

## 2-Propanol 탈수소화 반응의 속도론적 고찰

김태경 · 이화웅 · 정연수 · 나병기<sup>†</sup> · 송형근

한국과학기술연구원 화공연구부  
(1995년 3월 17일 접수, 1995년 6월 21일 채택)

### A Kinetic Study of the Dehydrogenation of 2-Propanol

Tae-Gyung Kim, Hwaung Lee, Yonsoo Chung, Byung-Ki Na<sup>†</sup> and Hyung Keun Song

Division of Chemical Engineering, KIST  
(Received 17 March 1995; accepted 21 June 1995)

#### 요 약

Ru를 활성탄과 알루미나에 침적시킨 촉매를 사용하여 미분 반응기에서 2-propanol의 탈수소화 반응 속도식을 구하였다.  $r = k_p \cdot C_p / (1 + K_A \cdot C_A)$ 의 속도식을 가정하였으며, 기상과 액상에서의 반응 속도식을 각각 구하였다. 온도의 영향을 살펴보기 위하여  $k_p = k_0 \exp(-E/RT)$ 를 가정하였다. Acetone의 흡착평형상수  $K_A$ 도 온도의 함수이지만 각 실험온도에서의 평형상수를 계산하면 변화가 매우 작으므로 상수로 가정하여 평균값을 취하였다. 기상반응의 속도가 액상반응의 경우보다 빠르며, acetone의 농도가 증가할수록 반응속도가 감소하였다. 계산된 반응속도식을 사용하여 2-propanol 탈수소화반응에서 온도와 acetone 농도의 영향을 표현할 수 있었다.

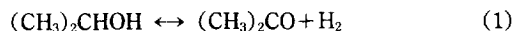
**Abstract**—The rate of dehydrogenation of 2-propanol was obtained using a differential flow reactor over ruthenium catalysts supported on alumina and activated carbon. The reaction rate was derived as  $r = k_p \cdot C_p / (1 + K_A \cdot C_A)$ , which was calculated on gas phase and liquid phase reactions. In order to consider the effect of reaction temperature,  $k_p = k_0 \exp(-E/RT)$  was assumed. The equilibrium constant,  $K_A$ , of acetone adsorption was assumed to be constant because the variation was small over the narrow temperature range. The reaction rate of gas phase was faster than that of liquid phase, and it was decreased as the concentration of acetone increased. The rate equation could express the effect of temperature and acetone concentration on 2-propanol dehydrogenation reaction.

#### 1. 서 론

최근에 Green Round에 대비하기 위하여 에너지의 효율적인 이용에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 중의 한 분야가 태양열 및 지열이나 공장에서 발생하는 폐열과 같은 저온의 에너지를 사용하여 고온의 에너지를 얻기 위한 열펌프에 관한 연구이다. 열펌프의 개념은 저온에서 열을 흡수하여 고온으로 이동시키는 것으로, 이를 위하여 외부에서 일을 공급하여야 한다.

화학적 열펌프는 저온에서 흡열반응을 하고 고온에서 발열반응을 하는 가역적인 화학반응을 이용하여 열을 이동시킨다. 현재 이 분야는 아직도 기초연구 단계이며, 일본의 동경대에서 반응실험을 하고 있으며 JGC Co.에서 pilot plant를 가동중에 있다.

화학적 열펌프에는 2-propanol/acetone계가 많이 연구되고 있다[1, 2].



이 반응의 장점으로는 약 80-90°C 정도의 낮은 온도에서 2-propanol이 acetone과 수소로 분해하는 흡열반응이 일어나므로, 공장의 폐열이나 태양열, 지열 등과 같은 낮은 온도의 열원을 이용하여 반응을 시킬 수 있다는 것이다. 한편, 약 200°C에서 acetone과 수소가 다시 결합하는 발열반응이 일어나므로, 이 열을 이용하여 고온의 스팀을 만들 수 있다. 따라서 흡열반응과 발열반응을 결합하여 closed-loop를 구성하면, 저온에서 에너지를 흡수하여 고온으로 이동시킬 수 있는 화학적 열펌프시스템을 작동시킬 수 있다.

