

## 액상 가역반응의 열에너지 저장능력

박찬영 · 류동완 · 조종현

전남대학교 공과대학  
(1990년 12월 22일 접수, 1991년 4월 16일 채택)

## Thermal Energy Storage Capacity of Reversible Liquid Phase Reaction

Chan Young Park, Dong Wan Ryu and Chong Hyun Cho

College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju, Seoul, Korea  
(Received 22 December 1990; accepted 16 April 1991)

### 요 약

등온 열량계의 설정점을 변화하여 액상 가역반응 혼합물의 열에너지 저장능력을 측정할 수 있었다. 298 K와 368 K 사이의 넓은 온도범위에서 얻어진 이 저장능력으로부터 반응열과, 그 반응의 가역성때문에 직접은 측정키 어려운 생성물의 열용량들을 그 결과를 통계분석하여 결정하였다. 2-메틸 퓨란과 무수 말레산간의 반응열과 첨가생성물의 열용량은 각각  $61,200 \text{ J/mol K}$ 와  $2.38 \pm 0.254 \text{ J/g K}$ 였는데 이 반응열은 이전의 연구자들의 결과보다 약간 높았다. Methyl ethyl ketone, acetone 및 iso-butyraldehyde가 sodium bisulfite와 수용액중에서 반응하여 술폰화합물이 될 때의 열에너지 저장능력들도 측정하여 보고하였다.

**Abstract**—By means of a set point change in an isothermal calorimeter the thermal energy storage capacity of the reversible liquid phase reaction mixture could be measured. From the storage capacities obtained in the wide range of temperatures between 298 and 368 K the heat of reaction and the heat capacities of the product species, which would be difficult to measure directly because of the reversibility, were determined by analyzing the results statistically. The heat of reaction between 2-methyl furan and maleic anhydride and the heat capacity of the adduct were  $61,200 \text{ J/mol K}$  and  $2.38 \pm 0.254 \text{ J/g K}$ , respectively. The former was found to be slightly higher than that of previous workers. The storage capacities for the aqueous reaction of methyl ethyl ketone, acetone, and iso-butyraldehyde with sodium bisulfite were reported too.

### 1. 서 론

액상 가역반응 혼합물을 물에 대신하는 열매체로 사용하려는 연구가 최근에 많은 각광을 받고 있다[1]. 이 혼합물은 그 비열에 비하면, 온도변화에 따라 달라지는 반응물의 평형조성 변화와 그에 수반되는 반응열로 인하여, 열에너지 저장능력, 즉 단위부피당 에너지 저장밀도가 현저히 증가된다[2]. 그러나 물을 열매체로 이용하는 기존의 태양열 냉·난방 기기에 이 열매체가 사용

되려면 점성이나 부식성 등의 물성도 물과 유사한 것이어야 한다. 공업용 열매체는 가압하에서나 고온에서 이용되므로 운전조건이 까다로와 가정용으로는 부적합하다. 예를들어 Ragainii[3]는  $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$  기상반응을 가압하에 액상조업에 이용하여 물보다 1.7-3배 높은 에너지 저장능력을 확인하였으나 이 경우  $\text{N}_2\text{O}_4$  분해조와  $\text{NO}_2$  재결합장치가 수반되므로 이에 적당한 장치의 고안과 운전비가 문제로 남는다. 또  $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ 계[4]는 수화열을 이용하게 되는데 온도가 높고 열전도도가 낮아서

태양열 이용기기에 이용되려면 해결해야 할 많은 문제가 있다. 따라서 물을 대신할 만한 열매체의 개발이 절실한데, 박 등[5]은 열매체의 열에너지 저장능력 측정에 편리한 능동형 등온열량계를 개발하고, 그 열량계로 2-메틸퓨란과 무수말레산의 가역반응을 1,4-디옥산 용매 내에서 그 능력을 측정하여 338 K에서 최대 6.89 J/cm<sup>3</sup> K임을 확인하므로써 이 혼합물이 가정용 열매체로 적합함을 확인한 바 있다.

