

### 튜브형 촉매탑을 이용한 수소 동위원소 분리

손순환, 송규민, 김광신

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

#### 요 약

수소와 물 사이의 촉매교환공정은 중수 생산 및 삼중수소 분리를 위해 개발되어 왔다. 국산 소수성 촉매를 이용하여 새로운 튜브형 촉매탑을 고안하고, 수소와 물 사이의 수소 동위원소 분리를 실증하는 실험을 수행하였다. 국산 소수성 촉매는 Styrene Divinyl Benzene Copolymer 담체에 백금을 담지한 촉매로써, 모양은 실린더형이며, 직경이 4mm이다. 촉매 작용을 하지 않는 충전물은 wire mesh ring(3mmx3mm)이고, 튜브는 PCI사 membrane(PVDF)이다. 촉매탑의 직경은 2.5cm, 높이는 35cm였고, 온도는 333K, 압력은 0.1MPa였다. 기상 촉매반응만 시켰을 때 촉매탑이 정상상태에 도달되는데 약 3-5시간이 필요했으며, 액체 흐름이 있는 경우가 훨씬 짧았다. 촉매탑의 분리성능을 평가하기 위해 수소 동위원소 분리실험에서 얻은 기체 농도를 이용하여 물질전달계수(K<sub>y,a</sub>)를 계산하였다. K<sub>y,a</sub>는 0.2-0.5 sec<sup>-1</sup>였으며, 액체와 기체 유속에 의해 크게 영향을 받았다.

#### 1. 서 론

수소와 물 사이의 수소 동위원소 촉매교환공정은 중수의 농축, 제조 및 삼중수소의 분리에 이용되고 있는 공정중에서 가장 우수한 잠재력을 가지고 있는 공정이다. 촉매교환공정은 수소 동위원소 사이의 분리계수(separation factor)가 클 뿐만 아니라, 환경, 에너지, 안전성 측면에서 다른 공정에 비해 우수한 장점을 가지고 있기 때문이다.

수소 동위원소 교환과정은 두 단계로 이루어진다. 첫 번째는 수소 가스와 수증기 사이의 촉매 교환반응이며, 두 번째는 수증기와 물 사이의 교환과정이다.



첫 번째 반응은 단지 촉매상에서만 일어나며, 두 번째 반응은 기체와 액체 흐름 사이에 형성되는 계면에서 일어난다. 결국 두 가지 반응이 동시에 일어나므로써, 액체에서 기체로 또는 기체에서 액체로 수소 동위원소의 이동이 일어난다. 즉 세 번째 반응으로 수소 동위원소 교환과정을 간단하게 나타낼 수 있다.

종래의 촉매가 액체에서는 활성을 잃게 되므로, 수소와 물 사이의 동위원소 교환공정이 현실성이 없었다. 즉 두가지 반응이 동일한 반응기에서 일어나야 하므로 특수한 촉매가 필요하게 되었다. 1969년 Stevens는 촉매를 물로부터 격리하는 방법을 제안하였다. 즉 물을 반발하는 동시에 기상 반응물들은 촉매에 접근할 수 있도록 하는 방법을 제안하였다. 캐나다 AECL에서 백금이 담지된 촉매를 실리콘으로 코팅하는 방법, 소수성 물질인 다공성 테프론에 백금을 담지하는 방법, 탄소 백금 촉매를 테프론으로 코팅하고 세라믹 등에 결합시키는 방법등이 개발되었다. 한편 일본에서는 소수성 물질인 Styrene Divinyl Benzene Copolymer(SDBC)로 다공성 담체를 만들어 백금을 담지한 소수성 촉매를 개발하였으며, 중수를 농축하는 후진 중수증급기에 적용한 바 있다. 우리나라는 소수성 물질인 SDBC를 다공성 담체로 하여 소수성 촉매를 국산화하였다. 국산 소수성 촉매의

담체 재질은 일본산 촉매와 동일하지만, 다공성 담체의 제조방법 및 특성이 일본산 촉매에 비해 우수하다. 즉 담체 제조를 casting polymerization 방법으로 하여 제조수율이 우수한 장치 및 제조방법을 개발하였고, 담체의 물성도 더 우수한 것으로 판명되었다.

