2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

삼중수소 제거용 촉매의 장기거동 특성

Long-Term Behavior of Tritium Removal Catalysts

김정국, 최희주, 이한수, 안도희, 백승우, 강희석, 이숙경*

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지
*한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16번지

요 약

현재 개발중인 월성 삼중수소 제거설비 (TRF)에서 사용될 Pt/SDBC형 촉매인 KC-3에 대해 장기거동특성을 모델링하는 연구가 소형 실험장치에서 1달간의 연속 운전을 통해 수행되었다. 실험을 통해 얻은 자료는 'Time-on-stream"모델에 적용하여 장기거동 모델식을 구하였으며 이 식으로부터 3년 동안 연속 운전하였을 경우 촉매의 활성을 예측하였다. TRF 운전 조건인 유량 0.5 m/s, 조업온도 70°C에서 운전할 경우 3년 후 KC-3 촉매는 초기에 비해 그 활성이 약 21%정도이며, 따라서 총괄 반응속도는 초기에 비해 약 35% 정도 수준인 것으로 예측되었다.

Abstract

A modeling of long-term behavior on KC-3 catalyst, Pt/SDBC catalyst to be used in Wolsong Tritium Removal Facility (TRF) which is being developed, was studied by a continuous operation for a month in a bench-scale recycle reactor. Using the model obtained from a "time-on-stream" theory, a deactivation profile of KC-3 catalyst for long-term operation can be estimated. The specific catalytic activation of KC-3 after 3-year operation under TRF operation conditions, flow rate of 0.5 m/s and reaction temperature of 70°C, is estimated to be about 21% of its initial activation, therefore an overall reaction rate would be about 35% of initial rate.

1. 서 론

가압 중수로형 (Pressurized Heavy Water Reactor; PHWR) 원자력발전소에서 감속재 및 냉각재로 사용되는 중수(D_2O) 중의 중수소는 중성자를 포획하여 삼중수소 (Tritium; T)로 변환되며

시간이 흐를수록 계통 내에서 축적되게 된다. 한국원자력연구소 및 한국전력공사 전력연구원은 작업자와 환경 보호를 위해 삼중수소를 계통 내에서 제거하기 위한 공정과 여기에 필요한 소수성 촉매를 개발하였고, 현재 이의 실용화 단계인 삼중수소 제거시설 (Tritium Removal Facility; TRF)을 개발하고 있다.

삼중수소 제거공정에서 일어나는 수소와 수증기 사이의 수소동위원소 교환반응은 소수성 백금촉매 상에서 일어나는데, 액상의 중수로부터 삼중수소가 중수소로 이동하는 반응은 반응 (1),(2)와 같은 연속적인 2단계로 이루어진다. 이러한 2단계의 반응을 하나로 하면 반응 (3)과 같이 공정 내에서 물과 수소가 직접 접촉하는 액상촉매교환반응 (Liquid Phase Catalytic Exchange Process; LPCE)으로 나타낼 수 있다.

$$\mathrm{DTO}\ (v) + D_2\ (g) = \mathrm{DT}\ (g) + D_2O\ (v) \qquad \text{------ (1)}$$

$$D_2O\ (v) + \mathrm{DTO}\ (l) = \mathrm{DTO}\ (v) + D_2O\ (l) \qquad \text{------ (2)}$$

$$D_2\ (g) + \mathrm{DTO}\ (l) = \mathrm{DT}\ (g) + D_2O\ (l) \qquad \text{------ (3)}$$

TRF에서 사용되는 촉매는 시설 가동 전에 한번 설치되면 더 이상의 교체하지 않고 TRF설비를 해체할 때까지 사용하는 것으로 설계되기 때문에 장기간에 대한 촉매의 거동을 평가하고, 이를 통해 장시간이 흐른 후 촉매의 활성을 예측하는 것이 필수적이다. 이런 연구 진행 단계에 따라 삼중수소 제거용 촉매로 개발된 촉매 (KC-1, KC-2)에 대해 캐나다의 AECL을 통해 장기거동을 시험한 바 있다[1].

본 연구에서는 향후 TRF시설에서 사용될 Pt/SDBC형 촉매로 KC-1에 비해 강도를 보강한 새로운 KC-3 촉매에 대해 자체 제작한 장기거동 실험장치에서 약 1달간의 연속운전을 통해 촉매의 장기거동을 모델링하였다. 방사성 물질의 취급에 따른 오염을 피하기 위해 중수소화수소 (HD)와 물 (H_2O)을 이용하여 증기상으로 실험하였으며, 여기서 구한 장기거동 모델식으로부터 설계 기준치인 3년 동안의 연속운전 후 KC-3 촉매의 활성을 예측하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 반응속도상수와 외부 물질전달 저항

증기상에서의 중수소 교환반응을 HD와 H_2O에 대해 쓰면 반응 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathrm{HDO}\,(v) + H_2\,(g) \Leftrightarrow \mathrm{HD}\,(g) + H_2O\,(v) \qquad \text{------ (4)}$$

