

순환 반응탑을 이용한 소수성 촉매의 수소동위원소 교환 반응 측정
Measurement of Hydrogen Isotope Exchange of Hydrophobic Catalysts
Using a Recycle Reactor

최희주, 이한수, 백승우, 강희석, 안도희, 김광락, 김정국

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

손순환, 김광신
한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요약

가압중수로형 원자로에서 발생하는 삼중수소를 제거하기 위하여 개발된 소수성 촉매의 수소동위원소 교환 반응상수를 측정하였다. 실험은 온도 60°C, 겉보기 기체 유속 0.5m/sec에서 이루어 졌다. 측정된 반응상수는 KC-1 촉매에 대해 60°C에서 캐나다 AECL에서 측정한 값과 비교하였다. 100여 시간 동안 측정값은 두 실험 결과가 유사한 경향을 보여주었다. 또한, KC-1과 KC-3 2가지 촉매 모두 초기 반응 상수는 대략 1.0×10^{-3} mol/g.sec 로 나타났으며, 이 값들은 삼중수소 제거시설의 설계에서 고려하고 있는 값보다 충분히 큰 값이다.

Abstract

The catalytic rate constants of two different types of hydrophobic catalysts which were developed for the removal of tritium mainly generated in the pressurized heavy water reactors were measured. The catalytic rate constants were measured at the apparent gas velocity of 0.5 m/s and the temperature of 60°C. The catalytic rate constants for KC-1 at 60°C were compared with those that had been measured at AECL in Canada. The results of both the experiments showed very similar values for around 100 hours. The initial catalytic rate constants of both the catalysts, KC-1 and KC-3, showed around 1.0×10^{-3} mol/g.sec. This value is much greater than that considered in the design of Wolsong Tritium Removal Facility.

1. 서론

감속재와 냉각재로서 중수를 이용하는 CANDU형 원자로 내의 중수소는 핵분열 과정에서 발생하는 중성자를 포획하여 삼중수소로 변환된다. 이 삼중수소의 반감기는 약 12.3년으로, 중수소형 발전소에서 생성되는 삼중수소의 양이 방사성 붕괴로 소멸되는 삼중수소보다 많아 삼중수소가 축적되고 있다. 중수로형 원자력발전소 계통 내 삼중수소를 제거하기 위하여 한국원자력연구소와 한국전력공사 전력연구원에서는 소수성 촉매들을 개발하였다[1]. 개발된 촉매들에 대해 캐나다 AECL과의 공동연구를 통해 수행된 예비 성능 평가 결과 KC-1 촉매의 성능이 뛰어나 향후 월성 원자력발전소에 건설예정인 삼중수소 제거시설(Tritium Removal Facility)에 사용될 수 있을 것으로 판단되었다[2]. 또한, 촉매가 실용화 되어 장기 운전될 경우에 대비하여 KC-1 촉매의 경도를 강화한 새로운 촉매(KC-3)를 개발하였다.

촉매반응에 있어 촉매 활성은 촉매 수명기간 동안 일정하지 않고, 반응에 참여할 수 있는 활성점의 농도가 시간에 따라 변한다. 이러한 촉매 활성 저하의 원인으로는 크게 촉매독의 피독반응 (poisoning), 반응물들과 촉매독에 대한 기공확산의 유무, 불순물에 의한 오염 (fouling)등이 있으며, 실제로는 어느 한가지 요인으로 설명하기보다는 여러 가지 요인이 복합적으로 일어난다고 알려져 있다[3, 4, 5]. 따라서 이러한 원인을 보다 정량적으로 규명하기 위해 기상 촉매교환 (vapor phase catalytic exchange) 반응 형태로 실험이 이루어지도록 실험장치를 설계, 제작하였다.

본 연구의 목적은 순환 반응탑을 이용하여 수소동위원소 교환을 위해 개발된 2가지의 소수성 촉매(KC-1과 KC-3 촉매)에 대한 수소동위원소 교환 반응 속도를 측정하여 향후 건설 예정인 삼중수소 제거 시설의 설계 자료를 도출하는 데에 있다. 본 실험을 위하여 순환 반응탑 실험장치를 설계, 제작하였다. 수소동위원소 교환 반응은 방사성 동위원소인 DT 기체와 D₂O를 이용하는 대신 증기상의 H₂O와 HD 기체를 이용하였다. 동위원소 교환반응의 측정을 위한 HD 기체의 농도는 기체 크로마토그래피법(GC)을 이용하여 측정하였다[6].

