

## 능동형 등온열량계를 이용한 Diels-Alder 반응의 열화학적 열저장현상 분석

박찬영·유민수·이광진·김태성·손은산·조종현

전남대학교 공과대학  
(1990년 1월 17일 접수, 1990년 4월 17일 채택)

## Analysis of Thermochemical Heat Storage Phenomena in Diels-Alder Reaction using Active Isothermal Calorimeter

Chan Young Park, Min Soo Ryu, Kwang Jin Lee, Tae Sung Kim, Eun San Sohn  
and Chong Hyun Cho

College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju, Seoul, Korea  
(Received 17 January 1990; accepted 17 April 1990)

### 요 약

전자회로와 컴퓨터를 이용하여 액상가역반응의 반응경로를 추적할 수 있는 능동형 등온열량계를 개발하였고 무수 말레인산과 2-메틸 퓨란간의 딜스-알더반응이 디옥산용매에서 일어날 때 그 축열능, 반응열, 반응평형정수 및 반응속도상수를 이 열량계로 얻어진 응답곡선으로부터 추산하였다. 이 반응혼합물의 축열능은 온도 338°K 무수 말레인산 초기농도 7.0 mol/l 에서 그 최대값 6.89 J/cm<sup>3</sup>K 로 측정되었다.

**Abstract**—An active type isothermal calorimeter which can trace the progress of a liquid phase reversible reaction was constructed using electronic circuits and a digital computer. Heat storage capacity, heat of reaction, reaction equilibrium constant and reaction rate constants of a Diels-Alder reaction between maleic anhydride and 2-methyl furan in dioxane were estimated from the response curves of the calorimeter. The heat storage capacity of this mixture showed the maximum value of 6.89 J/cm<sup>3</sup>K at 338°K and 7.0 mol/l initial concentration of maleic anhydride.

### 1. 서 론

열화학적인 에너지 저장법은 가역반응의 반응열이나 광이성체간의 천이열 또는 상변화 물질간의 잠열 등을 이용하여 비교적 낮은 온도(300-400 K)에서 다량의 에너지를 저장하므로 단위 용적당 축열능이 높은 장점이 있다[1]. 현열만을 이용하는 물과 비교하면 약 1.5배 이상의 열저장 능력을 갖는 열매체들도 많지만 이들은 열저장 속도나 취급상 또는 운전상의 문제들로 실용화

에 어려움이 있어서 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

Kanzawa 등[2]은 CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>의 열분해 과정을 이용하여 고열의 에너지를 저장하는 방법과 이 때 열전달 과정 및 열분해 관계를 규명한 바 있고, Ragainii[3]는 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NO<sub>2</sub> 가역반응을 태양열 저장에 이용하기 위하여 열저장 능력을 측정하였으며, Sparks [4, 5] 등은 태양에너지의 저장을 위해 Diels-Alder 반응을 일으키는 몇 가지 반응물에 대한 연구를 한 바 있다. 이 중에서 Diels-Alder 액상가역반응물은 평형전

화율이 온도변화에 따라 매우 민감하게 변하고 반응열이 크기 때문에 현열과 반응열을 동시에 이용할 수 있는 장점을 가지고 있어 현재까지 알려진 열매체 중에서 가장 우수한 것으로 보고되어져 있다[5]. 그러나 태양 에너지와 같이 에너지의 공급이 불규칙한 경우 총괄 열 저장 능력만으로 열매체의 적합여부를 판정하기 보다는 공급되는 열을 짧은 시간에 충분히 저장할 수 있는지를 고려하여 열매체로서의 적정여부를 판정하는 것이 보다 합리적일 것이다. 이는 반응속도, 반응열 및 평형전화율을 측정하고 이를 종합적으로 검토하여야 하는데 기존의 단일열량계나 등온열량계로는 그 측정이 어렵다. 기존의 열량계로는 반응열이나 비열과 같은 열역학적 함수는 측정할 수 있으나 축열속도와 같은 비평형함수들을 결정하는데는 부족하다. 축열속도는 반응열과 비열 및 반응속도의 함수로 표시되므로 정확한 반응속도 상수나 활성화에너지 등의 반응매개변수들을 알면 추산할 수 있지만, 실제로 사용되고 있는 열매체들에 대한 이들 자료는 거의 없거나 불충분한 실정이다. 따라서 본 연구는 위에서 언급한 축열속도를 측정할 수 있는 열량계를 설계하고 이를 이용하여 몇 가지 Diels-Alder 가역반응물에 대해 축열능과 축열속도를 측정하여 열매체로서의 적정여부를 파악코자 하였다.

