

2-Propanol/Acetone/Hydrogen 반응계로 구성된 화학적 열펌프 시스템의 모사 연구

A Study on the Simulation of Chemical Heat Pump System Based on 2-Propanol/Acetone/Hydrogen System

김 범 재*, 여 영 구*, 정 연 수**, 송형근**

Beom-Jae Kim*, Yeong-Koo Yeo*, Yonsoo Chung** and Hyung Keun Song**

Abstract

2-propanol/acetone/hydrogen 반응계로 구성된 화학적 열펌프 시스템은 낮은 온도(82.5~90℃)에서의 2-propanol의 탈수소화 반응과 높은 온도(약 200℃ 부근)에서의 acetone의 수소화 반응을 이용하여 열을 고품위화 시키는 장치이다. 본 연구에서는 이 시스템의 해석 및 설계를 목적으로 이 시스템에 대한 수치적인 모델들을 세우고 Sequential modular approach를 이용하여 시스템의 모사를 수행하였다. 또한 에너지 효율을 최대화하기 위하여 화학적 열펌프 시스템에서의 환류비의 영향을 규명하였다. 모사 결과 이 시스템의 scale up을 위한 정량적인 정상상태 운전조건들을 구할 수 있었으며 두 반응의 반응 전화율이 다르더라도 반응물들의 유량의 차이를 통하여 두 반응열이 거의 같아지는 것을 알 수 있었다. 아울러 주어진 운전 조건에서 증류의 환류비는 최소환류비 근처의 최적값이 존재함을 알 수 있었다.

1. 서 론

화학 공장에서의 증가되는 에너지 비용의 절감을 위하여 공장에서 발생하는 폐열을 최소화하려는 노력이 계속되고 있다. 그러나 어느 수준 이상의 폐열의 배출은 피할 수 없는 경우가 대부분이다. 따라서 배출되는 폐열의 회수 및 재사용을 위한 많은 연구 노력이 계속되어 오고 있다. 폐열은 그 양은 많으나 온도가 낮아서 유용성이 극히

낮기 때문에 폐열을 유용한 에너지로 재사용 하기 위해서는 온도를 상승시키는 것이 필요하며 열펌프 시스템은 이를 위한 가장 효과적인 해결 방안이 된다.

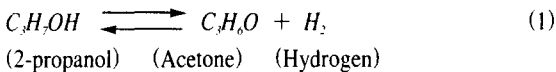
열펌프는 최근까지 기계적 열펌프가 주종을 이루어 오고 있는데 그 운전비용 및 장치 비용이 높아서 폐열을 회수하는 데는 비경제적이다. 근래 들어 흡수식 및 흡착식 열펌프 등이 개발되었는데 흡수식 열펌프에서 이용하는 흡수열 및 흡착식 열펌프에서 이용하는 흡착열은 기계적

* 한양대학교 화학공학과

** 한국과학기술연구원 화공연구부

열펌프에서 이용하는 증발열보다 그다지 크지 않다. 따라서 보다 엔탈피 변화량이 큰 화학 반응열을 이용하는 화학적 열펌프에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. 화학적 열펌프는 많은 양의 엔탈피 변화를 가지는 화학 반응열의 이용으로 장치 및 운전 비용 등을 줄일 수 있다는 장점 외에도 열에너지를 화합물로 변환시키므로 열에너지의 저장 및 수송에도 이용될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

화학적 열펌프 시스템에 이용될 수 있는 가능한 반응 시스템으로서 현재까지 약 250여가지 반응 시스템들이 알려져 있는데 이들 가운데 2-propanol/acetone/hydrogen 시스템이 가장 유망한 반응 시스템이다. 이 반응을 이용하는 화학적 열펌프 시스템은 상대적으로 낮은 온도에서 열을 흡수할 수 있으며 다른 시스템보다 위험성이 적은 화합물들로 구성되어 있다. 이 반응을 이용하는 화학적 열펌프 시스템은 다음의 식 (1)에 보인 바와 같이 2-propanol의 탈수소화 반응을 이용하여 82.5 ~ 90 °C의 비교적 낮은 온도에서 열을 흡수하고 그 역반응인 acetone의 수소화 반응을 이용하여 약 200 °C 근처의 높은 온도에서 열을 방출한다.