여기서는 국산 소수성 촉매를 이용하여 실험실 규모의 수소 동위원소 분리실험을 수행하였고, scale-up test의 필요성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 수소 동위원소 촉매교환반응장치 구성 및 절차

그림 1에 수소 동위원소 촉매교환반응장치의 개략도를 나타냈다. 촉매탑 및 흡수탑, 물 및 수소 가스 공급장치와 분석장치로 구성되어 있으며, 촉매탑의 실험조건을 조절하기 위한 보조장치들이 설치되어 있다. 촉매탑은 실린더형이며 직경이 2.5cm, 길이가 35cm이다. 촉매탑의 온도는 항온장치를 이용하여 조절(298-353K)되며, 압력은 0.1MPa이다. 액체는 분산기를 통해 탑상부에서 주입되며 중력에 의해 아래로 흐르도록 하였다. 수소를 탑하부에서 상부로 흘려보내면서 탑 상부에서 연속적으로 시료를 채취하여 분석하였다. 결국 액체는 재순환되고, 기체는 once-through 방식으로 운전된다. 촉매탑의 반응 온도를 조절하기 위해 2대의 항온조를 설치하였고, 기체 생성물의 분석 시 평형반응을 시키기 위해 추가로 1대의 항온조를 설치하였다. 시스템의 조절 및 데이터 수집 처리를 위한 장치를 설치하였다. 가스 분석은 Gas Chromatography로 하였으며, 중수 분석은 IR로 하였다. 주기적인 분석기 교정을 통해 분석의 신뢰도를 확보하였다.

### 2.2 장치 구성 재질

반응탑을 제외하고 물과 수소와 접촉하는 모든 재질은 stainless steel(SS304)로 하였다. 물은 증류수를 사용하고, 중수를 회석하여 원하는 농도의 액체 반응물을 제조하였다. 수소 가스는 천연 수소이며 필터로 정제한 후 사용하였다. 장치의 기동 및 정지시 폭발 방지를 위해 질소를 사용하였다.

본 실험에 사용된 촉매는 다공성 고분자 입자(SDBC)에 백금을 담지(0.8%)한 국산 소수성 촉매이다. 촉매 입자의 모양은 실린더형이며, 크기는 직경이 4mm이고, 높이는 2-4mm이다. 표 1에 본 실험에 사용된 국산 소수성 촉매의 특성을 나타냈다. 촉매 작용을 하지 않는 일반 충전물은 wire mesh ring으로 크기는 3mmx3mm이다. 촉매와 일반 충전물을 분리하는 튜브는 PCI MEMBRANE SYSTEMS의 membrane으로 크기는 직경이 1.25cm이고, 재질은 PVDF이다.

### 2.3 데이터 처리 및 해석

촉매탑의 성능은 두가지 인자로 나타낼 수 있다. 즉 기체상의 농도에 근거한 전체 물질전달계수( $K_p$ )와 교환반응에 필요한 effective area(a)로 나타낼 수 있다. 이들 인자에 대한 값은 실험으로 결정할 수 있는 양으로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

촉매교환반응의 분리 척도를 나타내는 분리계수는 식(4)로 나타낼 수 있다.

$$a = \left[ \frac{D}{H} \right]_{liquid} / \left[ \frac{D}{H} \right]_{gas} \quad (4)$$

촉매교환반응에 의한 동위원소 교환효율은 식(5)로 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{n - n_o}{n_e - n_o} \quad (5)$$

여기서  $n_o$  : inlet atom ratio of deuterium (D/H) in the gas stream

$n_e$  : equilibrium atom ratio of deuterium (D/H) in the gas stream

$n$  : outlet atom ratio of deuterium (D/H) in the gas stream

$n_e$ 는 식(4)를 이용하여 촉매탑으로 들어오는 액체의 동위원소 원자비(D/H)로부터 계산할 수 있다.

