

맺 는 말

부틸고무의 수열분해는 무질서한 열분해물림새로 진행되며 수열분해반응의 겉보기 활성화에너지는 182.8kJ/mol이다.

참 고 문 헌

- [1] 주재천 등; 화학전서 31(고분자생성반응), 김일성종합대학출판사, 389~390, 1996.
- [2] Vinita Dubey et al.; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 34, 112, 1995.
- [3] James E. Mark; Polymer Data Handbook, Oxford University Press, 365~366, 1998.
- [4] M. Hussein; Results in Physics, 9, 511, 2018.
- [5] 张锦虹; 辽宁化工, 6, 49, 1993.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

On the Hydrothermal Decomposition Property of Butyl Rubber

Jon Su Yong, Kim Yong Nam

The hydrothermal decomposition of butyl rubber is conducted by the random pyrolysis mechanism and the apparent activation energy of the hydrothermal decomposition reaction is 182.8kJ/mol.

Keywords: butyl rubber, hydrothermal decomposition

물-수소계에서의 중수소교환에 대한 백금촉매의 활성에 미치는 인자들의 영향

김신혁, 유별, 김증만

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《대학에서는 사회주의강국건설에서 나서는 리론실천적, 과학기술적문제들을 원만히 해결하며 기초과학부문을 발전시키고 첨단과학기술분야를 개척하는데 중심을 두고 과학연구 사업을 진행하여야 합니다.》

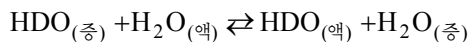
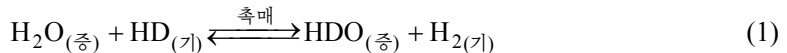
백금촉매가 존재하는 물-수소계에서 진행되는 중수소교환반응[2]은 중수생산에 효과적으로 리용되고있다.[4, 6]

우리는 촉매결면의 물-수소계에서 진행되는 중수소교환과정의 총괄물질이동결수를 해석적으로 결정할수 있는 공식[1]을 제기하였다.

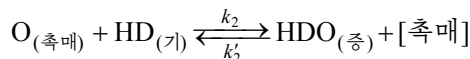
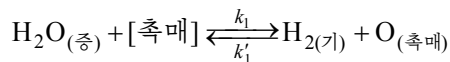
론문에서는 이 공식을 리용하여 물-수소계에서의 중수소교환에 대한 백금촉매의 활성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 리론적으로 고찰하고 실험자료에 기초하여 공식의 적용가능성을 론의하였다.

리론적고찰

물-수소계에서의 중수(HDO)농축과정은 두단계 즉 수증기-수소계에서의 중수소교환 단계 및 수증기와 물사이의 중수소교환단계를 거쳐 진행된다.[6]



반응 (1)은 촉매작용에 의한 수증기의 해리단계와 촉매재생단계로 구성된다.[5]



중수소교환과정에서 촉매의 단위체적당 총괄물질이동결수는 다음과 같이 표시된다.[1]

$$K_x a = \frac{k_2'}{1 + k_2 C_{\text{HD}}^0 / (k_1' C_{\text{H}_2}^0)} \cdot \frac{2a}{\beta \sqrt{\theta}} \left[1 - \frac{\ln(1 + \beta \sqrt{\theta})}{\beta \sqrt{\theta}} \right] \quad (2)$$

여기서 a 는 촉매의 비표면적, C_{HD}^0 과 $C_{\text{H}_2}^0$ 은 각각 기체상에서 HD와 H_2 의 물질량농도, $\theta = z_0 / w_0$, z_0 은 특성선의 길이, w_0 은 반응물의 선속도이며 β 는 다음식으로 표시된다.

$$\beta = \frac{2k_2'}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_2 y}{k_1'(1-y)}} \left[\alpha \left(\frac{1-x}{1-y} \cdot \frac{b}{\sqrt{D_{\text{HD}}}} + \frac{y}{1-y} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{\text{H}_2\text{O}}}} \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{D_{\text{HDO}}}} + \frac{x}{1-y} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_{\text{H}_2}}} \right) \right] \quad (3)$$

여기서 α 는 중수소분리결수, $b = (C_{\text{H}_2\text{O}}^0 + C_{\text{HDO}}^0)/(C_{\text{H}_2}^0 + C_{\text{HD}}^0)$ 은 수증기와 수소의 물질량농도비, $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 과 C_{HDO}^0 은 각각 증기상에서 H_2O 와 HDO 의 물질량농도, x 와 y 는 각각 증기상과 기체상에서 중수소성분의 물질량분률, D_{HD} 와 $D_{\text{H}_2\text{O}}$, D_{HDO} , D_{H_2} 은 각각 해당하는 성분의 확산결수이다.