물에 대응되는 열매체는 열에너지 저장능력이 최대가 되는 온도가 각기 달라서 사용가능한 온도범위가 한정된다. 어떤 열매체가 주어진 특정 용도에 합당한 지를 판단하기 위해서는 광범위한 온도범위에 걸쳐 일일이 그 능력을 측정하여, 열매체로서의 적합성 여부를 결정해야 하는데, 그 확인에는 상당한 양의 측정이 수반된다. 그러나 그 열매체에 관한 반응열과 평형정수를 온도의 함수로 표현할 수만 있다면 이 수고는 면할 수 있을 것이다. 열량계로부터 반응열을 측정할 때에는 농도를 달리하는 두 반응물을 항온으로 유지한 다음 서로 혼합하여, 이때 발생하는 열량을 측정하게 되므로 여러 온도에 대하여 반응열을 구하려면 이 과정을 수없이 반복해야 한다. 이러한 방법은 측정에 사용되는 반응물의 양이 많을 뿐만 아니라 정량 및 목적하는 항온에 도달하는 시간이 막대하여 하루에 수개의 측정 결과만을 얻게 된다. 또한 이 열량계들의 응답을 처리하는데에는 상당한 수학적 변환이 필요하다[6]. 그러나 박 등[5]이 개발한 열량계를 이용하면 열에너지 저장능력이나 반응열을 비교적 간단히 측정할 수 있으므로, 본 연구에서는 설정점 변화에 의한 열에너지 저장능력의 측정과 그 결과를 이용하여 반응열을 온도의 함수로 정리하는 새로운 기법을 제시코자 하였고 이 방법으로 기존에 보고된 몇 가지 액상 가역반응 혼합물의 열에너지 저장능력을 측정하여 그 정밀도를 비교하였다.

## 2. 이 론

반응물  $A_i$ ,  $i=1, 2, \dots, M$ 과 생성물  $A_i$ ,  $i=M+1, M+2, \dots, N-1$ 간의 반응이 용매  $A_N$ 속에서 일어난다면 그 양론식은

$$\sum v_i A_i = 0, \quad i=1, 2, \dots, N, \quad v_N = 0 \quad (1)$$

로 표시되며, 이 반응혼합물을 열에너지 저장용 열매체로 이용한다면 그 열에너지 저장능력은 단위부피의 용액을 1 K 올리는데 필요한 열량으로 정의된다. 이 혼합물의 온도를  $dT$  올리서 반응도가  $d\xi$  변한 경우에는

$$vC_E = \sum n_i C_{p_i} + \Delta H (d\xi/dT) \quad (2)$$

이고, 여기서

$$\Delta H \equiv (\Delta H^R + \Delta H^F) = \sum v_i (H_i + \bar{H}_i^F) \quad (3)$$

$$d\xi = dn_i/v_i \quad (4)$$

이며,  $\xi$ 는 반응도를 표시한다. 위의  $\Delta H$ 는 반응열과 혼합열의 합으로서  $d\xi$ 변화에 대응하는 혼합열을 고려한 항이다. 그런데 혼합물내에 존재하는  $i$ 성분의 몰 수  $n_i$ 는 반응도  $\xi$ 로 표현될 수 있고 또한 반응평형정수의 온도에 대한 변화율은 van't Hoff isochore에 의해 반응열과 상관되므로

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

여기서

$$\frac{\partial \ln K}{\partial \xi} = \sum \frac{v_i^2}{n_{oi} + v_i \xi} - \frac{v^2}{n_o + v \xi} \quad (6)$$

$$v = \sum v_i$$

이다. 따라서 (2) 식에 정의된 열에너지 저장능력은 반응도와 반응열 및 온도의 함수인 다음 (7) 식으로 정리된다.

$$vC_E = \sum n_{oi} C_{p_i} + \Delta C_p \xi + \frac{(\Delta H)^2}{RT^2} \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \quad (7)$$