지금까지 2-propanol의 탈수소화반응에는 Raney Nickel 촉매[1, 2], Ru[3-5], Ni[6, 7], RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[9], ZnO[10], Cu[11] 등의 촉매를 주로 사용하였다. 반응기의 종류는 회분식반응기를 사용하여 액상에서 반응을 행하였으며, 이는 2-propanol의 b.p.인 82.5°C 보다 낮은 온도의 폐열을 회수하여 이용하는 경우에 사용된다. 하지만 액상반응은 기상반응에 비해서 반응속도가 매우 느리며, 회분식 반응기에서는 반응이 진행되면서 액상의 acetone농도가 증가하므로 시간에 따라 반응속도가 감소하는 문제가 있다. 흡열반응은 낮은 온도에서 일어나고 반응속도가 매우 느리므로 단위시간당 흡수할 수 있는 열량이 작다. 한편, 발열반응은 높은 온도에서 일어나고 반응속도가 매우 빠르므로, 흡열반응에 비해서는 장치의 크기가 작아진다. 화학적 열펌프시스템을 구성하기 위해서는 흡열반응과 발열반응을 하나의 closed-loop으로 만들어야 하는데, 발열반응기보다 흡열반응기를 훨씬 더 크게 설계해야 하는 문제가 있다. 따라서 흡열반응기의 크기를 줄이기 위하여 발열반응의 속도를 높이는 연구가 많이 진행되고 있다.

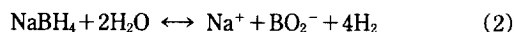
본 연구에서는 흡열반응의 속도를 증가시키기 위하여 기상 및 액상반응의 속도를 비교 검토하였으며, 이를 위하여 미분반응기에서 2-propanol 탈수소화반응의 특성을 고찰하였다. 한편, 화학적 열펌프 장치 중에서 흡열반응기의 설계를 위하여 흡열반응의 속도식을 구하였으며, 실험데이터와 잘 맞는 식을 구하기 위하여 반응속도식을 여러 가지로 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매제조

본 실험에서 사용된 촉매는 ruthenium을 활성탄에 담지시켜서 제조하였다. Boudart 등[6, 7]은 sodium borohydride(NaBH<sub>4</sub>)를 사용하여 nickel을 환원시켜서 촉매를 제조하였으며, 본 실험에서는 이 방법을 응용하여 ruthenium을 활성탄(Mitsubishi사)과 알루미늄(Alcoa사)에 침적시켜 촉매를 제조하였다. 비이커에 RuCl<sub>3</sub>·

3H<sub>2</sub>O 수용액과 담체를 넣고 sodium borohydride수용액을 조금씩 첨가하면, 다음의 반응에 의해 수소가 발생한다.



이 반응은 반응열이 63.9 kcal/mole인 발열반응으로 반응이 매우 격렬하게 일어나므로 NaBH<sub>4</sub>의 공급량을 증가시키면 담체가 깨지는 현상이 생긴다. 수용액상의 Ru<sup>3+</sup>은 위의 반응에 의해 발생한 수소에 의해 환원되어 담체에 침적되며 탈수소화반응의 활성을 갖게 된다.

촉매의 담체로 사용된 활성탄과 알루미늄은 45-65 mesh 크기의 것을 선별하여 사용하였다. 증류수 100 ml에 RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(한국-엔젤하드사) 0.809 g을 넣고 용해시킨 후 활성탄 6.0 g을 넣고 18시간 동안 방치하였다. 증류수 50 ml에 NaBH<sub>4</sub>(Junsei Chemical Co. Ltd.) 0.9 g을 넣어 수용액을 만든다. 활성탄이 있는 비이커에 NaBH<sub>4</sub> 수용액을 1.47 ml/min의 속도로 넣어주면 반응식 (2)에 의해 NaBH<sub>4</sub>가 분해하면서 발생하는 수소가 Ru촉매를 환원시킨다. 이 경우에 NaBH<sub>4</sub>를 첨가하는 속도가 빠르면 많은 열이 발생하면서 담체 입자가 깨어지므로 첨가속도를 적당히 조절해 주어야 한다. 환원이 완결되면 수용액에 존재하는 이온들을 제거하기 위하여 촉매를 여과지에 놓고 증류수로 세척한다. 수분을 말리기 위하여 80°C의 진공오븐에서 10시간 동안 건조시켰다. 진공상태에서 촉매를 상온까지 냉각시킨 후 오븐에서 꺼내어 반응기에 충전하였다. 이 때 촉매를 공기 중에 너무 오랫동안 노출시키면 활성이 감소하므로 가능한 한 빠른 시간에 촉매를 반응기에 충전한 후 질소를 흘려보내어 촉매의 활성을 유지하였다.