촉매탑의 동위원소 교환성능은 물질전달계수, 식(6)으로 나타낼 수 있다.

$$K_p a = \left[ \frac{F \cdot A}{V} \right] \cdot [-\ln(1 - \eta)] \quad (6)$$

여기서  $K_{ya}$  :  $m^3$  HD at STP per second per  $m^3$  of catalyst packed bed  
 $F$  : superficial flow rate of hydrogen gas in  $m/s$  measured at STP  
 $A$  : cross section area in  $m^2$   
 $V$  : volume of catalyst packed bed in  $m^3$

식(6)은 기체 반응물이 촉매 담체의 표면까지 전달되는데 대한 저항, pore diffusion과 surface reaction에 대한 내부저항과 H<sub>2</sub>O 수증기가 촉매 담체의 표면에서 물로 전달되는데 대한 외부저항이 모두 합성된 것이다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 정상상태 도달시간

운전 초기에 촉매반응이 정상상태에 도달되는데 필요한 시간을 여러번 측정하였다. 그림 2에 온도 333K에서 기체 유속을 1.5 l/sec로 했을 때, 촉매탑 상부에서의 기체중 HD 농도변화를 나타냈다. 수증기와 수소만 통과시켜 촉매반응을 시켰을 때 정상상태에 도달되는데 약 3시간이 필요했다. 이 경우는 기상 반응물이 촉매탑내에서 확산 및 흡착과정을 통해 평형에 도달되는 시간을 의미하며, 촉매탑의 지연시간으로 볼 수 있다. 이는 촉매탑의 높이와 기체 유속에 따라 결정되며, 기체 유속이 감소하면 지연시간이 증가한다. 기체 유속이 0.5 l/sec인 경우 정상상태에 도달되는데 약 5시간이 소요되었다. 그러나 액체를 기체와 countercurrent로 흘려보내면 전혀 다른 결과를 볼 수 있다. 그림 3은 액체를 흘려보내면서 측정한 기체중 HD 농도변화를 나타냈다. 이 경우는 촉매탑 상부에서도 동시에 수증기와 수소 가스가 반응하여 HD가 생성되기 때문에 지연시간이 생기지 않음을 알 수 있다.

#### 3.2 기체 유속의 영향

그림 4에 기체 유속에 따른 물질전달계수의 변화를 나타냈다. 액체 유속이 60cc/min인 경우, 기체 유속이 2.5 m/s STP 에서 flooding 가능성이 있었으며, 그 이상의 유속에서 운전하는 것은 의미가 없다. 그림 4에서 물질전달계수에 대한 기체 유속의 영향은 분명하다. 이러한 영향은 촉매교환과정에서 외부 저항이 물질전달에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다.

기체 유속의 영향중에서 일부는 기체 유속이 증가하므로써 liquid hold-up이 증가한 결과이다. 기체 유속이 증가하면 압력강하가 커지며, 탑내의 liquid hold-up이 급격하게 증가하기 시작한다. 이점을 일반적으로 lower loading point라 한다. 탑내의 liquid hold-up이 증가하면 액체 분산이 좋아지고, 이에 따라  $K_{ya}$ 가 증가하게 된다. loading point 근처에서는 다른 현상도 일어난다. 충전탑은  $N_{Re} < 10$ 에서는 laminar flow regime에서 운전되며,  $N_{Re} > 1000$ 에서는 fully turbulent regime에서 운전된다. laminar 영역에서는 외부 물질전달이 molecular diffusion에 의한 것이며, 기체 유속에 독립적이다. turbulent 영역에서는 외부 물질전달이 convection에 의한 것이며, 기체 유속의 함수이다. 기체 유속이 10m/s STP에 도달할 때까지 fully turbulent 조건이 되지 않는다. 따라서 기체 유속이 10m/s 이하에서 얻어진 모든 데이터는 transition 영역에 있는 것이다.