첫 식에서 반응도는 Thompson[2]이 제시한 방법으로 결정할 수 있으므로, 각 반응물과 생성물의 열용량은 미리 측정하여 알고 있다면, 열에너지 저장능력  $C_E$ 로부터 반응열과 혼합열의 합인  $\Delta H$ 를 구하게 된다. 여기서 구한  $\Delta H$ 는 미소 온도변화  $dT$ 에 기인한 것이어서 회색열을 무시할 수 있으므로 반응열로 간주될 수 있으며, 이 방법은 기존에 반응물을 각각 투입하여 측정된 값을 반응열로 추산하는 방법에 비하여 정밀도가 한층 높다 할 수 있다. 그러나 가역반응의 생성물은 용매내에서는 곧 분해되어 반응물로 변하기 때문에 생성물의 열용량을 따로 측정하기는 거의 불가능하다. 따라서 (7)식을 다시 정리하여

$$vC_E = \sum (n_{oj} + v_j \xi) C_{p_j} + \sum (n_{oi} + v_i \xi) C_{p_i} + \frac{(\Delta H)^2}{RT^2} \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \quad (8)$$

$i$ , for reactants,  $j$ , for products

로 반응물과 생성물을 분리하여 표시하면 (8)식의 미지수는 생성물의 열용량들과  $\Delta H$ 가 된다. 만일 생성물의 열용량은 온도에 무관하다고 가정하고,  $\Delta H$ 는 온도에

직선적으로 비례한다고 가정하면 (8)식은 다음과 같이 정리된다.

$$vC_E = \sum (n_{ij} + v_i \xi) C_{p_j} + \sum (n_{ji} + v_j \xi) C_{p_i} + \frac{(a+bT)^2}{RT^2} \frac{\partial \xi}{\partial \ln K} \quad (8)$$

i, for reactants, j, for products

이 식을 여러 온도에 대하여 회귀분석하면 반응열과 생성물의 열용량을 결정할 수 있게 된다. 만일  $A_1=A_2$ 와 같은 기초반응이 용매  $A_3$ 에서 일어난다면 반응물과 생성물 모두, 즉  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$ ,  $C_{p3}$ 를 미지수로 하여 회귀분석을 수행하면 그 미지수를 결정할 수 있다. 이 회귀분석은 식 (9)에서  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$ 가 모두 선형이고,  $\Delta H$ 에 해당되는 마지막 항만이 비선형이므로 Newton의 반복법을 이용하면 간단히 해결된다.

### 3. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 열량계는 박 등[5]이 발표한 것과 동일하다. 이 열량계는 정전류를 구동되는 냉각소자와 보조가열기 그리고 조절용 가열기가 열량조(용량 150 mJ) 내부에 장착되어 있다. 조절용 가열기에서 공급되는 전원 전압은 조내부에서 일어나는 반응열에 보상되도록 변화하므로 열량조 내부의 온도는 일정하게 유지된다. 열량조 외부는 Dewar 플라스크와 폴리카보네이트 단열재(두께 약 10 cm)로 단열되어 있어서 외부와의 열교환은 주로 냉각소자를 통하여 일어나게 된다. 이 열량계의 설정점을 0.1 K 정도 변화면 반응혼합물은 그 에너지 저장능력에 따라 공급열량이 변하게 된다.

본 연구에서는 Sparks와 Poling[7]이 사용한 2-methyl furan과 maleic anhydride를 표준반응물로 이용하였으며, 그 밖에 Mastroianni와 Poling[8]이 사용하였던 몇 가지 반응물중 methyl ethyl ketone(MEK), acetone(AT) 및 iso-Butyraldehyde(iBA)가 sodium bisulfite와 반응하여 술폰화합물이 될 때의 열에너지 저장능력을 측정하였다.