## 2. 능동형 등온열량계의 구성

능동형 등온열량계는 기존의 등온열량계와는 몇 가지 면에서 다른 특성을 갖도록 하였다. 특히 이 열량계는 반응현상을 추적하면서 온도를 일정하게 유지해야 하므로 열량계의 응답속도가 상당히 빠르도록 설계하였다. 이렇게 설계된 열량계의 구조를 Fig. 1에 간략하게 도시하였다. 이 열량계는 가열부와 냉각부가 조내에 함께 있어서 가열과 냉각이 동시에 일어난다. 조하부에 있는 냉각부는 열전냉각소자(thermoelectric cooler, or Peltier cooler)가 항상 일정한 속도로 냉각을 수행하며, 측면에 있는 가열부에는 열선이 있어서 여기에 공급되는 전류로 Joule heating이 일어난다. 열전냉각소자는 정전력 공급회로로부터 항상 일정한 양의 전력이 공급되고 또한 하부에 있는 항온조로부터 일정한 온도의 냉각수가 흐르므로 이 소자가 제거하는 열량은 일정하게 유지된다. 반면에 가열부에 있는 가열선은 온도 측정기와 PID 조절기로부터 전달되는 출력신호대로 조절용 전력을 공급받으므로 열량조내부의 온도는 항상 일정하게 유지된다. 온도감지용 thermister는 온도가 상승하면 저항이 지수함수로 감소하므로 이에 대한 선

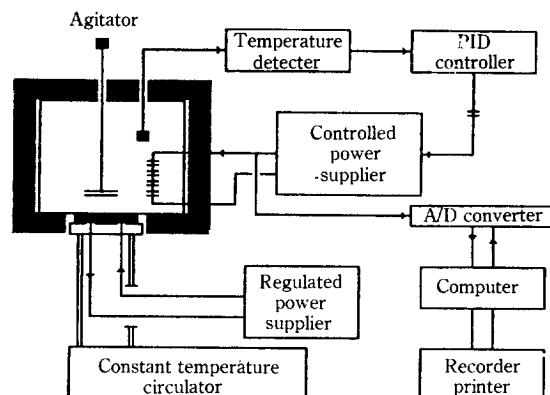


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

형화 전자회로도 설계하였다. 한편 가열선으로 흐르는 전류는 A/D 변환기를 거쳐 컴퓨터에 입력되어 디스켓에 보관하고 결과를 해석할 경우에 이용하였다.

## 3. 모델링과 변수추산

### 3-1. 반응열과 반응평형 및 축열능

축열능력(heat storage capacity, 이하 HSC)은 열매체 단위용적당 열저장능력 즉 단위용적의 유체의 온도를 1K 상승시키는데 소요된 열량으로서 다음과 같이 정의된다.

$$HSC = \frac{Q}{V\Delta T} = \rho C_p \quad (1)$$

이 유체가 용매 속에서 다음과 같은 가역반응이 일어나면



가역반응에 의한 반응열로 인하여 반응 혼합물의 축열능은 다음과 같이 증가하게 된다.

$$HSC = \frac{Q}{V\Delta T} = \frac{(-\Delta H)\Delta N}{V\Delta T} + \rho C_p \quad (3)$$

만일 (2)의 반응이 흡열반응이라면 온도상승에 의해 정반응이 진행되므로 반응 후와 반응 전의 성분 A의 변화량 또는 반응 전과 반응 후의 성분 C의 변화량  $\Delta N$ 은 다음과 같다.

$$\Delta N = \left[ \begin{array}{c} \text{Moles of C} \\ \text{After Reaction} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Moles of C} \\ \text{Before Reaction} \end{array} \right] \quad (4)$$

