



n-BÜTANOL-BÜTİRALDEHİT-HİDROJEN KİMYASAL ISI POMPASI SİSTEMİ

Olca KINCA¹, Fatma KARACA², Esen BOLAT²

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Beşiktaş-İstanbul

²Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa-Esenler-İstanbul

E-posta: okincay@yildiz.edu.tr; karaca@yildiz.edu.tr; ebolat@yildiz.edu.tr

(Geliş Tarihi: 21.03.2002)

Özet: Kimyasal ısı pompası, çok farklı sektörlerdeki enerji tüketimini azaltacak potansiyele sahip yeni bir teknolojidir. Bir kimyasal ısı pompasında, çevreden ya da düşük sıcaklıktaki bir kaynaktan endotermik bir reaksiyonla ısı alınır ve ekzotermik reaksiyonla yüksek sıcaklıkta endüstriyel bir proses akımına verilir. Dolayısıyla, çeşitli endüstrilerde kullanılmayan düşük sıcaklıktaki atık ısı, kimyasal ısı pompaları ile tutulabilir ve yüksek sıcaklık seviyelerinde tekrar kullanılabilir hale getirilebilir. Çok daha az elektrik gücü ve basınçla çalışan, genellikle mekanik ısı pompalarından daha yüksek termodinamik verimler sağlayan kimyasal ısı pompaları, yüksek depolama kapasitesine sahiptirler ve absorpsiyonla üretilen duyulur ısıya göre daha yüksek reaksiyon ısıları verirler. Bir kimyasal ısı pompasının en önemli avantajlarından biri, sıcaklık farklarından kaynaklanan ısı kayıpları olmaksızın enerji depolama olanağını sağlamasıdır. Bu çalışmada, n-bütanolün düşük sıcaklıkta dehidrojenasyonu ve oluşan bütiraldehitin yüksek sıcaklıkta hidrojenasyonunu içeren, n-bütanol/bütiraldehit/hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi teorik olarak incelenmiştir. Performans ve ekonomik analiz temelinde, proses ısı gereksinimlerini karşılayacak atık ısı miktarı ve aynı ısı yükünde buhar kazanından daha ekonomik olacak kimyasal ısı pompası için gereken minimum enerji değeri saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Isı Pompası, n-Bütanol Dehidrojenasyonu, Bütiraldehit Hidrojenasyonu.

n-BUTHANOL-BUTYRALDEHYDE-HYDROGEN CHEMICAL HEAT PUMP SYSTEM

Abstract: Chemical heat pump represents a new technology with great potential to reduce the energy consumption in very different sectors. In a chemical heat pump, heat can be removed at low temperature from environment or from a heat reservoir by an endothermic reaction and can be boosted at high temperature to an industrial process stream by an exothermic reaction. Therefore, chemical heat pumps can provide the ability to capture the rejected low-grade heat and to reuse it at increased temperature levels in various industrial processes. Chemical heat pumps can operate with less electric power and compression compared to mechanical heat pumps and generally have higher thermodynamic efficiencies than them and they provide high storage capacity and high heat of reaction as compared to sensible heat generated by absorption. One of the most important advantages of a chemical heat pump results from the possibility of energy storage without heat loss caused by temperature differences. In this work a theoretical study was done for n-buthanol/butyraldehyde/hydrogen chemical heat pump system on the dehydrogenation of n-buthanol at low temperature and the hydrogenation of butyraldehyde at high temperature. Based on the performance and economic analysis, the quantity of waste-heat that must be supplied to produce the benefits of process heat and the value of minimum energy for the chemical heat pump to be more economical than the steam boiler with the same heat duty were determined.

Key words: Chemical Heat Pump, n-Buthanol Dehydrogenation, Butyraldehyde Hydrogenation.

