

2-Propanol/Acetone/Hydrogen 반응계로 구성된 화학적 열펌프 시스템의 모델링 및 최적 설계

김범재 · 여영구 · 정연수* · 송형근*

한양대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 화공연구부*

Modeling and Optimal design of Chemical Heat Pump System Using 2-Propanol/Acetone/Hydrogen System

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

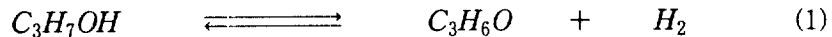
Department of Chemical Engineering, Hanyang University,
Div. of Chem. Eng., Korea Institute of Science and Technology*

서론

계속적으로 상승하는 에너지 사용량에 따라서 화학공장에서 발생하는 많은 양의 폐열을 회수함으로써 에너지를 효율적으로 사용하려는 노력이 계속되고 있다. 그러나 폐열은 그 양은 많지만 온도가 낮아서 유용성이 극히 낮다. 폐열을 유용한 에너지로 재사용하기 위해서는 온도를 상승시키는 것이 필요하며 이러한 목적에 화학적 열펌프가 이용될 수 있다.

화학적 열펌프 시스템은 높은 에너지 밀도를 갖는 화학반응열의 이용으로 종래의 기계적 열펌프와 같은 성능을 내면서도 시스템의 소규모화가 가능하며, 열에너지를 화합물로 변환시키므로 열에너지의 저장 및 수송 등에 손실 없이 사용될 수 있는 장점 등을 가지고 있다.

2-propanol/acetone/hydrogen 반응 시스템을 이용한 화학적 열펌프는 상대적으로 낮은 온도에서 열을 흡수할 수 있으며 다른 시스템보다 위험성이 적어 매우 유망한 시스템이다. 이 시스템은 2-propanol의 탈수소화 반응을 이용하여 82.5 ~ 90 °C 의 비교적 낮은 온도에서 열을 흡수하고 그 역반응인 acetone의 발열 반응을 이용하여 200 °C 근처의 높은 온도에서 열을 방출하므로써 폐열을 고품위화 시킨다. 식 (1)은 이 반응을 나타낸 것이다.



화학적 열펌프 시스템이 운전되는 온도 범위에서 두 반응의 반응 평형 전환율은 매우 낮다. 이 때문에 사이클적으로 순환되는 화학적 열펌프 시스템에서 미반응물과 생성물들의 분리가 필수적으로 이루어져야 한다. 2-propanol/acetone/hydrogen 시스템은 증류를 통하여 분리하기가 비교적 쉬운 방법이며, 증류에서 재비기의 열과 응축기의 열사이의 온도차로서 분리하는 데 소요되는 일은 기계적 열펌프에서 투입되는 일과 같은 역할을 한다.

흡열 및 발열 반응기와 증류탑, 열교환기등의 장치들이 서로 연결되어 있는 화학적 열펌프 시스템에서 이들간의 상호작용은 전체 시스템의 해석을 매우 어렵게 한다. 이에 본 연구에서는 전체 화학적 열펌프 시스템에 대해 모델링을 수행하고 최적의 화학적 열펌프 시스템의 설계를 위하여 시스템의 설계 및 조업 조건이 전체 화학적 열펌프 시스템의 효율에 미치는 영향을 연구하였다. 이에 의하여, 최적의 화학적 열펌프 시스템의 설계 및 운전 조건을 구하였다.

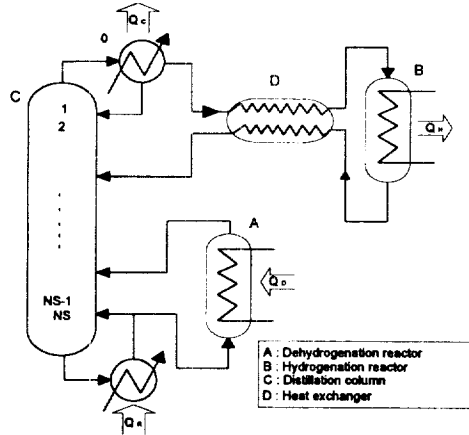


그림 1. 화학적 열펌프 시스템의 구조

이론

1. 화학적 열펌프 시스템의 구조

그림 1에서 보는 바와 같이 2-propanol/acetone/hydrogen 반응 시스템을 이용하는 화학적 열펌프는 흡열반응기(A), 발열반응기(B), 증류탑 (C), 열교환기(D) 등으로 구성된다.

