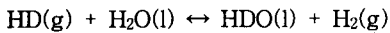


### 충전 촉매탑의 수소동위원소 교환반응 특성

백승우, 최희주, 안도희, 김광락, 이민수, 임성팔, 정홍석

한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

소수성 촉매가 충전된 CECE (Combined Electrolysis Catalytic Exchange) 공정은 그 분리계수가 크고 운전이 용이하여 액상의 물중에서 삼중수소를 제거하기에 적절한 공정이다. 캐나다와 일본 미국 등에서 각각의 촉매 및 운전조건에 따라 독자적으로 개발되어져 왔다. CECE 공정의 핵심은 전기분해조와 액상촉매교환 컬럼으로 구성되어 있다. 이 액상 촉매교환 컬럼에서는 기상의 중수소가 액상의 중수로 이동하는 반응의 경우 다음과 같이 수소와 물 사이의 수소동위원소 교환반응이 일어난다.



이 반응은 다음과 같이 두 단계를 거쳐서 일어나는 것으로 알려져 있다.



첫 번째 단계는 수소-수증기사이의 중수소 교환반응으로, 촉매에서 일어나며, 두 번째 단계는 물-수증기 사이의 반응으로 기-액 계면에서 일어난다. 친수성 촉매를 사용하는 경우 촉매가 물에 젖으면 활성이 급격히 저하되므로 액상을 과열 수증기상으로 가열해야 하는데, 이러한 공정을 기상 촉매교환공정이라고 한다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 위의 두 단계를 거치지 않고 한 단계 반응으로 조합할 수 있는 새로운 공정이 제시되었으며 공정 내에서 물과 수소가 직접 접촉하므로 이 공정을 액상촉매교환공정이라 한다. 이 공정은 액상 또는 포화수증기상의 물과 직접 접촉하여도 활성이 저하되지 않는 소수성촉매가 이용된다. 액상촉매교환공정에 있어서 액상촉매 교환탑은 여러 가지 형태로 개발되어져 왔으며 분리층(separated bed)형태와 trickle bed 형태가 잘 알려져 있다. 분리층 형태는 촉매활성 저하를 최대한 억제할 수 있으나 컬럼 높이가 높아지는 단점이 있다. trickle bed 는 물이 소수성촉매와 친수성 충전물의 혼합층 상부로부터 흘러내리고 수증기에 포화된 수소가 혼합층 상부로 올라가는 향류 흐름형이다. 이러한 trickle bed는 촉매에 물이 직접 접촉하므로 촉매의 활성저하가 감소할 가능성이 있는 반면에 컬럼의 구조가 간단하므로 컬럼 높이를 낮출 수 있다. 따라서 소용량의 수소동위원소교환반응 공정의 촉매탑으로는 trickle bed 형태를 이용하는 것이 장치 제작 및 운전에 있어서 유리하다.

본 연구에서는 개발된 소수성 촉매를 CECE 공정의 액상촉매 교환탑에 적용하기 위하여 trickle bed 형 촉매탑을 제작하여 물-수소 간의 중수소 교환반응에 대한 촉매활성측정 실험을 수행하였다. trickle bed에서의 촉매활성은 측정하기 위한 실험장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 촉매탑, 포화기, 중수소가스 공급장치, 기체순환펌프 및 온도조절장치들로 구성되어 있다. 내경 40mm, 높이 350mm의 촉매탑에는 소수성 촉매와 친수성 충전물의 혼합체가 채워져 있으며, 중수소가스의 농도 분석은 GC를 이용하였다.

