

‘98 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Trickle bed형의 귀금속 촉매탑에서 물과 수소간의 중수소 교환반응

**Deuterium Exchange Reaction between Hydrogen and Water in a
Trickle-Bed Column Packed with Novel Catalysts**

안도희, 백승우, 이한수, 김광락, 강희석, 이성호, 정홍석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Trickle bed 형태의 액상촉매교환탑에서 물과 수소간의 중수소교환반응에 대한 국산 소수성 귀금속 촉매의 활성을 측정하였다. 국산 소수성 촉매 (Pt/SDBC)의 활성을 귀금속 함량이 동일한 상용 촉매와 비교하였다. 소수성 촉매에 촉매작용을 하지 않는 친수성 충전물을 혼합한 촉매탑에 대해서도 촉매의 활성을 측정하였다. 국산 소수성 촉매의 활성은 증기상 반응에서와 마찬가지로 상용 촉매에 비하여 높게 나타났다. 소수성 촉매에 친수성 충전물을 혼합할 경우 액체의 holdup 증가와 물의 분산이 향상되어 촉매의 활성이 증가됨을 알 수 있었다.

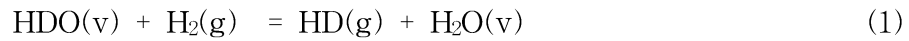
Abstract

The activity of a novel catalyst (Pt/SDBC) for deuterium exchange reaction between water and hydrogen streams in a trickle bed was measured. The performance of the catalyst was compared with a commercial catalyst with same metal content. The catalytic activity for the bed of wet-proofed catalyst diluted with hydrophilic packing material also measured. The Pt/SDBC catalyst shows

higher activity in the liquid phase reaction than the commercial catalyst as measured in the vapor phase reaction. The performance for 50% dilution of the Pt/SDBC catalyst bed with hydrophilic packing material is better than that of the 100% bed due to more liquid holdup and better water distribution.

1. 서론

수소와 물 사이의 수소동위원소 교환반응은 백금촉매상에서 일어나는 데, 액상의 중수흐름으로부터 중수소가 기체상의 수소흐름으로 이동하는 반응은 다음과 같이 두 단계로 이루어진다.



반응 (1)은 촉매상에서 일어나며, 반응 (2)는 액체와 기체의 접촉면에서 일어난다. 친수성 촉매를 사용하는 경우 촉매가 물에 젖으면 활성이 급격히 저하되므로 반응 (1)을 위해서는 액상을 과열 수증기상으로 가열해야 하는데, 이러한 공정을 기상촉매교환공정이라고 한다. 이러한 단점을 해결하기 위해 반응 (1)과 (2)를 반응 (3)과 같이 한 단계 반응으로 조합할 수 있는 새로운 공정이 제시되었다. 공정내에서 물과 수소가 직접 접촉하므로 이 공정을 액상촉매교환공정이라 하는데, 액상 또는 포화수증기상의 물이 촉매와 직접 접촉하여도 활성이 저하되지 않는 소수성 촉매가 이용된다. 이러한 액상촉매교환공정은 촉매상에서 물과 수소가 직접 향류로 접촉하는 trickle bed 형태[1]와 촉매상에서는 포화수증기와 수소가 접촉하는 separated bed 형태[2]로 나눌 수 있다.

삼중수소 제거기술 개발의 일환으로 국산 소수성 촉매를 펠렛형의 스티렌 디비닐벤젠 담체에 백금을 담지하는 방법으로 개발하였다. 국산 촉매가 separated bed 형태의 촉매탑에서 일어나는 기상의 중수소교환반응에서 일본 촉매보다 활성이 더 높다고 보도된 바 있다[3]. 그러나 trickle bed 형태의 액상촉매탑에서 일어나는 기액간의 수소동위원소 교환반응에 대한 국산 소수성 촉매의 활성은 측정되지 않았다.

본 연구에서는 국산 소수성 촉매의 실용화를 위해서 trickle bed 형태의 액상촉매

교환탑에서 중수흐름과 수소흐름간의 중수소교환반응에 대한 촉매의 활성을 측정하였다.

2. 실험장치 및 방법

Trickle bed에서의 촉매 활성을 측정하기 위한 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 실험장치는 내경 29mm의 촉매탑, 친수성 충전물인 Berl saddle이 채워져 있는 내경 64mm와 높이 1200mm의 포화기, 중수와 수소 공급장치, 중수소 농도 분석을 위한 시료채취장치와 온도조절장치들로 구성되어 있다.

