

## 화학적 열 펌프의 주 반응으로서의 2-propanol 반응

김 태경, 여 영구, 송 형근  
한국 과학 기술 연구원 공정 제어실

### Dehydrogenation of 2-propanol as a Chief Reaction for the Chemical Heat Pump

Tae Gyung Kim, Yeong-Koo Yeo, Hyung-Keun Song  
Process Control Lab.  
Korea Institute of Science and Technology

#### Abstract

Chemical heat pump is a system to upgrade the low level energy such as industrial waste heat and solar energy by using coupled endothermic and exothermic chemical reactions. Dehydrogenation of 2-propanol can absorb heat near 80°C and is transformed into acetone and hydrogen. Hydrogenation of acetone can liberate heat near 200°C. Dehydrogenation of 2-propanol is difficult around 80°C because  $\Delta G$  has positive value, but dehydrogenation reaction in liquid phase can overcome this problem because vaporized acetone and hydrogen can be rapidly eliminated.

In this work, dehydrogenation of 2-propanol was investigated in liquid phase with Raney nickel catalyst. The energy efficiency of the chemical heat pump was estimated by computer simulation.

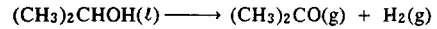
#### 1. 서론

화학적 열 펌프는 화학 반응의 흡열 반응을 이용해 저온의 에너지를 흡수 한다음 필요한 장소에서 발열 반응을 이용해 열을 방출시키는 시스템이다. 이러한 화학 반응을 이용한 열 펌프는 공장등에서 방출되는 폐열이나 태양열, 지열등과 같은 저온의 에너지를 이용하고 저장하는데 매우 유용하게 사용되어질 수 있다. 화학적 열펌프는 아직까지 개발되어진 것이 없지만 최근에는 에너지 가격의 상승에 따라 점차 많은 연구가 불란서, 일본, 미국, 독일등지에서 진행되어지고 있다. 그 중 2-propanol과 acetone의 탈수소화와 수소화 반응을 이용하는 시스템은 다른 반응 시스템에 비해 낮은 온도에서 열을 흡수할 수 있고 위험성이 매우 적어 화학적 열펌프의 주된 반응으로서 매우 유망하기 때문에 최근 불란서와 일본에서 활발히 연구하고 있다. 이 시스템은 2-propanol의 탈수소화 반응을 이용해 80°C 근처에서 열을 흡수하고 acetone의 수소화 반응을 이용해 200°C 근처에서 열을 방출한다. 2-propanol의 탈수소화 반응에 대해  $\Delta G$  값이 음이 되는 영역이 온도가 192°C이상인 지점이므로 80°C 근처에서 열을 흡수하는 2-propanol의 탈수소화 반응은 acetone의 수소화 반응보다 상대적으로 매우 어렵고 활성이 높은 촉매 선택이 필요하다. 이런 이유로 저온에서도 활성이 높고 화학적 열펌프에 오랜 시간동안 사용될 수 있는 값싼 촉매의 개발이 매우 중요하다.

저온에서 2-propanol에 대한 탈수소화 반응에 대한 연구는 60년대 중순경 Mears와 Boudart등이 nickel boride 촉매

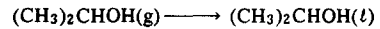
를 가지고 실험하였고 최근에 와서는 일본의 Saito등은 nickel fine particle, Ru, Rh, Pd, Pt등의 촉매를 가지고 실험하여 높은 활성을 가지고 있음을 발견하였다. 그러나 이러한 촉매들은 아직 촉매 수명에 대한 연구가 되지 않아 그에 대한 연구가 보완 될 필요가 있고 Ru, Pt등의 귀금속을 이용하는 촉매는 매우 비싼 단점이 있다. 불란서의 IFP사에서는 Raney nickel 촉매를 사용해 2-propanol에서 acetone을 만드는 공정을 개발하였는데 150°C의 조업 온도에서 2년이상 사용해도 촉매활성이 유지되며 우수한 성능을 가지고 있음이 발견되었다. 또한 Raney nickel은 값이 싸기 때문에 Raney nickel촉매를 저온에서 사용해 그 활성과 화학적 열 펌프에의 응용 가능성을 고찰한다는 것은 매우 의미 있는 일이다.

