

단 신

Pd/C 촉매상에서 하이드라진에 의한 용존산소 환원반응의 속도론

서 곤[†] · 박경준 · 문전수* · 박태진**

전남대학교 공과대학 공업화학과

*전력연구원 수화학연구팀

**한국과학기술연구원 화공연구부

(1995년 10월 11일 접수, 1996년 4월 3일 채택)

Kinetics of the Reduction Reaction of Dissolved Oxygen by Hydrazine over Pd/C Catalysts

Gon Seo[†], Kyoung Jun Park, Jeon Soo Moon* and Tae Jin Park**

Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Water Chemistry Team, Korea Electric Power Research Institute, Munji-Dong, Yusung-Ku, Taejeon 305-380, Korea

**Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received 11 October, 1995; accepted 3 April 1996)

요 약

활성탄 담지 팔라듐 촉매상에서 하이드라진에 의한 용존산소의 환원반응을, 15-35°C, 하이드라진/용존산소의 초기 농도 비가 1.5-5, 촉매/물의 비율이 0.025-0.2 g·L⁻¹인 조건에서 조사하였다. 반응차수는 하이드라진에 대해 1/2차, 산소에 대해 1차로 근사할 수 있었으며, 활성화에너지는 52 kJ·mol⁻¹로 얻어졌다.

Abstract—The reduction reaction of dissolved oxygen in water by hydrazine over activated carbon-supported palladium catalyst was studied at 15-35°C. The initial concentration ratio of hydrazine to dissolved oxygen was varied within 1.5-5, and the ratio of catalyst mass to water volume within 0.025-0.2 g·L⁻¹. The reaction order for hydrazine could be approximated to 1/2 and for dissolved oxygen to 1, respectively. Activation energy was determined to be 52 kJ·mol⁻¹.

Key words: Dissolved Oxygen, Pd/C, Hydrazine, Kinetics

1. 서 론

물에 녹아있는 산소는 25°C에서 8 ppm으로 많지는 않으나 금속을 부식시키기 때문에, 보일러나 냉각수 계통에 사용하는 물은 용존산소(dissolved oxygen, DO)를 제거하여 사용한다[1,2]. 특히 장기간 폐쇄된 상태로 운용되는 원자력발전소에서는 터빈이나 응축기의 부식을 억제하기 위하여, 2차 계통수의 용존산소를 10 ppb 이하로 매우 낮게 처리하여 사용한다[3]. 에너지와 시설 소요가 많은 가열 탈기나 감압탈기 등 물리적 방법으로 용존산소를 제거하기보다 화학적 방법이 효과적이나, 상온에서 하이드라진이나 수소와 용존산소의 반응이 매우 느리기 때문에 촉매를 사용하여 반응속도를 증진시킨다.

용존산소의 환원제거에는 팔라듐, 백금, 로듐 등 귀금속이 담지된 촉매가 사용되고 있으나[4-6], 촉매공정을 설계하는데 필요한 속도식은 보고되어 있지 않다. 산화환원반응에 널리 사용되는 활성탄 담지 팔라듐 촉매에서 하이드라진에 의한 용존산소 환원반응을 조사하였다.

2. 실 험

Engelhard사에서 시판하는 팔라듐 담지량이 0.5%인 Pd/C 촉매 [Pd(0.5)/C로 표기함]를 구입하여 사용하였다. 액체질소 온도에서 구한 질소의 흡착등온선으로부터 계산된 BET 표면적은 990 m²·g⁻¹, 수소-산소 적정법[7]으로 측정된 팔라듐의 분산도는 0.62였다.

용존산소의 환원반응은 교반기가 설치된 회분식 반응기로 조사하였다. 공기 중에 1주일 방치시켜 산소가 충분히 포화된 1차 증류수에 하이드라진과 촉매를 넣어 반응시켰다. 반응온도는 순환항온조를 이용하여 25±0.2°C로 조절하였으며, 산소의 유입을 억제하기 위해 반응기 윗부분에 알콘을 흘려주었다. 반응과정에서 용존산소의 농도는 DO ion selective electrode(Orion, Model 97-08)가 설치된 pH/ISE meter(Orion Ion Analyzer EA 940)로 측정하였다. 자동온도 보정기와 pH 전극도 설치하여 온도와 pH 변화를 기록하였다. CHEMetrics사의 용존산소 Test kit(K-7503)와 하이드라진 Test kit(K-5003) 및 분광광도분석계(Bausch & Lomb, System 1000)로 반응 초기와 종료 후 농도를 측정하여 pH/ISE meter의 측정 결과를 보