2. 실험 장치

촉매 장기거동을 측정하기 위하여 순환 반응탑(recycle reactor)를 설계, 제작하였다. 실험장치 등의 방사능 오염을 막기 위해 삼중수소와 중수를 이용하지 않고, 기체 상태의 HD와 포화된 수증기(H₂O)가 촉매층을 통해 H₂와 HDO로 동위원소 교환을 할 수 있도록 하였다. 이를 위해서는 포화된 수증기를 공급할 수 있는 장치, 촉매가 장전되고 동위원소 교환반응이 일어나는 반응탑, 일정한 온도와 압력을 유지하기 위한 장치, 시스템 내

기체를 순환시키는 장치 등이 필요하다. 이를 위하여 제작된 측정장치의 개념도는 그림 1에 나타난 바와 같다. 이 측정장치를 이루고 있는 주요 부품은 촉매 반응탑, 가습탑과 equilibrator, 기체 순환을 위한 주 순환 펌프, 시스템 압력 조절을 위한 water column, 물 공급을 위한 정량 펌프 및 히터, 순환수 펌프 및 히터, 반응후 혼합기체로부터 수증기 제거를 위한 콘덴서, 기체 시료 분석을 위한 기체 크로마토그래피 장치 등이다.

촉매가 장전되는 반응탑의 직경은 기체 순환을 위한 Metal Bellows 펌프 유량에 맞추어 적절한 유속을 갖도록 결정하였다. 촉매 반응탑의 온도는 수소동위원소 교환반응에 가장 중요한 변수이므로 반응탑이 일정한 온도 유지를 할 수 있도록 water jacket을 설치하였다. water jacket의 온도는 별도로 설치된 수조를 통하여 조절되도록 하였다. 반응탑 상부에는 온도와 압력을 측정할 수 있도록 센서를 설치하였다.

촉매 반응탑을 통과하는 수소기체의 유량 조절을 위한 주순환펌프로써 40 LPM Metal Bellows 펌프 1개를 설치하였으며, 이 순환 펌프의 최대 유량이 계를 흐르는 설계 유량이 된다. 수소기체 유량은 rotameter를 이용하여 측정하였다. 반응탑을 빠져 나온 수증기와 수소 기체는 콘덴서를 통해 냉각되어 수증기가 제거되고 일부는 GC를 통해 HD 기체 농도 측정에 이용된다.

Spike 기체로 이용되는 HD 기체는 미리 정해진 비율로 혼합된 H₂/D₂ 기체를 백금 촉매를 통해 HD 기체로 변환시키며 공급하였다. HD 기체 시료를 반응탑 입구와 출구에서 채취하여 온라인 상태로 GC를 이용하여 일정 주기로 측정할 수 있도록 하였다. 수증기 공급을 위해 제공되는 순수는 진공 컬럼을 통해 용존가스를 제거하였으며, 유기물에 의한 촉매 활성저하를 막기 위하여 시료수의 TOC(Total Organic Carbon)가 0.5 ppm 이하가 되도록 조절하였다.

3. 실험

본 실험에 사용된 촉매는 KC-1과 KC-3로 명명된 스틸렌-디비닐벤젠 백금 촉매이다. 이 촉매의 기본 물성은 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타난 바와 같이 2가지 촉매의 특성은 매우 유사하나 KC-3의 경우 경도가 강화된 만큼 저하된 촉매 활성도를 높이기 위하여 백금을 약간 더 첨가하였다.

겉보기 기체 유속 0.5 m/s에 해당하는 직경 5.53cm의 반응탑에 19.01g의 촉매를 장전한 후(표 2 참조), 백금에 흡착되어 있는 산소와 수소의 반응을 막기 위하여 전체 시스템을 밸브를 이용하여 외부와 단절하고 -0.9 기압 정도로 진공을 유지시킨 후, 질소를 0.2 기압까지 공급하였다. 이와 같은 과정을 4회 반복하였다. 동일한 방법으로 진공과 수소 공급을 4회 반복하여 백금에 흡착된 질소를 제거하였다.