2-propanol의 탈수소화 반응은 80°C 근처에서는  $\Delta G$  값이 양의 값을 가져 열역학적으로는 매우 일어나기 어려운 영역이나 역상 반응을 이용하면 이러한 문제점은 쉽게 해결될 수 있다.



$$\Delta H = 24.0 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta G = 3.3 \text{ Kcal/mole}$$



$$\Delta H = -10.8 \text{ Kcal/mole}$$

즉 역상 반응에서는 생성물인 acetone과 수소가 기체화되어서 연속적으로 액상에서 제거되므로 반응이 계속적으로 진행될 수 있다. 2-propanol의 탈수소 반응 속도는 여러 연구자들에 의해 다음과 같은 관계를 갖고 있음이 발견되었다.

$$V = k / (1 + K C_A)$$

여기서 K는 acetone의 흡착등으로 인한 지체 상수(retardation constant)이고  $C_A$ 는 acetone의 몰농도이다. 탈수소화 반응 속도는 반응물 중의 acetone의 농도에 매우 민감한 영향을 받는다.

본 고에서는 Raney nickel 촉매를 사용해 2-propanol의 탈수소화 반응 실험을 하였다. Raney nickel 촉매하에서 2-propanol의 탈수소화 반응 속도를 구하였으며 화학적 열펌프에의 사용 가능성을 고찰하기 위해 컴퓨터 모사를 통한 에너지 효율을 계산하였다.

#### 2. 실험

2-propanol의 탈수소 실험 장치는 그림 1에 나타나 있다. 반응기는 1000 ml round flask이며 반응물을 교반시키기 위해 rpm을 조절할 수 있는 날개를 가진 교반기를 반응기 상단에 부착시켰다. 반응 온도를 일정하게 유지시키기 위해

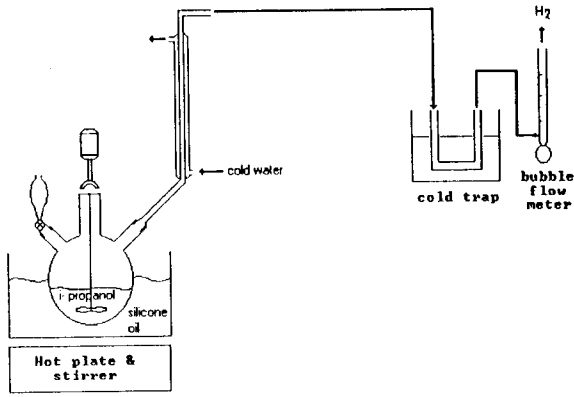


Fig. 1. Experimental apparatus of dehydrogenation

silicon oil bath를 사용하였다. silicon oil bath는 magnetic stirrer로 교반시키면서 가열시켜 온도를 균일하게 유지시켰다. 증발하는 2-propanol과 acetone을 상온의 물로 냉각시켜 반응기 안으로 다시 순환시켰으며 액체 질소를 사용하는 냉각 trap을 달아 수소의 acetone이나 2-propanol은 밖으로 방출되지 못하도록 하였다. 방출되는 수소의 양은 bubble flow meter로 측정하였다. 2-propanol을 전혀 없이 flask안에 500 cc를 넣고 질소로 15분 정도 bubbling시켜 반응기 안을 질소 가스로 채웠다. 그 후 oil bath의 온도를 높여 2-propanol을 끓인 후 rpm을 200으로 고정시키고 Raney nickel 촉매를 반응기 안에 넣어 발생하는 수소의 양을 시간에 따라 측정하였다. 방출되는 가스는 shimadzu GC 14-A, TCD로 수소임을 확인하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Raney nickel 촉매의 양에 따른 2-propanol의 초기 탈수소 반응 속도의 실험 결과가 그림 2에 나타나 있다.

사용된 촉매의 양은 2-propanol의 500cc에 대해 각각 1.76 g, 6.69 g, 21.72 g, 32.0 g 이었고 촉매 양이 증가할수록 단위 무게 촉매당 초기 반응 속도는 떨어지고 있다. 이러한 이유는 촉매 양이 증가할수록 교반 속도등의 부족으로 인해 촉매가 반응물과 충분히 접촉하지 못하고 있기 때문이다.