SEMBOLLER

B	n-bütanol
BA	Bütiraldehit
CC	Yatırım maliyeti (\$)
CC _m	Doğrusal azalan yıllık yatırım maliyeti yöntemine göre yıllık yatırım maliyetinin zamanla değişimi (\$/yıl)
COP _e	Elektriksel performans katsayısı [16 olarak alınmıştır (Clark, 1990)]
EC	Elektrik fiyatı (0.0778 \$/kWh)
FC	Yakıt fiyatı (0.2435 \$/kg, Fuel-oil No. 6)
LHV	Yakıtın alt ısı değeri (40604.2 kJ/kg, Fuel-oil No. 6)
LTC	Eşdeğer yıllık toplam maliyet (\$/yıl)
OMC	Yıllık bakım ve işletme maliyeti (\$/yıl)
OMC _m	İşletme bakım maliyetinin zamanla değişimi (\$/yıl)
OT	Yıllık işletme süresi (4000 saat/yıl)
P	Basınç (atm.)
Q	Aktarılan ısı enerji (kJ/kmol)
T	Sıcaklık (°C)
TC _m	Yıllık toplam maliyet (\$/yıl)
T _{kr}	Kritik sıcaklık
e _m	İşletme bakım masraflarının geleceğe yönelik yıllık eskalasyon oranı (%2)
i	Yıllık nominal faiz oranı (%8)
n	Toplam sistem ömrü (15 yıl)
r	İskonto oranı (%10)
t	İşletme yılları (1 ≤ t ≤ n)
y	Buhar fazdaki mol kesri
x	Sıvı fazdaki mol kesri
η	Kimyasal ısı pompası için verim (ya da COP _t = ısı performans katsayısı)
η _{SB}	Buhar kazanı için verim (%85)
ΔH _{rd}	Dehidrojenasyon reaksiyonunun ısısı
ΔH _{rh}	Hidrojenasyon reaksiyonunun ısısı
ΔH _{buhBA}	Bütiraldehitin buharlaşma ısısı
ΔH _{buhB}	n-bütanolün buharlaşma ısısı
ξ	Isı pompası için etkinlik

Alt indisler

HP	Isı pompası
SB	Buhar kazanı
C	Yoğulturucu
H	Ekzotermik reaksiyon (hidrojenasyon)
L	Endotermik reaksiyon (dehidrojenasyon)

GİRİŞ

Birçok prosesin enerji verimini arttırmak amacıyla, düşük sıcaklıklarda oluşan ve çevreye verilen atık ısıyı geri kazanmak ve bu ısının kalitesini yükseltmek için mekanik ısı pompaları

kullanılır. Ancak, ısı performans katsayıları düşük ve işletme masrafları yüksek olduğundan küçük ölçekli işletmeler için kullanımları sınırlıdır (Chung vd., 1997). Diğer taraftan, absorpsiyon ve adsorpsiyon ısılarını kullanarak nispeten yüksek sıcaklıklarda ısı enerji sağlayan ve büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için tasarlanan sorbsiyon ısı pompalarında sistem bileşenleri arasında büyük basınç kayıpları olduğundan, işletme ve bakım maliyetleri yüksektir.

Çevreyle olan sıcaklık farklarından kaynaklanan enerji kayıpları olmaksızın, kimyasal maddelerdeki ısıyı depolayabilen, hem mekanik hem de sorbsiyon ısı pompalarına alternatif olarak tasarlanan kimyasal ısı pompaları, birçok işlemin (ısı enerji depolama, ısı pompalama, ısı kalitesini artırma ve soğutma vb.) aynı anda uygulanmasına izin veren ısı enerji değerlendirme sistemleridir ve endüstriyel prosesler için önemli ölçüde kullanımları beklenmektedir (Mbaye vd., 1998; Meng vd., 1997; Mooksuwan ve Kumar, 2000; Wongsuwan vd., 2001). Kimyasal ısı pompaları mekanik enerji girişi gerektirmezler. Atık ısılardan ya da güneş ve jeotermal gibi çeşitli kaynaklardan elde edilen düşük sıcaklıktaki ısılar, endüstriyel proseslerde yüksek seviyedeki enerji gereksinimlerini karşılayabilecek şekilde kimyasal ısı pompalarından yararlanılarak yükseltilebilir (Mbaye vd., 1998; Mooksuwan ve Kumar, 2000).

