

수소동위원소 역상촉매교환 공정에서
다중관형 촉매탑의 촉매층 최적화
The Optimization of Catalyst Bed in The Concentric
Tubular Column of The LPCE Process

김광신, 이숙경, 송규민, 손순환

전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

수소동위원소 역상촉매교환공정에서 사용되는 다중관형 촉매탑의 촉매층의 높이가 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 촉매층에서의 반응은 co-current flow 반응이기 때문에 촉매층이 길어지면 평형상태에 도달하게 된다. 50°C에서 유속 1 L/min에서 4 L/min으로 변화시키면서 실험한 결과 평형상태는 촉매층 높이 4 cm에서 나타나기 시작했으며 8 cm 이상에서는 평형상태에 도달한 것으로 나타났다. 다만 평형상태에서의 HD 농도는 이론치인 0.06%에는 미치지 못하였다. 유속증가에 의한 반응속도 증가로 물질전달저항이 있음이 확인되었다. 촉매층의 높이가 높거나 유속이 빠를 경우 HD 농도가 불안정해지는 현상이 나타났다. 이는 촉매의 성능 저하와 반응기 상부에서의 응축된 수분의 강하가 원인으로 추측된다.

Abstract

The effect of the catalyst bed height on the hydrogen isotope exchange reaction in concentric tube column of LPCE process was investigated. Due to the co-current flow in the catalyst bed, the reaction in the catalyst bed reaches equilibrium as the bed height increases. The result of the experiment at 50°C with the gas flow rate change between 1 liter/min and 4 liter/min showed that the equilibrium started to appear at the bed height of 4 cm. The equilibrium appeared to reach over 8 cm of the bed height. However, the equilibrium concentration of HD was lower than the theoretical value of 0.06%. The existence of the external mass transfer resistance was confirmed by the increase of the reaction rate with the increase of the flow rate. The system became unstable as the flow rate and/or the bed height increases. The causes of this instability seemed to be the degradation of the catalyst and the condensate of water vapor from the top of the reactor back into the reactor.

1. 서론

물과 수소기체간의 수소동위원소 교환반응은 물과 수증기 사이의 증발, 응축반응과 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 형태로써 잘 연구가 되어 있으나 촉매층은 새로 개발한 소수성 촉매를 사용하므로 연구가 필요한 부분이다.

다중관형 촉매탑에서는 친수층에서는 반응이 counter-current flow로 일어나며 촉매층에서는 co-current flow로 일어나게 된다. co-current flow에서는 반응 물질들이 반응기 내에서 같은 방향으로 이동하면서 반응이 이루어 지기 때문에 반응이 평형상태에 도달한 이후에는 더 이상 반응이 진행되지 않으므로 촉매층의 크기에는 최대치가 있게 된다. 본 연구에서는 기체의 유속과 촉매층 길이를 변화시켜 가면서 주어진 유속에서의 최적의 촉매층의 높이를 구하고자 한다.

2. 이론

중수용액중의 중수소가 수소기체로 이동하는 반응에서 촉매층을 통과한 후에 중수증기와 수소기체가 평형상태에 있을 때의 수소 기체 중의 중수소의 농도는 다음과 같이 구할 수 있다. 우선 반응기에 들어가기 전에 수소기체를 중수증기로 포화시키기 위한 saturator에서 중수가 중수증기로 될 때 중수와 그 수증기 사이의 평형 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



이 반응의 분리계수는 다음 식으로 표시된다.[2]

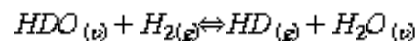
$$\alpha_d = \frac{([H_2O]/[HDO])_g}{([H_2O]/[HDO])_l}$$

$$\alpha_d = \exp\left[0.0592 - \frac{80.3}{T} + \frac{25490}{T^2}\right] \quad (1)$$

여기서 액체시료 중의 중수(HDO)의 농도를 알고 있다면 수소 기체속에 포화 상태로 존재하는 중수증기중의 중수 농도를 구할 수 있다. 그리고 어느 온도에서의 수증기압은 다음식으로 표시 된다.[2] (단위: kPa)

$$P_v = 10^{7.00214 + (-1571.72 - 103291/T)/T} \quad (2)$$

수증기와 수소기체사이의 수소동위원소 교환반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.



이 반응의 분리계수는 다음 식으로 표시된다.[2]

$$\alpha_r = \frac{([H_2]/[HD])_g}{([H_2O]/[HDO])_g}$$

$$\alpha_r = \exp\left[-0.2218 + \frac{413.3}{T} + \frac{8497}{T^2}\right] \quad (3)$$

수증기압식과 수증기/수소 분리계수식으로부터 평형상태에서의 수소기체중의 중수소의 농도를 계산할 수 있다.

co-current flow의 촉매탑에서 반응물질이 평형상태에 이르는 촉매층의 길이는 유속이 일정할 때 촉매탑의 전체반응속도상수에 의해 결정된다. 즉 촉매탑의 반응속도가 클수록 평형에 도달하는 촉매