수증기 공급을 위하여 시료수 온도가 60℃를 유지하도록 히터를 설정하고, 유량이 30 mL/min 이상이 되도록 하여 물을 가습탑(saturator)에 공급하였다. 순환수 펌프와 히터를 이용하여 가습탑 내의 물 온도를 유지하도록 하였다. 가습탑에 물 공급이 시작되면 spike 기체로서 H₂ 기체를 유량 0.2 LPM을 유지시키며 공급하였다. 압력조절을 위해 설치된 water column을 통해 수소기체가 일정하게 빠져나가는 것을 확인하며, Metal Bellows 펌프를 작동하여 전체 시스템 내의 기체 순환을 시켰다. 순환 기체의 유량은 약 64 LPM 이었다. 반응탑을 통과하는 수증기와 혼합기체의 온도가 60℃로 유지되면, spike 기체를 H₂로부터 HD로 바꾸었다. Spike 기체의 HD 농도는 242,000 ppm 이었다.

HD 기체 공급이 시작되면 반응탑 내의 촉매층에서는 수증기(H₂O)와 HD 기체 사이에서 동위원소 교환 반응이 시작된다. 주입된 HD 기체 중 중수소(D)의 일부가 수증기의 수소(H)와 교환되며 HD 기체의 농도는 낮아지며, 수증기의 일부는 HDO로 변환된다. 순환 반응탑을 이용하므로 HD 기체 주입 직후 교환되는 동위원소의 양은 미소하지만 시간이 경과함에 따라 점차 증가하여 정상상태에 다다르게 된다. HD 기체 농도 변화 측정을 위하여 수증기를 제거하기 위해 설치된 콘덴서 출구에 연결된 시료 채취 포트를 통해 HD 기체 시료와 반응탑에 주입되기 전의 기체 시료를 채취하였다. 건조기를 통과하여 충분히 건조된 HD 농도는 기체 크로마토그래피법을 이용하여 측정하였다. 측정 주기는 동위원소 교환 반응이 정상상태에 다다를 때까지는 10분마다 이루어 졌으며 그 이후에는 30초 간격으로 10회씩 측정하여 평균을 취하였다.

실험은 KC-1 촉매의 경우 대해 약 100 여 시간, KC-3 촉매의 경우 약 200 여 시간 지속되었다. 촉매 반응상수 측정 실험이 종료된 후 촉매를 교환하고, 회수된 촉매의 백금 분산도 측정을 하였다. 또한, 촉매층에 의한 혼합기체 압력 강하 측정은 별도로 수행하였으며, 0.5 m/s, 60℃에서는 대략 10 mmH₂O로 측정되었다.

4. 실험 결과

H₂/HD 혼합 기체와 수증기(H₂O)를 촉매층을 통해 흘러 보내면 촉매 반응에 의해 H₂/HD 혼합 기체내의 HD 기체의 일부가 수증기와 동위원소 교환반응을 통해 HDO로 전환되면서, HD 기체 농도는 감소된다. 이와 같이 감소되는 HD 기체 농도를 측정함으로써 촉매의 반응상수를 측정한다. 즉, 동위원소 교환반응식은 다음과 같다:



여기서 아래첨자 *v*는 증기상을 나타낸다.

또한, 중수소 농도가 낮을 때 총 반응은 다음 식으로 주어진다:

$$R = k_{r,f}2v - k_{r,b}2y \quad (2)$$

여기서 R 은 반응속도, [mol D₂/s g(pellet)],

$k_{r,f}$ 는 정반응 속도상수 [mol D₂/s g(pellet)],

$k_{r,b}$ 는 역반응 속도상수 [mol D₂/s g(pellet)],

v 는 증기상의 중수소 원자 분율 [-],

y 는 기체상의 중수소 원자 분율 [-] 이다.

이들 HD 기체 농도로부터 반응상수를 구하기 위하여 촉매층과 전체 시스템에서의 물질 수지식을 세워 정리하면 다음 관계식이 유도된다[2, 7]:

$$k_{r,f} = \frac{Q+F}{W \left(\alpha_r + \frac{1}{\pi} \right)} \ln \left(\frac{y_e - y_{in}}{y_e - y_{out}} \right) \quad (3)$$

여기서 Q 는 순환 기체유량 [mol/s],

F 는 공급 기체유량 [mol/s],

α_r 은 기상반응의 분리계수 [-],

π 는 수소에 대한 수증기의 몰비 [-],

y_{in} 은 반응탑으로 유입되는 기체중 D 원자분율 [ppm],

y_{out} 은 반응탑으로부터 유출되는 기체중 D 원자분율 [ppm],

y_e 는 평형상태에서의 기체중 D 원자분율 [ppm]이며, 다음 식으로부터 구해진다:

$$y_e = \frac{1}{\alpha_r + \frac{1}{\pi}} \cdot \left(\nu_{in} + \frac{y_{in}}{\pi} \right) \quad (4)$$