반응 (4)에 대해 총괄반응식을 Molar 농도로 나타내면 식 (5)와 같고, Effectiveness Factor를 이용하여 나타내면 식 (6)과 같다.

$$R = k_{r,f} C_{HDO} C_{H_2} - k_{r,b} C_{HD} C_{H_2O} \qquad \text{------ (5)}$$

$$R = k_f h C_{HDO} C_{H_2} - k_b h C_{HD} C_{H_2O} \quad \text{------ (6)}$$
$$= k'_f h C_{HDO} C_{H_2} - k'_b h C_{HD}$$

반응식 (6)으로부터 정반응 속도상수, $k_{r,f}$는 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{r,f} = \frac{Q + F}{W\left(a_r + \frac{1}{p}\right)} \cdot \ln\left(\frac{y_e - y_{in}}{y_e - y_{out}}\right) \quad \text{------ (7)}$$

측정된 반응 속도상수는 촉매반응속도와 외부의 기상/고체상에서의 물질전달계수와 다음 식 (8)과 같은 관계를 갖고 있다.

$$\frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_{cat}} + \frac{1}{k_{mt}} \quad \text{------ (8)}$$

식 (8)에서 k_{cat}는 촉매 내부의 기공확산을 포함하고 있으나 외부에서 촉매표면까지의 확산 효과는 k_{mt}에 포함되어 있다. 따라서 반응기를 매우 높은 기체 유속에서 실험할 경우 k_{mt}는 무시할 수 있게 되므로 k_{cat}만 직접 구할 수 있다.

2.2 촉매 장기거동

다공성 촉매가 시간이 지남에 따라 활성이 저하되는 요인으로는 촉매독 (Poison)의 피독 반응 (Poisoning), 반응물 또는 촉매독에 의한 기공차단 (Coking), 촉매독에 의한 오염 (Fouling) 등이 있으며 실제 어느 한가지 요인으로 설명하기 보다는 여러 가지 요인이 복합적으로 일어나는 것으로 알려져 있다[2,3]. 이러한 복합적인 요인을 묶어서 사용시간과만 관련시켜 촉매의 활성저하를 예측하는 모델이 Wojciechowski[4,5]에 의해 “Time-on-stream”이론으로 제시된 바 있다. 즉, 촉매의 활성저하는 오로지 촉매가 사용된 시간에만 관계된다는 것으로 다음의 수학적 모델은 내부확산저항까지 고려한 촉매의 활성저하 모델이다.

촉매의 활성저하속도는 촉매독의 농도와 현재 잔존하는 활성점 (Active site) 농도의 곱으로 표현된다.

$$-\frac{d[s]}{dt} = k_p \cdot [S]^m \cdot [E] \quad \text{------ (9)}$$

활성점 농도는 식 (10)과 같이 초기 활성점의 양과 남아있는 분률로 표기될 수 있다.

$$[S] = [S_0] \cdot q \quad \text{----- (10)}$$

식 (10)을 식(9)에 대입하면 식 (11)과 같다.

$$-\frac{dq}{dt} = k_p \cdot [S_0]^{(m-1)} \cdot [E] \cdot q^m \qquad \text{----- (11)}$$

여기서, m은 촉매의 활성저하가 일어날 때 활성을 잃는 활성점의 수이다. 만일 촉매독의 농도, [E]가 일정하다고 가정하면 식 (11)은 단순화되어 식 (12)와 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dq}{dt} = K_P \cdot q^m \qquad \text{----- (12)}$$

식 (12)를 적분하면 식 (13) 및 (14)와 같이 된다.

$$q = e^{-K_P \cdot t} \qquad \text{when m=1} \qquad \text{----- (13)}$$

$$q = \{1 + (m-1) \cdot K_P \cdot t\}^{-\frac{1}{(m-1)}} \qquad \text{when m}\neq 1 \qquad \text{----- (14)}$$

반응 (4)에 보였던 수소동위원소 교환반응은 실제 반응에 참여하는 촉매의 Site를 고려하면 반응식 (15)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathrm{HDO\,(v) + H_2\,(g) + n \cdot S} \Leftrightarrow \mathrm{HD\,(g) + H_2O\,(v) + n \cdot S} \qquad \text{----- (15)}$$

반응 (15)에 대한 총괄 반응속도는 이미 식 (6)에서 보인 바와 같으며, 평형상태에서의 반응속도는 0이므로 이를 정리하면 식 (16)과 같다.

$$\frac{k'_f}{k'_b} = \frac{C^e_{HD}}{C^e_{HDO}} = \frac{y^e}{n^e} \cdot \frac{1}{p} = \frac{1}{a_r \cdot p} \qquad \text{----- (16)}$$

따라서 총괄반응속도를 역반응속도상수를 고려하여 다시 쓰면 식 (17)과 같다.

$$R = k'_f \cdot h \cdot [C_{HDO} - a_r \cdot p \cdot C_{HD}] \qquad \text{----- (17)}$$

반응이 진행되는 어느 시점에서 속도상수는 반응 초기의 속도상수와 남아있는 활성점 분률의 곱으로 나타낼 수 있으므로, 식 (17)의 k'_f는 식 (18)과 같이 쓸 수 있다.

$$k'_f = k'_{fo} \cdot q^n \qquad \text{----- (18)}$$

식 (18)을 식 (17)에 대입하면 식 (19)를 얻게 된다.

$$R = k'_{\phi 0} \cdot \eta \cdot \theta^{n} \cdot [C_{HDO} - \alpha_{r} \cdot p \cdot C_{HD}] \quad \text{----- (19)}$$

평판을 가정하고 Pseudo-first-order-reaction이라고 가정하면 Effectiveness factor, η 및 Thiele modulus, φ는 식 (20) 및 (21)과 같이 유도된다.