화학적 열펌프 시스템이 운전되는 온도 범위에서 위의 두 반응의 반응 평형 전환율은 매우 낮다. 따라서 화학적 열펌프 시스템에 관련되는 화합물들을 계속적으로 순환시키는데 이를 위해서는 각 반응물들의 분리가 요구된다. 이 경우 분리에 소요되는 일은 기계적 열펌프에서 투입되는 일과 같은 역할을 한다. 2-propanol/acetone/hydrogen 반응 시스템에 이용될 수 있는 분리 방법으로는 증류가 가장 적절하다. 발열 반응의 반응물인 수소와 acetone이 증류탑의 상단에서 생성되고 끓는 점이 82.5 °C 인 2-propanol은 증류탑의 하단에서 생성되므로, 82.5 ~ 90 °C의 폐열을 재비기에 사용하고 acetone의 끓는 점인 56.5 °C보다 작은 온도의 냉각수(30 °C 이하)를 응축기에 사용하여 다른 동력원 없이도 분리를 할 수 있다. 즉 증류는 폐열을 흡열 반응 및 증류 모두에 사용할 수 있기 때문에 매우 경제적인 방법이다. 또한 적절한 공급단 위치만 선택한다면 1개의 증류탑만으로 발열반응 생성물 및 흡열반응 생성물 모

두를 분리할 수 있다는 장점도 가지고 있다.

2-propanol/acetone/hydrogen 반응 시스템을 이용하는 화학적 열펌프에 대한 연구는 크게 두 가지 방향으로 이루어지고 있다. 그 하나는 높은 반응성을 갖는 우수한 촉매들의 개발을 통한 반응 전환율의 향상으로 반응장치를 소형화 시키고자 하는 연구이다. 연속식으로 운전되는 화학적 열펌프 시스템에서 촉매들은 반응의 선택성이 좋고 활성 주기 또한 길어야 하므로 개발하기가 매우 어렵다. 다른 한가지 방향은 효율적인 분리 방법을 통하여 분리 비용 및 장치 비용을 최소화하고자 하는 것이다.

상용화될 수 있는 화학적 열펌프 시스템의 설계를 위해서는 반응과 분리가 동시에 고려되어야 하는데 이는 화학적 열펌프 시스템에서 반응과 분리는 서로 연결되어 순환적으로 운전되는 시스템이기 때문이다. 즉 반응은 분리에 영향을 미치며 분리는 다시 반응에 영향을 미친다. 화학적 열펌프의 이러한 특성은 화학적 열펌프 시스템에 대한 해석을 매우 어렵게 한다. 그러므로 화학적 열펌프 시스템의 해석 및 설계를 하기 위해서는 화학적 열펌프 시스템에 대한 모델링 및 모사를 통해 반응과 분리에 따른 시스템의 전체적인 거동을 명확히 규명하여야만 한다. 그러나 현재까지 closed-loop 화학적 열펌프 시스템의 모델링 및 모사 연구는 benzene/cyclohexane/hydrogen 시스템을 이용하는 화학적 열펌프 시스템에 대한 연구 결과만이 알려져 있을 뿐이며 분리방법으로 증류를 이용하는 2-propanol/acetone/hydrogen 화학적 열펌프 시스템의 경우에 대해서는 연구된 바가 없다.

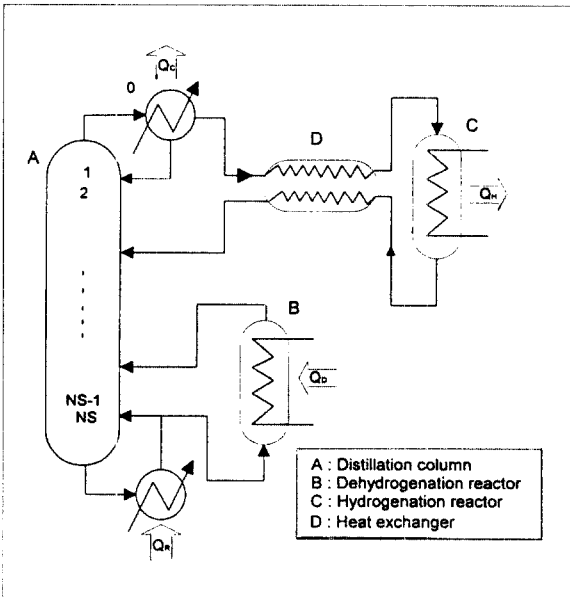
본 연구에서는 2-propanol/acetone/hydrogen 반응계를 이용하는 화학적 열펌프 시스템의 해석 및 설계를 위하여 전체 closed-loop 시스템에 대하여 수치적인 모델들을 세우고 Sequential modular approach를 이용하여 시스템의 모사를 수행하였다. 또한 에너지 손실을 최소화 하기 위하여 화학적 열펌프 시스템에서의 환류비의 영향을 규명하였다. 이러한 화학적 열펌프 시스템의 모사 연구를 통하여 새로운 시스템인 화학적 열펌프의 전체 시스템을 해석할 수 있었고 화학적 열펌프 시스템의 설계 작업에 필수적인 중요한 양적인 자료들을 얻을 수 있었다.

