

불균일계촉매우에서 중수소가 교환되는 1차가역비정상과정에서의 반응속도

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.》

백금촉매우에서 수증기와 수소사이에 진행되는 중수소교환반응은 전형적인 불균일계동위원소교환반응이다.[2] 이 반응에 적용할수 있는 적합한 반응속도방정식을 설정하고 성분들의 농도와 반응속도를 해석적으로 결정하는것은 실천에서 중요한 문제로 제기된다.[3]

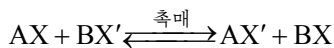
선행연구[2]에서 불균일계동위원소교환반응에 적용한 반응속도방정식은 균일계에서 성립하는 질량작용의 법칙에 기초하여 정의된것으로서 불균일계동위원소교환반응의 운동학적과정을 설명하지 못하며 실제적인 반응계를 설계하고 성분들을 분석하는데 리용할수 없다.

우리는 촉매결면에서 진행되는 요소반응들에 대한 질량작용의 법칙을 제2종경계조건으로 제기하고 불균일계촉매우에서 중수소가 교환되는 1차가역비정상과정에서의 반응속도를 해석적으로 결정할수 있는 반응속도방정식을 얻기 위한 연구를 하였다.

1. 불균일계동위원소교환과정에서의 제2종경계값문제

일반적으로 동위원소교환반응에서는 동위원소들의 질량차이로 인한 결합에너르기의 미세한 차이와 관련된 열효과를 무시할수 있으며 따라서 반응이 평온상태에서 진행된다고 볼수 있다.

촉매가 있는 반응계에서 반응물과 생성물은 비압축성이고 이동하며 촉매결면에서는 다음의 동위원소교환반응이 진행된다고 하자.



여기서 X와 X'는 한가지 원소의 서로 다른 동위원소이다.

이 경우에 성분들의 분포는 다음의 방정식들을 만족시킨다.[1]

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial \tau} + (\vec{v} \cdot \operatorname{grad}) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{grad} P + \nu \Delta \vec{v} + \vec{F}$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} + (\vec{v} \cdot \operatorname{grad}) C_j = \operatorname{div} (D_j \operatorname{grad}) C_j \quad (1)$$

여기서 \vec{v} 와 ρ , ν 는 각각 반응물 또는 생성물의 이동속도와 밀도, 운동학적점성계수, \vec{F}

는 단위체적의 반응물 또는 생성물에 작용하는 바깥힘, P 는 계의 압력, C_j 와 D_j 는 각각 j 번째 성분의 농도와 확산계수, τ 는 요소반응시간이다.

반응물 또는 생성물의 확산계수가 일정하다고 가정할 때 식 (1)의 경계조건으로는 상 내부와 촉매결면에서의 농도구배로 인한 반응물 또는 생성물의 이동속도가 촉매결면에서의 반응속도와 같아지는 조건으로 설정할수 있다. 그러므로 촉매결면에서의 요소반응들에 대한 질량작용의 법칙이 만족된다면 촉매결면의 법선방향을 반응물 또는 생성물의 확산방향으로 설정한 경우에 제2종경계조건은 다음식으로 주어진다.

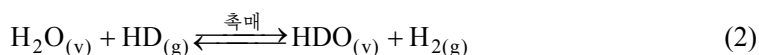
$$-D_j \vec{n} \cdot \text{grad} C_j \Big|_{\Sigma} = k \prod_{i=1} (C_{i,m}^s)^{q_{i,m}} - k' \prod_{i=1} (C_{i,p}^s)^{q_{i,p}} = J$$

여기서 $C_{i,m}^s$ 와 $C_{i,p}^s$ 는 각각 촉매결면에서 i 번째 반응물성분과 생성물성분의 농도, $q_{i,m}$ 과 $q_{i,p}$ 는 각각 주어진 요소반응에서 i 번째 반응물성분과 생성물성분의 반응차수, k 와 k' 는 각각 정반응과 역반응의 속도상수, J 는 촉매결면에서의 요소반응속도, \vec{n} 는 반응물 또는 생성물확산방향의 단위벡터이며 Σ 는 반응면을 의미한다.

결국 촉매결면에서 진행되는 불균일계의 반응속도는 초기조건과 제2종경계조건이 설정되었을 때 식 (1)의 풀이에 귀착된다.

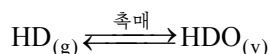
2. 1차가역반응이 진행되는 중수소교환계에서의 비정상과정

물-수소계에서의 중수농축은 수증기와 수소사이에 진행되는 중수소교환반응에 의하여 실현된다.



여기서 v 와 g 는 각각 수증기상과 기체상을 표시한다.

이 반응에서 다량성분인 $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ 와 $\text{H}_{2(g)}$ 의 농도변화는 매우 작으므로 운동학연구에서는 그것들의 농도를 상수로 취급할수 있다. 따라서 반응 (2)는 다음과 같은 겉보기1차가역반응으로 취급할수 있다.



이 경우에 식 (1)의 풀이를 간단히 구하기 위하여 촉매의 결면($y=0$)은 미끈하고 반응물과 생성물은 y 축방향으로 확산되며 위의 가정들이 만족된다고 하자.

위의 반응계에서는 대류운동이 일어나지 않으므로 반응물과 생성물의 분포는 다음의 편립면미분방정식을 만족시킨다.