천연수소는 항온조에 의해 촉매탑의 온도보다 2°C정도 높게 가열되어 포화기 하부로 주입되는데 유량은 mass flow controller에 의해 시스템의 압력변동에 관계없이 일정하게 유지된다. 포화기는 water jacket에 의해 천연수소와 같이 촉매탑의 온도보다 2°C정도 높게 유지된다. 촉매탑 상부의 중수흐름은 항온조에 의해 촉매탑의 온도(45°C)로 가열되어 주입되는데, 상부로 흐르는 중수증기로 포화된 수소흐름과 향류로 내려가면서 촉매탑에서 중수소교환반응이 일어난다. 반응 후 촉매탑 상부로 나가는 수소흐름중의 일부는 dry ice trap에서 수분이 제거된 후 중수소의 농도 분석을 위해 GC (Gas Chromatograph)로 주입된다.

수소와 중수 흐름이 촉매층을 향류로 흐를 때, 중수흐름중의 중수소는 수소흐름으로 이동한다. 이 때 같은 물수의 수소는 수소흐름으로부터 중수흐름으로 이동하여 물질수지가 유지된다. 촉매탑 상부에서 나가는 수소흐름중의 중수소농도를 측정하면 단위가 $m^3(STP)/s/m^3(\text{bed})$ 인 총괄물질전달계수 $K_y a$ 를 다음과 같이 구할 수 있다 [4].

$$K_y a = \frac{F}{h \cdot A} NTU \quad (4)$$

여기서 F는 수소유량 ($m^3(STP)/s$), h는 촉매탑의 높이(m), A는 촉매탑의 단면적(m^2) 그리고 NTU는 the Number of Transfer Units의 약자로 이동단의 수이다. NTU는 다음과 같이 탑 전체에 대해 적분하여 구한다.

$$NTU = \int_{y_T}^{y_B} \frac{dy}{y - y^*} \quad (5)$$

여기서 y 는 수소흐름중의 중수소 물분율, y_T 와 y_B 는 촉매탑의 상부와 하부를 각각 나타내며, y^* 는 중수소 물분율이 x^* 인 중수와 평형을 이루는 수소의 중수소 물분율이다.

기액흐름간의 중수소물질수지로부터 식(5)는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$NTU = \frac{1}{(1-J)} \ln \left[(1-J) \frac{y_B - y_T^*}{y_T - y_T^*} + J \right]$$

where $J = G/\alpha \cdot L$ (6)

여기서 G 는 수소흐름 유량(mol/s), L 은 중수흐름 유량(mol/s)이고 α 는 분리계수로 다음과 같이 온도 $T(K)$ 의 함수이다.

$$\alpha = \frac{x^*(1-y^*)}{y^*(1-x^*)} = \alpha_g \cdot \alpha_1$$

$$\alpha_g = \exp(-0.2735 + 449.2/T + 2380/T^2)$$

$$\alpha_1 = \exp(0.0592 - 80.3/T + 25490/T^2) \quad (7)$$

본 연구에서는 국산 소수성 촉매, 일본 촉매 그리고 국산 소수성 촉매에 촉매작용을 하지 않는 친수성 충전물 (wire-mesh rings, double wound, 3x3mm, Normschliff Gerätebau-Wertheim)을 부피비로 50% 혼합한 촉매층에 대한 총괄물질전달계수 Kya 를 측정하였는데, 표 1의 실험조건에 나타난 바와 같이 수소흐름의 유량을 제외한 모든 변수를 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 검토

국산 촉매, 일본 촉매, 그리고 친수성 충전물이 50% 혼합된 국산 촉매로 충전된 3가지의 촉매탑에 대하여 3.6 D-mole%인 중수와 천연수소간의 중수소교환반응 활성을 측정하였다. 표 1에 나타난 바와 같이 촉매층의 직경은 29mm, 높이는 200mm, 반응온도는 45°C, 그리고 중수흐름의 유량은 0.012mol/s로 일정하게 하고 수소흐름의 유량을 변화시켜 가면서 실험하였다. 식 (4)-(8)과 표 1을 비교해보면 촉매탑 상부로 나가는 수소흐름중의 중수소 물분율 (y_T)만 측정하면 촉매탑의 총괄물질전달계수 Kya 가 얻어짐을 알 수 있다.