흡열반응기 A에서는 2-propanol 기체가 82.5 ~ 90 °C의 낮은 온도에서 폐열을 흡수하며 acetone과 수소로 전환된다. 발열반응기 B에서는 acetone과 수소가 200 °C 근처의 높은 온도에서 열을 방출하며 2-propanol로 전환된다. 흡열 및 발열 반응기의 생성물과 미반응물들은 증류탑 C에서 분리된다. 재비기에서 받아들이는 열과 응축기에서 방출하는 열의 크기는 거의 같아서 증류는 고온에서 열을 받아들이고 저온으로 열을 방출하면서 분리라는 일을 하는 열기관으로 생각할 수 있다. 2-propanol의 끓는 온도 (82.5 °C)는 폐열의 온도 (약 90°C) 보다 낮은 온도이므로 폐열을 흡열 반응열뿐만 아니라, 증류하는 데에도 이용할 수 있다. 열교환기 D는 발열반응의 반응물을 생성물과 열교환시킴으로써 반응물을 반응 온도 부근까지 가열시키며 생성물들의 분리가 일어나는 온도로 낮추는 역할을 수행한다. 발열반응의 반응물 및 생성물들이 모두 기체이므로 최소접근온도가 상대적으로 큰 장치(약 15 °C 이상)로 이루어져야만 한다.

2. 화학적 열펌프의 효율

화학적 열펌프는 closed-loop로서 cycle로 운전되기 때문에 정상상태에서의 전체 에너지 수지식으로부터 다음과 같은 식을 만족한다.

$$Q_D + Q_R = Q_H + Q_C \tag{2}$$

(흡열 반응열) (reboiler 열) (발열반응열) (condenser 열)

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

$$\eta_H = \frac{Q_H}{Q_L + Q_R} \tag{3}$$

모델링 및 전산 모사

전체 화학적 열펌프 시스템의 모사는 정상상태로 모델링을 수행하였다. 또한 화학적 열펌프 시스템에서 반응들 및 증류는 대기압 하에서 행해진다.

증류탑에서는 단일상태의 조업 및 각 단에서의 기체와 액체간의 상평형이 이루어지며 수소는 액상에서 존재하지 않는 것으로 가정하였다. 증류탑 각 단에서의 물질 수지, 에너지 수지 및 상평형에 관한 수식들로 모델을 세운다. 여기서 활동도 계수는 wilson 식으로부터 계산된다. 이 모델을 BP (Boiling Point) method를 이용한 전산 모사를 수행하여 각 단의 온도, 조성 및 condenser와 reboiler의 요구되는 열량을 계산하였다.

반응기에서는 모두 기상반응이 일어나며 등은 반응들로 고려되어진다. 반응기의 모델들은 물질 수지식, 에너지 수지식, 반응 평형에 관한 수식 등으로 세워지며 이로부터 반응 전환율을 계산하고 생성물 조성을 구하였다. 여기서 반응 생성물의 조성은 반응물중의 조성비와 반응 온도 및 압력에 영향을 받는다.

전체 closed-loop 화학적 열펌프 시스템의 모사는 시스템에 여러 개의 순환 loop들의 존재하는 시스템이다. 그러므로 두 반응의 반응 초기 단계의 Stream을 Tearing하여 반응기, 열교환기, 증류탑 순의 모듈별로 전산 모사를 수행하여 전체 화학적 열펌프 시스템에 대해서 반복 수립시켰다. 이로부터 계산되는 흡열 및 발열반응의 반응열과 응축기와 재비기에서의 필요열량으로부터 식 (3)과 같이 화학적 열펌프 시스템의 효율을 구할 수 있다.

결과 및 토론

최적의 화학적 열펌프 시스템의 설계는 화학적 열펌프의 효율을 크게 하는 설계 및 조업 조건을 구하는 것이다. 그림 2와 그림 3은 각각 증류탑에서 총 단수와 환류비가 화학적 열펌프의 효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 화학적 열펌프의 효율은 단수가 커지고 환류비가 최소환류비로 접근하면 할수록 커지는 것을 알 수 있다. 그림 4와 그림 5는 각각 발열 반응과 흡열 반응의 온도가 화학적 열펌프의 효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 발열 반응의 온도는 낮을수록, 흡열 반응의 온도는 높을수록 화학적 열펌프의 효율이 커지는 것을 알 수 있다. 이상으로부터 환류비에 의한 영향이 매우 크고, 증류탑의 단수는 적정한 단수 이상에서는 효율에 변화를 영향을 미치지 않으며 발열 반응의 온도가 흡열 반응의 온도보다 효율에 더 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