실험 결과를 보다 정확하게 해석하기 위하여 측정된 순환기체 유량을 온도와 압력에 대해 다음식을 이용하여 보정하였다:

$$Q = Q_0 \sqrt{\frac{1.0332 + P_1}{1.0332 + P_0} \frac{273.2 + T_0}{273.2 + T_1}} \quad (5)$$

여기서 Q_0 는 Rotameter 표시값이며, 아래침자 0는 기준값, 아래침자 1은 실험조건을 나타낸다.

표 2는 식 (3)과 (4)를 이용하여 KC-1 촉매의 수소 동위원소 반응 상수를 구하는 과정을 보여준다. 실험 결과로부터 촉매 반응상수는 2가지로 계산이 가능하다. 즉, 촉매층에서의 반응전 농도(y_{in})와 반응후 농도(y_{out})를 측정하기 때문에 이들 값을 이용하여 반응상수를 계산할 수 있으며, 또 하나는 반응후 HD 농도(y_{out})를 알면 반응전 농도(y_{in}')를 물질 수지식으로부터 구할 수 있다. 본 논문에서는 후자의 방법을 통하여 반응상수를 계산하였다. 60°C에서 수소동위원소 교환반응의 초기 반응상수는 $1.09 \times 10^{-3} \text{ mol (D}_2\text{)/g.s}$ 이었다. 그림 2에는 표 2에 주어진 KC-1 촉매 실험 결과를 이해하기 쉽게 나타낸 것이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 초기 (HD spike 기체를 흘려 보낸 후 6시간) 반응탑 출구의 HD 기체 농도(y_{out}) 약 1570 ppm 과 평형농도(y_e) 1549 ppm은 서로 비슷하다. 식(4)를 살펴보면 주어진 반응전 농도(y_{in})에 대해 평형농도(y_e)는 결정된다. 따라서 식(3)에서 반응상수를 결정하는 것은 평형농도(y_e)와 반응후 농도(y_{out})이 결정한다. 즉, 이 두값이 비슷하면 큰 반응상수를 의미한다. 반응 초기에는 촉매의 활성이 매우 좋아 반응탑에 유입되는 HD 농도 약 2500 ppm을 교환반응을 통해 수증기에게 대부분의 중수소를 전달하나, 시간이 지남에 따라 반응후 HD 농도가 평형농도와 차이가 생기며, 반응상수는 작아짐을 알 수 있다.

그림 3에는 60°C, 혼합기체 유속 약 0.5 m/s 조건에서 측정한 KC-1 촉매의 반응상수를 동일한 조건에서 캐나다 AECL과의 공동연구를 통해 측정한 값과 비교한 것이다. 두 실험 결과가 충분히 장시간에 걸쳐 측정된 것은 아니지만 초기 100여 시간 동안 상당히 잘 일치하고 있다. 본 실험을 통하여 측정된 값이 AECL에서 측정한 값보다 약간 좋게 나타나 있지만 계산식이 갖는 민감도를 고려하면 비슷한 것으로 간주된다.

KC-1 촉매 반응상수 측정 실험 종료 후 수소 흡착 실험을 수행하였다. 수소 흡착실험 결과 백금분산도는 0.97로 나타났다. 백금분산도가 0.97을 보이고 있는 사실은 수소동위원소 교환반응후에도 촉매 내 백금의 대부분이 수소흡착을 할 수 있음을 의미하고, 이것으로부터 촉매 활성저하 원인이 촉매와 흡착하는 독성에 의한 것이 아니라 단순히 수증기가 촉매내의 공극에서 물질 전달을 방해하는 것임을 추정할 수 있다.

KC-3 촉매를 이용하여 촉매 반응상수를 200 여 시간 측정하였다. KC-1 촉매 반응상수 실험과 같은 방법으로 결과는 해석하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에 나타난 바와 같이 KC-3 촉매의 반응상수는 28시간 이후 KC-1 촉매보다 활성이 약간 저조한 것으로 나타나고 있는데, 이것은 촉매 반응상수가 측정 파라미터 값에 매우 예

민하게 변하기 때문으로 판단된다. 그림에는 나타나 있지 않지만 AECL 측정값과 비교하면 거의 유사한 값이다. 즉, 220시간 가까이 실험한 KC-3 촉매 실험 결과와 AECL에서 KC-1 촉매를 이용하여 측정한 결과 촉매 활성 저하 경향은 상당히 비슷하게 나타나고 있다.