그런데 이 반응의 화학반응평형정수를 vant' Hoff 식

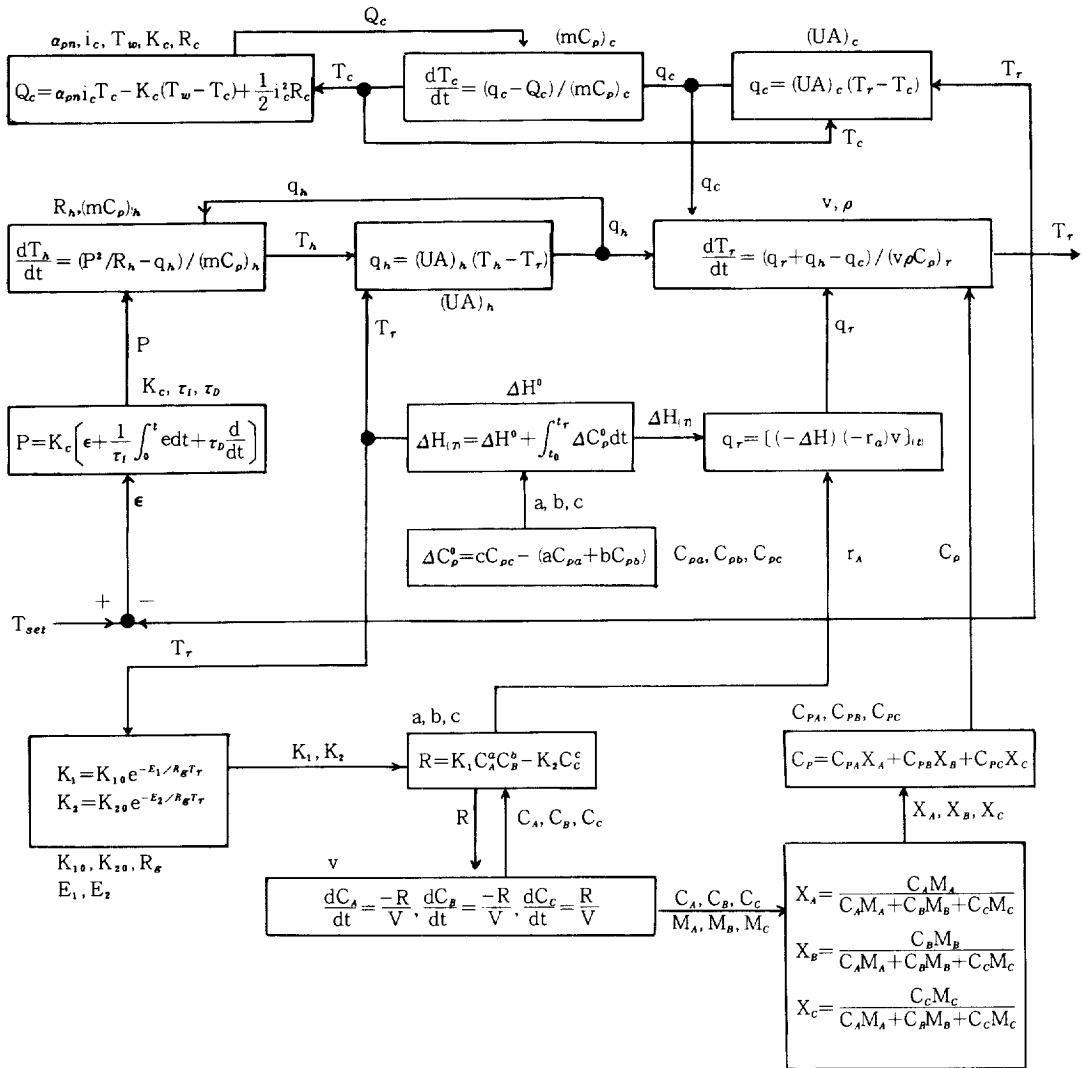


Fig. 2. Information black diagram of isothermal calorimeter.

으로 표현할 수 있다면

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (5)$$

표준반응열  $\Delta H^0$ 는 온도의 함수이므로 위 (5)식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} dT + I \quad (6)$$

일반적으로 표준반응열은 표준온도의 반응열과 다음 관계에 있다.

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0_{298} + \Delta C_{pm}^0 (T - 298.15) \quad (7)$$

$\Delta C_{pm}^0$ 는 반응혼합물의 표준 평균 열용량 차이이다.

여기서 maleic anhydride와 2-methyl furan 간의 Diels-Alder 반응에서는 반응열이 다음과 같이 표현된 보고가 있다[4].

$$\Delta H = \alpha + \beta (T - 318) \quad (8)$$

$$\alpha = -6 \times 10^7 \text{ kJ/kg-mol}$$

$$\beta = -6.7 \times 10^4 \text{ kJ/kg-mol K}$$

이 경우는 발열반응으로 생성물 C가 adduct인데 온도가 상승하면 C가 감소한다. 이러한 반응열에 관한 식을 일반화하여 표현하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta H^0 = J + \int \Delta C_p^0 dT \quad (9)$$

$$\Delta C_p^\circ = \sum \nu_i C_{pi}^\circ$$

여기서  $\nu_i$ 는 화학량론계수로서 생성물의 경우 양수로, 반응물의 경우 음수로 표시된다. (9)식을 (6)식에 대입하여 정리하면 두 개의 적분상수를 갖는 식으로 정리된다.

$$\ln K = \frac{-J}{RT} + \int \frac{1}{RT^2} \left( \int \Delta C_p^\circ dT \right) dT + I \quad (10)$$

그러므로 반응평형정수와 반응열은 위 두 개의 적분상수 I와 J를 결정하고 각 반응물의 열용량을 측정하면 온도의 함수로 정의될 수 있다.