2. 화학적 열펌프 시스템의 구조 및 원리

일반적으로 열펌프는 열기관(heat engine)의 반대되는 개

념으로 생각할 수 있다. 즉 열기관은 고온부의 열을 저온부로 이동시키면서 외부에 일을 주는 반면 열펌프는 외부로부터 일을 받아서 저온부에서 고온부로 열을 이동시킨다. 화학적 열펌프는 화학 반응열을 이용한 것으로서 흡열반응을 이용하여 저온의 폐열을 회수하고 발열반응을 이용하여 고온의 열을 발생시키는 장치이다.

이러한 화학 반응열의 이용은 기존의 기계적 열펌프에 비하여 매우 큰 장점을 가지고 있다. 첫째 증발열을 이용하는 기계적 열펌프에 비하여 높은 에너지 밀도를 갖는 화학 반응열의 이용으로 장치의 소형화가 가능하다. 둘째 손실이 없는 에너지 수송 및 저장이 가능하므로 이를 태양열 에너지의 저장 및 고품위화 등에 적용된다면 획기적인 장치가 될 수 있을 것이다. 셋째 적절한 가역 반응의 선택에 따라 사용 온도 범위의 조절이 용이하다. 이외에도 압축기 등 움직임이 큰 부분이 없기 때문에 수명이 길고 소음이 없는 등의 장점이 있다.



〈그림 1〉 Closed-loop 화학적 열펌프 시스템 구조

일반적으로 2-propanol/acetone/hydrogen을 이용하는 화학적 열펌프의 closed-loop 시스템 구성은 〈그림 1〉에서 보인 바와 같이 증류탑(A), 흡열 반응기(B), 발열 반응기(C), 열교환기(D) 장치 등으로 구성된다.

흡열 반응기 B는 plug-flow 형태의 관형 촉매 반응기이다. 흡열 반응기에서 기체 상의 2-propanol은 82.5~90℃의 온도에서 탈수소화 반응이 일어나 acetone과 수소로 전환된다. 이 때에 필요한 반응열은 외부에서 유입되는 폐열을 흡수 이용한다. 본 연구에서는 2-propanol의 탈수소화 반응으로 기상 반응을 고려하였는데 이는 기상 반응의 반응속도가 액상 반응의 반응속도보다 월등히 빠르기 때문이다.

발열 반응기 C에서는 acetone 기체와 수소가 200℃ 근처의 높은 온도에서 결합하여 2-propanol로 전환된다. 이 반응에 의해 발생된 반응열은 200℃ 근처의 높은 온도에서 방출되며 반응 생성물과 미반응물들은 증류탑으로 이송되어 분리된다.

화학적 열펌프의 경우 낮은 온도 (82.5℃)에서 흡열반응이 일어나고 높은 온도 (200℃)에서 발열반응이 일어나는데 이 반응들은 열역학적으로 일어나기 어렵기 때문에 전화율이 낮다. 이 때문에 분리 장치가 필요하게 되는데 분리에 소요되는 일은 기계적 열펌프에서 투입되는 일과 같은 역할을 한다. 또한 2-propanol/acetone 시스템은 증류를 통하여 쉽게 분리되어질 수 있는 시스템이다.

증류탑 A에서는 두 반응기로부터 나오는 생성물들과 미반응된 반응물들을 증류장치의 재비기에서 고온의 열을 받아들이고 응축기에서는 저온의 열을 방출시키면서 분리시킨다. 여기서 받아들이는 열과 방출하는 열의 크기는 거의 같아서 증류는 고온에서 열을 받아들이고 저온으로 열을 방출하면서 분리라는 일을 하는 열기관으로 생각할 수 있다. 또한 이 반응 시스템에서는 2-propanol의 끓는 온도 (82.5℃)는 폐열의 온도 (약 90℃) 보다 낮은 온도이고, acetone의 끓는 온도 (56.5℃)는 냉각수의 온도 (약 25℃) 보다 높은 온도이므로 폐열을 흡열 반응열 뿐만 아니라 증류하는 데에도 이용할 수 있다.

열교환기 D는 발열반응의 반응물을 생성물과 열교환 시킴으로써 반응물을 반응온도 부근까지 가열시켜 주는 기능을 수행한다. 또한 생성물들의 온도를 분리가 일어나는 온도로 낮추어 주는 역할도 수행한다. 열교환기에서는 발열반응의 반응물 및 생성물들이 모두 기체이므로 최소 접근 온도가 상대적으로 커야 (약 15℃ 이상) 한다.

요약해 본다면 〈그림 1〉의 closed-loop 화학적 열펌프 시스템은 흡열반응에 의해 폐열을 받아들이고 발열반응에 의해 고품위화한 열을 방출하며 이때 재비기에서 폐열

을 받아들이고 응축기에서 열을 방출시켜 분리라는 일을 하는데 이로써 closed-loop cycle 조업이 이루어지는 것이다.