정하였다. 촉매가 0.05 g, 물이 2 L, 교반속도가 400 rpm인 조건에서 측정된 결과로부터 속도식 매개변수를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 하이드라진에 의한 용존산소의 환원반응에서 Pd(0.5)/C 촉매에 의해 반응이 빨라지는 현상을 보였다. 하이드라진/용존산소의 초기 농도비가 2인 조건에서도 촉매를 넣지 않으면, 20분 경과하여도 용존산소의 제거율은 5% 정도이고, 160분 경과하여도 제거율은 50%에 못 미칠 정도로 반응속도가 매우 느렸다. 하이드라진/용존산소의 초기농도비를 5로 높여주면 20분에서 제거율이 10% 정도로 높아지지만, 160분이 경과된 후 제거율은 50% 정도로 별 차이가 없다. 이에 대해 Pd(0.5)/C 촉매를 0.05 g 넣어주면 20분 경과 후 용존산소 제거율이 거의 50%에 이르며, 60분 경과 후에는 제거율이 80%에 이를 정도로 용존산소의 환원반응이 촉진된다. 팔라듐이 담지되지 않은 활성탄을 넣어주어도 용존산소가 흡착되어 일부 제거

되나, 그 효과는 팔라듐이 담지되었을 때에 비해 매우 적었다.

15분 이내의 반응 초기상태에서는 용존산소의 농도가 시간에 대해 거의 선형적으로 감소되므로, 이 시간대의 기울기에서 초기 반응속도를 결정하였다. 물의 온도가 15°C로 낮거나 하이드라진의 농도가 용존산소에 비해 낮은 조건에서는 유도기간이 나타난다. 이 경우에는 유도기간이 경과된 후 기울기에서 초기 반응속도를 결정하였다.

하이드라진/용존산소의 초기 농도비가 1.5인 조건에서 교반속도를 바꾸어가며 조사하였다. 250-500 rpm 범위 내에서 교반속도가 달라져도 초기 반응속도는 일정하였다. 물질전달의 영향이 무시될 수 있는 400 rpm에서 실험하였다. 물 2 L에 대하여 촉매량을 0.05 g부터 0.4 g까지 바꾸어가며 조사한 초기 반응속도는 촉매량이 많아짐에 따라 선형적으로 증가하였다. 교반속도가 달라져도 반응속도는 변하지 않으나 촉매량에 따라서는 선형적으로 변하므로, 이 조건에서는 촉매반응단계가 반응속도를 결정한다고 볼 수 있었다.

Pd(0.5)/C 촉매상에서 하이드라진의 초기 농도를 바꾸어가며 조사한 초기 반응속도의 대수 그래프를 Fig. 2에 보였다. 용존산소의 초기 농도가 8.2 ppm이고 하이드라진의 초기 농도가 8-40 ppm인 조건에서는 하이드라진의 초기 농도가 높아질수록 반응속도가 빨라지며, 그래프에서 얻어진 하이드라진의 반응차수는 0.545이었다. 물

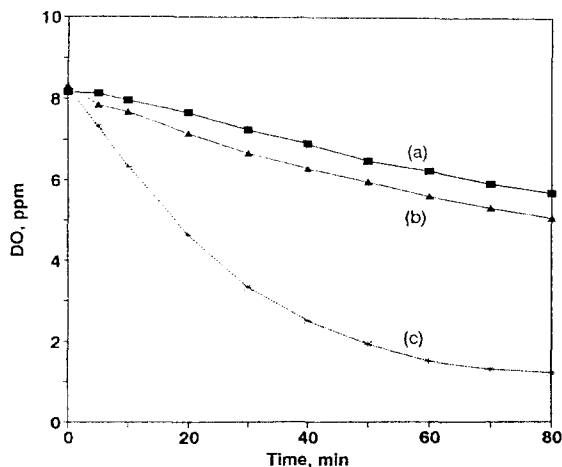


Fig. 1. The reduction reaction of dissolved oxygen in water by hydrazine at 25°C.

(a) without catalyst, $[C_{N_2H_4}/C_{DO}]_0=2$. (b) without catalyst, $[C_{N_2H_4}/C_{DO}]_0=5$, (c) over Pd(0.5)/C catalyst, $[C_{N_2H_4}/C_{DO}]_0=2$, catalyst/water=0.05 g/2 L.