5. 결론

국내에서 개발된 소수성 촉매의 실용화를 위하여 수소 동위원소 교환 반응을 측정하였다. 이 반응의 측정에는 촉매층에서의 온도와 압력 조절이 상당히 예민한 장치이다. 이를 위하여 다양한 운전조건에서 실험이 가능한 순환 반응탑을 설계 제작하였다.

2종류의 소수성 스틸렌-디비닐벤젠 백금 촉매(KC-1과 KC-3)를 대상으로 촉매 반응상수를 측정하였다. 월성 삼중수소 제거시설 운전 조건과 비슷한 조건인 온도 60°C, 겔보기 기체 유속 0.5 m/sec에서 측정한 결과 KC-1 촉매의 반응상수는 캐나다 AECL과의 공동연구를 통해 측정하였던 값과 유사한 결과를 얻었다. 또한, 경도가 보강된 KC-3 촉매 역시 KC-1 촉매와 거의 동일한 촉매 반응 상수를 보여주었다. 초기 촉매 반응상수는 대략 1.0×10^{-3} mol/s/g(pellet) 이었다.

감사의 글

본 연구는 한전 전력연구원으로부터의 수탁과제의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] 이한수 외, "기상-증기상-액상에서의 수소동위원소 교환반응을 위한 기공분포가 고른 소수성 촉매의 제조방법", 특허 제 0281470 (2000).
- [2] Sam Suppiah, Han-Soo Lee, and Keith J. Kutchcoskie, Characterization and Performance Testing of KAERI/KEPRI Catalysts for Hydrogen Isotope Exchange, AECL RC-2082 (1998).
- [3] Octave Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc. (1972).
- [4] Froment, G. F., and Bischoff, K. B., "Chemical Reactor Analysis and Design," John Wiley & Sons, Ins. (1979).

- [5] Fogler, H. S., "Elements of Chemical Reaction Engineering," 3rd Ed., Prentice-Hall International, Inc. (1999).
- [6] 최희주 외, 기체 크로마토그래피법을 이용한 HD 농도 측정, 한국원자력학회 2000년 춘계학술발표회 논문집 (2000).
- [7] S. Suppiah and K. T. Chuang, A Recycle Reactor for Measuring Hydrogen Isotope Exchange Kinetics under Vapour Phase and Trickle Bed Conditions, AECL-9230 (1987).