### 2-2. 반응실험

본 연구에서는 미분반응기를 사용하여 반응 속도를 측정하였으며, 반응장치의 개략도는 Fig. 1에 수록하였다. 2-Propanol의 공급은 정량펌프(Watson Marlow : 503S)를 사용하였으며, mass cylinder를 이용하여 단위 시간당 공급되는 양을 측정하여 보정하였다. 에틸렌글리콜을 사용한 항온조에 반응기를 담그어 반응온도를 조절하였다. 반응기에 들어가는 공급물을 반응온도까지 올려주기 위하여 길이가 3 m인 1/8" SUS tube를 감아서 항온조에 담그어 예열기로 이용하였다. 반응기는 길이가 12 cm인 1/4" SUS tube를 사용하였으며 촉매를 채운 후에 양단을 유리솜으로 막았다. 촉매층에서의 반응온도를 정확히 측정하기 위하여 촉매층의 바로 위에 thermocouple이 위치하도록 하였다.

미분반응기의 상태를 유지하기 위하여 2-propanol의 전환율이 5.0% 보다 낮게 유지하였으며, 이 경우에 사

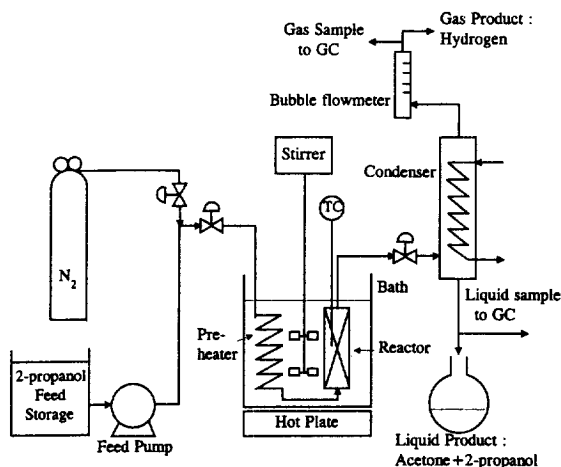


Fig. 1. Schematic diagram of 2-propanol dehydrogenation reaction system.

용된 촉매의 양은 대략 0.5 g 내외였다. 공급되는 액체의 유량은 0.5 ml/min을 유지하였으며, 공급되는 acetone의 농도는 액체상태에서 0-0.2 mol/liter가 되도록 조절하였으며, 반응압력은 1기압이고, 반응온도 범위는 60-110 °C였다.

반응기를 통과한 반응생성물은 냉각기를 거치면서 2-propanol과 acetone은 액체로 응축되어 하단부에 모이고 수소는 상단으로 나간다. 생성되는 수소는 bubble flowmeter를 사용하여 유량을 측정하였으며, 액상의 조성은 TCD detector가 장착된 gas chromatograph(Shimadzu Co. model GC-14A)를 사용하여 분석하였다. Column물질로는 Porapak Q와 R을 1:1로 섞어서 사용하였으며, carrier gas는 argon을 사용하였다. Column, injector, TCD의 온도는 각각 160°C, 170°C, 195°C로 유지하였으며, carrier gas의 유량은 40 ml/min을 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 촉매의 제조를 위해 사용된 sodium borohydride법은 상온에서 금속을 환원시킬 수 있는 것이 장점이다. 특히 활성탄처럼 고온에서 열처리를 하면 분해가 되는 물질은 이 방법을 사용하는 것이 유리하다. 실제로  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 활성탄에 impregnation시키고 소결을 위해서 300°C로 산소를 흘려보내면 활성탄이 타서 재가 되는 현상이 관찰되었다.