그림 3에는 촉매 양이 1.76 g과 6.69 g일 때 시간에 따른 수소 방출 속도가 도시되었다. 시간에 따라 수소 방출 속도가 줄어드는 이유는 증가하는 acetone 때문이다. 촉매 양이 6.69g일 때가 1.76g일 때보다 방출 속도가 시간에 따라 더 급격히 감소하는 이유는 더 많은 촉매 양으로 인해 전체적인 반응 속도가 커져 반응기 내에 acetone이 더욱 빨리 축적되기 때문이다.

그림 4에는 acetone의 농도에 따른 수소 방출 속도를 나타내고 있다. 수소 방출 속도는 acetone 농도에 매우 민감하고 acetone의 농도가 커질수록 반응 속도는 급격히 감소한다. acetone의 농도와 탈 수소 반응 속도  $V$ 는 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$V = 0.0013 / (1 + 7.088 C_A) \quad [\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$$

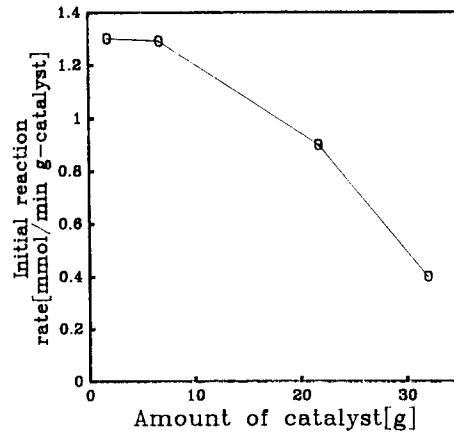


Fig. 2. Effect of catalyst amount

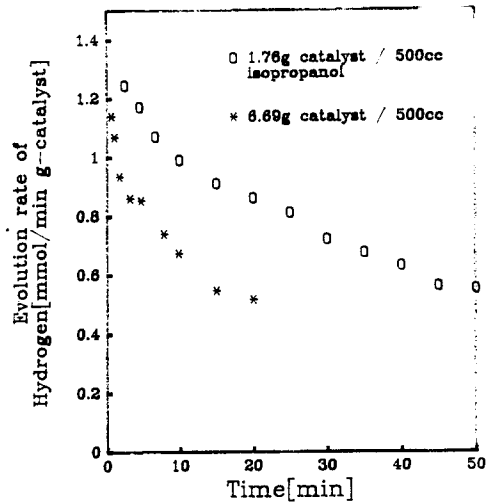


Fig. 3. Evolution rate of hydrogen

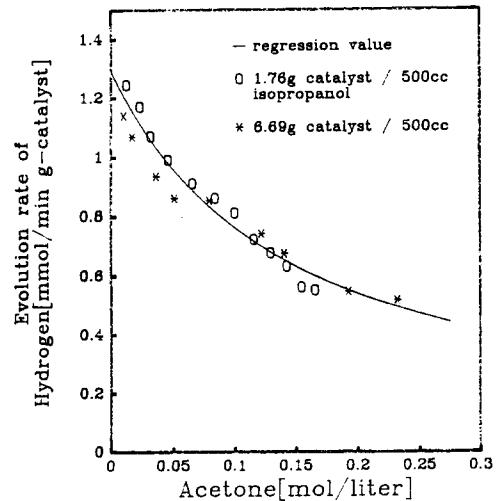


Fig. 4. Evolution rate of hydrogen according to acetone concentration

#### 4. 화학적 열 펌프의 모사

그림 5는 화학적 열 펌프의 전체적인 장치의 개요도이다. 탈수소화 반응기에서는 Raney nickel 촉매하에서 2-propanol이 반응해 80°C에서 열을 흡수하면서 acetone과 수소로 변한다. acetone (b.p., 56.3°C)은 2-propanol (b.p., 82.4°C)보다 낮은 비점도인해 상대적으로 많이 증발하지만 탈수소화 반응기를 나가는 가스 상에는 2-propanol이 상당량 함유되어있다. acetone과 2-propanol성분은 증류탑에서 분리한다. 증류탑 상단으로는 주로 acetone과 수소가 하단으로는 2-propanol이 분리된다. acetone과 수소는 수소화 반응기로 들어가고 2-propanol은 탈수소화 반응기로 되돌아 간다. 수소화 반응기에서 acetone과 수소는 적절한 촉매하에서 열을 200°C에서 방출하며 2-propanol로 전환된다. 전환된 2-propanol은 다시 탈수소화 반응기의 반응물로 사용되기 위해 재순환된다.