결론

반응 및 분리 서로간의 상호작용의 존재와 시스템의 cycle적인 운전 때문에 복잡한 시스템을 구성하는 closed-loop 화학적 열펌프 시스템에 대해 수학적인 모델링과 전산 모사를 통하여 시스템의 설계 조업 조건이 전체 시스템의 효율에 영향을 미치는 영향을 알아보았다. 이로부터 최적의 화학적 열펌프 시스템을 만드는 설계 및 조업 조건을 구할 수 있었다.

참고 문헌

1. Y. Saito, H. Kameyama and K. Yoshda : "Catalyst-assisted chemical heat pump with reaction couple of acetone hydrogenation/2-propanol dehydrogenation for upgrading low-level thermal energy", Int. J. of Energy

Research, 11, 549(1987)

2. Yuri. I A., Valentin N P. : "High-temperature chemical heat pump based on reversible catalytic reactions of cyclohexane-dehydrogenation/benzene-hydrogenation", Int. J. of Energy Research, 17, 293(1993).

3. Ernest J. Henley and J. D. Seader : "Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering", Wiley, New York (1981).

4. Viswanathan, J. and Grossmann, I. E. : "Optimal Feed Locations and Number of Trays for Distillation Columns with Multiple Feeds", Ind. Eng. Chem. Res. 32., 2942(1993).

5. Reid, R. C., Prausnitz, J. M and Sherwood, T. K. : "The Properties of Gas and Liquid", New York, McGraw-Hill. Fourth edition.

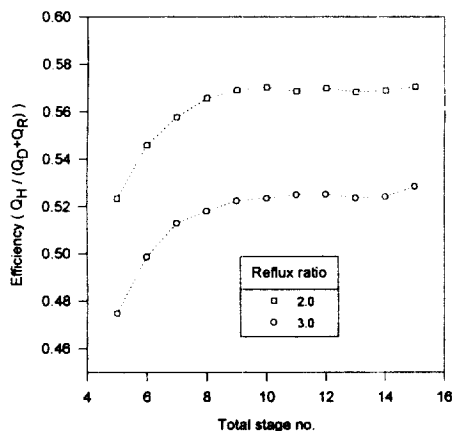


그림 2. Efficiency vs. total stage no.

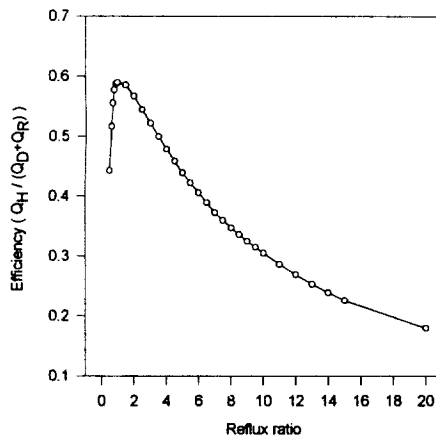


그림 3. Efficiency vs. reflux ratio

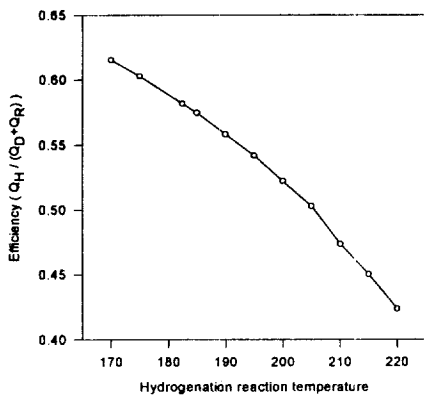


그림 4. Efficiency vs. dehydrogenation reaction temperature

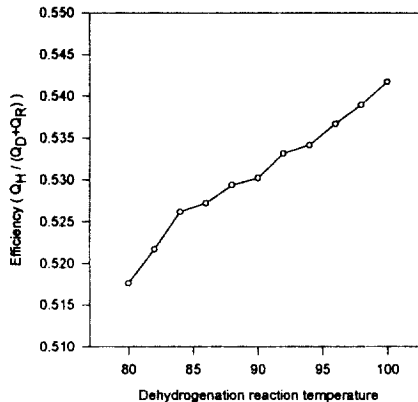


그림 5. Efficiency vs. hydrogenation reaction temperature