2-Propanol의 탈수소화반응식은 Kim 등[1]에 의해 다음과 같이 유도되었다.

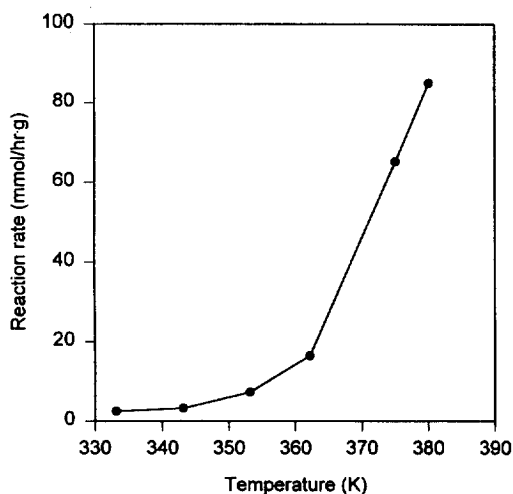


Fig. 2. The effect of temperature on the reaction rate of 2-propanol dehydrogenation.

$$r_p = \frac{kC_p}{1 + K_A C_A} \quad (3)$$

여기에서  $r_p$ 는 2-propanol의 반응속도이며,  $k$ 는 속도상수이고  $k = k_0 \exp(-E/RT)$ 로 표현할 수 있다.  $C_p$ 는 2-propanol의 농도,  $K_A$ 는 아세톤의 흡착평형상수,  $C_A$ 는 아세톤의 농도이다. 화학적 열펌프 장치의 설계에 사용하기 위하여 반응속도식 (3)의 상수들인  $k$ 와  $K_A$ 를 본 실험에서 구하였다. 반응속도식을 구하기 위하여 반응온도와 acetone 및 2-propanol의 농도를 변화시켰다.

#### 3-1. 반응속도에 미치는 온도의 영향

반응속도식 (3)에서 순수한 2-propanol만을 공급하면,  $C_A=0$ 이 되고 다음과 같은 반응식이 된다.

$$r_p = kC_p = k_0 \exp(-E/RT) \times C_p \quad (4)$$

Ruthenium/활성탄 촉매를 사용하여 미분반응기에서 2-propanol의 탈수소화반응의 속도를 온도 변화에 대해 도식한 것을 Fig. 2에 수록하였다. 반응온도가 높아질수록 반응속도가 증가하며, 특히 363 K 보다 높은 온도에서는 반응속도가 급격히 증가하였다. 이는 2-propanol의 비등점이 82.5°C(355.5 K)이므로 이 온도보다 낮은 온도에서는 액상반응이 일어나며, 그 보다 높은 온도에서는 기상반응이 일어남을 알 수 있다.

반응속도식 (3)에서 2-propanol의 농도를 일정하게 유지하고 반응을 시키면 반응속도  $r_p$ 를 실험적으로 구할 수 있고, 계산에 의하여  $k$ 를 구할 수 있다. 한편,  $\ln k$ 를

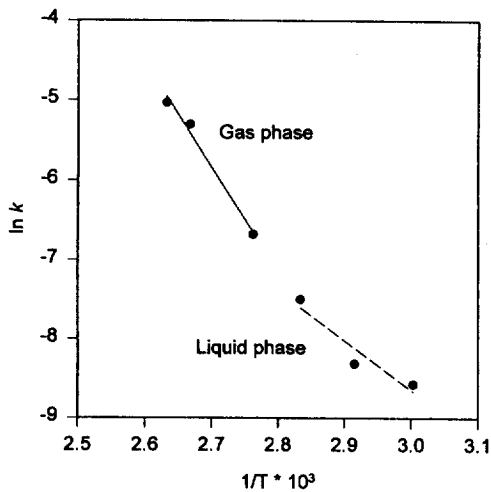


Fig. 3. Arrhenius plot of 2-propanol dehydrogenation.