그림 1에 3가지 촉매탑에서 수소유속이 0.41m/s로 일정한 경우 반응시간에 따른 y_T 의 변화를 도시하였다. 탑 상부로 나가는 수소흐름중의 중수소 몰분율은 중수 주입과 동시에 중수소교환반응이 시작되어 촉매의 종류에 따라 다르지만 약 40분 지나면 정상상태에 도달하고 있음을 알 수 있다. 이러한 정상상태의 값으로부터 촉매탑의 총괄물질전달계수 K_{ya} 를 구하였는데, 촉매의 종류와 수소유속에 따른 실험결과를 정리하면 표 2와 같다. 촉매층의 부피를 기준으로 한 K_{ya} 는 국산 촉매와 일본 촉매가 같지만 촉매층의 질량을 기준으로 한 K_{ya}^* 는 국산촉매가 일본촉매에 비하여 높게 나타났다. 이는 반응식 (1)에 나타난 수증기와 중수소간의 25°C에서의 증기상 교환반응실험 결과와 마찬가지로 반응식 (2)의 기액 접촉반응에 대한 활성은 국산 촉매와 일본 촉매가 유사함을 알 수 있다. 이러한 기액 접촉반응 속도는 소수성보다는 친수성 충전물에서는 매우 빠르므로 소수성 촉매에 친수성 충전물을 혼합하면 반응식 (3)의 총괄반응에 대한 활성이 향상될 수 있다[5]. 국산 촉매에 친수성의 wire-mesh ring을 부피비로 50% 혼합한 촉매탑에 대한 실험 결과 총괄물질전달계수가 크게 증가되었음을 알 수 있다. 이는 친수성 충전물의 혼합으로 물의 holdup이 증가되고 분산이 향상되어 기액 접촉반응 속도가 증가되기 때문이다. 한편, 동일한 촉매탑에서 수소유속이 감소하면 총괄물질전달계수가 감소됨을 알 수 있는데, 이는 표 1에 나타난 수소유속의 실험 범위에서는 외부물질전달 저항이 총괄반응속도에 영향을 끼치고 있음을 나타내는 것이다.

참고문헌

1. 안도희 등, *J. Kor. Nucl. Soc.*, **28**, 415 (1996)
2. M. Shimizu, et al., *J. Nucl. Sci. Technol.*, **19**, 307 (1982)
3. 손순환 등, “삼중수소 제거기술 개발(I) 제1단계”, TR.96NJ18.J1998.45, 전력연구원 (1995)
4. J. Butler, et al., *ACS Symp. Series*, **68**, 93 (1978)
5. H. Rangwala, et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 296 (1994)

감 사 : 이 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

표 1. 촉매탑의 크기 및 실험조건

항목	기호	단위	값	비고
촉매탑의 단면적	A	m ²	6.6x10 ⁻⁴	직경 29mm
촉매탑의 높이	h	m	0.20	
촉매탑의 온도	T	K	318	45°C
중수흐름 유량	L	mol/s	0.012	0.33kg/m ² /s
탑상부의 중수흐름의 중수소 농도	x _T [*]	D mole fraction	0.036	0.040wt%
수소흐름 유량	G	mol/s	0.0089 - 0.014	
수소흐름 유량	F	m ³ /s	2.2x10 ⁻⁴ - 3.7x10 ⁻⁴	0.33 - 0.56m/s
탑하부 수소흐름의 중수소 농도	y _B	D mole fraction	1.2x10 ⁻⁴	120ppm
분리계수	α	-	3.39	45°C

표 2. Trickle bed에서의 촉매 활성화도

촉매	수소흐름 유속 (m/s)	Kya	Kya [*]	Pt 함량 (wt%)	증기상 ¹⁾ 반응속도상수 (mol D ₂ /s/g)
		m ³ /s/m ³	m ³ /s/kg-Pt		
상용 촉매	0.41	0.91	0.52	0.8	2.54x10 ⁻⁴
국산 촉매	0.33	0.87	0.60	0.8	2.89x10 ⁻⁴
	0.41	0.91	0.63		
	0.56	1.2	0.80		
국산 촉매(50%) + wire mesh rings	0.33	0.96	1.4	-	-
	0.41	1.8	2.6		
	0.56	1.9	2.8		

1) 25°C에서 외부물질저항이 없을 경우 (참고문헌 [3]에서 인용)