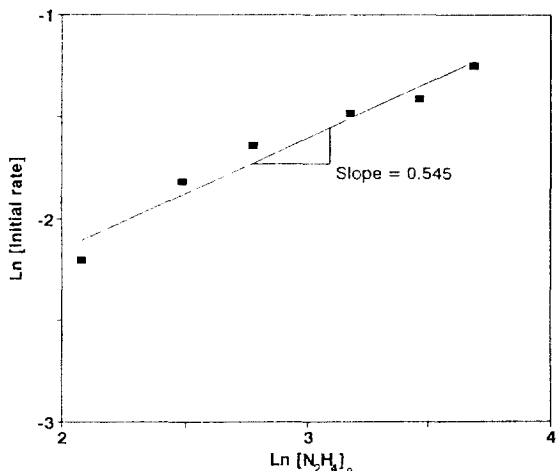


Fig. 2. Determination of the reaction order of hydrazine at 25°C. $[C_{DO}]_0=8.2$ ppm.

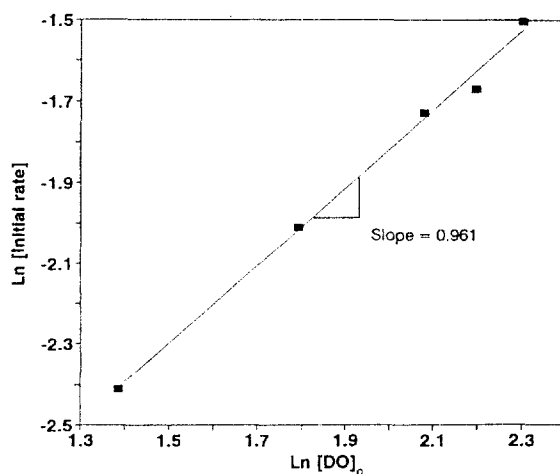


Fig. 3. Determination of the reaction order of dissolved oxygen at 25°C. $[C_{N_2H_4}]_0=12$ ppm.

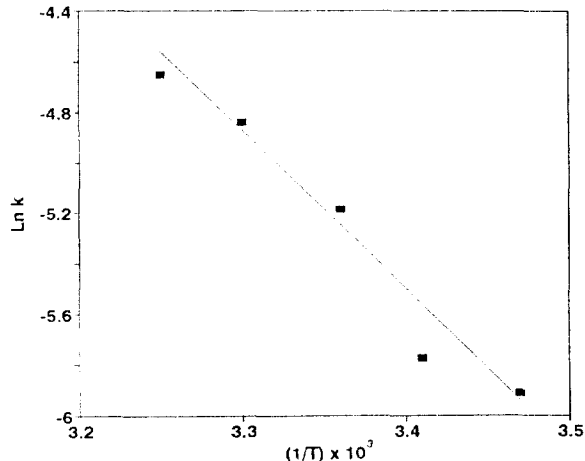


Fig. 4. Arrhenius plot of the reduction reaction of dissolved oxygen by hydrazine.

속에 알균을 흘려주면 용해된 산소의 일부가 방출되어 용존산소의 초기 농도를 평형 농도보다 낮게 조절할 수 있다. 하이드라진의 초기 농도를 12 ppm으로 하고, 용존산소의 초기 농도를 4-10 ppm으로 바꾸어가며 초기 반응속도를 조사하였다. 용존산소의 농도가 높아지면 반응속도도 빨라지며, Fig. 3의 대수 그래프에서 구한 용존산소의 반응차수는 0.961이었다.

