미하고 실선은 두 성분의 순수 증기압 차이를 표시한다. 즉, 순수 증기압 차이가 상한과 하한치 범위를 벗어남으로서 공비점 형성 가능성이 낮음을 의미한다. 이는 실험 결과와 일치하는 것으로, 새로이 제시된 기준이 Edulgee와 Tiwari의 기준보다 정확하게 예측하고 있음을 보여주는 것이다.

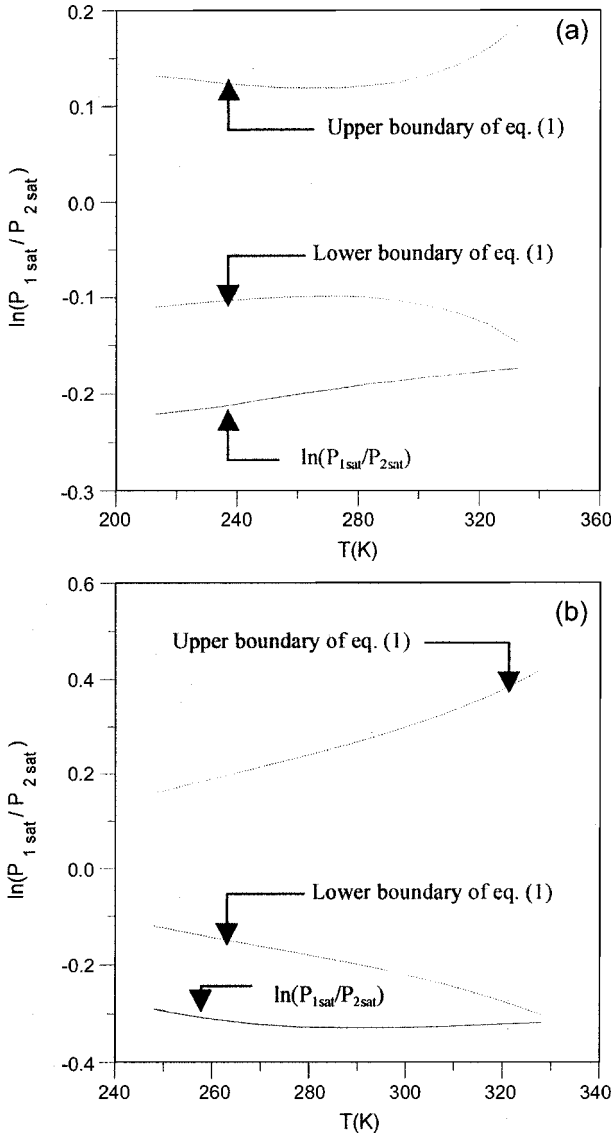

Fig. 4. Application of criteria for azeotrope formation. (a) HFC-227ea+ HCFC-124 (b) HFC-227ea+HCFC-142b

4. 결 론

HFC-227ea를 포함한 두 가지 혼합물에 대해 PTx 방법으로 상평형 실험을 수행한 결과 모두 끓는점 온도차이가 작음에도 불구하고 비이상성이 매우 적은 혼합물을 형성하여 공비점이 발견되지 않았다. 따라서 3차 상태방정식을 성공적으로 모사할 수 있었으며 기상의 조성은 온도, 압력 및 액상 조성을 이용하여 계산하였다. 그리고, 본 연구에서의 실험결과를 공비점 형성기준의 신뢰성 시험에 적용한 결과 반드시 끓는점의 온도차이에 의해 공비점 형성여부가 설명되지는 않으며 혼합물의 비이상성과의 상대적인 크기에 의해 결정된다는 사실을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 교육인적자원부의 Brain Korea 21, 과학기술부의 국가지정연구실사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

P : pressure [bar]
P^{sat} : saturated pressure [bar]
P_C : critical pressure [bar]
R : gas constant [J/mol K]
T : temperature [K]
T_C : critical temperature [K]
T_r : reduced temperature [K]
u : internal energy [J/mol]
v : saturated molar volume [cm^3/mol]
x : liquid composition
y : vapor composition
δ : solubility parameter [$(J/cm^3)^{0.5}$]
k_{12} : binary interaction parameter
ρ : density [g/cm^3]
ω : acentric factor

참고문헌

1. Gul, F., Back, D. D., Scaringe, R. P., Grzyll, L. R. and Gottschlich, J. M.: Proc. 31th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., Washington, D.C., **1**, 1355(1996).
2. Koo, S., Chang, J., Kim, H., Lee, B. G. and Lee, J.: *Int. J. Thermophys.*, **21**, 405(2000).
3. Eduljee, G. H. and Tiwari, K. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 535(1976).
4. Lee, J.: Ph.D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul Korea(1998).
5. Gillespie, P. C., Cunningham, J. R. and Wilson, G. M.: *AIChE Symposium Series*, **81**, 41(1985).
6. Wilson, L. C., Wilding, W. V. and Wilson, G. M.: *AIChE Symposium Series*, **85**, 51(1989).
7. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: 4th ed., McGraw Hill, New York NY(1987).
8. Sato, H., Higashi, Y., Okada, M., Takaishi, Y., Kagawa, N. and Fukushima, M.: JAR Thermodynamic Tables, 1(1994).
9. Lee, M. J. and Sun, H.-C.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1212(1993).
10. Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam*, **15**, 59(1976).
11. Gallager, J. S., Huber, M. L., Morrison, G. and McLinden, M. O.: NIST standard reference database 23(REFPROP), ver. 4.01(1989).