친수성 충전물과 소수성 촉매를 혼합한 촉매 컬럼은 여러 가지 방법으로 구성될 수 있으나, 소수성 촉매에서의 수소-수증기 반응성뿐만 아니라 소수성 촉매와 가까운 영역에서 물-수증기 반응이 일어날 수 있도록 구성되어야 한다. Trickle-bed 형 촉매탑의 수소동위원소 교환반응성능을 향상시키기 위하여 자체 개발된 소수성 백금촉매(Pt/SDBC)와 친수성 충전물(Dixon gauze ring)로 촉매집합체를 구성하였다. Fig.2 에 Trickle-bed 실험에 사용될 소수성-친수성 촉매집합체의 구성을 나타내었다. 소수성 촉매 부근에서 물-수증기 교환반응이 일어나도록 친수성 충전물로 소수성 백금촉매를 둘러싼 형태를 취하였다.

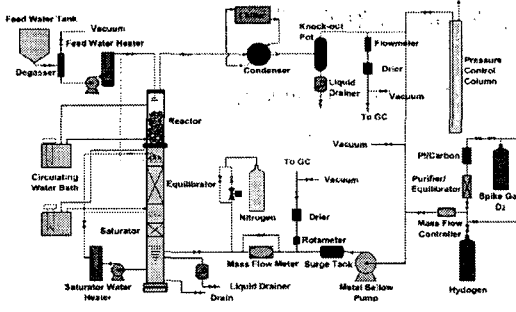


Fig.1 Experimental apparatus.

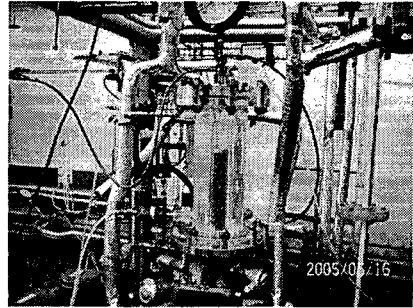


Fig. 2. Catalytic mixed bed.

물과 수소가 촉매층을 향류로 흐를 때 수소 흐름중의 중수소는 물로 이동한다. 이 때 같은 물수의 수소는 물로부터 수소로 이동하여 물질수지가 유지된다. 촉매탑 상하부의 수소흐름중의 중수소 농도를 측정하면 단위가  $m^3(STP)/s/m^3(\text{bed})$  인 총괄물질전달계수  $K_{ya}$ 를 다음과 같이 구할 수 있다. 이 값으로 촉매탑의 활성을 나타낸다.

$$K_{y,a} = \frac{V}{SZ} NTU$$

여기서  $V$ 는 수소유량( $m^3(STP)/s$ ),  $S$ 는 촉매탑 단면적( $m^2$ ),  $Z$ 는 촉매탑 높이( $m$ ) 이며,  $NTU$  (Number of Transfer Unit)는 이동단의 수이다.  $NTU$ 는 탑 전체에 대한 적분에 의해 구해지며, 중수소 농도가 낮을 때 평형선과 조작선이 선형이 되어 다음과 같이 구해진다.

$$NTU = \int_t^b \frac{dy}{y-y^*} = \frac{y_b - y_t}{\Delta y_L}, \quad \Delta y_L = \frac{(y - y^*)_b - (y - y^*)_t}{\ln \frac{(y - y^*)_b}{(y - y^*)_t}}$$

소수성촉매와 친수성 중전물 혼합체(6mm)를 충전하여 Table 1과 같은 조건에서 중수소 교환반응 실험을 수행하였다. 실험결과 측정된  $K_{ya}$  값은 0.8이었다. 향후 운전변수 변화에 따른 실험과 촉매탑내의 기-액 접촉성능 향상을 위한 구조개선을 수행 할 예정이다.

Table 1. Operating conditions for the trickle-bed.

|              |                                  |
|--------------|----------------------------------|
| 실험변수         | 설정값                              |
| 실험온도         | 60 °C                            |
| 수소유량         | 60 L/min                         |
| 촉매탑 입구 중수소농도 | 9600 ppm                         |
| 촉매탑 출구 중수소농도 | 7800 ppm                         |
| 물유량          | 90 ml/min                        |
| $K_{ya}$     | 0.8 $m^3(STP)/s/m^3(\text{bed})$ |

감사의 글: 본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.