3. 화학적 열펌프 시스템의 효율

화학적 열펌프는 closed-loop로서 cycle로 운전되기 때문에 정상 상태에서의 전체 에너지 수지식으로부터 다음과 같은 관계를 만족한다.

$$Q_D + Q_R = Q_H + Q_C \quad (2)$$

(흡열 반응열) (재비기의 열) (발열 반응열) (응축기의 열)

여기서 condenser 열 Q_C 는 효율성이 없는 열이기 때문에 화학적 열펌프의 제 1법칙 효율 η_H 는 다음과 같이 주어진다.

$$\eta_H = \frac{Q_H}{Q_L + Q_R} \quad (3)$$

4. 화학적 열펌프 시스템의 수학적 모델

본 연구의 화학적 열펌프 시스템의 모델은 정상 상태 조건에서 구하였다.

4.1 반응 단계 모델

흡열 및 발열반응은 평형반응이라고 가정하며 반응은 대기압하의 기상에서 이루어지며 이 두 반응의 선택성이 우수하여 acetone, 2-propanol, hydrogen 이외에 다른 생성물을 생성하지 않는다고 가정한다. 2-propanol의 탈수소화 반응의 화학반응 평형상수는 열역학적인 관계와 반응식으로부터 아래와 같이 나타내어지는데 여기서는 반응물들을 이상기체로 가정하여 각 성분의 활동도 계수들을 분압으로 대체하였다.

$$K(T) = \frac{\hat{a}_A \hat{a}_H}{\hat{a}_P} = \frac{P_A P_H}{P_P} \quad (4)$$

화학반응 평형상수 K 는 온도만의 함수로서 열역학적 관계로부터 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (5)$$

여기서 ΔG 는 반응온도 T 에서의 표준 Gibbs 에너지 변화량을 나타내며 비열과 기준온도에서의 표준 Gibbs 에너지 변화량으로부터 구해질 수 있다. 각 반응에서 기체의 분압 P_P, P_A, P_H 는 반응의 전체 압력과 전화율 만의 함수로 나타낼 수 있으므로 식 (4), (5)와 함께 반응온도와 전체 압력의 주어진 조건에서 반응평형 전화율을 구할 수 있게 된다. 이로부터 에너지 수지식을 이용하여 각 반응의 반응열을 계산할 수 있다. 2-propanol의 탈수소화 반응의 경우 기체의 분압들은 다음 식과 같이 나타내어진다.

$$P_P = P_T \frac{1 - X_d}{1 + \theta_A + \theta_H + X_d} \quad (6)$$

$$P_A = P_T \frac{\theta_A + X_d}{1 + \theta_A + \theta_H + X_d} \quad (7)$$

$$P_H = P_T \frac{\theta_H + X_d}{1 + \theta_A + \theta_H + X_d} \quad (8)$$

4.2 증류공정의 모델

증류공정은 여러 단들로 구성된 일반적인 기액 분리 공정이다. 보통 단열상태의 조업으로 가정하는데 이것은 타당한 가정으로 알려져 있다. 증류공정의 모델은 일반적으로 각 단에서 기체와 액체간의 상평형이 이루어진다는 평형단의 개념에 기초를 두고 나타내어진다. 2-propanol/acetone/hydrogen 반응계를 이용하는 화학적 열펌프 시스템의 증류 공정의 경우, 수소는 액상에는 존재하지 않는 비응축 기체로 간주되었다. 증류 공정의 모델은 증류탑 각 단에서의 물질 수지, 에너지 수지 및 상평형에 관한 수식들로 구성되며 다음과 같다. 이 식들에서 하첨자 i, j 는 각각 성분과 단을 나타낸다.

물질 수지식 :

$$L_{j-1} x_{ij-1} + V_{j+1} y_{ij+1} + F_{j,i}^* - (L_j + U_j) x_{ij} - (V_j + W_j) y_{ij} = 0 \quad (9)$$

에너지 수지식 :

$$L_{j-1} H_{Lj-1} + V_{j+1} H_{Vj+1} + F_j H_{Fj} - (L_j + U_j) H_{Lj} - (V_j + W_j) H_{Vj} - Q_j = 0 \quad (10)$$

상 평형식 :

$$y_{ij}P - \gamma_{ij}x_{ij}P_i^{sat} = 0 \quad (11)$$

조성에 대한 조건식 :

$$\sum_i y_{ij} - 1.0 = 0$$

$$\sum_i x_{ij} - 1.0 = 0 \quad (12)$$

위에서 각 성분들의 비열 및 enthalpy는 SRK (Soave-Redlich-Kwong) 방법을 이용하여 구하며 증기압은 Wagner 식을 이용하여 얻는다. 2-propanol과 acetone의 활동도 계수는 기액 평형에 관한 실험 자료에 기초한 Wilson 식으로부터 구해진다.