### 3-2. 등온열량계에 대한 모델링

Fig. 1에 있는 열량조내에 출입하는 전 에너지수지식은 열의 출입이 단지 가열부나 냉각부에서 이루어진다고 가정할 때 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dT''}{dt} = \frac{qR + q'' - q^c}{(V\rho C_p)''} \quad (11)$$

조절용 가열선으로부터 열량조 내부의 용액으로 전달되는 열량은 가열선과 용액간의 총괄열전달계수와 가열선 표면적의 곱  $[UA]''$ 와 온도차의 곱으로 표현되며

$$q'' = [UA]'' (T'' - T^*) \quad (12)$$

또한 냉각소자에서 제거되는 열량도 다음과 같이 계산된다.

$$q^c = [UA]^c (T^* - T^c) \quad (13)$$

이렇게 용액으로 전달되는 열량  $q''$ 와 공급전력에 의해 발열하는 열량  $Q''$ 의 차이로 인해 가열선은 온도가 다음과 같이 변한다.

$$\frac{dT''}{dt} = \frac{Q'' - q''}{(mC_p)''} \quad (14)$$

이 공급열량은 가열선내로 흐르는 전류  $i$ 와 저항  $\Omega$ 에 의존한다. 즉,

$$Q'' = i^2 \Omega \quad (15)$$

그런데 이 용액 중에서 일어나는 가역반응의 미분반응열은 반응속도의 함수로 표시된다.

$$q'' = [(-\Delta H)(-r_A)V'']_r \quad (16)$$

또한 식 (2)의 반응속도를 Arrhenius 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} -r_A = & -k_1^* \exp(-E_1/RT^*) C_A C_B \\ & + k_2^* \exp(-E_2/RT^*) C_B \end{aligned} \quad (17)$$

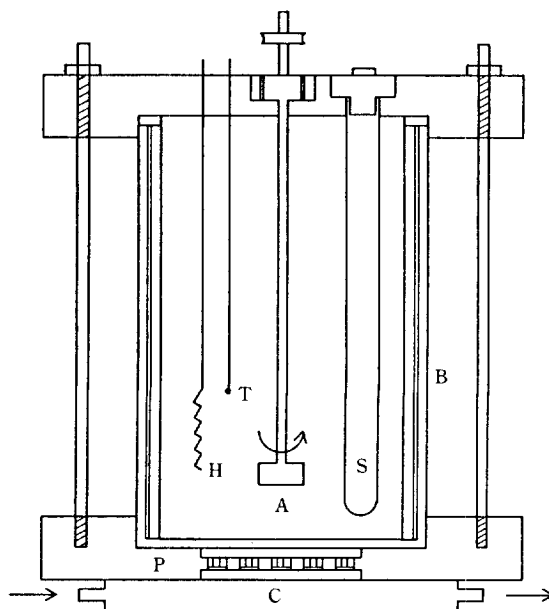


Fig. 3. Detail schetch of reacting vessel.

A: Agitator, S: Sample holder, T: Thermister, B: Evacuated glass tube, H: Control heating element, P: Peltier cooling element, C: Cooling water heat sink

위 (11)-(17)식을 정보흐름도로 표시하면 Fig. 2와 같다. 이 정보흐름도에 따라 컴퓨터프로그램을 수행하여 그 결과와 실측결과를 비교해 보면 축열현상에 유용한 반응열이나 반응평형정수 및 반응속도에 관한 자료를 얻을 수 있다.

## 4. 실험장치 및 실험방법

### 4-1. 능동형 등온열량계의 열량조

열량조는 내경 60 mm, 높이 70 mm인 이중관 유리관으로 내부를 진공으로 하였다. 열량조 하부에는 SUS316 강판을 테프론 접착하고 그 하부에 열전도 그 리이스(일본, Netsu Denshi, Heat Sink)를 바른 다음 냉각소자(미국, Melcor 사제 cpl. 4-71-06L)를 부착하였다. 냉각소자의 하부에는 항온조로부터 일정온도( $\pm 1^\circ\text{C}$  이내)로 순환되는 수냉식 열교환기를 설치하였다. 반응기 상부는 두께 15 mm의 테프론 판을 이용하였으며 이 반응기를 두께 30 cm 정도의 스티로폴 Box 안에 설치하여 열손실이 최소가 되도록 노력하였다. 이에 관한 상세도를 Fig. 3에 도시하였다.