Genel olarak bir kimyasal ısı pompası, proseste sürekliliği sağlayan ve herbiri farklı sıcaklıkta çalışan, tersinir reaksiyonların yer aldığı endotermik ve ekzotermik reaktörler olarak iki temel birimden oluşur. Proses için en belirgin özellik toplam reaksiyonun olmamasıdır (Lauerhass ve Rudd, 1981; Raldow ve Wentworth, 1979). Endotermik reaksiyonunun yer aldığı reaktöre düşük sıcaklıkta ısı verilirken, ekzotermik reaksiyonla yüksek sıcaklıkta açığa çıkan ısı sistemden alınır ve bir proses akımına verilir. Sistem, kullanılan reaktanların yapısı ve özellikleri temelinde, katı-gaz ya da sıvı-gaz ısı pompası sistemi olarak adlandırılır (Mooksuwan ve Kumar, 2000; Wongsuwan vd., 2001).

Çeşitli kimyasal ısı pompası sistemleri, kullanılan maddelerin özelliklerine ve kullanım amaçlarına göre farklı tipte kimyasal ısı pompaları gerektiren ikiyüz elliden fazla kimyasal proses temel alınarak incelenmiştir (Chung vd., 1997). Bu proseslerdeki reaksiyon sistemlerinin çoğu gaz-katı reaksiyonlarından oluşur. 2-propanol / aseton / hidrojen ve sikloheksan / benzen / hidrojen önerilen sistemlerden ikisidir (Saito, 1995). 2-propanol / aseton / hidrojen sistemi, asetonun hidrojenasyonu ve 2-propanolün dehidrojenasyonu temelinde, tersinir endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarla

gerçekleşen ve uygunluğu deneysel olarak kanıtlanmış bir kimyasal ısı pompası sistemidir.

Bu çalışmada incelenen n-bütanol / bütiraldehit / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi, aşağıda gösterilen n-bütanolün dehidrojenasyonu ve bütiraldehitin hidrojenasyonuna dayanmaktadır.



Bu sistemde, ısı enerji gerektiren dehidrojenasyon reaksiyonu, düşük sıcaklıkta (70-100°C) katalizörlü ortamda sıvı fazın kaynama noktasında gerçekleşir ve sıcaklık seviyesi reaksiyon basıncında denge koşullarıyla sabitlendirilir. Hidrojenasyon reaksiyonu, ekzotermik reaksiyon olarak yüksek sıcaklıkta (150-200°C) gaz fazında gerçekleşir. Bütiraldehit ve hidrojenin reaksiyonu ile üretilen n-bütanol dehidrojenasyon reaksiyonu için geri döndürülür.

Hidrojenasyon reaktöründen çıkan akım, ısı değiştiriciden geçerken ekzotermik reaktöre beslenen akımın ön ısıtılmasında kullanılır ve sonra sürekli çevrimle destilasyon kolonunda ayrılır (Chung vd., 1997). Farklı sıcaklık seviyelerinde çalışan iki yönlü reaksiyon içerdiğinden, sistem döngüsünde en az iki reaktör ve bir ısı değiştirici kullanılır (Gastauer ve Kameyama, 1995). Destilasyon kolonu (kaynatıcısı endotermik reaktör olarak kullanılır) reaktörlerden çıkan akımları ürünlere ve artık reaktanlara ayırmak için kullanılır. Absorbe edilen atık ısının bir kısmı endotermik reaksiyonda ısı kaynağı olarak, geri kalanı ise destilasyon işleminde reaksiyon karışımını ayırmak için itici güç olarak kullanılır ve yoğunlaştırucudan çevreye atılır. Sistemde herhangi bir mekanik enerji gerekmez (Şekil 1).