탈수소화 반응기는 CSTR 액상 반응기이며 반응 온도와 압력은 80°C, 1 atm이다. 반응 속도는 acetone의 농도가 커질수록 반응 속도가 느려지기 때문에 적절한 acetone의 농도가 유지되도록 탈수소화 반응기를 떠나는 acetone의 조성을 0.2로 놓고 계산하였다. 반응기 내로 유입되는 유량은 증류탑 하단과 수소화 반응기로 부터의 2-propanol이며 80°C의 액상이다.

수소화 반응기는 plug-flow 기상 반응기이며 acetone이 거의 다 2-propanol로 전환되도록 하기 위해 반응기내로 들어가는 acetone 양에 비해 수소양이 1.5배 많게 하였다. 전환율은 Idaho National Eng. Lab. 에서 나온 보고서를 참고 하면 96% 되었다. 열을 효율적으로 방출하기 위해 열을 공급받는 유체와 반응물인 acetone과 수소의 유량을 향류로 흐르게 하였다. 수소화 반응기로 들어가는 유량은 59°C의 기상이다. 반응 압력은 1 atm이며 acetone과 수소는 반응기 내로 들어가면서 격렬한 반응과 함께 열을 방출하며 그 열로 인해 열을 공급받는 유체는 200°C까지 온도가 상승해 외부로 방출된다.

증류탑에서는 분리되는 acetone과 2-propanol의 조성과 증류 조건은 증류탑 모사를 통해 계산하였다. 계산된 2-propanol - acetone 시스템의 design specification이 표 1에 있다.

에너지 효율( $\eta$ )은 탈수소화 반응기와 증류탑에서 흡수한 열량( $Q_L + Q_R$ )에 대해 수소화 반응기에서 방출한 열량( $Q_H$ )으로 다음과 같다.

$$\eta = Q_H / (Q_L + Q_R)$$

표 1에서 design된 화학적 열 펌프의 에너지 효율은 0.197이다.

온도  $T_L$ 에서 열을 흡수하고 냉각 온도  $T_C$ 와 발열 온도  $T_H$ 에서 열을 방출시키는 화학적 열 펌프의 이론상의 최대

효율( $\eta_H$ )은 열과 엔트로피의 법칙에 의해서 다음과 같이 유도된다.

$$\eta = Q_H / Q_L$$

$$Q_L = Q_H + Q_C$$

$$Q_L / T_L = Q_H / T_H + Q_C / T_C$$

$$= Q_H / T_H + (Q_L - Q_H) / T_C$$

$Q_L$ 과  $Q_H$ 를 중심으로 정리하면

$$Q_L (1/T_L - 1/T_C) = Q_H (1/T_H - 1/T_C)$$

$$\therefore \eta_H = Q_H / Q_L = (1/T_L - 1/T_C) / (1/T_H - 1/T_C)$$

$$= (1 - T_C/T_L) / (1 - T_C/T_H)$$

80°C에서 열을 흡수하고 냉각 온도가 50°C이고 200°C에서 열을 방출시키는 시스템의 경우 최대 효율( $\eta_H$ )은 0.268이다.

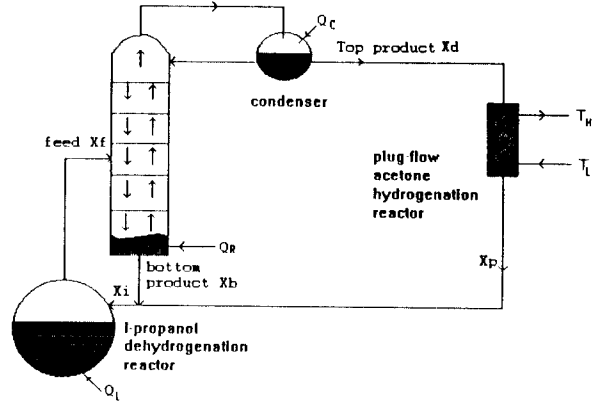


Fig 5. Chemical heat pump system

#### 5. 증류탑 모사

증류탑의 모사는 Underwood, Fehke, Gilliland 방법을 결합한 Shortcut 다성분 방법으로 총 증류단 수, 공급단 위치, 재순환 유량, 탑 하단과 상단의 유량을 정한 다음 최종 결과를 계산하도록 되어 있다. 총 증류 단수, 공급단의 위치 그리고 재순환 유량등에 최종 결과는 매우 많은 영향을 받기 때문에 최적의 증류 조건을 찾기 위해 여러 조건에서 증류 결과들을 고찰하였다.