$1/T$ 에 대해 Arrhenius plot을 하면 기울기로부터 활성화에너지  $E$ 를 구하고 절편으로부터  $\ln k_0$ 를 구할 수 있으며 그 결과를 Fig. 3에 수록하였다. 기상반응과 액상반응에서의 기울기가 다르므로 각각의 활성화에너지를 구하였으며, 액상반응에서는 12.4 kcal/mol, 기상반응에서는 26.7 kcal/mol이었다. 한편, 액상반응에서의 Arrhenius 상수는  $2.5 \times 10^4$  (liter/h·g)이며, 기상반응에서는  $6.3 \times 10^{15}$  (liter/h·g)이었다. 이상의 결과로부터 구한 반응속도식은 다음과 같았다.

액상반응

$$r_p = 2.5 \times 10^4 \exp(-12400/RT) \times C_p \text{ (mmol/hr·g)} \quad (5)$$

기상반응

$$r_p = 6.3 \times 10^{15} \exp(-26700/RT) \times C_p \text{ (mmol/hr·g)} \quad (6)$$

여기에서  $R=8.314 \text{ J/K·mol}$ 이고,  $K$ 의 단위는 Kelvin,  $C_p$ 의 단위는 mmol/l, 활성화에너지  $E$ 의 단위는 cal/mol이다. Radha 등[8]은  $\text{La}_2\text{MnZnO}_6$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ 의 활성화에너지를 300-350°C 범위에서 계산하였으며, 17.9-24.3 kcal/mol이었다. 따라서 우리의 실험으로부터 구한 기상반응에서의 활성화에너지 26.7 kcal/mol은 약간 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

### 3-2. 반응속도에 미치는 반응물의 조성의 영향

2-Propanol 탈수소화반응속도식 (3)에서 아세톤 농도의 영향을 살펴보았다. 공급되는 2-propanol에 아세톤을 첨가하여 농도를 변화시키면서 반응속도식을 구

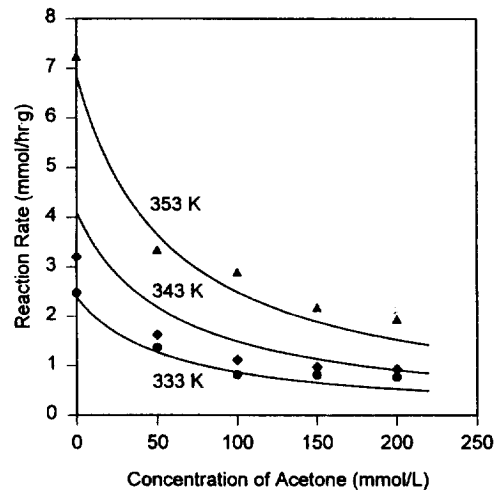


Fig. 4. The effect of acetone concentration on the liquid phase reaction rate of 2-propanol dehydrogenation reaction. Line is from Eq. (8).

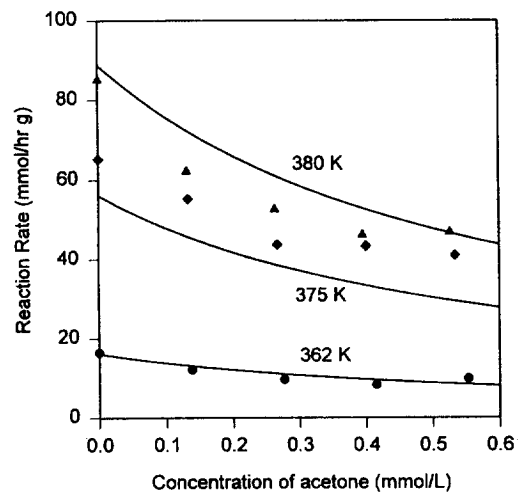


Fig. 5. The effect of acetone concentration on the gas phase reaction rate of 2-propanol dehydrogenation reaction. Line is from Eq. (9).

하였다. Fig. 4와 5에 공급물 중에 존재하는 아세톤 농도에 따르는 액상과 기상에서의 반응속도의 영향을 각각 도시하였다. 반응속도는 아세톤 농도에 매우 민감하게 변화하며, 아세톤의 농도가 증가할수록 반응속도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 또한, 기상반응의 속도가 액상반응보다 크며, 기상반응이 액상반응보다 아세톤 농도의 영향을 적게 받음을 알 수 있다.

