

수소동위원소교환촉매반응에서 외부물질전달저항의 효과
The Effect of External Mass Transfer Resistance
in Hydrogen Isotope Catalytic Exchange Reaction

김광신, 손순환, 송규민, 이숙경, 이한수[†]

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

+ 원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

물과 수소기체간의 수소동위원소교환반응중에서 촉매에서 일어나는 기상-수증기상의 반응에 미치는 촉매외부의 물질전달저항의 효과를 연구하였다. 사용한 촉매는 이 반응을 위하여 국내에서 개발한 소수성 촉매로서 styrene-divinylbenzene copolymer(SDBC)를 담체로 하고 백금을 0.8% 함침시켜 제조하였다. 온도 및 기체 유속, 촉매층의 크기 등을 변화시켜 실험한 결과 비교적 낮은 온도인 30°C에서도 1.0 m/s의 기체 유속에서 무시할 수 없을 정도의 촉매외부 물질전달저항이 관측되었다. 60°C에서는 온도 상승에 따른 반응속도상수의 증가는 있었으나 외부 물질전달저항의 영향이 크게 나타났고 80°C, 90°C에서는 외부물질전달저항이 전체반응속도상수를 결정하는 지배적인 요소가 되었다.

Abstract

The hydrogen isotope exchange reaction between water and hydrogen gas consists of two reactions: reaction between liquid water and vapor and catalytic reaction between vapor phase and gas phase. The effect of external mass transfer resistance in the catalytic reaction is investigated. Specially developed catalyst for hydrogen isotope exchange reaction was used, where 0.8 % of platinum was impregnated on styrene-divinylbenzene copolymer support. The effect of temperature, gas flow rate, and configuration of catalyst bed were examined. Even at relatively low temperature of 30°C, noticeable external mass transfer resistance existed when the gas flow rate was 1.0 m/s. At 60°C in spite of the increase of rate constant due to the increase of temperature, the external mass transfer resistance became more significant. At 80°C and 90°C the overall reaction rate constant of the cell was dominated by the external mass transfer resistance.

1. 서론

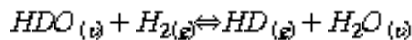
물과 수소기체간의 수소동위원소 교환반응은 물과 수증기 사이의 가역반응과 수증기와 수소기체가 촉매에서 반응하여 수소동위원소의 교환이 일어나는 촉매반응의 두단계 반응으로 이루어진다. 월성 삼중수소제거시설을 위하여 개발하고 있는 다중관형 촉매탑은 분리층형 촉매탑으로서 기상-증기상의 반응이 일어나는 촉매층과 액상-증기상의 반응이 일어나는 친수층이 분리되어 있다. 친수층은 증류공정등에 널리 사용되는 충전탑의 형태로서 잘 연구가 되어 있으나 촉매층은 새로 개발한 소수성 촉매를 사용하므로 연구가 필요한 부분이다.

촉매층은 촉매를 random packing한 충전탑의 형태로 되어 있는데 촉매탑의 전체 반응속도상수는 촉매 고유의 특적인 촉매반응속도상수와는 일반적으로 다르다. 기체 유속이 고도의 난류 영역에 있을 경우에는 촉매외부에 농도차가 생기지 않게 되어 촉매의 반응속도상수와 촉매층의 반응속도상수가 일치하게 된다. 그러나 실제에 있어서는 어느 정도의 촉매외부의 물질전달저항이 존재하고 촉매의 형태, 촉매층의 두께, 기체의 유속, 촉매의 충전상태 등에 따라 촉매외부의 물질전달저항이 달라져 촉매탑의 전체 반응속도상수가 달라지기 때문이다.

본 연구는 촉매외부의 물질전달저항이 촉매층의 전체 반응속도상수에 미치는 효과를 분석하여 이를 촉매탑의 설계에 반영할 수 있도록 한다.

2. 이론

수증기와 수소기체사이의 수소동위원소 교환반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



촉매반응탑에서의 유체의 흐름을 plug flow로 가정했을 때, 중수소 농도가 낮은 범위에서의 촉매반응속도상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다. [1]

$$k = \frac{(Q+F)}{W \cdot (\alpha_r + \frac{1}{\kappa})} \ln \left(\frac{y_e - y_{in}}{y_e - y_{out}} \right) \quad (1)$$

여기서 Q+F는 recycle flow와 spike flow를 합친 것으로 반응탑에 들어가는 수소기체의 유량, W는 충전된 촉매의 양, α_r 은 중수소 분리계수, κ 는 수증기대 수소기체의 유량비, y_e 는 수소기체중의 중수소의 평형농도, y_{in} 는 input 농도, y_{out} 는 output 농도를 나타낸다.