증류탑 모사를 위해 공통적으로 사용된 변수는 공급단의 조성이 acetone과 2-propanol이 각각 0.2, 0.8이며 공급 온도는 78 °C이다. 증류탑의 조압 압력은 790 mmHg이며 각 단간 압력 감소는 0.1 mmHg로 가정하였다. 증류탑 모사를 위해선 온도에 따른 각 성분의 액체와 기체 엔탈피 값이 필요하다. 이 값들은 Teja-Partel 식을 사용해 구하였다.

Table 1 Chemical heat pump design specification

	dehydrogenation reactor		distillation column			hydrogenation reactor	
	input	output	input	output		input	output
				top	bottom		
acetone(mole)	19.36	200.0	200.0	187.36	12.0	187.36	7.36
2-propanol(mole)	980.0	800.0	800.0	12.64	788.0	12.64	192.64
hydrogen(mole)	120.0	300.0	300.0	300.0	0.0	300.0	120.0
temperature(°C)	80.0	78.0	78.0	59.0	83.0	59.0	80.0
pressure(atm)	1.0	1.0	1.04	1.04	1.04	1.0	1.0

그림 6에서 12까지는 2-propanol과 acetone의 2성분계에 대한 최적의 증류 조건을 찾기위한 모사 결과들이다. 증류탑 내로 들어가는 공급 유량과 온도를 각각 1000 mole과 78°C로 고정시켰다. 공급되는 조성은 acetone과 2-propanol이 각각 0.2와 0.8로 주었다. 그림 6에서 보면 총 증류 단수가 12일 때 공급단의 위치가 7인 경우 증류탑 상단에서 가장 많은 acetone을 회수하고 있음을 알 수 있다. 그림 7은 증류 압력의 영향을 나타내고 있는데 압력이 커질수록 acetone의 회수율이 낮아지고 있으나 1 atm 근처에서는 그 낮아지는 정도가 크지 않다. 그림 8, 9에는 총 증류 단수의 영향을 나타내고 있는데 단수가 많아질수록 acetone 회수율과 조성은 점점 높아지나 단수가 34개 이상에서는 거의 평형값에 도달하고 있다. 그림 10, 11에는 재 순환 비(reflux ratio)의 영향을 나타내고 있다. 재 순환 비가 커질수록 acetone의 조성은 커지나 회수율은 줄어들고 있다. 그림 12에는 공급액 중의 acetone 조성의 영향을 나타내고 있다. acetone의 조성이 커질수록 top product 중의 acetone의 조성은 완만하게 커지고 있다. 위의 모사 결과들을 놓고 볼 때 공급되는 acetone의 조성이 0.2인 경우 최적의 증류 조건은 경우 다음과 같다.

Table 2 optimum distillation condition

총 증류단 수	34
공급단 수	26
증류 압력	790 mmHg
온도 top	59 °C
bottom	83 °C
재 순환 비 (reflux ratio)	4
공급 유량	1000 mole

위의 조건을 가지고 모사한 결과는 아래와 같다.