하이드라진은 귀금속 촉매에 흡착되어 NH_3 라디칼을 거쳐 질소, 암모니아, 수소 등으로 분해되며, 수소는 원자상태로 흡착된다고 알려져 있다[8]. 산소는 상온에서도 팔라듐에 원자상태로 해리되어 흡착될 수 있으므로[9], 원자상태의 산소를 거치는 반응경로를 불가능하다고 볼 수는 없다. 그러나 실험에서 구한 반응차수가 0.961로서 1차에 가깝고, 용존산소로 촉매를 처리하면 유도기간이 길어져서 분자상태의 산소를 거쳐 환원반응이 진행될 가능성이 높다. 팔라듐 전극에서 진행되는 산소의 환원반응에서, 반응속도는 산소 농도에 대해 1차이며 분자상태 산소를 거쳐 진행된다[10]. 촉매를 사용하지 않은 하이드라진에 의한 용존산소의 환원반응에서도, 반응속도는 하이드라진에 대해 1/2차, 용존산소에 대해서 1차이다[11]. 촉매가 없으면 수소나 산소가 촉매 표면에 흡착되어 반응할 수 없고, 팔라듐 전극에서는 전류 효과가 있을 수 있어 촉매를 사용한 경우와 직접 비교할 수는 없다. 그러나 이러한 결과들은 분자상태의 산소도 하이드라진에 의해 환원될 수 있음을 보여준다.

실험에서 구해진 하이드라진의 반응차수가 1/2에 가까워서, 해리 흡착된 하이드라진이나 하이드라진에서 분해되어 원자상태로 흡착된 수소가 용존산소와 반응할 가능성이 높다. 용존산소의 반응차수가 1에 가까워 분자상태로 반응할 가능성을 보여준다. 반응물의 반응 조건에서 흡착 상태를 조사하지 않았으므로, 반응하는 형태나 경로를 확인하지 못하였다. 그러나 팔라듐 촉매에 해리흡착된 하이드라진이나 추가 분해과정을 거쳐 흡착된 원자상태 수소가 분자상태의 산소와 반응한다고 가정하면, 이 실험에서 얻어진 반응차수를 쉽게 설명할 수 있다.

반응온도를 15-35°C로 변화시키면서 하이드라진에 의한 용존산소 환원반응의 초기 반응속도를 조사하였다. 온도를 더 높여주면 용존산소의 용해도는 낮아지나 초기 반응속도는 빨라져서, 반응속도의 측정이 어려워지므로 온도 범위를 더 넓히지 못하였다. 하이드라진에 대해 1/2차, 용존산소에 대해 1차라고 가정하여 반응속도상수를 구하였다. Fig. 4의 아레니우스 도표에서 얻어진 직선으로부터 계산

한 겉보기 활성화에너지는 $52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이었고, 지수앞인자는 $2.3 \times 10^3 (\text{M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1})$ 이었다. 이 값들을 대입하고 하이드라진에 대해 1/2차, 용존산소에 대해 1차로 가정한 속도식으로, 하이드라진에 의한 용존산소의 환원반응을 이 실험조건 범위에서 잘 묘사할 수 있었다.

4. 결 론

활성탄 남지 팔라듐 촉매에서 하이드라진에 의한 용존산소 환원 반응의 속도는 하이드라진에 대해 1/2차, 용존산소에 대해서는 1차로 근사할 수 있었으며, 속도식은 이 실험 조건에서 아래 식으로 나타낼 수 있었다.

$$\text{rate}(\text{M} \cdot \text{min}^{-1}) = 2.3 \times 10^3 (\text{M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}) \exp(-6,300/T) [\text{N}_2\text{H}_4]^{1/2} [\text{DO}]$$

감 사

이 연구를 지원해주신 촉매기술연구센터에 감사드립니다.

참고문헌

1. Rozenfeld, I. L.: "Corrosion Inhibitors", McGraw-Hill, 239(1981).
2. Rollie, M. E., Patonay, G. and Warnwe, I. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1(1987).
3. Harhay, A. and Wolfe, C.: *Power Engineering*, 24(Dec. 1987).
4. Desilva, S. G. and Hearp, C. W.: U.S. Patent, 4,574,071(1986).
5. Bosster, J. F., Hamann, H. C. and Kinstler, W. I.: U.S. Patent, 5,108,624(1992).
6. King, F. and Thomson, A. L.: Eur. Patent, 089,830(1983).
7. Suh, D. J. and Park, T. J.: *J. Catal.*, **149**, 486(1994).
8. Dopheide, R., Schröter, L. and Zacharias, H.: *Surf. Sci.*, **257**, 86(1991).
9. Corma, A., Martin, M. A., Pajares, J. A., Perez-Pariente, J., Avalos, M. and Yacaman, M. J.: *J. Mol. Catal.*, **48**, 199(1988).
10. Vracar, Lj. M., Sepa, D. B. and Damjanovic, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1835(1986).
11. Dalgaard, S. B. and Sanford, M. O.: *Materials Performance*, 32 (April, 1982).