$\beta\sqrt{\theta} \gg 1$, $x \ll 1$, $y \ll 1$ 일 때 식 (2)와 (3)은 다음과 같이 된다.

$$K_x a \approx \frac{2k'_2 a}{1 + \frac{k_2}{k'_1} \cdot \frac{y}{1-y}} \cdot \frac{1}{\beta\sqrt{\theta}} \approx 2k'_2 a \frac{1}{\beta\sqrt{\theta}}$$

$$\beta \approx \frac{2k'_2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha b}{\sqrt{D_{\text{HD}}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{HDO}}}} \right)$$

이 식들로부터 다음식이 얻어진다.

$$K_x a \approx \sqrt{\pi} a \cdot \frac{1}{\frac{\alpha b}{\sqrt{D_{\text{HD}}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{HDO}}}} \cdot \sqrt{\frac{z_0}{w_0}}} \quad (4)$$

한편 확산결수와 온도 및 압력사이의 관계는 다음과 같다.[3]

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{W_1}{W_2} \cdot \frac{P_0}{P}$$

여기서 $D_0 = 0.2\eta_0 W_2 / (M T_0^2 P_0 W_1)$ 와 η_0 은 온도와 압력이 각각 T_0 및 P_0 일 때 주어진 물질의 확산결수와 동력학적점성결수, M 은 주어진 물질의 분자량, W_1 과 W_2 는 각각 1종 및 2종의 충돌적분이다.

이 식을 고려하면 식 (4)는 다음과 같이 된다.

$$K_x a \approx \frac{a(\pi P_0 w_0 / z_0)^{1/2} (T/T_0)^{3/4}}{\alpha b / \left(D_0 \frac{W_1}{W_2} \right)_{\text{HD}}^{1/2} + 1 / \left(D_0 \frac{W_1}{W_2} \right)_{\text{HDO}}^{1/2}} \cdot P^{-1/2} \quad (5)$$

한편 식 (2)는 다음과 같이 쓸수 있다.

$$K_x a = \frac{2k'_2 a}{1 + \frac{k_2}{k'_1} \cdot \frac{y}{1-y}} \cdot \frac{1}{\beta z_0^{1/2}} \left[1 - \ln \left(1 + \beta \sqrt{\frac{z_0}{w_0}} \right) / \left(\beta \sqrt{\frac{z_0}{w_0}} \right) \right] w_0^{1/2}$$

촉매결면근방에서 반응물의 선속도가 w_0 부터 령까지 감소된다는것을 고려하여 w_0 대신에 $w_0/2$ 을 옷식에 대입하면 근사적으로 다음의 관계가 얻어진다.

$$K_x a \propto w_0^{0.4} \quad (6)$$

그리고 실천에서 z_0 은 촉매립자의 직경으로 되기때문에 주어진 촉매립자가 구모양이라고 가정한다면 $z_0 = (s_0/\pi)^{1/2}$ 이며 단위체적당 촉매립자수가 N_0 일 때 촉매의 비표면적은 $a = N_0 s_0$ 이므로

$$\sqrt{z_0} = \left(\frac{a}{\pi N_0} \right)^{1/4} = c a^{1/4}$$

으로 된다. 따라서 $\sqrt{\theta} = ca^{1/4}/\sqrt{w_0}$ 이다. 여기서 s_0 은 촉매립자의 표면적, $c = [1/(\pi N_0)]^{1/4}$ 이다.