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad \text{----- (20)}$$

$$\phi = \delta \cdot \sqrt{\frac{k'_{\phi 0} \cdot \theta^{n} \cdot \rho_{f} \cdot (D_{eff,HD} + \alpha_{r} \cdot p \cdot D_{eff,HDO})}{D_{eff,HDO} \cdot D_{eff,HD}}} \quad \text{----- (21)}$$

시간, t=0에서 Thiele modulus는 식 (22)와 같으며, 따라서 식 (23)과 같이 단순화될 수 있다.

$$\phi_{0} = \delta \cdot \sqrt{\frac{k'_{\phi 0} \cdot \rho_{f} \cdot (D_{eff,HD} + \alpha_{r} \cdot p \cdot D_{eff,HDO})}{D_{eff,HDO} \cdot D_{eff,HD}}} \quad \text{----- (22)}$$

$$\phi = \phi_{0} \cdot \sqrt{\theta^{n}} \quad \text{----- (23)}$$

결국 Effectiveness factor, η 및 총괄반응속도, R은 최종적으로 식 (24)및 (25)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = \frac{\tanh\left(\phi_{0} \cdot \sqrt{\theta^{n}}\right)}{\phi_{0} \cdot \sqrt{\theta^{n}}} \quad \text{----- (24)}$$

$$R = \frac{k'_{\phi 0} \cdot \tanh\left(\phi_{0} \cdot \sqrt{\theta^{n}}\right) \cdot \sqrt{\theta^{n}} \cdot [C_{HDO} - \alpha_{r} \cdot p \cdot C_{HD}]}{\phi_{0}} \quad \text{----- (25)}$$

여기서, θ=1일 경우 초기 반응속도, R_0는 식 (26)과 같으므로 활성저하를 나타내는 R/R_0는 식 (27)과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{0} = \frac{k'_{\phi 0} \cdot \tanh(\phi_{0}) \cdot [C_{HDO} - \alpha_{r} \cdot p \cdot C_{HD}]}{\phi_{0}} \quad \text{----- (26)}$$

$$\frac{R}{R_{0}} = \frac{\sqrt{\theta^{n}} \cdot \tanh\left(\phi_{0} \cdot \sqrt{\theta^{n}}\right)}{\tanh(\phi_{0})} \quad \text{----- (27)}$$

3. 실험

3.1 촉매 제조 및 특성

본 실험에 사용된 Pt/SDBC형 촉매는 우선 물리적 특성이 다른 2가지 스타이렌-디비닐벤젠 공중합체 (Styrene-Divinyl-Benzene Copolymer; SDBC)를 괴상 중합법으로 담체를 제조하였다. 여기서 담체 제조에 쓰이는 용매의 종류 및 첨가량을 변화시킴으로 최종 촉매의 강도를 다르게 한 2가지 담체의 만들었다. 이렇게 제조된 담체를 에탄올 용액에서 함침법을 이용하여 백금을 담지 시킨 후 수소에 의한 환원과정을 거쳐 제조하였으며 각각 KC-1과 KC-3로 명명하였고, 2가지 촉매의 주요 특성 측정치는 표 1과 같다. 촉매의 제조 및 물리화학적 특성 분석에 대한 자세한 방법 및 결과는 참고문헌[6,7]에 잘 기술되어 있다.

3.2 실험장치 및 실험방법

촉매의 장기거동 실험을 수행한 장치의 개략적인 흐름도는 그림 1과 같다. 촉매는 정온 유지용 Water Jacket이 설치된 반응기 내에 위치하는데 직경이 서로 다른 4개의 반응기를 이용하여 촉매층을 순환하는 수소기체의 Superficial Velocity가 최대 7m/s까지 가능하다. 촉매 반응기 아래에는 평형기 (Equilibrator)가 설치되어 있어 여기서 순환되어 들어온 수소가스가 중수를 함유한 증기와 평형을 이루게 된다. 평형기 아래에 위치한 물 포화기 (Water saturator)가 설치되어 있어 펌프를 통해 이곳으로 유입되는 수소/중수소 혼합물이 가습된다.

수소의 순환을 위해 용량이 2.4 m^3/hr인 Metal Bellows 펌프가 사용되며 반응기 출구로 나오는 수소가스에 포함된 수증기는 응축기에서 대부분 제거된다. 수소 및 중수소가 혼합된 공급가스는 질량유량계를 통해 백금이 함침된 정제기/평형기를 지나 Metal Bellows 펌프 전단으로 공급된다.