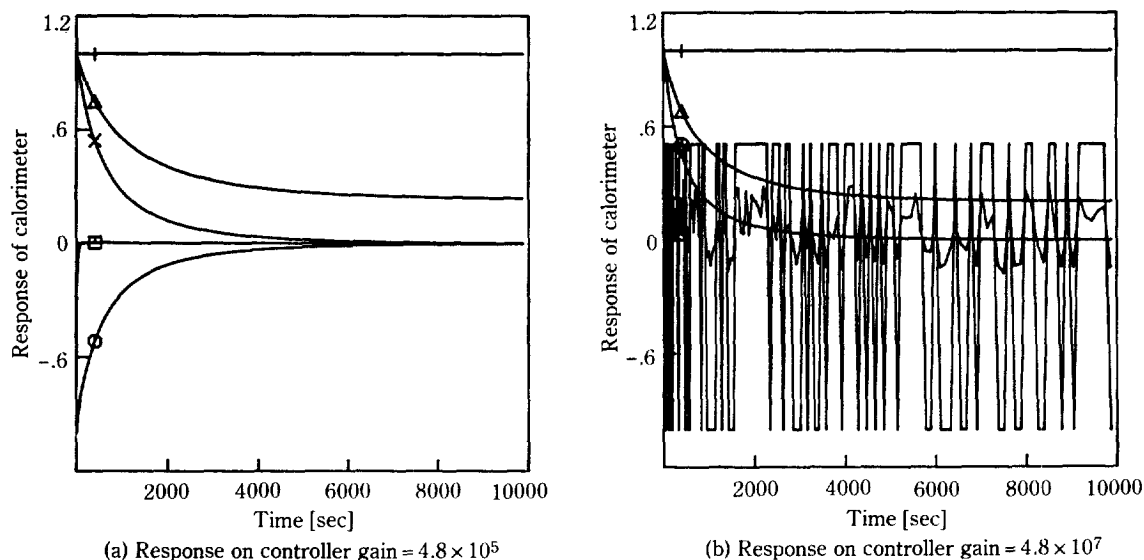


Fig. 4. Response of isothermal calorimeter tracing reaction progress.

- : Temperature deviation from set point ( $\times 1.E3$ )  
 ○: Heat removal by calorimeter in response to reaction  
 ▲: Simulated concentration change of A  
 +: Temperature change of calorimeter  
 ×: Simulated heat generation by reaction

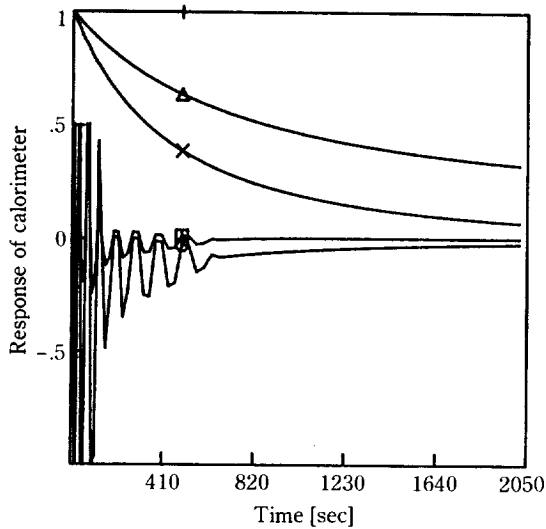
#### 4-2. 미지시료의 열용량, 반응열, 축열능 및 평형정수 측정

먼저 증류수 40 ml를 시료로 하여 설정온도(Set point)를 변화가면서 각각의 공급된 열량을 설정온도차로 나누어 그 값을 열량조를 포함하는 총괄 열용량으로 하였다. 열량조의 열용량은 총괄 열용량에서 물의 값을 빼값으로 계산하였다. 다음에 열용량을 모르는 순수반응물 A를 시료로 하여 열용량을 같은 방법으로 반복하였다. 한편 반응열은 반응물 A와 용매 S의 혼합물을 조내에 넣고 Sample holder에 반응물 B를 넣어 설정온도에서 정상상태가 되도록 열량계를 작동한 다음, holder를 깨므로써 반응이 일어나도록 하고 그에 대응하는 열공급변화를 측정하여 계산하였다. 축열능은 반응이 설정온도에서 평형을 유지한 다음 설정점을 약 1 K 정도 올려서 그에 대응한 열공급을 측정하여 결정하였다. 평형정수는 정상상태에 있는 평형반응 혼합물에 같은 온도의 반응물 B와 용매 S의 혼합물을 투입하여 열량조내의 응답을 관찰하고 Thompson의 방법을 변형하여 추산하였다[6].

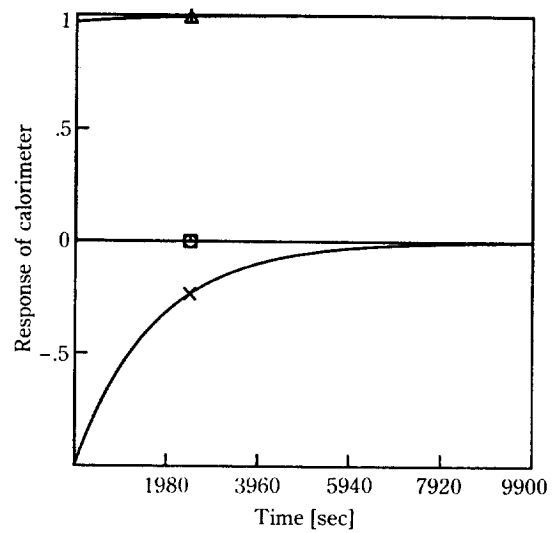
#### 5. 결과 및 고찰

이 열량계로 무수 말레인산(A)과 2-메틸 퓨란(B)