먼저 규정된 초기농도의 반응물 A와 B를 열량조안에 용매와 함께 넣고 열량계의 설정점을 298 K 근처에 고정하여 열량계가 정상상태에 이르게 한 다음, 열량계로 공급되는 냉각소자의 전류와 전압, 냉각항온수조의 온도 및 보조전원의 전류와 전압을 기록하고 설정점을 변화시킨다. 설정점 변화 후에 공급되는 조절용 가열기의 전압을 A/D 변환하여 컴퓨터에 기록시킨다. 기록된 전압신호는 열량조 내부 반응물의 온도를 설정점 변화만큼 올리기 위해 조절용 가열기를 통하여 공급되었던 전류로

환산되고, 이를 새 정상상태에 이를 때까지 시간에 대하여 적분하였다. 적분한 양은 설정점 변화에 기인된 냉각소자의 냉각열량변화와 외부로의 열손실 변화, 반응혼합물 및 용기의 엔탈피변화를 모두 합한 양에 해당되므로, 미리 기록된 위의 온도 및 전류, 전압들을 참고로 가감하고, 아래에서 설명된 면적 표정방법에 의해 환산한 열량을 반응혼합물의 엔탈피를 변화시키는데 소요된 열량으로 환산하였다.

전압 신호를 컴퓨터로 적분하려면 신호처리 알고리즘이 필요하다. 적분의 시작시각은 수치미분값이 최대가 되는 지점으로 하였으며 적분의 끝 시각은 50초 동안 산출한 신호 전압의 표준편차가 최소인 구간의 시작점으로 하였다. 사용된 조절용 가열선의 저항과 순간전압으로부터 전류를 산출하였고 산출된 전류는 전류계(Fluke 8842A Digital Voltmeter, DVM)로 확인하였으며 조절용 가열선의 순간저항(온도에 따라 가열선의 저항이 변함)은 위 DVM의 4 wire 측정방식으로 측정하였다.

조절용 가열선에 공급되는 전원 전압을 아무리 정확히 기록한다하더라도 도선에서 나타나는 열손실과 기기내부의 회로내 열손실 등으로 인하여 공급전력을 정확히 측정하기가 어려우므로 표정용 가열선을 특별히 고안하여 적분된 면적을 표정하였다. 표정용 가열선에 공급되는 전력은 정전력 공급회로를 설계하여 일정시간 동안 공급하고 이 때 조절용 가열선에 나타나는 전압 신호를 적분한 면적으로 나누어 1 J당의 면적으로 환산하였다.

중류수 70 ml를 열량조 내부에 넣고 설정점 변화에 의한 공급전압변화를 측정하여 용기의 열용량을 결정하였다. 컴퓨터에 기록된 응답신호중 298 K에서 측정된 공급전압변화는 Fig. 1과 같다. 이 그림은 설정점을 변환 후에 다시 변환이전의 온도로 돌아오도록 변환스위치를 조작한 결과이다. 모두 3회의 반복 실험을 하여 그 평균면적을 실 계산에 사용하였다. 이 면적을 Joule로 환산하여 물 70 ml가 0.1 K 올라가는데 소요된 열량을 제하면 용기를 0.1 K 올리는데 소요된 열량이 된다.

반응물의 열용량은 용매에 혼합된 상태로 측정하고 순 용매의 열용량과 이상용액을 이론다는 가정하에 감성을 이용하여 결정하였다. 순 용매의 열용량은 공급전압 적분량에서 용기의 열용량을 제한량으로 하였다.

### 4. 결과 및 고찰

Fig. 1에 보인 중류수에 관한 응답곡선중에서 첫번째 피크를 확대하여 보면 Fig. 2와 같이 정상상태에서도 미동하고 있음을 알 수 있으며 변화이전의 정상상태값

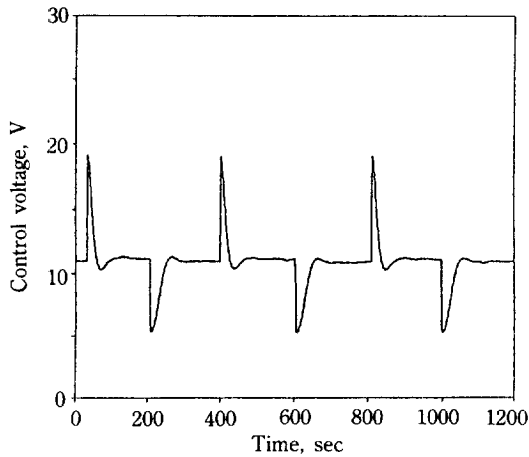


Fig. 1. 0.1 K set point change response voltage of calorimeter for water at 298 K.