Table 3 distillation results

	공급액	top product	bottom product
acetone	0.2	0.94	0.015
2-propanol	0.8	0.16	0.985
유량	1000 mole	200 mole	800 mole

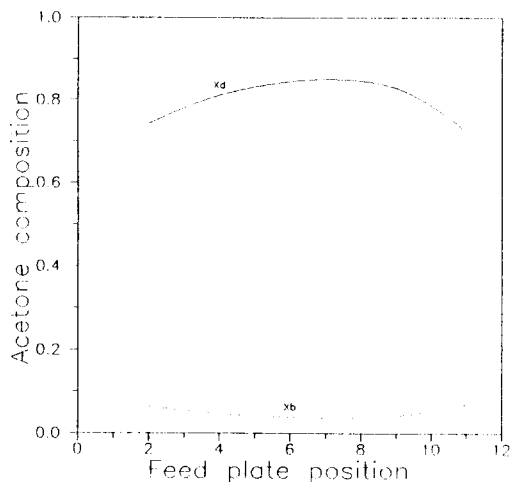


Fig 6. Effects of feed plate position

operating conditions

reflux ratio : 4  
 pressure : 790 mmHg  
 number of plates : 12  
 acetone composition in feed : 0.2  
 2-propanol composition in feed : 0.8  
 feed temperature : 78°C

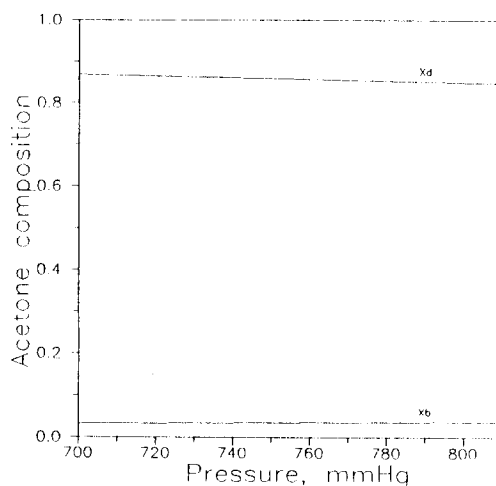


Fig 7. Effects of column pressure

operating conditions

reflux ratio : 4  
 number of plates : 12  
 acetone composition in feed : 0.2  
 2-propanol composition in feed : 0.8  
 feed temperature : 78°C  
 feed plate position : 7

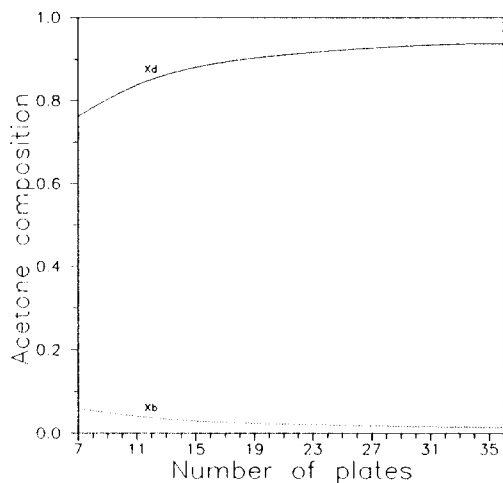


Fig 8. Effects of number of plates on acetone composition

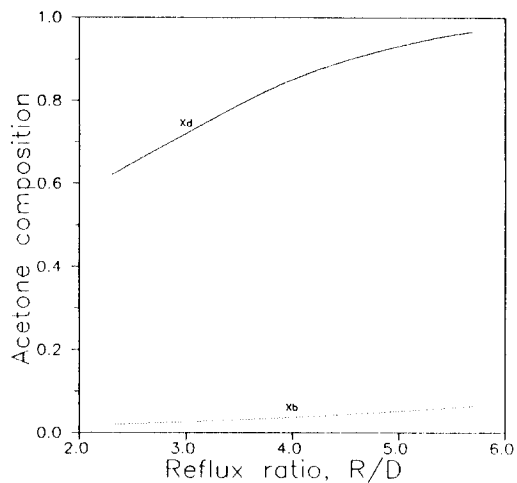


Fig 10. Effect of reflux ratio on acetone composition

operating conditions

reflux ratio : 4  
 pressure : 790 mmHg  
 acetone composition in feed : 0.2  
 2-propanol composition in feed : 0.8  
 feed temperature : 78°C

operating conditions

pressure : 790 mmHg  
 number of plates : 12  
 acetone composition in feed : 0.2  
 2-propanol composition in feed : 0.8  
 feed temperature : 78°C  
 feed plate position : 7