층의 길이는 짧아지게 된다. 촉매반응에 물질전달저항이 없다면 촉매탑의 전체 반응속도상수는 촉매 고유의 반응속도상수 k_{cat} 와 같게 된다. 그러나 실제에 있어서는 촉매내부의 확산저항 및 촉매 외부에서의 고체-기체간의 물질전달저항이 전체반응속도상수에 영향을 미치게 된다. 그러므로 전체반응속도상수는 다음과 같이 고체-기체간의 물질전달계수 k_{ms} 와 촉매 고유의 반응속도상수 k_{cat} 로 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_{cat}} + \frac{1}{k_{ms}} \quad (4)$$

여기서 촉매의 형태, pore size 등에 의해 결정되는 촉매내부의 확산저항은 촉매고유의 특성으로 간주하여 k_{cat} 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 k_r 값은 k_{cat} 과 일치하게 된다. 본 연구의 실험조건을 포함하여 실제에 있어서는 물질전달저항을 무시할 수 없으므로 전체 반응속도상수는 k_{cat} 항과 k_{ms} 항이 모두 존재하게 된다. 이에 따라 k_{ms} 항 때문에 전체 반응속도상수는 유속에 영향을 받게 되어 유속이 커질수록 반응속도상수는 커지게 된다. 그렇지만 유속이 커짐에 따라 촉매와의 접촉시간이 줄어들게 되므로 촉매탑에서 나오는 기체 중의 중수소농도는 줄어들게 된다.

3. 실험

3.1. 촉매

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

표 1 촉매의 특성

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

3.2. 실험장치

촉매반응탑은 내경 2.5 cm인 cylinder 형의 반응기에 촉매를 random packing한 형태로서 water jacket에 의해 온도가 유지되며 반응탑 하부에는 saturator를 설치하였다. saturator안에는 액체시료와 직경 6mm의 유리 Raschig Ring이 채워져 있고 밑부분에서 수소기체가 들어오게 되어 있다. 수소기체는 반응탑에 들어가기 전에 saturator에서 수증기로 포화되어 반응기로 들어가게 된다. 반응기를 통과한 기체는 1°C로 유지되는 cold trap에서 대부분의 수증기가 제거되고 나머지 수증기는 silica gel을 써서 제거된 후 GC로 보내져 on-line으로 성분 분석을 했다. GC는 수소를 carrier gas로 사용했으며 분석용 column으로는 molecular sieve 5A를 사용했다. 액체시료의 분석은 IR로 했다.

3.3. 실험방법

실험은 중수를 포함한 증류수를 액체 시료로 하고 고순도 수소기체를 기체 시료로 하여 액체 시료

중의 중수소를 기체시료로 이동시키고 기체 시료를 분석하여 이동한 양을 측정하는 방법으로 했다. 0.4 %의 HDO를 포함하는 액체시료는 미리 saturator에 넣어 놓고 수소기체를 통과시킨다. saturator의 직경은 7 cm이고 내부에 유리로 된 Rashig Ring을 채워 놓아 기액 접촉이 좋도록 하여 기체 시료가 수증기로 잘 포화 되도록 하였다. 수증기로 되어 반응에 참가한 액체시료는 saturator로 되돌아오지 않고, 전체 실험을 통한 액체시료의 감소량이 크지 않으므로 액체시료의 농도는 일정하다고 본다. saturator의 온도는 51 °C, 반응기의 온도는 50 °C로 유지하였다. 촉매층의 높이는 2 cm, 4 cm, 8 cm, 12 cm로 변화 시켰으며 촉매위의 반응기 공간은 double wire mesh ring을 채워 넣어 촉매층이 움직이지 않도록 고정 시켰다. 기체의 유량은 1.0 L/min에서 4.0 L/min(유속 0.034 m/s에서 0.14 m/s)으로 변화 시켰다. 각 실험은 정상상태에 도달할 때까지 계속하였다.

4. 결과 및 토론

촉매층의 높이에 따른 수소기체 중의 HD 농도의 변화를 그림 1에 나타냈다. 그림에서 보듯이 모든 유속에서 촉매층의 높이가 2 cm에서 4 cm로 증가하면서 HD의 농도가 증가하는 것으로 나타났고 그 이후에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 4cm의 촉매층에서 이미 어느 정도 평형상태에 가까이 도달한 것을 의미한다. 다만 실험 결과 나타난 최고치가 이론치인 0.06%에 비해 낮은 값을 보이고 있어 완전한 평형상태에 도달하지는 못하는 것으로 나타났다. 또한 촉매층의 높이가 높아질 수록 유속에 따른 농도 차가 작아지고 유속이 낮은 경우의 농도가 더 높은 것으로 볼 때 4 cm에서도 아직 반응이 평형까지 도달하지는 않은 것으로 볼 수 있다. 그림 2에 나타난 바와 같이 같은 촉매층 높이에서 유속이 증가할수록 기체 중의 HD 농도는 감소하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 촉매반응기의 모델인 정상상태의 plug flow reactor에서 같은 정도의 반응이 일어나는데 걸리는 시간을 의미하는 space-time τ 는