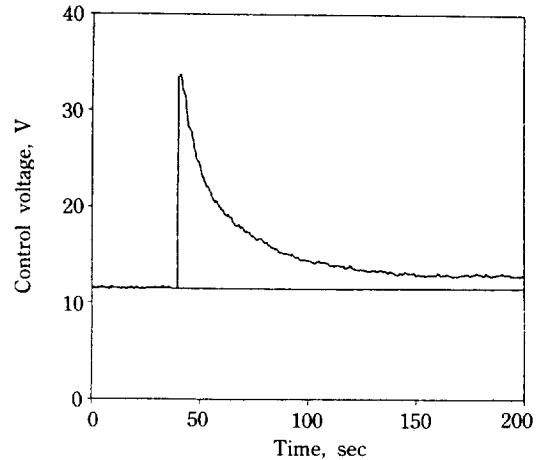


Fig. 3. 1.0 K set point change response voltage of calorimeter for water at 298 K.

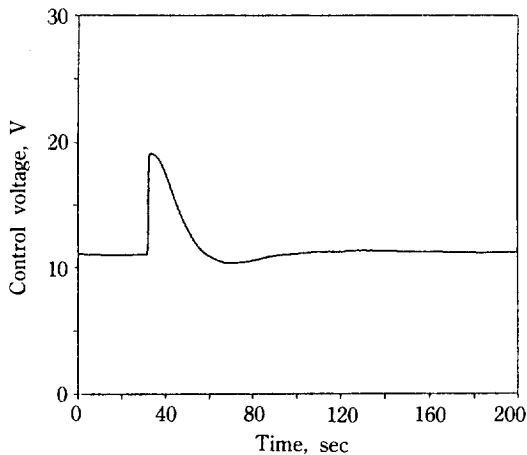


Fig. 2. Magnified set point change response voltage of calorimeter for water at 298 K.

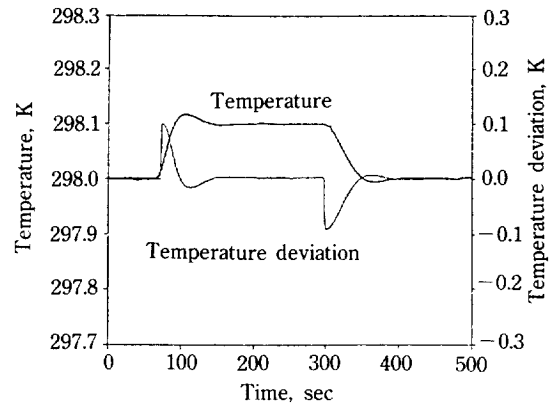


Fig. 4. Response of calorimeter temperature for 0.1 K set point change of water at 298 K and its deviation from the set point.

과는 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 0.1 K 정도의 설정점 변화로는 열손실과 냉각소자의 냉각열량 변화는 무시할 만하였다. 설정점을 1 K 정도 변화하면 Fig. 3과 같이 정상상태값에 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 열량조 내부의 온도가 1 K 정도 변화하면 냉각소자를 통하여 전도되는 열량과 1 K 변화에 의한 냉각소자의 흡열이 커져서 나타나는 현상이다. 따라서 설정점 변화는 0.1 K 이내로 제한하였다. 설정점을 0.1 K 변화하면 조내의 온도는 Fig. 4의 온도 응답곡선에서 보는 바와 같이 약간의 오버슈팅 후에 안정화되는 것을 알 수 있으며 이를 확대하여 설정점과의 편차를 기록한 결과 (Fig. 4의 온도 편차곡선)를 보면 정상상태에서 조내의