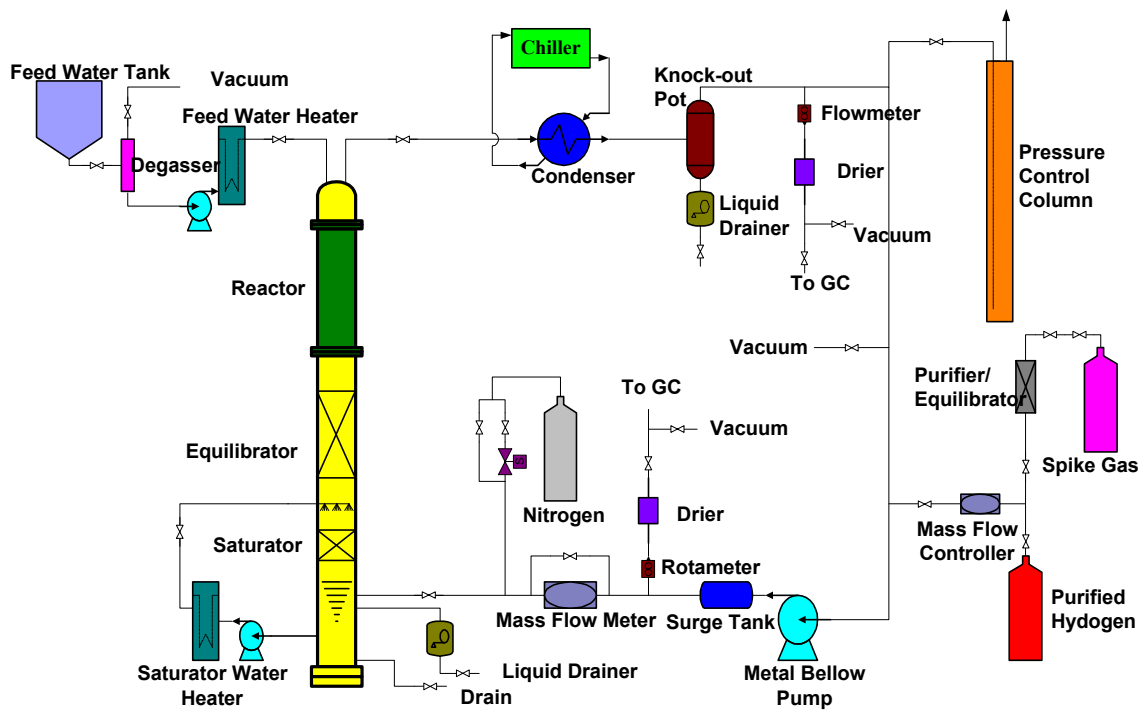


그림 1. 촉매 반응상수 측정 실험장치 개념도

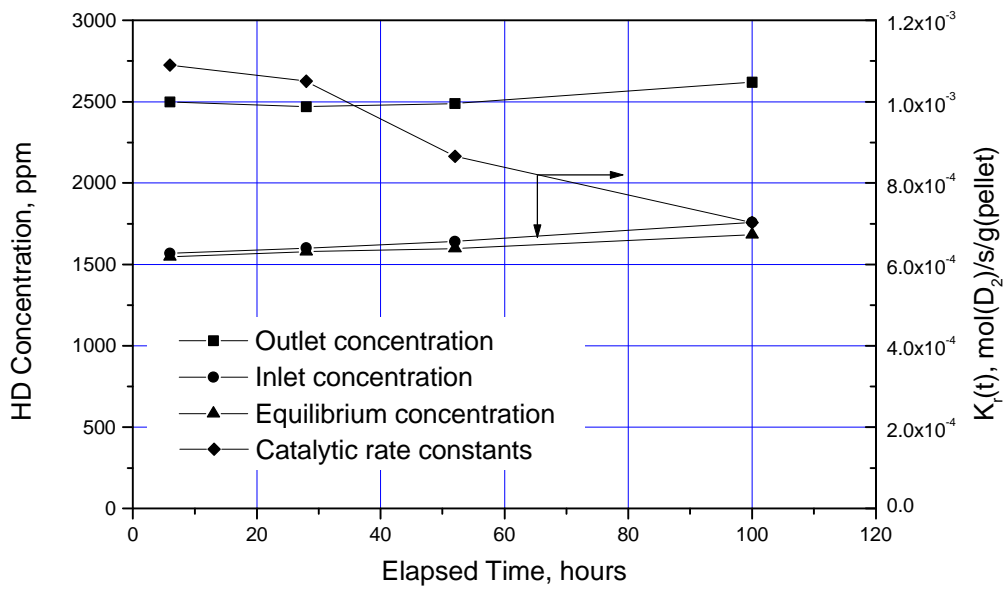


그림 2. KC-1 촉매를 이용한 반응상수 측정 결과.

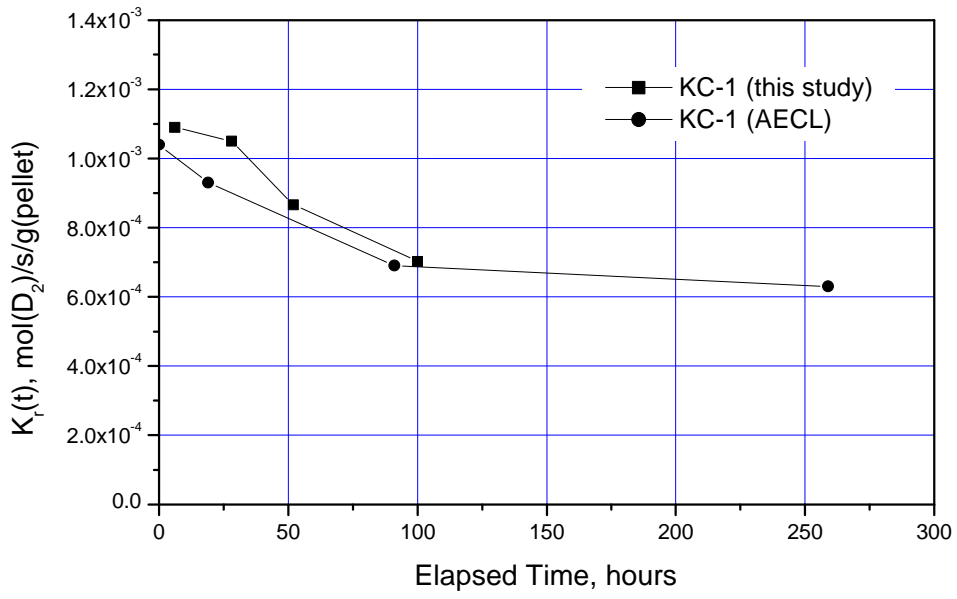


그림 3. AECL에서 측정한 KC-1 촉매 반응 상수와 본 연구에서 측정한 값의 비교.