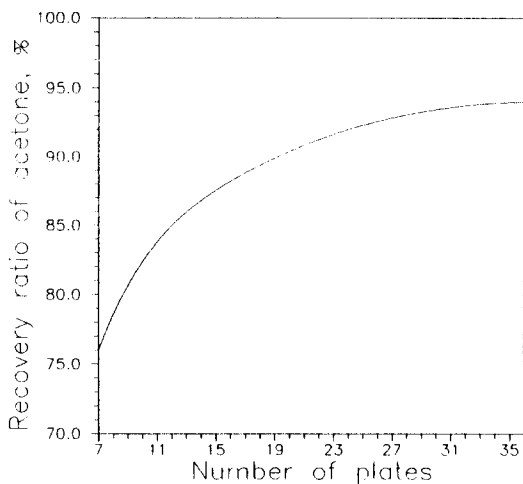


Fig 9. Effects of number of plates on acetone recovery

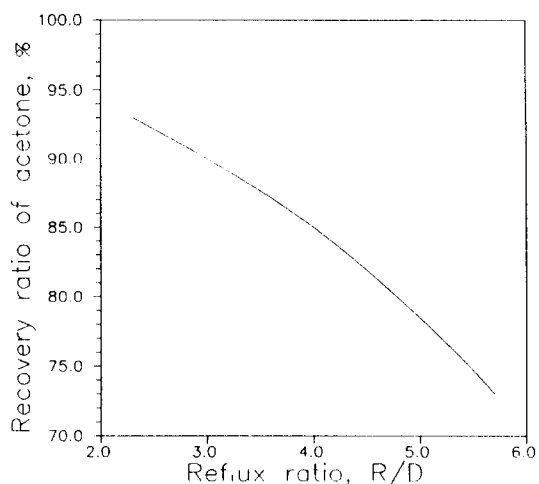


Fig 11. Effects of reflux ratio on acetone recovery

operating conditions

reflux ratio : 4  
 pressure : 790 mmHg  
 acetone composition in feed : 0.2  
 2-propanol composition in feed : 0.8  
 feed temperature : 78°C

operating conditions

pressure : 4  
 number of plates : 12  
 acetone composition in feed : 0.2  
 2-propanol composition in feed : 0.8  
 feed temperature : 78°C  
 feed plate position : 7

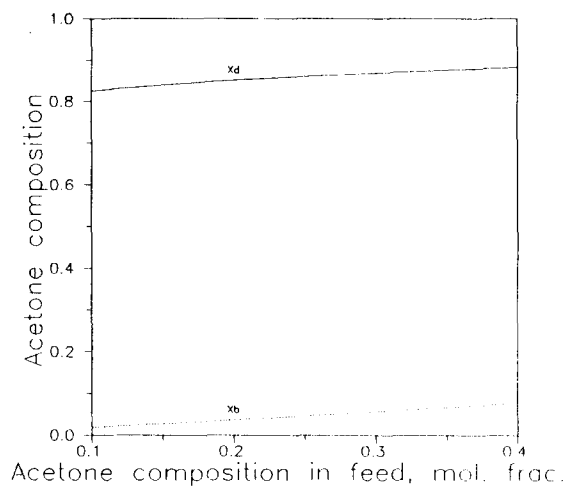


Fig 12. Effect of feed composition

operating conditions

pressure	: 790 mmHg
number of plates	: 12
feed temperature	: 78°C
feed plate position	: 7

6. Reference

- [1] "Liquid phase works for dehydrogenation," Chemical Engineering, February 8, pp.63, 1960.
- [2] Saito Y., Kameyama, H. and Yoshida, K., "Catalyst - assisted chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation / 2-propanol dehydrogenation for upgrading low level thermal energy: proposal and evaluation," Int. J. Energy Research, 11, pp.549, 1987
- [3] Sanders R. D. Jr., Toth W. J., Suci D. F., Wikoff P.M., "Survey and assessment of heat of reaction type chemical heat pumps," Report No. EGG-PBS-6579, Idaho National Eng. Lab., April, 1984
- [4] David E. Mears, Michel Boudart, "The dehydrogenation of isopropanol on catalyst prepared by sodium borohydride reduction," A.I.Ch.E. Journal, 12, 2, pp.313, 1966
- [5] Ito Y., Yamashita M., Hagiwara S., Saito Y., "A composite Ru-Pt catalyst for 2-propanol dehydrogenation adoptable to the chemical heat pump system," Chemistry Letters, pp.351, 1991