ÇEVİRİM VERİMİ ANALİZLERİ

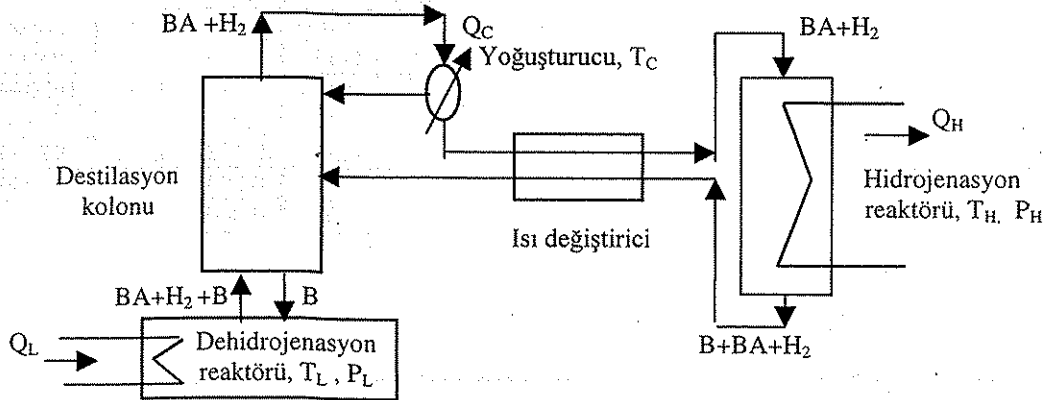
Dehidrojenasyon reaksiyonunun hızı sıvı reaksiyon karışımındaki bütiraldehit konsantrasyonuna bağlı olduğundan, ürünlerin (bütiraldehit ve hidrojen) endotermik reaktörden sürekli olarak çekilmesi gerekir (bütiraldehit buharlaşması). Reaksiyon ve buharlaşma aynı anda meydana gelir. Bu yüzden, kimyasal enerjiye dönüşen ve yüksek sıcaklık seviyelerinde hidrojenasyonla geri kazanılan ısı enerji, sisteme verilen ısı enerjinin yalnızca bir kısmını oluşturur. Kararlı halde, n-bütanol/bütiraldehit sıvı karışımından hidrojen ve bütiraldehit buharı elde etmek için sisteme verilmesi gereken ısı enerji miktarı aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Gastauer ve Kameyama, 1995):

$$Q_L = \Delta H_{rd} + \Delta H_{buhBA} + \Delta H_{buhB} [y_B / (1 - y_B)] \quad (1)$$

n-Bütanol elde etmek için bütiraldehit buharı hidrojenasyona sokulduğunda, açığa çıkan ve sistemden alınan ısı enerji miktarı aşağıdaki ifade ile bulunabilir:

$$Q_H = \Delta H_{rh} \quad (2)$$

Bu ilişkiler temelinde, ısı enerjinin kimyasal enerjiye dönüşüm veriminin yüksek olması için sıvı karışımında yüksek bütiraldehit konsantrasyonu gereklidir. Ancak, reaksiyon karışımındaki bütiraldehitin içeriği arttıkça reaksiyon hızı düştüğünden, dehidrojenasyon reaktörünün çalışması düşük bütiraldehit konsantrasyonları aralığında sınırlıdır (Gastauer ve Kameyama, 1995).



Şekil 1. Kimyasal ısı pompası sistemi (Gastauer ve Kameyama, 1995; Saito, 1995; Taneda vd., 1995)

Sistemden alınan ısınsın sisteme verilen ısıya oranı, ısı pompasının etkinliğini uygun aralık içinde kestirmek için en önemli parametredir. Bir kimyasal ısı pompasının verimi (ısıl performans katsayısı) aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\eta = Q_H / Q_L \quad (3)$$

Düşük seviyeli enerji (Q_L) ve yüksek seviyeli enerji (Q_H) değerleri, termodinamik ve denge verileri (Reid vd., 1987) temelinde hesaplanmıştır (bkz. Ek. 1). Kimyasal enerjiye dönüşen ısıl enerjinin oranı, sıvı fazdaki bütiraldehit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Şekil 2'de gösterilmektedir. Beklendiği gibi, reaktörün çalışma basıncında bütiraldehitin buharlaşma ısısı ve dehidrojenasyon reaksiyon ısısı için $y_B = 0$ 'da ısı gereksinimi düşmektedir (Gastauer ve Kameyama, 1995).

Şekil 2'deki değerler verimin en yüksek olduğu şartlar ($T_H = 200^\circ\text{C}$) için verilmiştir.