이 식을 고려하면 식 (2)는 다음과 같이 쓸수 있다.

$$K_x a = \frac{k'_1 k'_2 C_{H_2}^0}{k'_1 C_{H_2}^0 + k_2 C_{HD}^0} \cdot \frac{2\sqrt{w_0}}{c\beta} \left[1 - \ln \left(1 + c\beta \frac{a^{1/4}}{\sqrt{w_0}} \right) \right] \left/ \left(c\beta \frac{a^{1/4}}{\sqrt{w_0}} \right) \right] a^{3/4} \quad (7)$$

식 (5), (6), (7)로부터 물-수소계에서 진행되는 중수소교환과정에서 촉매의 단위체적당 총괄물질이동결수는 압력의 -0.5제곱과 반응물선속도의 0.4제곱, 촉매비표면적의 0.75 제곱에 비례한다고 추정할수 있다.

실험결과 및 고찰

백금촉매의 활성화에 미치는 압력의 영향 $T = 298 \sim 333K$, $P = 0.1 \sim 1.7MPa$ 인 조건에서 자름면적이 $310cm^2$ 이고 백금촉매층의 높이가 3.15m인 동위원소교환탑으로 수소기체를 2.5m/s로, 물을 $2.04kg/(m^2 \cdot s)$ 로 통과시키면서 중수소교환에 대한 백금촉매의 활성을 검토한 실험결과[2]에 의하면 백금촉매의 단위체적당 총괄물질이동결수(따라서 촉매활성)는 압력의 -0.4제곱에 비례한다.

$$K_x a \propto P^{-0.4}$$

이 결과는 식 (5)와 거의나 근사하며 편차는 약 20%정도이다.

백금촉매의 활성화에 미치는 반응물흐름속도의 영향 $T = 298 \sim 333K$, $P = 0.1MPa$ 인 조건에서 자름면적이 $4.8cm^2$ 이고 백금촉매층의 높이가 20.3cm인 동위원소교환탑으로 수소기체를 0.05~1.4m/s로, 물을 $2.1kg/(m^2 \cdot s)$ 로 통과시키면서 중수소교환에 대한 백금촉매의 활성을 검토한 실험결과[2]에 의하면 백금촉매의 단위체적당 총괄물질이동결수(따라서 촉매활성)는 반응물선속도의 0.3제곱에 비례한다.

$$K_x a \propto w_0^{0.3}$$

이로부터 식 (6)은 실험결과와 비교적 일치된다는것을 알수 있다.

백금촉매의 활성화에 미치는 촉매비표면적의 영향 백금촉매의 비표면적이 $0.06m^2/cm^3$ 이하인 조건에서 중수소교환에 대한 백금촉매의 활성을 검토한 실험결과[2]에 의하면 다음의 관계식이 얻어진다.

$$K_x a \propto a^{0.75}$$

이 식은 식 (7)과 잘 일치된다.

맺는 말

1) 촉매결면의 물-수소계에서 진행되는 중수소교환과정의 총괄물질이동결수에 대한 공식에 기초하여 백금촉매의 활성화에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 이론적으로 고찰하고 그 결과를 실험자료에 기초하여 확증하였다.

2) 촉매결면의 물-수소계에서 진행되는 중수소교환과정의 총괄물질이동결수에 대한 공식은 주어진 반응계에서의 백금촉매활성연구에 충분히 적용할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 66, 3, 107, 주체109(2020).
- [2] В. М. Андреев и др.; Тяжёлые изотопы водорода в ядерной технике, Атомиздат, 338~357, 1987.
- [3] А. А. Розен; Теория разделения изотопов в колоннах, Энергоатомиздат, 275~300, 1962.
- [4] J. L. Aprea et al.; International Journal of Hydrogen Energy, 27, 741, 2002.
- [5] J. Hagen; Industrial Catalysis, Wiley-VCH, 99~113, 2006.
- [6] 肖嘯庵; 同位素分离, 原子出版社, 231~250, 1999.

주체109(2020)년 7월 5일 원고접수

Influences of Factors on the Activity of Platinum Catalyst to Heavy Hydrogen Exchange under Water-Hydrogen System

Kim Sin Hyok, Yu Pyol and Kim Jung Man

We theoretically considered the influences of some factors on the activity of platinum catalyst by using the formula about the overall mass transfer coefficient of heavy hydrogen exchange process under water-hydrogen system of the catalyst surface. And we corroborated the applicability of this formula on the basis of the experimental data.

Keywords: heavy hydrogen, catalyst