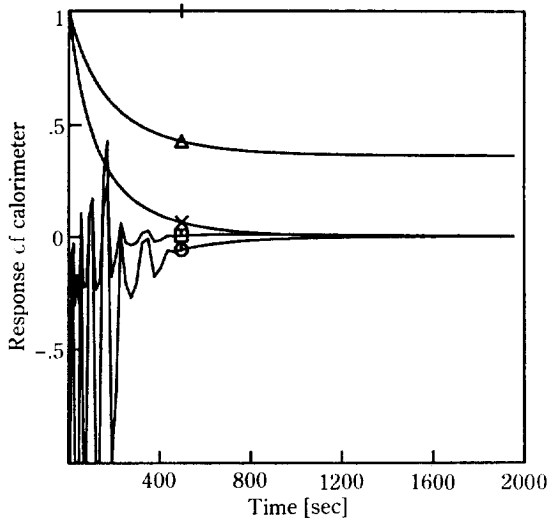
이 디옥산 용매에서 반응하는 계의 축열능과 반응평형이 온도와 농도에 따라 변하는 경로를 측정하였다. Fig. 4a 및 4b는 제작된 능동형 등온열량계가 반응열을 추적하는 모습을 보이고 있다. Fig. 4a는 반응물 A, B의 초기농도를 각각 4.0 mol/l로 하고 controller 이득을  $4.8 \times 10^5$ 으로 조정하여 얻어진 것으로 반응열을 잘 추적하고 있다. 그러나 Fig. 4b는 controller 이득을  $1.0 \times 10^7$ 으로 조정한 경우의 응답으로서 심한 진동현상을 보이고 있지만 측정한 반응열은 비교적 잘못고 있어서 이 열량계가 반응열 측정에 적합함을 보인다. 따라서 반응을 추적하여 반응속도나 활성화에너지를 측정하려면 시료마다 몇번의 시행착오를 거쳐 조절기의 이득을 조정하면 된다. 이 열량계를 이용하여 축열능을 측정하는 응답곡선을 Fig. 5에 예시하였다. Fig. 5a는 278 K로 설정점을 지정하고 반응물의 초기농도를 7.0 mol/l로 하여 반응시켜 잘 조정된 조절기 이득으로 298 K에서 반응열을 측정한 것이고 Fig. 5b는 그 반응이 평형에 도달한 다음 설정점을 1 K 상승시켜 그 응답을 추적한 것이다. 이렇게 추적된 열응답을 적분하여 축열능으로 환산하면 그 해당온도에서의 축열능이 결정된다. 한편 278 K로 조정된 이득으로 318 K에서 반응열 및 축열능을 측정한 것이 Fig. 5c 및 5d이다. 설정온도가 변하면 열응답이 초기에는 요동하나



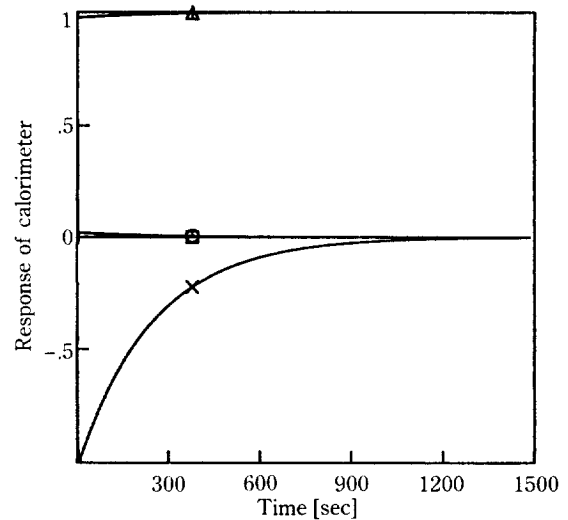
(a) Response of reaction at 298 K



(b) Response of set point change to 299 K



(c) Response of reaction at 318 K



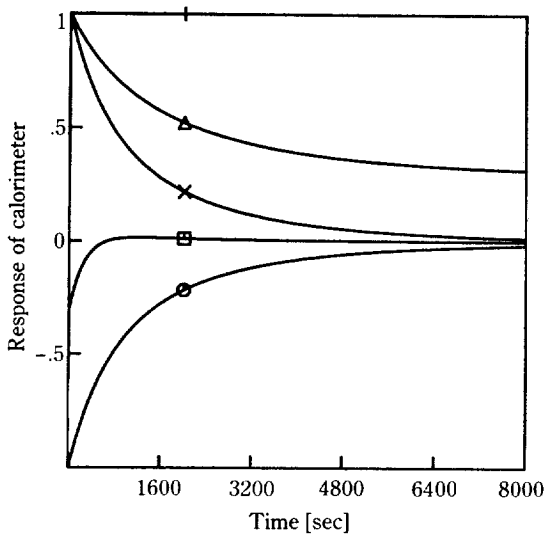
(d) Response of set point change to 319 K

Fig. 5. Responses of calorimeter at different temperature on constant controller gain setted on 278 K.