위의 식 (9) ~ (12)는 복합적인 비선형 방정식들로서 적절한 순서에 따라서 해를 구하여야 한다. 먼저 반응공정으로부터의 생성물 흐름들의 상태와 환류비 및 탑상제품의 유량이 주어진다. 이로부터 각 상의 조성의 합이 1이라는 것에 근거를 두고 있는 BP (Boiling-Point Estimation) 방법을 이용하여 해가 구해진다. 또한 수소는 비응축 기체이므로 증류탑의 탑상으로의 흐름만 존재한다고 가정하여 물질 수지 및 에너지 수지식에 보정이 가해졌다. 여기서 BP 방법은 온도와 기상의 유량을 tear 변수로 하여 온도는 물질 수지, 기상의 유량은 에너지 수지식에 의해 새롭게 갱신하는 일반적인 평형 증류탑 모델의 해를 구하는 방법이다. 이 해로부터 탑상과 탑저 흐름의 상태 및 reboiler와 condenser에서 요구되는 열량을 알 수 있다.

5. Closed-loop 화학적 열펌프 시스템의 모사

일반적으로 화학공정에서 여러 개의 장치로 구성된 시스템의 모사 방법은 Sequential modular approach, Equation-solving approach, Simultaneous modular approach 등 세 가지 방법이 있다. 이 중에서 Sequential modular approach는 각각의 단위 장치에서 입력 흐름의 조건과 장치의 조업 조건이 알려지면 출력 흐름을 쉽게 구할 수 있어 널리 이용되는 방법이다. 이 방법은 각 장치간의 흐름이 순환 loop를 구성할 경우, 초기에 이 loop 중의 하나의 흐름 조건을 가정하고 반복 수렴시키는 Tearing 방법을 이용하여 모사를 수행한다. 전체 closed-loop 화학적 열펌프 시스템에서는 이 방법을 이용하여 각 장치간의 모사를 수행하였다.

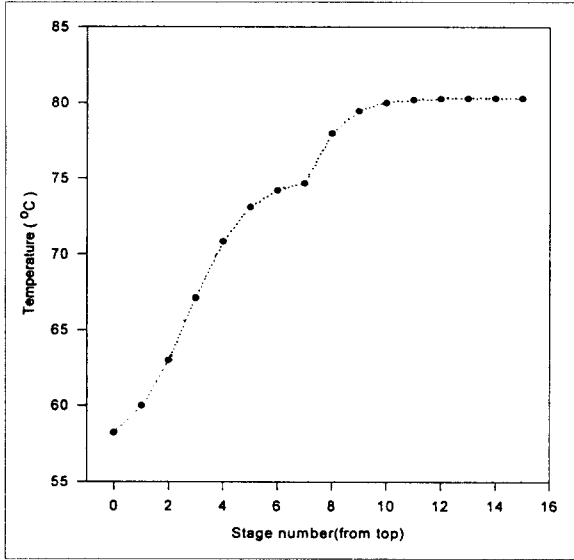
2-propanol/acetone/hydrogen 반응계를 이용하는 closed-loop 화학적 열펌프 시스템은 각 장치 사이의 흐름이 3개의 순환 loop들을 구성하는 시스템이다. 즉 흡열반응이 주체인 loop, 발열반응이 주체인 loop 그리고 열교환기로 생긴 loop이다. 그러므로 3개의 흐름에 관한 조건을 가정하고 반복 수렴시켜야 한다. 본 모사에서는 흡열 및 발열 반응의 반응 초기단계의 흐름에 대한 조건을 가정하고 반복 수렴시키는 tearing 작업을 수행하였으며, 열교환기는 최소 접근온도를 넘기는 온도 조건을 만족시키도록 열교환기의 출력 흐름의 온도를 정하였다. 이로부터 발열 및 흡열 반응기, 열교환기 그리고 증류탑의 순서에 의해 각각의 모듈별로 반복 수렴시키는 전산 모사를 수행하였다. 이러한 모사 방법의 이용은 매우 복잡한 수식으로 구성된 열역학적 물성치들의 계산과 많은 반복 loop를 가진 화학적 열펌프의 모사에서 매우 좋은 수렴성을 갖게 하고 안정성을 증가시키는 효과를 가져왔다.

BP 방법을 이용한 증류탑의 모사로 부터 각 단에서의 액상 및 기상과 출력 흐름에 대한 상태자료를 구할 수 있었고 응축기 및 재비기에서 필요로 하는 열량을 구할 수 있었다. 발열 및 흡열 반응기의 주어진 온도에서 반응 전 화열을 구하고 출력 흐름의 조성을 구하였으며 이에 따른 반응열들을 계산하였다. 이와같이 계산된 열량으로부터 식 (3)과 같이 화학적 열펌프 시스템의 효율을 구할 수 있다.