장기거동실험장치 전체의 압력은 물이 채워진 압력 조절용 컬럼을 이용하여 일정한 높이의 수두로 1.1기압이 되도록 유지하였다. 반응기의 온도는 가습기를 순환하는 물을 가열하는 2 kW 용량의 전열기, 급수용 물을 가열하는 0.3 kW 가열기 및 반응기 주위의 Water Jacket을 이용하여 설정된 온도에서 ±0.1 ℃ 이내로 유지하였다.

촉매 반응기를 흐르는 수소 내 중수소의 함량은 On-Line으로 연결된 기체 크로마토그래프 (도남 시스템, Model DS-6200)를 이용하여 수소를 캐리어 가스로 사용하여 분석하였다[8].

4. 실험결과 및 고찰

4.1 실험결과

실험에 사용된 촉매와 거의 같은 방법으로 제조된 KC-1 촉매의 경우 실험온도 80℃에서 35일 동안 연속실험을 통해 살펴본 결과 촉매의 활성은 실험 개시 15일이 경과하면 초기 활성의 53%를 잃었고, 그 이후 15일 동안에는 약 4%의 활성저하만 있었다고 보고하였다[1]. 즉, 거의 모든 활성저하가 운전개시 약 2주간에 걸쳐 진행되고 있으며 그 이후에는 매우 느리게 활성저하가 진행됨을 알 수 있다. 이러한 특성으로부터 촉매의 활성저하가 많이 일어나는 초기의 2주간을 포함하는 30일 정도의 단기실험을 통해서도 주어진 모델 식

(27)과 연관시키면 장기간에 대해서 촉매의 거동을 예측할 수 있다.

본 연구에서 수행한 모델링을 구체적으로 살펴보면, 실험에 얻은 운전시간에 따른 촉매의 반응속도상수, $k_r(t)$로부터 기상반응에 있어 외부 물질전달계수, k_{mt}값을 보정하여 줌으로 촉매 반응속도상수, $k_{cat}(t)$를 구하였고, 여기서 구한 $k_{cat}(t)$를 초기 속도상수, $k_{cat}(0)$로 나주어 준 값, $k_{cat}(t)/k_{cat}(0)$이 바로 촉매의 장기거동을 나타내는 식 (27)을 의미하므로 $k_{cat}(t)/k_{cat}(0)$과 식 (27)을 비교함으로 모델식의 계수를 결정하고 이로부터 촉매의 장기거동을 예측하였다.

KC-3 촉매를 대상으로 수소동위원소 교환반응을 실험한 조건과 실험을 통해 얻은 연속운전 시간별 반응속도상수는 표 2와 같으며, 이로부터 촉매고유 반응속도상수를 구하여 이를 초기 활성 (t=0)으로 나눈 값 ($k_{cat}(t)/k_{cat}(0)$)을 그래프에 나타내어 그림 2에 보였다.

이렇게 구한 촉매 반응속도상수를 장기거동 모델식 (27)과 연관시키기 위해 4개의 계수, ϕ_0, n, m, K_p를 결정하는 방법은 다음과 같다. 우선, 수소 동위원소 교환반응은 Psedo-1st-order reversible reaction으로 알려져 있으므로 n=1이 되고, ϕ_0는 실험을 통해 유효확산계수를 결정하여 이로부터 구할 수 있었으며 그 값은 55이다[9]. 따라서 최소 자승법으로 결정하여야 할 모델식의 계수는 m, K_p만 남게 된다. 이렇게 남은 2개의 변수에 대해 각각의 변수값을 변화시키면서 모델에 가장 잘 묘사하는 계수를 결정하여 표 3에 보였으며, KC-1 촉매에 대해 AECL에서 구한 계수 값을 적용하여 구한 장기거동 특성곡선은 그림 2에 실선 및 점선으로 보였다.

그림 2에서 알 수 있듯이 본 실험에서 구한 계수를 적용하여 실험결과를 모델링한 것이 더 적합하였다. 이렇게 AECL에서 구한 장기거동 모델식의 계수가 본 실험을 통해 구한 계수와 다르게 나타난 이유는 1) AECL의 경우 Thiele Modulus, ϕ_0까지 포함하는 3개의 변수에 대해 최소 자승법으로 변수를 결정하였고, 2) AECL의 실험에서 사용한 촉매는 KC-1 촉매로 본 실험에서 사용한 KC-3 촉매와 그 특성이 상이함에서 오는 것으로 생각되며, 이 중 전자가 더 크게 작용한 것으로 생각된다.

이와 같이 단기간의 실험결과로부터 모델식의 계수를 결정하는 것은 주어진 실험 데이터가 많고 실험기간이 길수록 보다 정확한 장기거동 모델식이 될 것으로 예상되지만, 이렇게 상이한 모델식을 3년 후까지 적용하여 예측하면 그림 3과 같이 그리 큰 차이를 보이지 않게 된다.