본 실험은 액상과 기상에서 반응을 하였으므로 반응

Table 1. Concentration of reactants at different temperatures

	Temp.(K)	$C_p(\text{mmol/l})$		$C_A(\text{mmol/l})$			
Liq. phase	333	13060	0	50	100	150	200
	343	13060	0	50	100	150	200
	353	13060	0	50	100	150	200
Gas phase	362	33.66	0	0.1384	0.02767	0.4151	0.5534
	375	32.49	0	0.1335	0.2671	0.4006	0.5342
	380	32.06	0	0.1318	0.2636	0.3954	0.5271

Table 2. Temperature dependence of  $k$  and  $K_A$  obtained from the regression of the experimental data at each temperature

	Temp.(K)	$k$	$K_A$
Liq. phase	333	$1.47 \times 10^{-4}$	0.00884
	343	$1.92 \times 10^{-4}$	0.00985
	353	$4.53 \times 10^{-4}$	0.0111
	optimum	temp. dependent	0.0176
Gas phase	363	0.421	1.27
	375	1.91	1.07
	380	2.40	1.45
	optimum	temp. dependent	1.71

물의 농도를 보정해 주어야 한다. 액상에서의 2-propanol의 농도는 액체의 밀도를 사용하여 계산이 가능하며 13.06 mol/l이었다. 기상에서의 농도는 이상기체상태방정식을 이용하여 계산하였으며 각 온도에서의 농도는 Table 1과 같다. 예를 들어 상온에서 아세톤의 농도가 100 mmol/l로 만들어진 공급물은 375 K의 기상에서는 0.2671 mmol/l의 농도가 된다.

Fig. 4와 5의 데이터를 이용하여 반응속도식 (3)에서  $k$ 와  $K_A$ 를 각각의 온도에서 구하였다. 속도식 (3)을 변환시키면 다음의 식으로 표현된다.

$$\frac{C_p}{r_p} = \frac{1}{k} + \frac{K_A}{k} C_A \quad (7)$$

여기에서 각각의 온도에서의  $r_p$ ,  $C_p$ ,  $C_A$ 를 알고 있으므로 regression을 통해서  $k$ 와  $K_A$ 를 구할 수 있으며 이 값들을 Table 2에 수록하였다. 반응속도상수  $k$ 는 온도에 매우 민감하게 변화하므로 속도식 (5)와 (6)에서 구한  $k = k_0 \exp(-E/RT)$ 를 사용할 수 있다. 한편 아세톤의 흡착평형상수  $K_A$ 는 온도의 변화에 덜 민감하므로 본 실험의 온도 범위에서  $K_A$ 를 상수로 가정하였다. 모든 데이터를 가장 잘 만족시키는 상수를 구하기 위하여 Table 1에 수록된 데이터와 반응속도를 속도식 (3)에 적용하여 변수들의 최적화를 하였으며, 이 경우에 액상

에서  $K_A$ 는 0.0176이고 기상에서는 1.71이었다. 이 값들을 반응속도식 (5)와 (6)에 대입하면 다음과 같은 식을 구할 수 있다.

액상반응

$$r_p = \frac{2.5 \times 10^4 \exp(-12400/RT) \times C_p}{1 + 0.0176 C_A} \quad (\text{mmol/hr} \cdot \text{g}) \quad (8)$$

기상반응

$$r_p = \frac{6.3 \times 10^{15} \exp(-26700/RT) \times C_p}{1 + 1.71 C_A} \quad (\text{mmol/hr} \cdot \text{g}) \quad (9)$$

여기에서  $C_A$ 의 단위는 mmol/l이다. Fig. 4에서 점들은 액상반응의 실험으로 구한 결과이며 실선은 반응속도식 (8)의 계산으로부터 구한 것이고, Fig. 5는 기상반응의 실험결과를 반응속도식 (9)와 비교한 것인데, 실험 데이터와 계산된 값의 변화하는 경향이 잘 일치하고 있다. 위의 식들은 어느 정도 이론에 근거하여 유도된 식들이다.