- : Temperature deviation from set point ( $\times 1.E3$ )
- : Heat removal by calorimeter in response to reaction
- △ : Simulated concentration change of A
- ⊕ : Temperature change of calorimeter
- × : Simulated heat generation by reaction

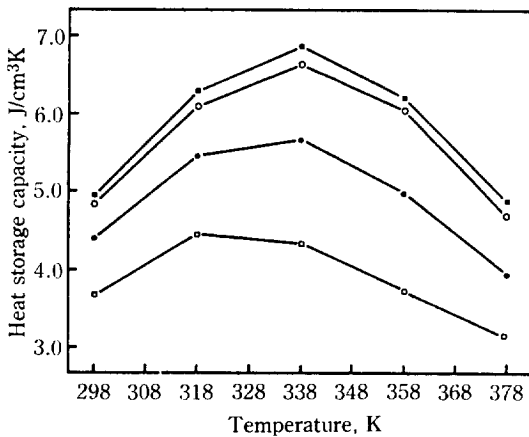
정상상태에 접근함에 따라 안정되고 있음을 보인다. 따라서 이 열량계는 조절기 이득에는 큰 영향을 받지 않고 반응열이나 축열능을 측정할 수 있음을 확인할 수 있다. 한편 이 열량계가 반응열을 잘 추적하고 있는 경우에는 그 응답이 매우 안정하므로 (Fig. 6) 조절기 이득 선정에는 큰 문제가 없다.

반응물의 농도와 온도가 축열능에 미치는 영향은 Fig. 7에 보이는 바와 같다. 이 반응의 경우 반응물의 농도가 높으면 축열능이 대체로 높으나 축열능이 최대가 되는 온도는  $338^{\circ}\text{K}$ 였다. 반응평형정수는 평형에 도달한 용액에 농도를 이는 용매와 반응물 B의 혼합물을 시료저장관에 넣고 온도가 변하지 않을 때까지 열평



□: Temperature deviation from set point ( $\times 1.E3$ )  
 ○: Heat removal by calorimeter in response to reaction  
 △: Simulated concentration change of A  
 +: Temperature change of calorimeter  
 ×: Simulated heat generation by reaction

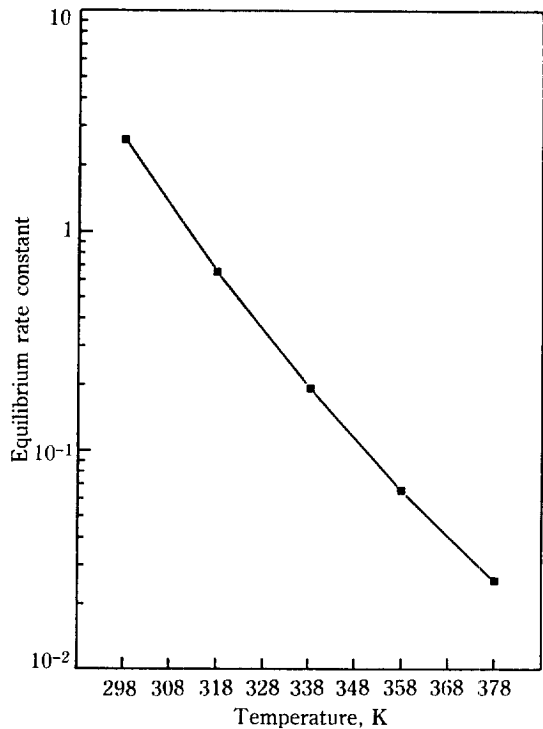
**Fig. 6. Response of calorimeter tracing heat generation by reaction, well controlled condition.**



**Fig. 7. Effect of temperature and concentration on heat storage capacity. Initial concentrations of maleic anhydride and 2-methyl furan are:**

○: 7.5 mol/l    ●: 5.0 mol/l  
 ■: 7.0 mol/l    □: 3.0 mol/l

형에 이르게 한 다음 저장관을 깨뜨려서 이 때 발열 또는 흡열한 양을 측정하여 평형농도로 환산하여 그 결과를 Fig. 8에 보였다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 최



**Fig. 8. Dependence of reaction equilibrium constant on temperature.**

고 축열능을 나타내는 온도에서 평형전화율의 변화가 큰 것으로 보아 이 온도에서 이 열매체의 이용효율이 최대가 됨을 알 수 있다. 그 이상의 농도에서는 축열능의 증가가 없었으므로 더 이상의 높은 농도는 표시하지 않았다.