4.2. 모델식 검증

앞서 결정된 장기거동 모델식이, 특히 실험으로 구한 ϕ_0=55를 적용한 KAERI 모델식이 TRF 공정에 사용될 촉매의 장기거동을 잘 예측할 수 있는 가에 대한 확인은 AECL이 수행한 KC-1 촉매에 대해 반응온도 80°C에서 3년간의 연속운전 후 촉매의 활성을 예측한 결과와 비교하는 것으로 검증하여 보았다. 즉, AECL에서 KC-1 촉매에 대해 수행한 1개월간의 연속운전 데이터를 본 실험에서 구한 ϕ_0=55를 적용하고 나머지 2개의 변수, m과 K_p를 최소 자승법으로 구하여 이 모델식으로부터 3년 후 촉매의 활성을 예측하여 보았으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 3에서 알 수 있듯이 최소 자승법으로 결정된 m과 K_p가 AECL에서 결정한 결과와 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 더욱이 3년 후 촉매의 활성은 2가지 모델에서 거의 같게 예측하고 있었다.

4.3 TRF 운전조건에서 KC-3촉매의 장기거동 예측

본 장기거동 실험과 동시에 수행된 LPCE 공정 실증장치를 이용한 설계자료 생산에서 TRF 설비의 운전조건은 KC-3 촉매를 사용하여 기체유속이 0.5 m/s로, 반응온도가 70°C에서 조업하는 것으로 최종 결정되었다. 이러한 운전조건은 장기거동 실험을 수행한 실험조건과 반응온도가 서로 다르기 때문에 본 실험에서 구한 모델식을 그대로 적용할 수 없다.

따라서 AECL에서 수행된 4가지 반응온도 (25, 30, 60, 80°C)에서 KC-1촉매를 대상으로 실험하여 얻은 $k_r(T)/k_r(T=25°C)$, k_{mt}, $k_{cat}(t)/k_{cat}(25°C)$을 활용하여 본 실험에서 얻은 데이터 (KAERI data)를 외삽하여 TRF 운전조건에서 얻게 되는 반응속도상수를 추정하였다. 이렇게 추정된 반응속도상수에 대해 본 실험에서 구한 모델식 (KAERI model)과 AECL이 구한 모델식 (AECL model)을 적용하여 3년 후 KC-3 촉매의 활성저하를 예측하였다. 또, AECL에서 수행한 KC-1 촉매에 대해 1 m/s, 80°C에서 얻은 데이터 (AECL data)에 대해서도 앞에서와 같은 방법으로 내삽하여 1 m/s, 70°C에서 얻을 수 있는 반응속도상수를 추정하였다. 이 추정 데이터에 대해서도 KAERI model과 AECL model을 적용하여 3년 후 촉매의 활성저하를 예측하였으며, 이를 표 5 및 그림 4에 나타내었다.

5. 결 론

월성 TRF 설비에서 사용될 Pt/SDBC형 촉매인 KC-3에 대해 장기거동특성을 'Time-on-stream" 모델로 예측하였다. TRF 운전 조건인 유량 0.5 m/s, 조업온도 70°C에서 운전할 경우 3년 동안 연속운전을 한 후 KC-3 촉매는 초기에 비해 그 활성이 약 21%정도이며, 따라서 총괄 반응속도는 초기에 비해 약 35% 정도 수준인 것으로 예측되었다.

감 사

본 연구는 한전 전력연구원의 수탁과제 일환으로 수행되었음

사용기호

$D_{eff,i}$	effective diffusivity of species i [cm^2/s]
E	concentration of poison
F	feed-gas flow [mol/s]
K_p	rate constant in Eqn. (12)
k_b	backward second-order intrinsic rate constant [mL/s g]
k'_b	backward pseudo first-order intrinsic rate constant [mL/s g]

k_{cat} specific forward catalytic rate constant [mol D_2/s g]

k_f forward second-order intrinsic rate constant [mL/s g]

k'_f forward pseudo first-order intrinsic rate constant [mL/s g]

k_{cat} specific forward catalytic rate constant [mol D_2/s g]

k_{mt} gas/solid mass transfer coefficient [mol D_2/s g]

k_p rate constant for catalytic decay

k_r forward catalytic rate constant [mol D_2/s g]

$k_{r,f}$ forward catalytic rate constant [mol D_2/s g]

m number of active site removed per deactivation event

n number of active sites involved in reaction event

Q recycle-gas flow [mol/s]

R rate of reaction [mol D_2/s g]

S concentration of active sites

S_0 initial concentration of active sites

T temperature [K]

t time [d or hour or min or s]

W weight of catalysts [g]

y deuterium atom fraction in gas

α_r separation factor for gas-phase reaction

π molar ratio of water vapor of hydrogen

ϕ Thiele modulus

η effectiveness factor

θ fraction of catalytic sites remaining unpoisoned

ν deuterium atom fraction in vapor

참고문헌

1. Suppiah, S., Lee, H., and Kutchcoskie, K.J., "Characterization and Performance Testing of KAERI/KEPRI Catalysts for Hydrogen Isotope Exchange", AECL RC-2082 (1998).
2. Froment, G.F., and Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, New York (1979).
3. Oudar, J. and Wise, H. (Eds.), "Deactivation ans Poisoning of Catalysts", Marcel Dekker, Inc. New York (1985).
4. Wojciechiwski, B.W., "A Theoretical treatment of Catalyst Decay", Canadian J. Chem. Eng., 46, 48 (1968).
5. Suppiah, S., Chuang, K.T., and Rolston, J.H., "Diffusional Effects in Waterproofed Catalysts for Isotope Exchange Between Hydrogen Gas and Water Vapor", Canadian J. Chem. Eng., 65, 256

(1987).