한편, 화학적 열펌프 시스템의 설계를 위해서는 이론적인 유도식 보다는 실험 데이터에 잘 맞는 정확한 속도식을 구하는 것이 더욱 중요하다. 이를 위하여 식 (3)에서 exponential항을 온도의 역수에 대한 2차함수로 놓으면 다음과 같은 식을 만들 수 있다.

$$k = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (10)$$

위의 식을 속도식 (3)에 대입하고 최적화를 통해서  $a$ ,  $b$ ,  $c$ 를 구하면 액상과 기상반응에 대해서 다음과 같은 식을 구할 수 있다.

액상반응

$$r_p = \frac{(0.1586 - 106/T + 17890/T^2) \times C_p}{1 + 0.0167 C_A} \quad (\text{mmol/hr} \cdot \text{g}) \quad (11)$$

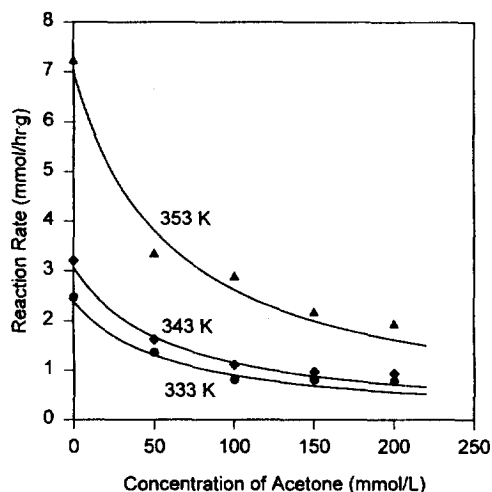


Fig. 6. The effect of acetone concentration on the liquid phase reaction rate of 2-propanol dehydrogenation reaction. Line is from Eq. (11).

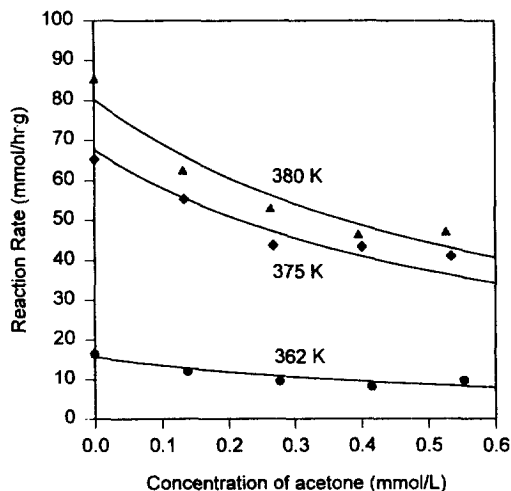


Fig. 7. The effect of acetone concentration on the gas phase reaction rate of 2-propanol dehydrogenation reaction. Line is from Eq. (12).

기상반응

$$r_p = \frac{(-219 + 1.79 \times 10^5/T - 3.61 \times 10^7/T^2) \times C_p}{1 + 1.62 C_A} \quad (\text{mmol/hr} \cdot \text{g}) \quad (12)$$

Fig. 6과 7은 속도식 (11)과 (12)를 이용하여 실험 데이터를 모사한 것인데, Fig. 4와 5에 비해서 실험값에

Table 3. Reaction rate of 2-propanol dehydrogenation for different catalysts

Catalyst	Reaction temp.(K)	Reaction velocity (mmol/hr·g)
5 wt% Ru/carbon	362	16.4
5 wt% Ru/carbon <sup>1)</sup>	363	6.7
5 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	363	9.2
3 wt% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	363	4.7
Cu-Zn (BASF K3-110)	383	2.0
Raney Nickel	363	12.4

<sup>1)</sup>It was exposed to the air for a long time.

더욱 잘 일치하고 있다. 한편, 속도식 (8)과 (11)에서  $K_A$ 값은 각각 0.0176과 0.0167로 거의 같은 값을 나타내었고 속도식 (9)와 (12)에서는 1.71과 1.62이었다. 따라서  $K_A$ 값은 속도상수  $k$ 를 표시하는 방법에 관계없이 항상 비슷한 값을 갖고 있음을 알 수 있다.