#### 3.3 액체 유속의 영향

그림 4는 액체 유속을 60cc/min 및 45cc/min로 했을 때, 기체 유속에 따른  $K_{ya}$ 의 변화를 나타낸 것이다.  $K_{ya}$ 에 대한 액체 유속의 영향이 분명함을 볼 수 있으며, 액체 유속이 크면 기체 유속에 더 민감하게 영향을 받게 됨을 알 수 있다. 즉 액체 유속이 큰 경우, 기체 유속이 증가하면 liquid hold-up이 더 급격하게 증가하게 되고, 이에 따라 액체 분산이 좋아져 물질전달속도가 증가하기 때문이다. Shulman 등은 일반 충전탑에서 교환속도에 대한 액체 유속의 영향을 분석하였다. 그들은 거의 동일한 수준의 증가를 관찰하였다. 이러한 증가는 effective vapor/liquid mass transfer area의 증가에 기인한 것이다. 여기서는 액체 유속의 증가가 기액 교환속도를 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

새로 고안된 촉매탑은 trickle-bed와 유사한 거동을 보이며, 내부 및 외부 물질전달속도가 촉매탑의 성능을 결정하는데 매우 중요함을 알 수 있었다. 이 연구에서 측정한  $K_{ya}$ 는 실제 공정에서 필요한 값에 비해 작지만, 이는 본 실험에서 사용된 기체 유속이 너무 낮기 때문이다. 즉 기체 유속을 크게 할 경우, 충분히 높은  $K_{ya}$ 를 얻을 수 있을 것이다.

촉매탑의 성능을 향상시키기 위해서는 다음과 같은 분야에서의 개선이 필요하다.

- 1) 액체 분산(Liquid Distribution)
- 2) Internal Structure
- 3) Catalyst Aging

기액 계면을 통한 물질전달속도를 최대화하기 위해서는 액체의 분산을 좋게 하여야 하며, 이를 위해서는 촉매 및 충전물의 충전방법을 개선하여야 한다. 내부 전달속도를 향상시키기 위해서는 pore structure, 백금담지량 및 백금분산을 최적화할 수 있는 가능성을 조사하여야 한다. 마지막으로 촉매의 활성저하는 기공내에 물이 응축되기 때문이다. 이를 방지하기 위해서는 물을 잘 반발하는 다른 소수성 기술 또는 새로운 촉매 충전방법이 필요하다. 결국 실제 공정에 사용되었을 때, 촉매의 활성이 약 5년 정도는 높게 유지되어야 한다.

#### 참고문헌

1. J. T. Enright and T. T. Chung, Deuterium Exchange Between Hydrogen and Water In a Trickle Bed Reactor, Can. J. Chem. Engng., Vol. 56(1978)
2. 송명재 등, "삼중수소 분리용 고분자 촉매 및 교환공정 개발", KEPRI-93N-J02, 전력연구원 (1995)
3. 안도희 등, "소수성 촉매를 이용한 기상 촉매교환공정의 해석", 한국원자력학회, '97 춘계 학술대회, (1997)
4. H. L. Shulman, et al., Wetted and Effective-interfacial Areas Gas- and Liquid-phase Transfer Rates, AIChE J. 1 (1955)

표 1. 국산 소수성 촉매의 특성

물성	단위	값
BET surface area	m <sup>2</sup> /g	403
Micropore area	m <sup>2</sup> /g	161
Mesopore area	m <sup>2</sup> /g	242
Pore volume	cc/g	0.92
Principial pore radius	Å	17.1
Apparent density	g/ml	0.17
Shape		Pellet type
Pt loading	wt. %	0.8