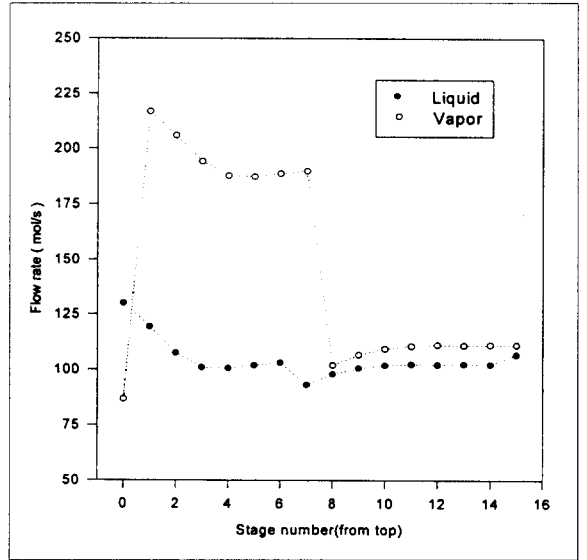
전체 closed-loop 화학적 열펌프 시스템의 모사에서 반복 계산에 의한 오차를 최소로 하여 믿을 만한 결과를 얻기 위해서는 각 단위 장치에서의 물질 수지 및 에너지 수지를 매우 정밀하게 계산하는 것이 필요하다. 즉 반복 계산에 의한 오차의 누적을 최소로 하기 위해서 수렴 조건을 매우 엄격히 하여 모사를 수행하여야 한다.

6. 모사 결과

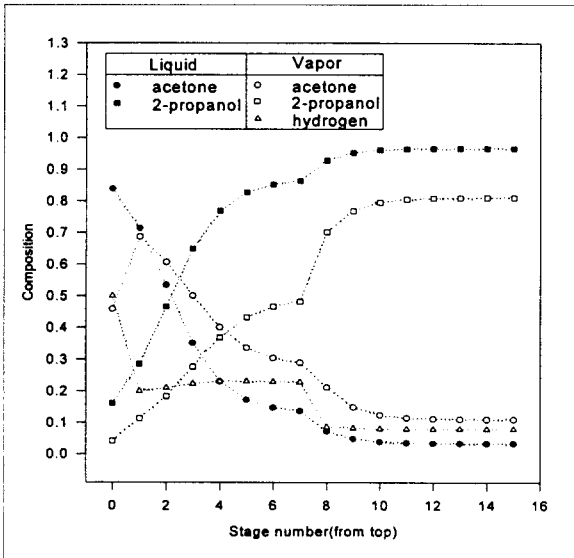
〈그림 2〉, 〈그림 3〉, 〈그림 4〉는 〈표 1〉의 시스템 운전 조건에서의 화학적 열펌프 시스템의 모사 결과로서 증류탑 각 단에서의 온도 변화, 조성 변화 그리고 유량 변화를 나타낸 것이다. 이 결과들은 모두 공급단(feed stage)에서 불연속성을 보여주며 증류탑의 양 끝단으로 갈수록 변화량이 작음을 알 수 있다. 또한 증류탑 상단의 온도, 조성의 변화는 매우 작아서 단수를 줄여도 됨을 알 수 있다.



〈그림 2〉 증류탑 각 단의 온도 변화



〈그림 4〉 증류탑 각 단의 유량 변화



〈그림 3〉 증류탑 각 단의 조성 변화

〈표 1〉 The input of closed-loop chemical heat pump system simulation.

| | |
|----------------------------------|---------|
| Total stage no. | 15 |
| Feed-plate location | 7, 15 |
| Reflux ratio | 3.0 |
| Endothermic reaction temperature | 82.5 °C |
| Exothermic reaction temperature | 200 °C |
| Operation pressure | 1 atm |

아지는 지점에서 수렴한다. 즉 두 반응기의 전환율은 다르더라도 흐르는 유량의 차이가 이루어져 결과적으로 흡열반응에서 필요한 열의 양이 발열 반응기에서 발생하는 열의 양과 거의 같아지는 조건을 만족한다.