6. 이한수 외, "기상-증기상-액상에서의 수소동위원소 교환반응을 위한 기공분포가 고른 소수성 촉매의 제조방법", 특허 제 0281470호 (2000.11.17)
7. 손순환 외, "삼중수소 제거기술 개발(I)", 한국전력공사 전력연구원 보고서, '98전력연-단397(1998).
8. 최희주 외, "액상 촉매교환 공정에서의 기체 및 액체 안정 수소동위원소 정량분석 및 공정 데이터 수집", KAERI/TR-1716/2001, 한국원자력연구소 기술보고서 (2001).
9. 백승우, "Pt/SDBC 촉매상에서 수소-물 동위원소 교환반응의 활성에 관한 연구", 박사학위논문, 한국과학기술원 (2001).

표 1. 삼중수소 제거용 촉매의 주요 특성치

	KC-1	KC-3
Pt loading (wt %)	0.8	1.0
BET area (m^2/g)	442	452
Hydrogen chemisorption	0.98	1.17
Apparent density (g/cm3)	0.18	0.18

표 2. 장기거동특성 실험조건 및 결과

Experimental conditions		Experimental results	
		Time elapsed (h)	Reaction rate const. (mol. D^2/g s)
Catalyst	KC-3	5.5	9.63E-04
Catalyst weight (g)	19.0	28	9.51E-04
Reactor diameter (mm)	55.3	75	6.49E-04
Catalyst bed height (mm)	40.0	172	7.50E-04
Reactor temperature (^oC)	60.0	219.5	6.09E-04
Water flow rate (mL/min)	50	340.5	6.25E-04
Column pressure (kPa, abs)	137.2	412.5	5.98E-04
Spike flow (L/min, STD)	0.195	581	5.42E-04
Spike gas D conc. (ppm)	220500	676	5.43E-04

표 3. KC-3 촉매의 장기거동 모델식 계수

Parameter	KAERI model	AECL model
ϕ_0	55	20
m	3.13	4
n	1	1
K_p	0.35	2.3
r^2	0.8191	0.5594

표 4. AECL이 수행한 실험결과 (KC-1에 대해 1 m/s, 80^{o}C에서 실험)에 KAERI 모델식을 적용한 결과

Parameters	KAERI model	AECL model

ϕ_0		55	20
m		4.05	4
n		1	1
K_p		2.16	2
After 3-yr operation	$k_{cat}(t)$, mol D^2/s g	1.19E-03	1.18E-03
	$k_r(t)$, mol D^2/s g	1.97E-03	1.97E-03

표 5. TRF 운전조건에서 KC-3 촉매를 3년간 연속 사용할 경우 활성치

Parameters		Extrapolation from KAERI data at 0.5 m/s, 60°C		Interpolation from AECL data at 1 m/s, 80°C	
		Using KAERI model parameters (KD-KM)	Using AECL model parameters (KD-AM)	Using KAERI model parameters (AD-KM)	Using AECL model parameters (AD-AM)
ϕ_0		55	20	55	20
m		3.13	4	4.05	4
n		1	1	1	1
K_p		0.35	2	2.16	2
k_{cat}(time,Temp.), mol D^2/s g	$k_{cat}(0,60^{o}C)$	1.28E-03		-	
	$k_{cat}(0,80^{o}C)$	-		5.13E-03	
	$k_{cat}(0,70^{o}C)$	2.24E-03		3.28E-03	
k_r (time,Temp.), mol D^2/s g	$k_r(0,60^{o}C)$	9.63E-04		-	
	$k_r(0,80^{o}C)$	-		1.97E-03	
	$k_r(0,70^{o}C)$	1.19E-03		1.70E-03	
k_{cat}(t=3yr), mol D^2/s g		4.64E-04	5.05E-04	7.65E-04	7.58E-04
k_r(t=3yr), mol D^2/s g		4.11E-04	4.43E-04	6.32E-04	6.26E-04
$k_{cat}(t=3yr)/k_{cat}(0)$		0.21	0.23	0.23	0.23
$k_r(t=3yr)/k_r(0)$		0.35	0.37	0.37	0.37