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial \tau} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2} \\ \frac{\partial C_2}{\partial \tau} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} \end{cases} \quad (3)$$

여기서 C_1 과 D_1 , C_2 와 D_2 는 각각 $\text{HD}_{(g)}$ 와 $\text{HDO}_{(v)}$ 의 농도 및 확산계수이다.

이 식의 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$\tau = 0, y \geq 0 \text{ 일 때 } C_1 = C_1^0, C_2 = C_2^0$$

$$\tau > 0, y=0 \text{ 일 때 } \begin{cases} D_1 \left(\frac{\partial C_1}{\partial y} \right)_{y=0} = k C_1^s - k' C_2^s = J \\ D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial y} \right)_{y=0} = -k C_1^s + k' C_2^s = -J \end{cases}$$

$$\tau > 0, y \rightarrow \infty \text{ 일 때 } C_1 = C_1^0, C_2 = C_2^0$$

여기서 C_1^0 과 C_2^0 은 각각 $\text{HD}_{(\text{g})}$ 와 $\text{HDO}_{(\text{v})}$ 의 초기농도, C_1^s 와 C_2^s 는 각각 촉매결면에서 $\text{HD}_{(\text{g})}$ 와 $\text{HDO}_{(\text{v})}$ 의 농도이다.

이 조건에서 식 (3)의 풀이는 다음과 같다.

$$\begin{cases} C_1^s = C_1^0 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{D_1}} J \\ C_2^s = C_2^0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\tau}{D_2}} J \end{cases} \quad (4)$$

따라서 $k C_1^s - k' C_2^s = J$ 라는것을 고려하면 준정상근사에 대응하는 반응속도방정식은 다음과 같다.

$$J = \frac{k C_1^0 - k' C_2^0}{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k}{\sqrt{D_1}} + \frac{k'}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{\tau}} = \frac{J_0}{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k}{\sqrt{D_1}} + \frac{k'}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{\tau}} \quad (5)$$

여기서 $J_0 = k C_1^0 - k' C_2^0$ 은 초기반응속도이다.

그러므로 관계식 $k/k' = C_2^0/C_1^0$ 이 성립한다면 반응계는 초기부터 평형상태에 있으며 따라서 중수소교환반응은 진행되지 않는다. 그러나 초기에 반응계가 평형상태에 있지 않다면 촉매결면에서 성분들의 농도가 시간에 따라 변화되면서 반응계가 평형에 도달할수 있다.

이 경우에 식 (5)를 식 (4)에 대입하면 촉매결면에서 성분들의 농도는 다음과 같이 표시된다.

$$C_1^s = C_1^0 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{D_1}} \cdot \frac{k C_1^0 - k' C_2^0}{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k}{\sqrt{D_1}} + \frac{k'}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{\tau}}$$

$$C_2^s = C_2^0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{D_2}} \cdot \frac{k C_1^0 - k' C_2^0}{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k}{\sqrt{D_1}} + \frac{k'}{\sqrt{D_2}} \right) \sqrt{\tau}}$$

이 식들로부터 평형상태($\tau = \infty$)에서 다음식이 얻어진다.

$$k C_{1,\infty}^s - k' C_{2,\infty}^s = 0$$

한편 정반응과 역반응의 특성시간을 각각 $\tau_{kD,1} = D_1/k_1^2$, $\tau_{kD,2} = D_2/k_2^2$ 로 정의하면 식 (5)를 다음과 같이 쓸수 있다.

$$J = \frac{J_0}{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{\tau_{kD,1}}} + \frac{1}{\sqrt{\tau_{kD,2}}} \right) \sqrt{\tau}} = \frac{J_0}{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\tau}{\tau_{kD}^0}}}$$

여기서 $\frac{1}{\sqrt{\tau_{kD}^0}} = \frac{1}{\sqrt{\tau_{kD,1}}} + \frac{1}{\sqrt{\tau_{kD,2}}}$ 이다.

$\tau_{kD,1} \ll \tau_{kD,2}$ 인 경우에는 $\tau_{kD}^0 \approx \tau_{kD,1}$ 로 되므로 반응계는 1차비가역반응계로 전환된다.

맺 는 말

촉매겉면에서 진행되는 요소반응들에 대한 질량작용의 법칙을 제2종경계조건으로 하고 다성분대류확산방정식을 풀이하여 불균일계촉매우에서 중수소가 교환되는 1차가역비정상과정에서의 반응속도를 해석적으로 결정할수 있는 반응속도방정식을 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] Г. Левич; Физико-химическая гидродинамика, Издательство наука, 130~148, 1959.
- [2] В. М. Андреев и др.; Тяжёлые изотопы водорода в ядерной технике, Атомиздат, 338~357, 1987.
- [3] J. L. Aprea et al.; International Journal of Hydrogen Energy, 27, 741, 2002.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

Reaction Rate in the First Order Reversible Nonstationary Process in Which Heavy Hydrogen is Exchanged on the Heterogeneous Catalyst

Yu Pyol, Kim Jung Man

We found the equation about the reaction rate in the first order reversible nonstationary process in which heavy hydrogen was exchanged on the heterogeneous catalyst by solving the multicomponent convection diffusion equation under the second boundary condition given by the law of mass action about the elementary reactions being progressed on the surface of catalyst.

Keywords: heavy hydrogen, exchange