$$Q_D \approx Q_H \quad (13)$$

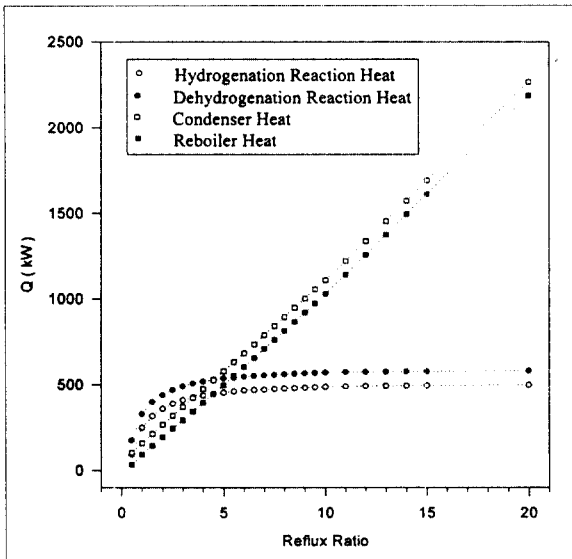
식 (2)의 정상상태 에너지 수지식으로부터 식 (10)을 대입하면 다음과 같다.

$$Q_R \approx Q_C \quad (14)$$

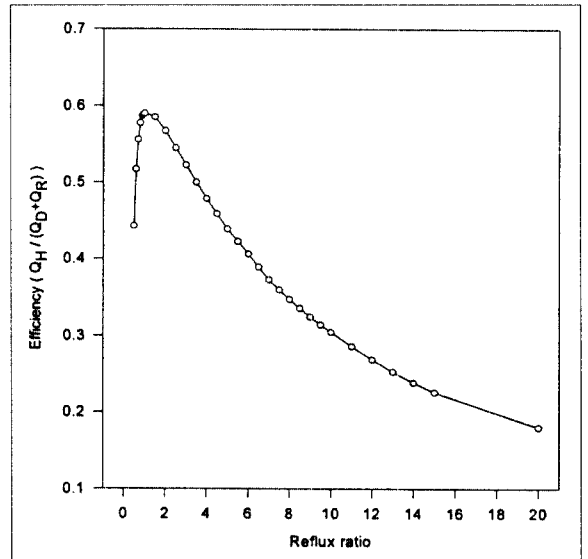
〈표 2〉는 closed-loop 화학적 열펌프 시스템 모사의 결과를 정리한 것이다. 여기에서 알 수 있듯이 발열 반응기에서 acetone과 수소가 2-propanol로 전환된 양은 흡열 반응기에서 2-propanol이 acetone과 수소로 전환된 양과 같

〈표 2〉 The output of closed-loop chemical heat pump system simulation

| Unit | Stream | Temperature (°C) | Flow rate (mol/s) | | | | Transfer heat(KW) | Conversion |
|-------------------------|----------------------|------------------|-------------------|------------|----------|---------|-------------------|------------|
| | | | Acetone | 2-Propanol | Hydrogen | Total | | |
| Exothermic reactor (C) | Reactants | 184.63 | 39.804 | 3.614 | 43.408 | 86.827 | 411.03 | 0.2225 |
| | Products | 200.00 | 30.947 | 12.472 | 34.551 | 77.969 | | |
| Heat exchanger (D) | Output of hot stream | 75.00 | 30.947 | 12.472 | 34.551 | 77.969 | 666.35 | |
| Endothermic reactor (B) | Reactants | 80.30 | 3.611 | 102.966 | 0.000 | 106.582 | 487.53 | 0.0854 |
| | Products | 82.50 | 12.407 | 94.174 | 8.796 | 115.378 | | |
| Distillation column (A) | Top products | 58.21 | 39.745 | 3.609 | 43.347 | 86.701 | 367.59 | |
| | Bottom products | 80.30 | 3.611 | 103.038 | 0.000 | 106.646 | 290.28 | |
| Enthalpy efficiency | | | 0.528449 | | | | | |



〈그림 5〉 Heating quantity vs. reflux ratio.



〈그림 6〉 Efficiency vs. reflux ratio.

이것은 증류탑의 경우 현열의 양이 증발 및 응축하는 열에 비해 매우 낮아서 현열의 영향을 무시하고 잠열만을 고려하는 경우 reboiler 열과 condenser 열의 크기가 거의 같다는 사실과 일치한다.

두 반응기의 전환율이 매우 낮고 생성물이 존재하는 양이 증가함에 따라 반응 전환율이 급격히 감소하기 때문에 증류탑에서 완전한 분리가 이루어 질수록 화학적 열펌프 시스템의 효율은 증가한다. 즉 더 좋은 분리가 이루어 지

려면 증류탑의 환류비를 증가시켜야 한다. <그림 5>는 환류비에 따라서 필요한 화학적 열펌프 시스템의 열량의 변화를 나타낸 것이다. 여기에서 알 수 있듯이 환류비의 증가는 재비기에 가해 주어야 하는 열량 및 응축기에서 제거하여야 하는 열량을 증가시킨다. 그러나 환류비에 따른 반응열의 변화는 거의 일정하다. <그림 6>은 화학적 열펌프 시스템의 효율이 환류비에 따라 어떻게 변하는가를 보여준다. 화학적 열펌프 시스템에서 환류비가 작을수록 효율이 증가하고 환류비에 따른 효율의 변화가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 환류비의 증가는 재비기에 가해 주어야 하는 열량의 증가를 야기시켜서 전체 화학적 열펌프 시스템의 효율을 낮추는 효과를 가져다 주기 때문이다.