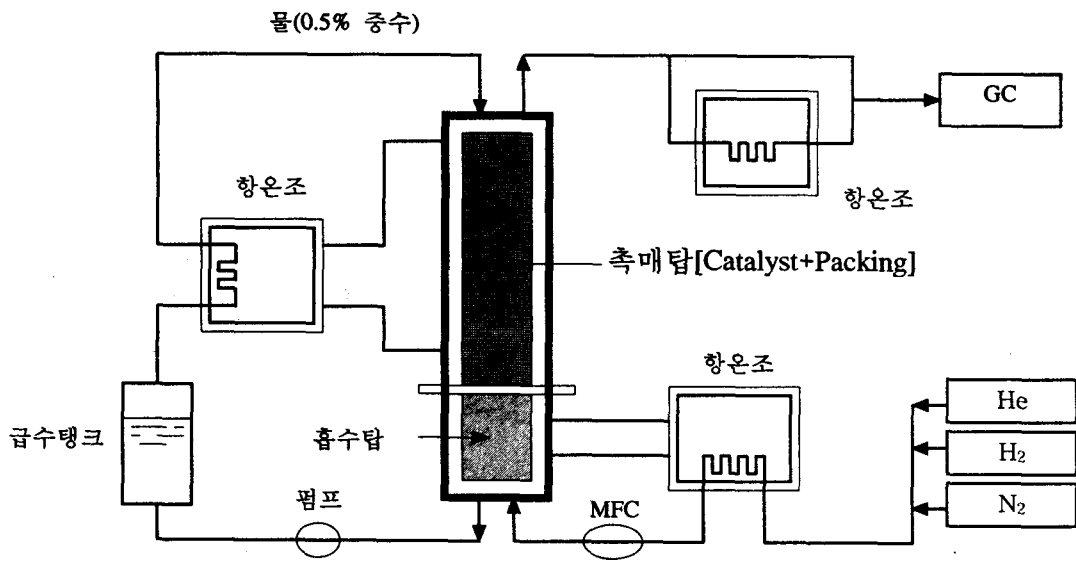


그림 1. 수소 동위원소 촉매교환반응장치 개략도

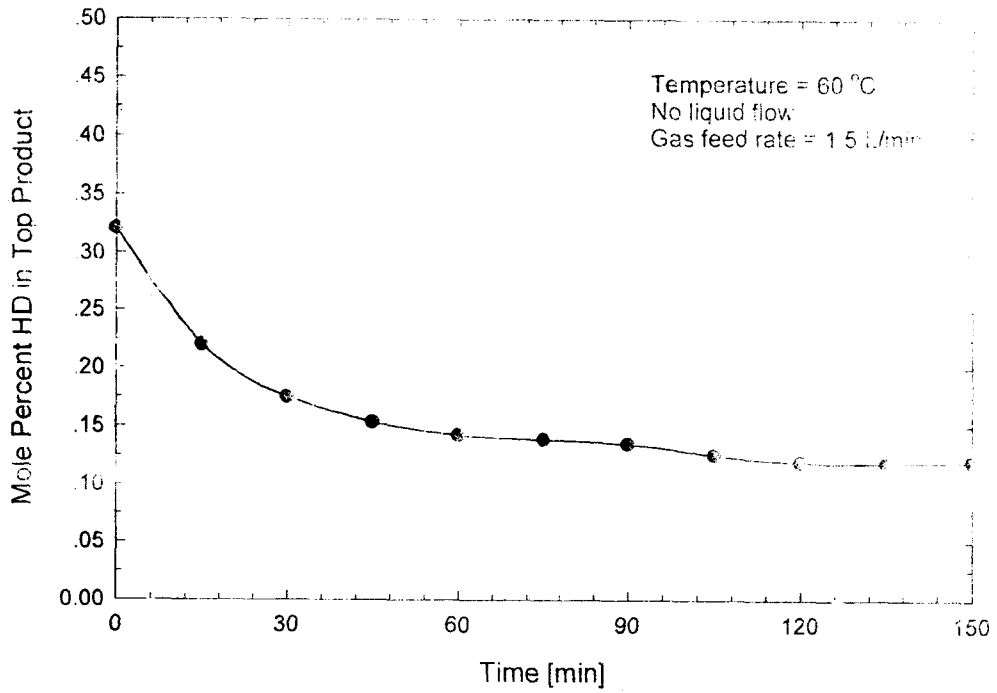


그림 2. 기상 촉매반응시 정상상태 도달시간