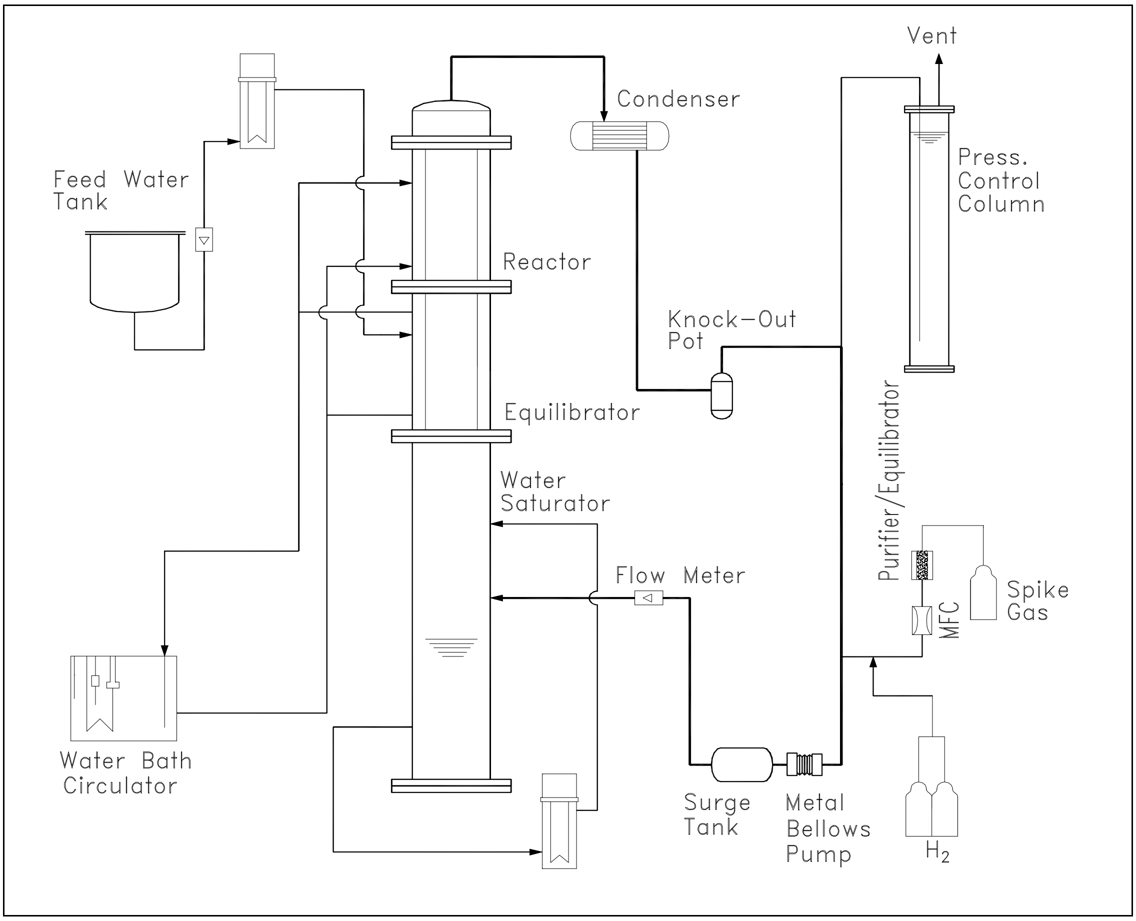

그림 1. 촉매 장기거동특성 실험장치의 개략도

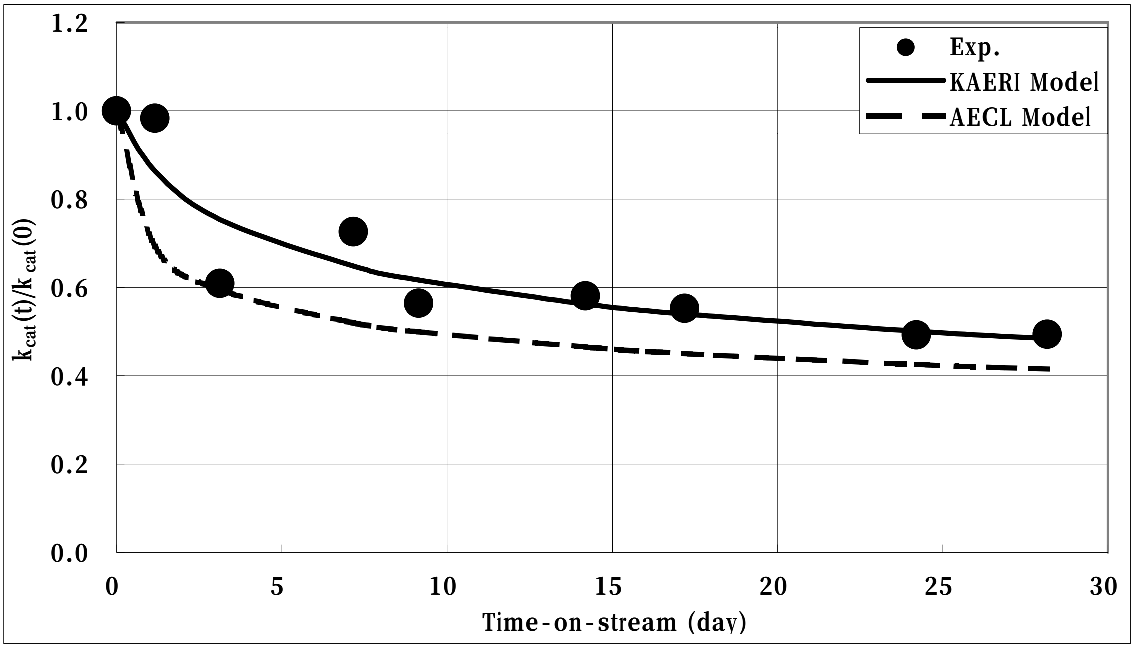

그림 2. 연속운전 시간에 따른 KC-3 촉매의 활성저하