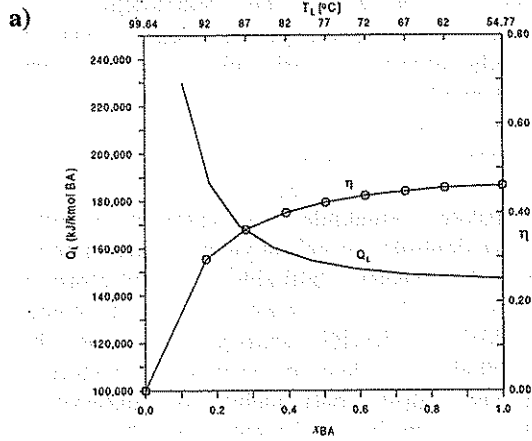
Tersinir bir çevrim için, maksimum verim değeri yalnızca ısınsın aktarıldığı sıcaklık seviyelerine bağlıdır (Gastauer ve Kameyama, 1995):

$$\eta_{\max} = [1 - (T_C / T_L)] / [1 - (T_C / T_H)] \quad (4)$$

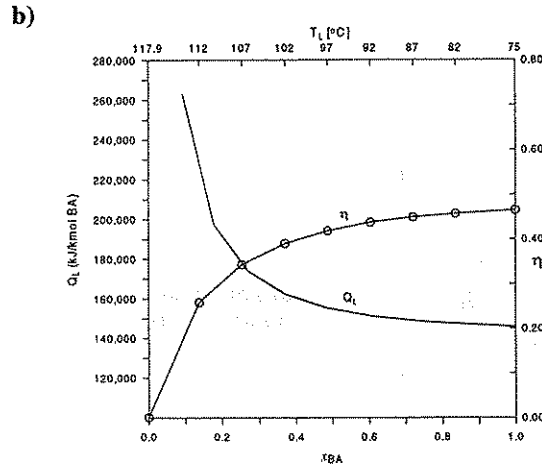
Mühendislik alanındaki amaçlar için etkinliğin (ξ) kullanımı daha önemlidir:

$$\xi = \eta / \eta_{\max} \quad (5)$$

T_C değeri 30°C alınarak, termodinamiğin ikinci kanunu şartlarını sağlayacak T_L ve T_H sıcaklıkları belirlenmiştir. Maksimum ξ değerlerini veren ve bu etkinlik değerlerine yakın olan şartlar Tablo 1'de verilmiştir.



T_L	η	x_{BA}	y_B	Q_L
54.77	0.461	1.000	0.000	146900
62	0.456	0.736	0.045	148700
67	0.448	0.590	0.092	151100
72	0.438	0.465	0.154	154600
77	0.423	0.358	0.237	160200
82	0.400	0.263	0.343	169600
87	0.362	0.180	0.480	187400
92	0.295	0.104	0.652	229900
99.64	0.000	0.000	1.000	∞



T_L	η	x_{BA}	y_B	Q_L
75	0.465	1.000	0.000	145800
82	0.457	0.757	0.057	148200
87	0.449	0.612	0.113	150900
92	0.437	0.485	0.187	155200
97	0.418	0.372	0.282	162000
102	0.390	0.271	0.401	173800
107	0.343	0.178	0.549	197400
112	0.258	0.093	0.733	263000
117.9	0.000	0.000	1.000	∞

Şekil 2. Sıvı fazdaki bütiraldehit mol kesrinin fonksiyonu olarak kimyasal ısı pompasının verimi ve sisteme verilen ısı; a) $P_L = 0.5$ atm, b) $P_L = 1$ atm.

Tablo 1. Çeşitli T_L ve T_H sıcaklıklarında kimyasal ısı pompasının verimi (ısı performans katsayısı) ve etkinliği

T_L (°C)	T_H (°C)	150		175		200	
	Q_H (kJ/kmol)	-66950		-67370		-67760	
	y_B	η	ξ	η	ξ	η	ξ
$P_L = 0.5 \text{ atm}, P_H = 1 \text{ atm}$							
82	0.343	0.395	0.766	0.397	0.876	0.400	0.980
87	0.480	0.357	0.640	0.359	0.734	0.362	0.821
$P_L = 1 \text{ atm}, P_H = 1 \text{ atm}$							
92	0.187	0.431	0.720	0.434	0.827	0.437	0.924
97	0.282	0.413	0.647	0.416	0.744	0.418	0.829