온도는 1/1000 K 이내에서 상당히 빠른 시간내에 안정화되는 것을 알 수 있다. 이 응답은 0.1 K의 설정점 변화시에는 재현성이 극히 우수하여 반복 실험결과 거의 완벽한 재현을 실현하였다(단일 설정점을 1 K 변화여 그 저장능력을 측정코자 한다면 냉각소자의 흡열량을 계산하여 보정할 필요가 있을 것이다.). Fig. 1과 같은 곡선에서 구한 298 K에서부터 368 K 범위의 물의 비열을 문헌값[9]과 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과를 보면 문헌값과의 표준편차는 3% 이내로서 이 열량계가 비교적 정밀하게 물의 비열을 측정하고 있음을 알 수 있다. 온도가 높은 영역에서 편차가 조금 더 큰 이유는 물의 비점부근에 이르면 조절용 가열선 부근에서 끓는 현상이 일어나기 때문이며 이 때에는

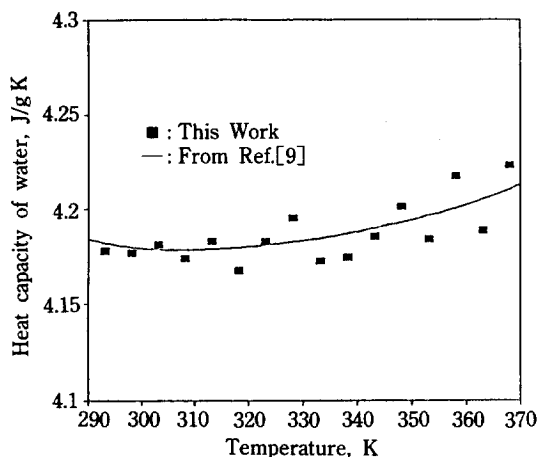


Fig. 5. Comparison of the heat capacity of water with literature.

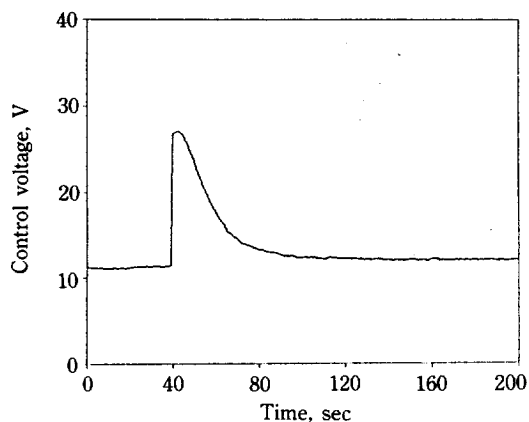


Fig. 6. Response of calorimeter for the reaction of 2-methyl furan with maleic anhydride in p-dioxane at 298 K. Initial mole fraction of the reactants and the solvent was 0.240 and 0.520, respectively.

액면 상부에서도 용기와 활발한 열교환이 일어나기 때문이다.

2-메틸 퓨란과 무수 말레산이 1,4-디옥산 용매에 녹아 이루는 표준 액상 가역반응물의 열에너지 저장능력  $C_E$ 를 측정하고, 별도로 용매의 열용량과 각 반응물의 열용량을 측정하였다. 초기 두 반응물 및 용매의 물분율을 각각 0.240, 0.240 및 0.520으로 조제하여 70 ml를 열량조에 넣고 298 K에서 측정된, 설정점 변화(0.1 K)에 의한 열공급곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림은 Fig. 1과는 달리, 피크 도달시간이 조금 길어지고 피크의 모습도 완만하다. 흡열반응이 진행하여 0.1 K 변화가 쉽게 일어나지 않으므로 열량 공급이 계속되기 때문이다.