$$\tau = \frac{V}{v_0}$$

로 표시되는데, 이는 space-time이 반응기의 부피(V)에 비례하고 유량(v_0)에 반비례하므로 유속이 빨라질수록 반응이 덜 일어나게 된다. 빠른 유속에서도 이미 평형상태에 도달하였다면 유속이 느려지더라도 반응이 더 진행되지는 않게 된다. 그런데 촉매층 높이 4 cm에서는 유속 감소에 따른 농도증가가 나타나므로 아직 평형상태에 이르렀다고 볼 수는 없다. 유속과 촉매층의 부피가 같은 비율로 증가한 촉매층 높이 2cm, 유량 1 Liter/min의 경우와 촉매층 높이 4 cm, 유량 2 Liter/min의 경우를 비교해보면 이들의 space-time 값은 같으나 유속이 큰 후자의 경우에 농도가 더 높은 것으로 나타났다. 이는 유속의 증가에 따라 물질전달계수 k_{ms} 가 증가하여 전체 반응속도 k_p 이 증가한 때문으로 생각된다.

촉매층이 높아지거나 유속이 빨라질수록 실험 결과가 불안정하게 되어 정상상태에 도달하는 시간이 오래 걸리고 낮은 촉매층과 낮은 유속의 실험 결과에 비해 신뢰도가 떨어졌다. 특히 촉매층 높이를 12 cm로 한 실험에서는 유속이 느릴 경우 HD 농도가 계속 변하여 정상상태의 값을 구할 수 없었다. 다른 경우에도 유속이 빠를수록 대체로 정상상태에 도달하는 시간이 오래 걸렸다. 이와 같은 현상의 원인을 정확하게 분석하기는 어려우나 실험시간이 오래 걸릴수록 부정확한 실험치가 얻어지게 되는 몇가지 가능성을 생각해 볼 수 있다. 우선 촉매의 성능저하를 생각해 볼 수 있다. 사용한 촉매가 소수성이기는 하지만 수분에 장시간 노출되게 되면 촉매표면에 수분응축에 의한 성능저하가 일어나게 된다. 그러므로 시간이 오래 걸릴 경우 정상상태에 도달하지 않고 HD 농도가 계속 떨어질 수

가 있다. 또 한 가지 원인은 실험이 진행됨에 따라 반응기의 위쪽으로 나가는 기체시료 중의 수증기가 일부 응축되어 반응기로 되돌아오는 현상이다. 실험 도중 수증기의 응축은 관찰되었으나 촉매층 밑으로 응축된 물이 떨어질 정도는 아니었다. 응축된 물이 double wire mesh ring packing을 통과하여 촉매층까지 도달하였다면 이 물이 반응에 참여하게되어 HD 농도의 fluctuation에 원인이 될 수 있다.

실험 시작 전 액체시료의 H₂O농도는 약 0.83%였고 실험 완료 후의 농도는 약 0.81%로서 실험 중 액체시료의 농도는 거의 변화가 없어 액체 시료의 농도변화에 의한 오차는 무시할 수 있는 것으로 나타났다.

5. 결론

실험한 유속 범위에서 평형상태는 촉매층 높이 4 cm에서 나타나기 시작했으며 8 cm 이상에서는 평형상태에 도달한 것으로 나타났다. 그러므로 촉매층의 최소한 4 cm 이상이어야 한다. 다만 평형상태에서의 HD 농도는 이론치인 0.06%에는 미치지 못하였다. 반응기가 plug flow reactor model에 가까우므로 유속 증가에 따라 HD 농도가 감소하였다. 유속증가에 의한 반응속도 증가도 다시 확인되었다. 촉매층의 높이가 높거나 유속이 빠를 경우 HD 농도가 불안정해지는 현상이 나타났다. 이는 촉매의 성능 저하와 반응기 상부에서의 응축된 수분의 강하가 원인으로 추측된다.

6. 참고문헌

- [1] O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering" Second Edition (1972)
- [2] S. Suppliah, H. Lee, K.J. Kutchcoskie, AECL Report #58-96027 (1998)

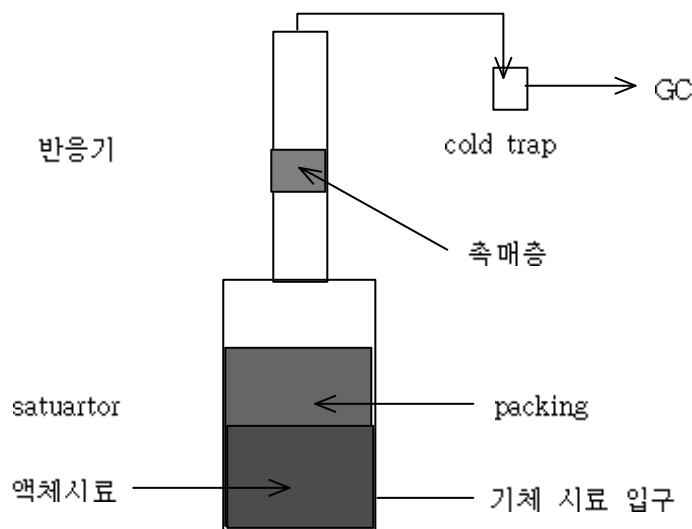


그림 1. 실험 장치 개략도