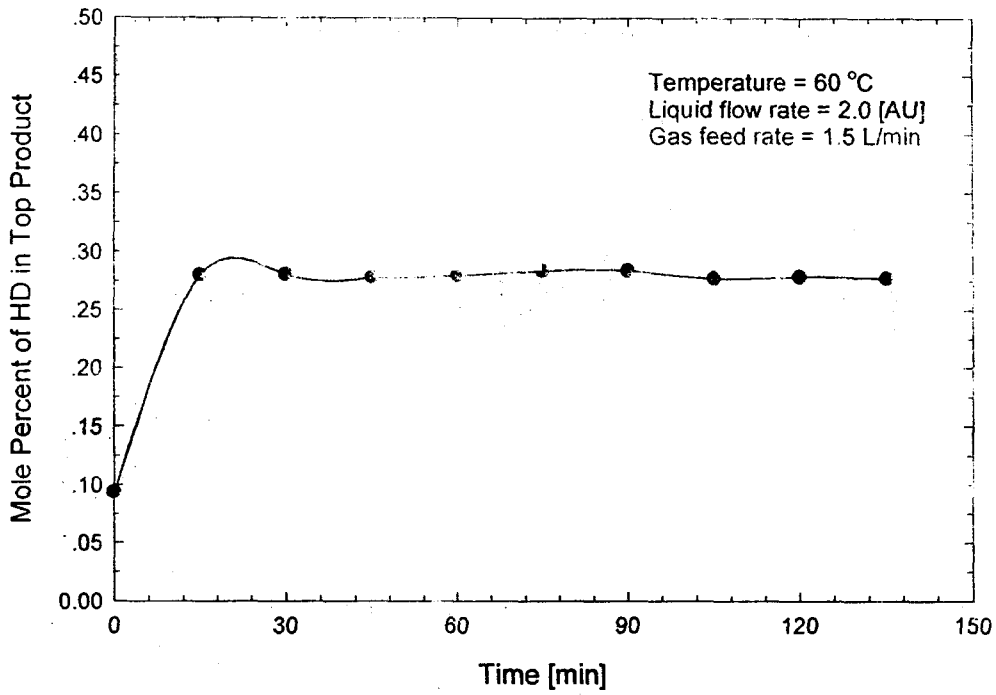


그림 3. 액상 촉매반응시 정상상태 도달시간

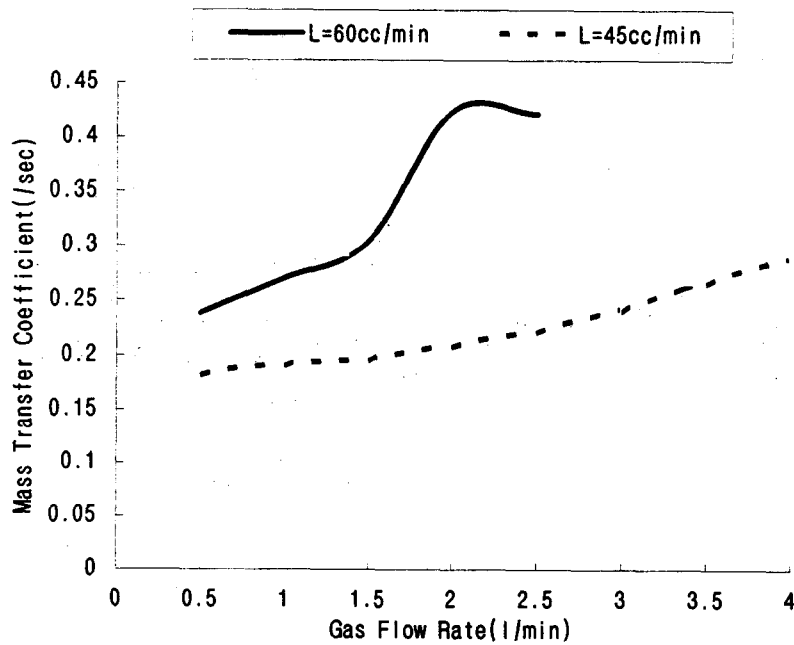


그림 4. 촉매담 분리성능에 대한 기체 및 액체 유속의 영향