촉매반응에 물질전달저항이 없다면 촉매탑의 전체 반응속도상수는 식 (1)의 촉매반응속도상수 k 와 같게 된다. 그러나 실제에 있어서는 촉매내부의 확산저항 및 촉매 외부에서의 고체 - 기체간의 물질전달저항이 전체반응속도상수에 영향을 미치게 된다. 그리하여 전체반응속도상수는 다음과 같이 고체-기체간의 물질전달계수 k_{ms} 와 촉매 고유의 반응속도상수 k_{cat} 로 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_{cat}} + \frac{1}{k_{ms}} \quad (2)$$

여기서 촉매의 형태, pore size등에 의해 결정되는 촉매내부의 확산저항은 촉매고유의 특성으

로 간주하여 위에 표시한 촉매반응속도상수 k 와 함께 k_{ext} 에 포함시키고 그밖에 촉매 입자 외부에서의 모든 물질전달저항은 k_{ms} 에 포함시켰다. 이론적으로 유속이 아주 빨라 촉매외부의 기체흐름이 고도의 난류영역에 있게 되면 k_{ms} 가 무한대가 되어 실험으로 측정된 k_r 값은 k_{ext} 과 일치하게 된다.

3. 실험

3.1. 촉매

실험에 사용한 촉매는 소수성 재질인 styrene-divinylbenzene copolymer(SDBC)를 담체로 하고 촉매로 백금을 함침시킨 펠렛 형태를 가지고 있는 다공성 촉매이다. 표 1에 촉매의 특성을 정리했다.

3.2. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 촉매반응탑은 cylinder 형의 반응기에 촉매를 random packing한 형태로서 반응탑 하부에는 saturator를 설치하여 수소기체가 반응탑에 들어가기 전에 수증기로 포화되게 한다. 반응에 참가하는 물은 saturator에서 수소와 접촉한 후 재사용하지 않으나 수소기체는 반응탑을 통과한 후 순환되어 saturator에 되돌아오게 된다. 이때 수소기체중의 중수소 농도를 일정하게 유지하기 위하여 수소기체가 saturator에 들어가기 전에 spike system에 의해 중수소가 주입되게 된다. 이와 같은 recycle reactor는 장시간 실험을 해야할 경우 수소기체의 소모를 줄일 수 있어 경제적이다. saturator 및 반응탑은 항온조에 의하여 실험온도를 유지하게 된다.

3.3. 실험방법

실험장치가 수소기체를 재 사용하도록 설계되어 있으므로 미리 정한 농도로 중수소를 수소기체에 첨가한 후 촉매반응탑을 통과하면서 물 속으로 중수소가 빠져나가도록 했다. 반응탑은 직경이 1.55 cm, 촉매층 높이 10 cm 인 반응탑과 직경이 7.0 cm, 촉매층 높이 3 cm인 반응탑 두 가지를 사용했으며 온도는 25°C에서 90°C까지 변화시켰다. 유속은 1.0 m/s에서 5.0 m/s 까지 변화시켰다. 중수소의 농도는 최고 500 ppm 정도까지 변화시켰다. 기체시료는 촉매반응탑에 들어가는 곳과 나가는 곳에서 채취했으며 중수소농도는 mass spectrometer로 분석했다.

4. 결과 및 토론

실험조건에 따른 반응속도상수의 변화를 표 2에 나타냈다. 표 2에 나타난 바와 같이 동일한 온도에서 기체의 유속을 낮추면 반응속도상수의 값이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 실험한 유속범위에서 촉매외부에 물질전달저항이 존재한다는 확실한 증거이다. 이러한 촉매외부의 물질전달저항의 정도를 분석하기 위해 Atomic Energy of Canada Limited(AECL)의 Chalk River Lab에서 유사한 촉매를 사용하여 측정된 물질전달저항이 없는 자료를 비교자료로 사용했다.[2] 비교자료에서 AECL은 기체유속을 표 2에 나타난 바와 같이 5.6 m/s로 높게 하여 기체가 난류영역에 있도록 하고 자체적으로 고안한 반응탑을 사용하여 촉매외부의 물질전달저항을 최소화하도록 하였다. 표 2의 두 번째 칸에 그 결과를 온도의 변화에 따라 표시하였다. 셋째 칸은 실험결과로부터 계산한 반응속도상수의 값이다. 넷째 칸에는 반응속도상수의 상대적인 크기를 AECL 실험 결과 중 25°C의 반응속도상수와 비교하여 표시하였다. 표 2에 나타난 바와 같이 낮은 온도인 30°C에서도 외부물질전달저항은 존재하여 유속이 빠른 5.0 m/s인 경우에는

외부저항이 거의 없는 것으로 나타났으나, 유속이 낮은 1.0 m/s인 경우에는 외부저항이 무시할 수 없을 정도로 나타났다. 60 °C에서는 온도상승에 따른 반응속도의 증가가 분명하게 나타나기는 했으나, 5.0 m/s의 빠른 유속에서도 외부저항의 효과를 완전히 없앨 수 없었다. 80 °C와 90 °C에서는 60 °C에서의 반응속도상수 값과 비교했을 때 비교자료의 촉매 고유의 반응속도상수는 각각 약 3배, 5배로 증가했으나 전체반응속도상수는 온도에 상관없이 모두 약 1.5배 증가하였다. 이와같이 전체반응속도상수의 증가폭이 작고 온도에 따른 변화가 작은 것은 이 온도 범위에서는 전체반응속도가 외부 물질전달저항에 의해 거의 지배되기 때문이라고 볼 수 있다.