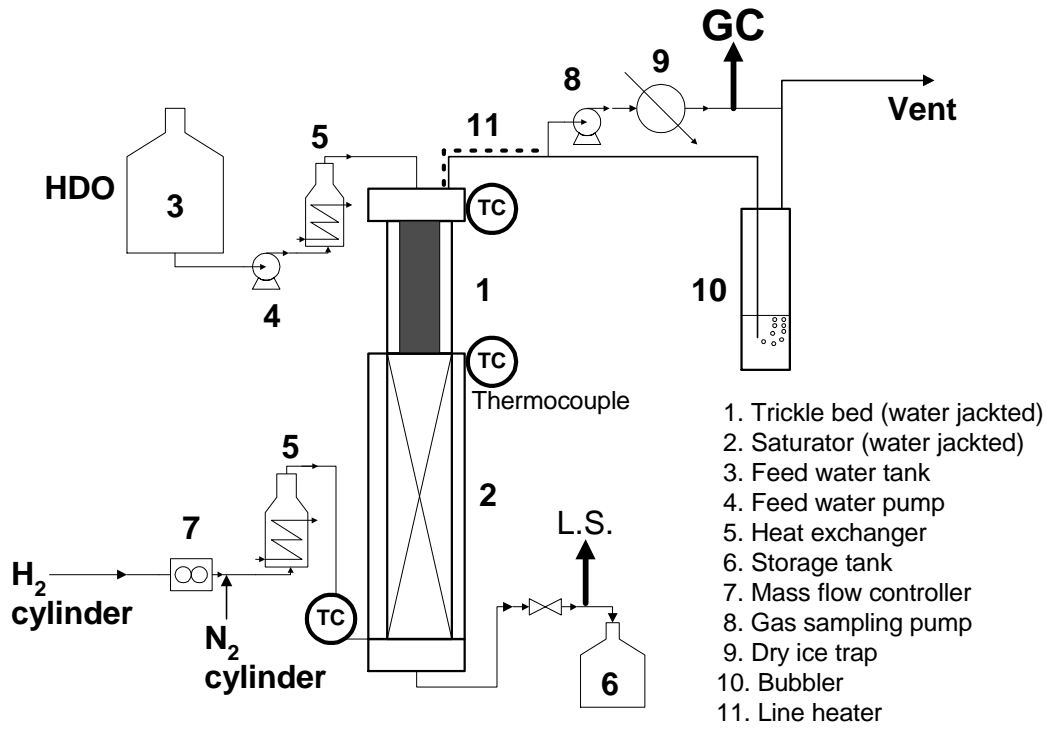


그림 1. Trickle bed형 액상촉매교환 반응장치의 개략도

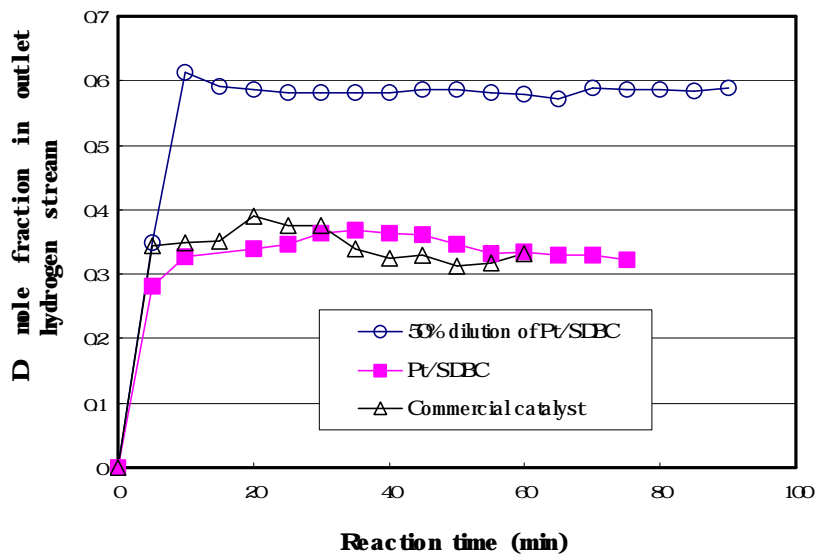


그림 2. 반응시간에 따른 탑상부 수소흐름중의 중수소 농도 변화 (수소유속: 0.41m/s)