계의 특성정수 $[UA]^n$  및  $[UA]^c$  그리고 반응열 및 평형정수를 알면 식 (10)-(17)을 컴퓨터 모사하여 열량계의 응답곡선과 가장 부합되는 정반응속도상수를 결정할 수 있다. 계의 특성정수는 증류수를 시료로 하여 설정점 변화응답을 얻은 다음 이 곡선을 가장 잘 묘사한 값을 회귀분석법으로 구하였고, 반응열과 평형정수는 앞에서 언급한 값을 이용하였다. 열량계는 거의 등온에서 동작되므로 여러 온도에서 반응속도상수를 구하여 Arrhenius Plot 하고 그 결과에서 결정된 활성화 에너지는 48.6 kJ/mol 로 Sparks[4]의 값에 근접하였다. 이 방법은 Sparks의 방법과는 달리 가상 1차반응이라는 가정이 없이 직접 그 속도를 측정하게 되므로 신뢰성이 높다고 생각된다.

한편 이 반응혼합물의 평균 비열이 물에 비해 낮으므로 비열이 높은 물질을 첨가하여 비열을 높인 경우를 가상하여 축열능을 추산한 결과 상당한 개선효과가 있

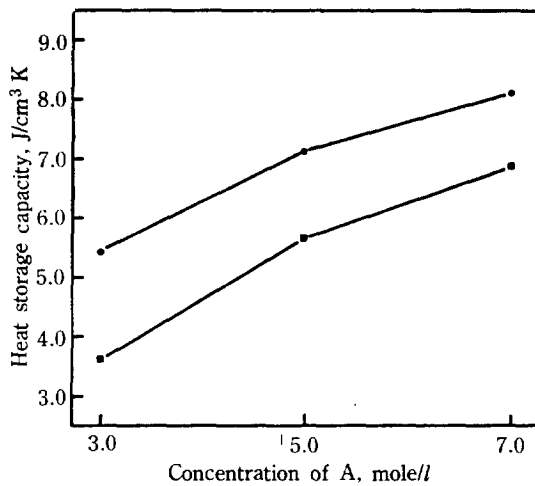


Fig. 9. Effect of high heat capacity material addition on heat storage capacity at 338 K.

● : Addition  $C_{pm} = 3.7$  J/g K  
 ■ : No addition  $C_{pm} = 2.0$  J/g K

음을 Fig. 9는 보여주고 있다. Fig. 9는 가상적인 경우이나 만일 물과 같은 분산상을 이용한다면 균일상에만 있는 반응물의 농도는 변하지 않으므로 이 방향의 연구가 계속될 필요가 있다.

## 6. 결 론

본 연구는 반응열, 반응평형정수, 반응속도상수 및 축열능을 측정하는 능동형 등온열량계를 완성하였고 이 열량계로 무수 말레인산과 2-메틸 퓨란간의 Diels-Alder 반응을 추적하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 능동형 등온열량계는 조정된 조절기의 이득으로 이 반응을 잘 추적할 수 있다.
2. 이 반응의 활성화에너지는 48.6 kJ/mol 이다.
3. 이 반응물을 열매체로 사용할 경우 초기 반응물 농도 7.0 mol/l, 온도 338°K에서 최대 축열능 6.89 J/cm³ K를 나타낸다.

## 감 사

본 연구는 1986년도 문교부 자유과제 학술연구조성

비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

A, B, C	: reacting species
$C_p$	: heat capacity
HSC	: heat storage capacity
$E_1, E_2$	: forward and backward activation energy
$\Delta H$	: heat of reaction
I, J	: integration constants
i	: electric current
$k_1^0, k_2^0$	: Arrhenius constants
K	: equilibrium constant
$r_A$	: rate of reaction of species A
m	: mass of mixture
$\Delta N$	: change of moles of A
Q	: heat generation
q	: heat transfer rate
R	: gas constant
UA	: heat transfer rate per Kelvin
V	: volume of liquid
$\rho$	: density
$\nu_i$	: stoichiometric coefficient for species i
$\Omega$	: electric resistance of matter

## Superscripts

H	: controll heater
C	: cooler
R	: reacting liquid
o	: standard condition

## REFERENCES

1. Sparks, B.G., Thompson, P.F. and Poling, B.E.: *AIChE Symp. Ser.*, **77**, 7 (1981).
2. Kanzawa, A. and Arai, Y.: *Solar Energy*, **27**, 289 (1981).
3. Ragainii, V.: *Solar Energy*, **29**, 535 (1982).
4. Sparks, B.G. and Poling, B.E.: *AIChE J.*, **29**, 535 (1983).
5. Thompson, P.F., Bertrand, G.L. and Poling, B.E.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **24**, 386 (1985).
6. Thompson, P.F.: Ph.D. Thesis, Univ. of Missouri-Rolla, U.S.A. (1983).