Verilen sıcaklık aralığında elde edilen sonuçlar kaynaklarla uyum göstermiştir (Gastauer ve Kameyama, 1995; Karaca vd., 2001; Kıncay vd., 2001; Kıncay ve Bolat, 2000). En yüksek etkinlik değeri $T_L = 82^\circ\text{C}$ ($P_L = 0.5 \text{ atm}$) ve $T_H = 200^\circ\text{C}$ 'de 0.980 olarak ve ikinci en yüksek etkinlik değeri $T_L = 92^\circ\text{C}$ ($P_L = 1 \text{ atm}$) ve $T_H = 200^\circ\text{C}$ 'de 0.924 olarak elde edilmiştir. Bu şartlarda verimler sırasıyla, 0.400 ve 0.437 olarak hesaplanmıştır. Sıvı karışımındaki butiraldehit konsantrasyonları, sırasıyla 0.263 ve 0.485 olarak bulunmuştur (Şekil 2). Aradaki fark, reaksiyon ortamında kullanılacak katalizör miktarını ve reaktörün kapasitesini önemli ölçüde etkileyecektir.

EKONOMİK ANALİZ

Kullanıcı için 200°C sıcaklık elde edebilen kimyasal ısı pompası, yine aynı sıcaklık değerinde buhar üreten ve yakıt olarak fuel-oil no.6 kullanan, verimi ortalama %85 civarındaki bir kazanla karşılaştırılmıştır. Eşdeğer yıllık toplam maliyet temelinde, aşağıda verilen denklemler kullanılarak, kimyasal ısı pompasını fuel-oil yakan buhar kazanına göre daha ekonomik yapan yüksek seviyeli enerji değerleri bulunmuştur (Aybers ve Şahin, 1995; Clark, 1982; Clark, 1990; Isısan, 1997; White vd., 1989).

$$CC_m = CC \left\{ [1 - (t-1)/n] i + 1/n \right\} \quad (6)$$

$$OMC_m = OMC (1 + e_m)^t \quad (7)$$

$$TC_m = CC_m + OMC_m \quad (8)$$

$$LTC = \left\{ \sum_{t=1}^n TC_m (1+r)^t \right\} / \sum_{t=1}^n (1+r)^t \quad (9)$$

Yukarıda verilen denklemler kullanılarak, n-bütanol/bütiraldehit/hidrojen kimyasal ısı pompası ve buhar kazanı için aşağıdaki denklemler geliştirilmiştir:

$$CC_{HP} = -0.037Q_H^2 + 545.214Q_H + 151600.03 \quad (10)$$

$$OMC_{HP} = (Q_H OT / COP_e) EC + 0.05CC_{HP} \quad (11)$$

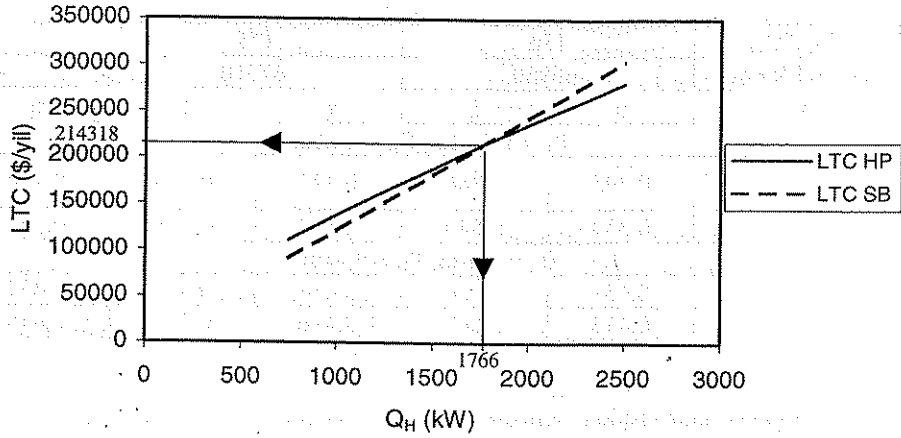
$$CC_{SB} = -0.0048Q_H^2 + 23.319Q_H + 3569.232 \quad (12)$$

$$OMC_{SB} = (Q_H OT / \eta_{SB} LHV) FC + 0.05CC_{SB} \quad (13)$$

Yukarıdaki denklemlerin çözülmesi ile elde edilen sonuçlar Tablo 2'de ve Şekil 3'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre, regresyon analizi ile aşağıdaki denklemler geliştirilmiştir:

Tablo 2. Kimyasal ısı pompası ve buhar kazanı için eşdeğer yıllık toplam maliyetler

Q_H (kW)	LTC_{HP} (\$/yıl)	LTC_{SB} (\$/yıl)
750	111220.1	90785.5
1000	137822.9	121001.8
1250	163620.3	151338.2
1500	188612.2	181791.3
1750	212798.7	212357.7
2000	236179.7	243033.8
2250	258755.3	273816.1
2500	280525.4	304701.2



Şekil 3. Q_H fonksiyonu olarak buhar kazanı ve kimyasal ısı pompası için yıllık toplam maliyetler

$$LTC_{HP} = 26580.257 + 117.685Q_H - 6.442 \cdot 10^{-3}Q_H^2 - 3.717 \cdot 10^{-10}Q_H^3 \quad (14)$$

$$LTC_{SB} = 892.677 + 119.073Q_H + 1.073 \cdot 10^{-3}Q_H^2 - 3.714 \cdot 10^{-8}Q_H^3 \quad (15)$$

Şekil 3.'teki kesişme noktası, aynı ısı yükünde buhar kazanından daha ekonomik olacak kimyasal ısı pompasında kullanılacak enerji (Q_H) miktarının en az 1766 kW olması gerektiğini göstermektedir. Bu minimum Q_H değerinde ve en yüksek etkinlik değerinde ya da kimyasal ısı pompasının verim değeri 0.400 olduğunda, dehidrojenasyon reaktörüne verilmesi gereken enerji miktarı (Q_L) 4420 kW olarak hesaplanmıştır. İşlemin 1 atmosferden daha yüksek basınçlardaki ekonomikliğı ve yüksek basıncın reaksiyon hızı üzerindeki etkisi de incelenecektir.

KAYNAKLAR

Aybers, N., Şahin, B., Enerji Maliyeti, *Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları*, 299, İstanbul, 1995.

Chung, Y., Kim, B.J., Yeo, Y.K., Song, H.K., Optimal Design of a Chemical Heat Pump Using the 2- Propanol / Acetone / Hydrogen System. *Energy* 22 (5), 525-536, 1997.

Clark, E.C., Industrial Chemical Heat Pump: Chemically Driven. *Rocket Research Company Publications*, Washington: 1-10, 1982.

Clark, E.C., ICHP Economic Analysis, *Rocket Research Company Publications*, Washington, 1-10, 1990.

Gastauer, P., Kameyama, H., The Thermal Efficiency of The Isopropanol / Acetone / Hydrogen Chemical Heat Pump: *Analysis and Improvement. Proceedings, International Hydrogen and Clean Energy Symposium, IHCE'95*, February 6-8, Keidanren Hall, Tokyo, Japan: 317-320, 1995.

Isısan, Kalorifer Tesisatı, *Isısan Yayınları*, 195-198, 1997.

Karaca, F., Kincay, O., Bolat, E., A Methanol Formaldehyde-Hydrogen Chemical Heat Pump System, *Proc., ITEC 2001, The Fourth International Thermal Energy Congress*, July 8-12, Çeşme, Türkiye, 2001.

Kincay, O., Bolat, E., An Isopropanol-Acetone-Hydrogen Chemical Heat Pump System, *14th International Congress of Chemical and Process Engineering*, August 27-31, Praha, Czech Republic, 2000.

Kincay, O., Karaca, F., Bolat, E., An Ethanol-Acetaldehyde-Hydrogen Chemical Heat Pump System, *ECOS'01 Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems; First International Conference on Applied Thermodynamics*, July 4-6, İstanbul, Türkiye, 2001.

Lauerhass, L.N., Rudd, D.F., On The Thermodynamics of The Chemical Heat Pump, *Chemical Engineering Science* 36, 803-807, 1981.