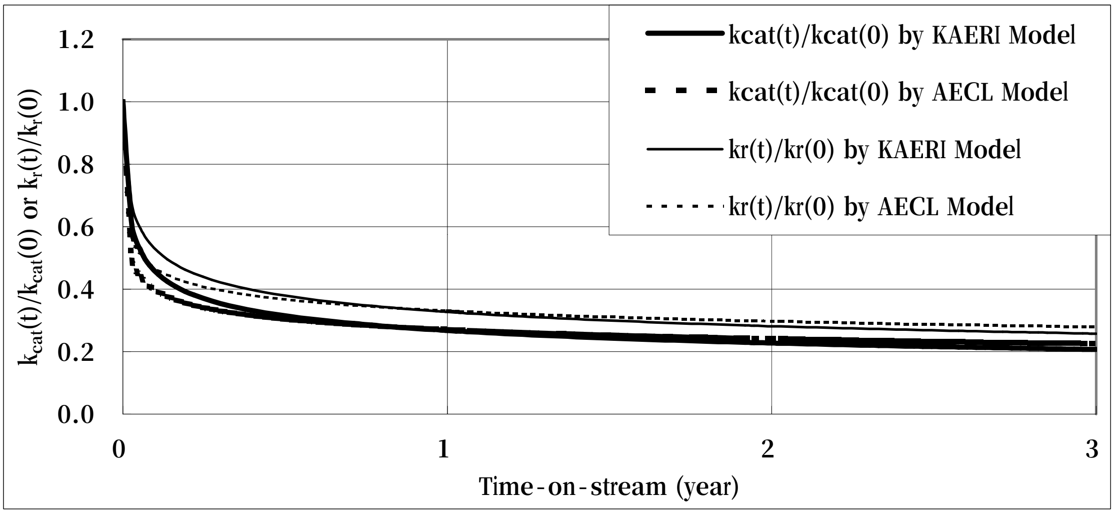

그림 3. KC-3 촉매의 장기거동 예측 (0.5 m/s, 60°C)

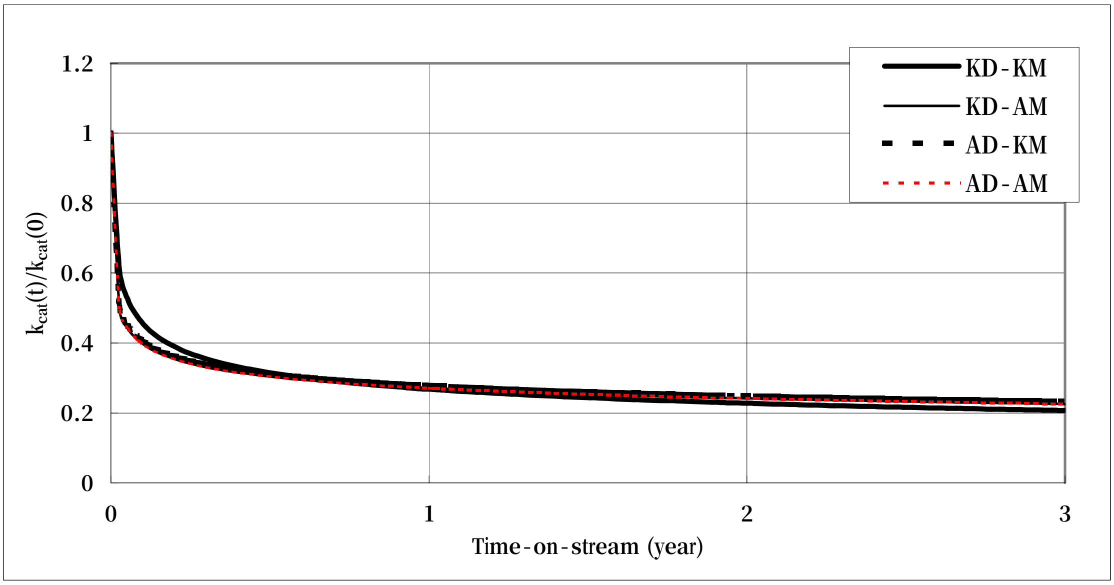

그림 4. TRF에 사용되는 KC-3 촉매의 장기거동 예측