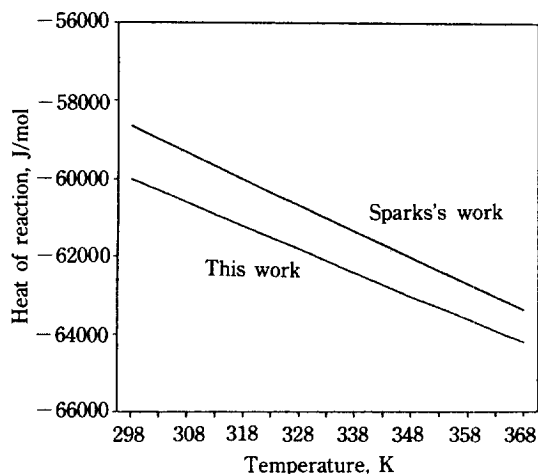


Fig. 7. Heat of reaction as a function of temperature.

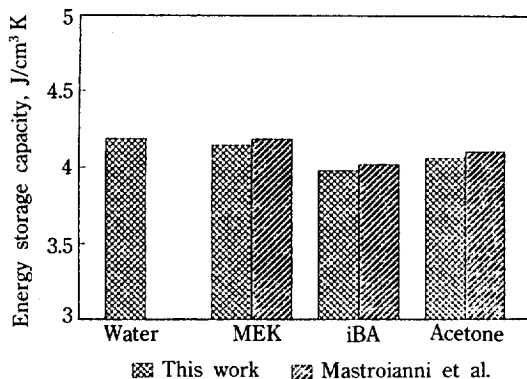


Fig. 8. Comparison of the thermal energy storage capacity of the three reaction mixtures with the other's works. Initial mole fraction of reactants were: MEK: 0.041 + NaHSO<sub>3</sub> : 0.082; iBA: 0.023 + NaHSO<sub>3</sub> : 0.044; Acetone: 0.044 + NaHSO<sub>3</sub> : 0.088.

또한 정상상태에 도달하는 시간도 물보다 훨씬 길어지고 있는데, 이것은 반응이 새로운 평형에 이르는데 걸리는 시간때문이다. 298 K부터 368 K까지 5 K 간격으로 3회씩 반복 측정하여 열에너지 저장능력을 결정하였다. 이들을 이론에서 제시한 바와 같이 회귀분석하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. Adduct의 평균비열은  $2.38 \pm 0.254$  J/gK로서 열용량 Group-contribution method[10]에서 추산한 1.79보다 훨씬 높았다. 반응열은 Sparks와 Poling [7]이 제시한  $-38,694 - 67T$ 보다 대부분이 높은 값을 보였다. 이 값은 318 K에서 60,000 J/mol에 해당되는데, 본 연구에서는 같은 온도에서 61,200으로 측정되었다. Thompson 등[2]이 반응물의 물분율을 0.0380으로 농도가 높은 경우에 62,760으로 측정한 것과 비교하면 본

연구에서 측정된 값은 타당성이 있다고 판단된다.