### 3-3. 촉매의 영향

촉매의 변화에 따르는 반응속도의 변화를 살펴보면, 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 5 wt% Ru/carbon 촉매는 362 K에서의 반응속도가 16.4 mmol/hr·g이었다. 이 촉매를 공기 중에 장시간 방치한 후 반응기에 충전하였을 경우에 반응속도가 6.7 mmol/hr·g으로 줄어들었다. 이는  $\text{NaBH}_4$ 에 의해서 환원된 촉매가 상온에서 산소와 접촉할 경우에 산소가 Ru의 표면에 화학적 흡착을 하여 활성점이 매우 줄어들 것으로 예측된다. 하지만 2-propanol이 반응하여 수소가 발생하면서 Ru의 표면에 약하게 흡착한 산소와 반응을 하고 Ru가 환원되어서 활성을 거의 회복하게 된다. 따라서 공기 중에 노출된 촉매도 어느정도 반응활성을 갖게 되는 것으로 해석된다. 담체가 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였으며, Ru/carbon촉매를 제조하는 방법과 동일한 방법을 사용하였다. 5 wt%의 Ru가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지되었을 때 363 K에서의 반응속도가 9.2 mmol/hr·g이었으며, 3 wt%의 Ru가 담지된 촉매는 4.7 mmol/hr·g이었다. 따라서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 carbon을 담체로 사용하는 것이 반응성이 우수하였다. 한편, 상업용 촉매를 사용하여 반응속도를 측정하였다. Cu-Zn(BASF K3-110)촉매는 반응속도가 매우 낮았으며, 383 K에서의 반응속도가 2.0 mmol/hr·g이었다. Raney Nickel(Aldrich Chemical Co.)촉매는 12.4 mmol/hr·g의 반응속도를 나타내었다. 따라서, 본 실험에서 사용된 촉매들 중에서는 Ru/carbon촉매가 가장 우수한 반응속도를 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 화학적 열펌프에 이용될 대상 시스템으로 2-propanol/acetone 시스템을 선택하였으며, 전체 시스템의 최적설계에 사용하기 위하여 흡열반응인 2-propanol 탈수소화 반응의 속도식을 구하였다. 반응장치로는 미분반응기를 사용하였으며, 기상과 액상의 반응을 수행하여 각각의 속도식을 구하였다. 반응물을 액상으로 공급하는 것보다 기상으로 공급하는 것이 반응속도가 더 증가하였다. 실험 데이터와 보다 잘 일치하는 속도식을 구하기 위하여 활성화 에너지의 exponential항을 온도의 역수에 대한 이차 함수로 놓고 최적화를 통해서 매개변수를 구하였다. 여러 가지 촉매들의 활성을 비교한 결과 Ru/carbon촉매의 반응속도가 가장 우수한 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술처의 특정연구과제의 연구비 지원을 받아서 수행된 연구결과의 일부로서 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Kim, T. K., Yeo, Y. K. and Song, H. K.: *Int. J. Energy Res.*, **16**, 897(1992).
2. 김태경, 여영구, 송형근: 한국수소에너지학회지, **3**, 17(1992).
3. Ito, E., Yamashita, M., Hagiwara, S. and Saito, Y.: *Chem. Lett.*, 351(1991).
4. Yamashita, M., Kawamura, T., Suzuki, M. and Saito, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 272(1991).
5. Saito, Y., Kameyama, H. and Yoshida, K.: *Int. J. Energy Res.*, **11**, 549(1987).
6. Mears, D. E. and Boudart, M.: *AIChE J.*, **12**, 313 (1966).
7. Mears, D. E. and Benson, J. E.: *J. Chem. Edu.*, **43**, 325(1966).
8. Radha, R. and Swamy, C. S.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30**, 193(1986).
9. Arakawa, H. and Yoshihiro, S.: *Chem. Lett.*, 1323 (1981).
10. Kolboe, S.: *J. Catal.*, **13**, 208(1969).