Mbaye, M., Aidoun, Z., Valkov, V., Legault, A., Analysis of Chemical Heat Pumps (CHPS): Basic Concepts and Numerical Model Description, *Applied Thermal Engineering* 18, 131-146, 1998.

Meng, N, Shinoda, S., Saito, Y., Improvements on Thermal Efficiency of Chemical Heat Pump Involving the Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation and Acetone Hydrogenation, *Int. J. Hydrogen Energy* 22(4), 361-367, 1997.

Mooksuwan, W., Kumar, S., Study on 2-Propanol/acetone/hydrogen Chemical Heat Pump: Endothermic Dehydrogenation of 2-Propanol, *Int. J. Energy Res.*, 24, 1109-1122, 2000.

Raldow, W.M., Wentworth, W.E., Chemical Heat Pumps - A Basic Thermodynamic Analysis, *Solar Energy*, 23, 75-79, 1979.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4.ed., N.Y.: McGraw-Hill Book Comp, 1987.

Saito, Y., Chemical Heat Pump and Hydrogen Transportation, *Proceedings, International Hydrogen and Clean Energy Symposium, IHCE'95*, February 6-8, Keidanren Hall, Tokyo, Japan, 123-130, 1995.

Taneda, D., Yasutomi, I., Shibata, S., Studies of 2-Propanol / Acetone / Hydrogen Chemical Heat Pump, *Proceedings, International Hydrogen and Clean Energy Symposium, IHCE'95*, February 6-8, Keidanren Hall, Tokyo, Japan, 325-328, 1995.

White, J.A., Agee, M.H., Case, K.E., *Principles of Engineering Economy Analysis*, N. Y., John Wiley and Sons, 1989.

Wongsuwan, W., Kumar, S., Neveu, P., Meunier, F., A Review of Chemical Heat Pump Technology and Applications, *Applied Thermal Engineering* 21 1489-1519, 2001.

EK 1.

Termodinamik ve denge verileri için aşağıdaki denklemler geliştirilmiştir (Reid vd., 1987):

Özgül ısılar (sıvı) [T (K) ve C_p (kJ/kmol K)]:

$$C_{P(B)} = 355.177 - 2.308T + 7.658 \cdot 10^{-3}T^2 - 6.694 \cdot 10^{-6}T^3$$

$$C_{P(BA)} = 229.364 - 0.895T + 2.832 \cdot 10^{-3}T^2 - 2.231 \cdot 10^{-6}T^3$$

Özgül ısılar (gaz) [T (K) ve C_p (kJ/kmol K)]:

$$C_{P(B)} = 3.266 + 4.18 \cdot 10^{-1}T - 2.242 \cdot 10^{-4}T^2 + 4.685 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$C_{P(BA)} = 14.1 + 3.457 \cdot 10^{-1}T - 1.732 \cdot 10^{-4}T^2 + 2.887 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$C_{P(H)} = 27.14 + 9.274 \cdot 10^{-3}T - 1.381 \cdot 10^{-5}T^2 + 7.645 \cdot 10^{-9}T^3$$

Reaksiyon ısıları [T (K) ve ΔH_r (kJ/kmol)]:

$$\Delta H_{rd} = 113764 - 98.673T + 0.711T^2 - 1.605 \cdot 10^{-3}T^3 + 1.117 \cdot 10^{-6}T^4$$

$$\Delta H_{rh} = -55674.6 - 37.954T + 3.1513 \cdot 10^{-3}T^2 - 1.2397 \cdot 10^{-5}T^3 + 2.5 \cdot 10^{-9}T^4$$

Buharlaşma ısıları [T (K) ve ΔH_{buh} (kJ/kmol)]:

$$\Delta H_{buh2} = \Delta H_{buh1} [(1 - T_2/T_{kr}) / (1 - T_1/T_{kr})]^n$$

Burada, n = 0.380 olarak alınmıştır.

T (°C)	$\Delta H_{buh(BA)}$	$\Delta H_{buh(B)}$	$T_{kr}(K)$
75	31.505		n-Butanol :
563.1			
25	34.333	50.773	Butiraldehit :
545			
117.9			43.095