7. 결론

본 연구에서는 새로운 에너지 변환장치인 2-Propanol/Acetone/Hydrogen 반응계를 이용하는 closed-loop 화학적 열펌프 시스템에 대한 해석 및 설계를 목적으로 수치적인 모델들을 세우고 Sequential modular approach를 이용하여 모사를 수행하였다. 또한 증류탑 환류비의 변화에 따른 전체 시스템 효율의 변화를 알아 보았다.

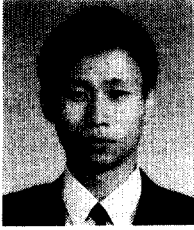
모사 결과로부터 화학적 열펌프 시스템의 scale up을 위한 정량적인 운전조건들을 구할 수 있었다. 그리고 두 반응기의 전화율은 다르더라도 흐르는 유량의 차이가 이루어져 결과적으로 흡열 반응에서 필요한 열의 양이 발열 반응기에서 발생하는 열의 양과 거의 같아지는 조건을 만족하는 지점에서 수렴하는 것을 알 수 있었다. 또한 폐열의 사용량을 줄이면서 고온의 열을 많이 발생시키기 위한 증류의 환류비는 최소환류비 근처에 최적점이 존재함을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] Reid, R. C., Prausnitz, The properties of gases and

- liquids, 4th. ed. McGraw-Hill. New York
- [2] Ernest J. Henley and J. D. Seader, Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, Wiley, New York, 1981.
- [3] Leonard, M. Naphtali and Donald, P. Sandholm, "Multicomponent Separation Calculation by Linearization", AICHE J. Vol. 17, No. 1, 148, 1971.
- [4] Fujii. S., Kameyama, H. Yoshida, K. and Kunii, D., "Chemical reaction cycles for the recovery of low-level thermal energy", J. of Chem. Eng. Japan, Vol. 10, 224, 1977.
- [5] Yuditaka Kato, Hide Kameyama, Yasukazu Saito, "Study of Catalyst-assisted Chemical Heat Pump with Reaction Couple of Acetone Hydrogenation 2-Propanol Dehydrogenation", World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo. 1986
- [6] G. Cacciola, N. Giordano, "Chemical Processes for Energy Storage and Transmission" Applied Energy, vol. 25, 315-337
- [7] L. N. Laurhass, D. Rudo, "On the Thermodynamics of the Chemical Heat Pump", Chem. Eng. Sci., vol. 36, 803-807
- [8] Yuri I. Aristov, Valentin N. Parmon, "High-temperature Chemical Heat Pump Based on Reversible Catalytic Reactions of Cyclohexane-dehydrogenation/Benzene-hydrogenation", Int. J. Energy Res, vol. 17, 293- 303
- [9] 송형근 : "Heat Pump 시스템의 최적 설계에 관한 연구", 한국과학기술연구원 연구보고서(UCU103-4362-6), 과학기술처, 1991
- [10] 정연수 : "화학적 열펌프 시스템 개발에 관한 연구", 한국과학기술연구원 연구보고서(UCN994-4916-6), 과학기술처, 1993

● 저자소개 ●

**김범재**

1994년 한양대학교 화학공학과 졸업(공학사)

1996년 한양대학교 대학원 화학공학과(공학석사)

연구분야 : 공정제어 및 모사, 화학 공정설계, 공정최적화

**여영구**

1979년 서울대학교 화학공학과 졸업(공학사)

1982년 서울대학교 대학원 화학공학과 졸업(공학석사)

1986년 Auburn 대학교 화학공학과 졸업(공학박사)

현재 한양대학교 화학공학과 부교수

연구분야 : 공정제어 및 모사, 공정최적화, 공정인공지능

**정연수**

1986년 서울대학교 화학공학과 졸업(공학사)

1991년 미국 Carnegie Mellon 대학교 화학공학과 졸업(공학박사)

1991년 ~ 현재 한국과학기술연구원 화공연구부 선임연구원

연구분야 : Dynamic simulation of chemical processes,

Analysis & optimization of energy & environmental systems.

**송형근**

1971년 서울대학교 화공과 졸업(공학사)

1983년 Alberta 대학교 화학공학과 Ph.D

1983년 ~ 1985년 Alberta 대학교 연구원

1985년 ~ 현재 한국과학기술연구원 화공연구부 책임연구원

연구분야 : Adaptive control, Real-time computer application, Energy conversion systems