5. 결론

본 연구에서 실험한 촉매 및 촉매탑은 월성 원자력발전소의 삼중수소제거시설(TRF)에 사용할 목표로 개발하고 있으며 TRF의 촉매탑에서는 기체유속을 1.0 m/s이하로 예정하고 있다. 이러한 조건을 생각해볼 때 본 연구 결과는 촉매층에서의 외부 물질전달저항이 촉매탑의 전체반응속도상수를 결정하는데 무시할 수 없는 요소임을 보여주고 있다. 그러므로 TRF의 촉매탑을 설계하기 위해서는 촉매외부의 물질전달저항에 영향을 미치는 촉매층의 두께, 기체 유속, 온도 등의 설계변수에 대한 연구가 필요하다.

6. 참고문헌

- [1] S. Suppliah and K.T. Chuang, Can. J. Chem. Eng., 65, 42(1987)
- [2] S. Suppliah, H. Lee, K.J. Kutchcoskie, AECL Report #58-96027 (1998)

표 1 촉매의 특성

Pt loading (ICP-MS)	0.82/0.81
BET area	400 m ² /g
Pt dispersion	80%

표 2 온도 및 유속에 따른 반응속도상수의 변화

T (°C)	$k_{cat}(T)/k_{cat}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$	k_r	$k_r(T)/k_r(25\text{ }^{\circ}\text{C})$	유속 (m/s)	직경 (cm)
25	1.0	2.89e-4 (1)	1.0	5.6	reference
30	1.3	3.85e-4 (2)	1.3	5.0	1.55
		2.89e-4 (3)	1.0	1.0	7.0
60	6.4	1.46e-3 (4)	5.1	5.0	1.55
		1.26e-3 (5)	4.4	1.0	7.0
80	17.5	2.11e-3 (7)	7.3	5.0	1.55
		1.97e-3 (8)	6.8	1.0	7.0
90	31.0	2.13e-3 (9)	7.4	5.0	1.55

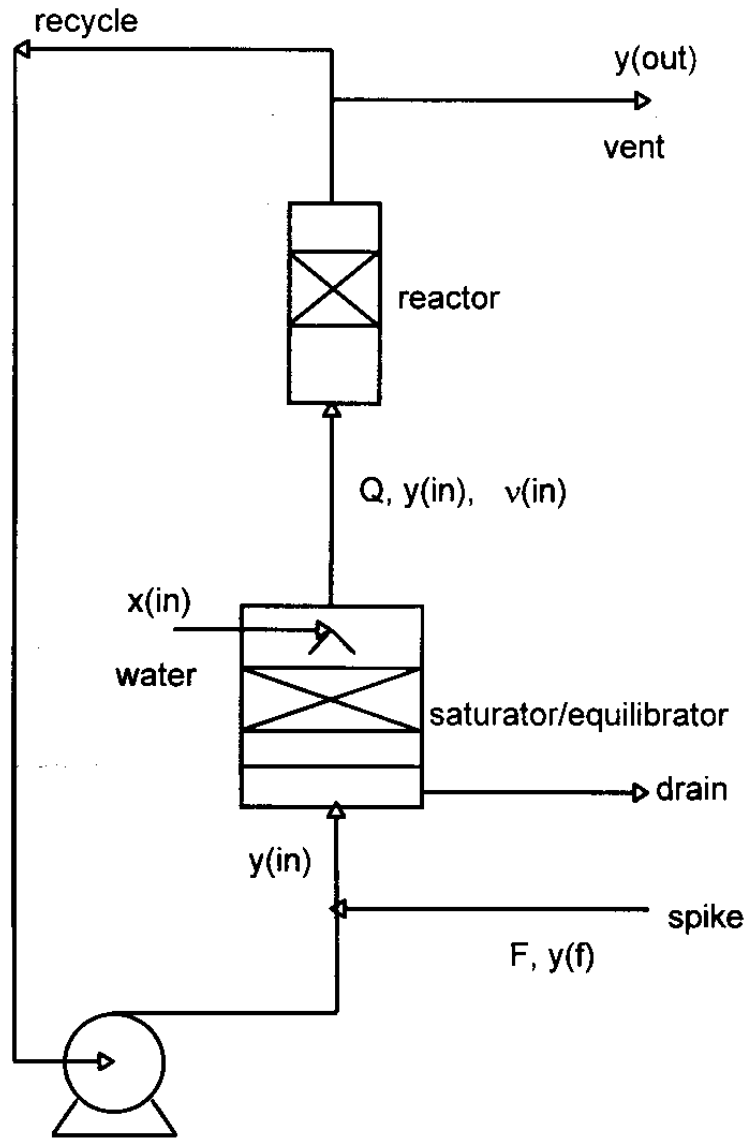


그림 1 실험장치 개략도