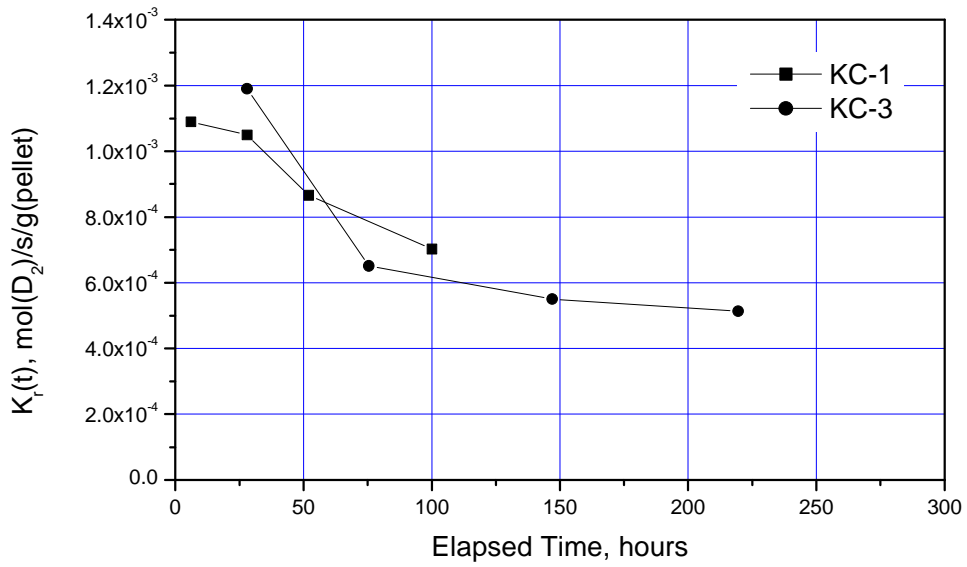


그림 4. KC-1 촉매와 KC-3 촉매의 촉매 반응 상수 비교.

표 1. KC-1과 KC-3 촉매의 특성

	KC-1	KC-3
Platinum loading (weight %)	0.80	1.0
BET surface area (m ² /g)	442	452
Micropore area/Total area (-)	0.42	0.38
H/Pt by hydrogen chemisorption (-)	0.98	1.17
Apparent density (g/cm ³)	0.18	0.18

표 2. 촉매 반응 상수 계산

Catalyst weight	g	19.01
Reactor diameter	mm	55.3
Catalyst density (superficial)	gm/L	0.18
Catalyst bed height	cm	4.5
Temperature - reactor	C	59.5
Temperature - equilibrator	C	59.50
α_R		3.00
α_D		1.05
Vapour pressure at equilibrator temp.	kPa	19.44
Column pressure (P)	kPa(abs)	134.40
Pressure drop across bed	mmH ₂ O	10
Total pressure in equilibrator (P)	kPa	134.50
ρ	VP/(P-VP)	0.1689
x_{in}	ppm	142.6
n_{in}	ppm	135.9
Spike flow (F)	(std)L/min	0.200
Recycle flow dry gas (Q)	L/min	64.98
Spike gas D conc. (y_s)	ppm	242000.0
Reactor outlet gas D conc. (y_{out}) - measured	ppm	1570.0
Reactor inlet gas D conc. (y_{in}): measured	ppm	2500.0
Reactor inlet gas D conc. (y'_{in}): calculated	ppm	2310.0
Reactor outlet gas D conc. (y'_{out}): calculated	ppm	1760.5
Gas equilibrium conc. (y' _{out} *) from y' _{in}	ppm	1548.9
Gas equilibrium conc. (y _{out} *) from y _{in}	ppm	1675.0
K _r from y' _{in} & y _{out}	mol/s/g	1.09E-03