한편, Mastroianni와 Poling[8]이 사용하였던 반응물의 열에너지 저장능력을 온도별로 측정하여 열매체로서의 이용 가능성을 검토하였다. 이들이 사용한 반응물 중 methyl ethyl ketone, acetone 및 iso-butyraldehyde가 각각 sodium bisulfite와 수용액상에서 반응하는 경우, 열에너지 저장능력을 온도별로 측정하고 대표적인 333 K의 열에너지 저장능력을 Fig. 8에 도시하였다. 이 열에너지 저장능력들을 Mastroianni와 Poling이 발표한 결과와 비교하면 대부분 그 능력이 낮게 측정되었다. 그러나 Mastroianni와 Poling의 결과는 본 실험에서와 같은 정밀 열량계가 아닌 간이형 단열열량계로서 가열선을 통하여 일정량의 열을 공급하여 승온된 온도(293-323 K)로부터 산출된 것이므로 이 온도구간의 평균 저장능력을 측정한 것이라고 할 수 있다. 평균 저장능력은 박 등[5]이 밝힌 바와 같이 온도의 함수이다. 따라서 이들이 측정한 평균 저장능력은 333 K에서 측정한 값보다 높을 수가 있다. 전 온도구간(298-368 K)에 걸쳐 조사한 결과 MEK 반응 혼합물은 308 K 근처에서 물에 비교하여 105%, iBA 혼합물은 298 K 근처에서 약 103%, 그리고 AT는 305 K 근처에서 약 102%의 능력을 갖는 것을 확인하였으나, 이 세 반응물 모두는 물에 비하여 그 능력이 별로 개선되지 않음을 알 수 있었다. 가정용 열매체로 이용되기 위해서는 적어도 330 K 이상에서 최고 능력을 가져야 하는데 이들 세 반응물의 경우는 300 K 근처에서 별로 개선되지 않은 최고 능력을 나타내므로 열매체로서의 효용이 없음을 알 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구는 물에 대신할 수 있는 액상 가역반응물들의 열에너지 저장능력을 새로 제시한 설정점 변화 방식에 의하여 측정하였으며, 이 방식으로 측정하면 광범위한 온도범위에 걸쳐 간편하게 그 능력을 산출할 수 있음을 기존의 문헌치와 비교하여 증명하였다. 본 실험의 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 2-methyl furan과 maleic anhydride간의 반응 adduct의 평균비열은  $2.38 \pm 0.254$  J/gK이었다.

(2) 위 반응의 반응열은 318 K에서 61,200 J/mol이었다.

(3) Methyl ethyl ketone, acetone 및 iso-butyraldehyde는 sodium bisulfite와 수용액상에서 그 열에너지 저장능력이 298-368 K 온도범위에서, 물에 비하여 각각 105%(308 K), 102%(305 K) 및 103%(298 K)의 최고 값을 갖는다.

## 감 사

본 연구의 연구비를 지원해 주신 전남대학교 학술진흥재단에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

$A_i$	: i-th chemical [-]
$C_E$	: thermal energy storage capacity [J/cm <sup>3</sup> K]
$C_{p,i}$	: heat capacity of species i [J/mol K]
$\Delta C_p$	: $\sum v_i C_{p,i}$ [J/mol K]
$H_i$	: enthalpy of species i [J/mol]
$\bar{H}_i$	: partial molar enthalpy of species i in mixture [J/mol]
$\Delta H$	: total enthalpy change [J]
$\Delta H^R$	: heat of reaction [J]
$\Delta H^E$	: heat of mixing [J]
$K$	: equilibrium constant
$n_i$	: number of moles of species i [mol]
$R$	: gas constant
$T$	: temperature [K]
$v$	: volume of reaction mixture [cm <sup>3</sup> ]

## Greek Letters

$\nu$	: $\sum v_i$ [-]
$\nu_i$	: stoichiometric coefficient for species i [-]
$\xi$	: reaction coordinate [-]

## Subscripts

$i$	: designation for species i
$j$	: designation for species j
$o$	: initial state

## REFERENCES

- Carroll, F. A., Green, D. K. and Sloop, J. C.: *Solar Energy*, **33**, 377(1984).
- Thompson, P. F., Bertrand, G. L. and Poling, B. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 386(1985).
- Ragainii, V.: *Solar Energy*, **29**, 535(1982).
- Kanzawa, A. and Arai, Y.: *Solar Energy*, **27**, 289(1981).
- Park, C. Y., Ryu, M. S., Lee, K. J., Kim, T. S., Sohn, E. S. and Cho, C. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 358(1990).

6. Lyon, R. E. and Farris, R. J.: *Thermochimica Acta*, **161**, 287(1990).
7. Sparks, B. G. and Poling, B. E.: *AIChE J.*, **29**, 534 (1983).
8. Mastroianni, M. L. and Poling, B. E.: *Thermochimica Acta*, **53**, 141(1982).
9. Weast, R. C.: "Handbook of Chemistry and Physics", 70th ed., CRC Press(1989).
10. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York(1987).