

로듐 촉매의 수소동위원소 화학교환반응 성능

Rhodium Catalysts for Isotopic Exchange
between Hydrogen and Water Vapor

정흥석 · 백승우 · 강희석 · 이성호 · 김광락 · 이한수 · 안도희

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

로듐 촉매의 수소동위원소 화학교환반응 성능을 측정하였다. 촉매는 다공성 고분자에 로듐을 3wt.% 담지한 것을 제조하여 사용하였다. 로듐 촉매의 성능 측정 실험을 위하여, 350Bq/l의 삼중수소수와 중수소 혼합 수소를 사용하였다. 반응관의 직경은 1cm이며, 단탑 반응 효율 측정을 위한 촉매층의 높이는 2-5cm로 하였다. 단탑 반응 효율은 촉매 충전 높이와 수소 유속에 따라 변화하며, 60% 이상의 높은 반응 효율을 얻을 수 있었다. 최대 100%의 효율을 나타내었으며, 이는 백금 대응 촉매로의 적용이 가능함을 보여 주는 것이다.

Abstract

Catalysts were prepared by depositing rhodium on porous polystyrene copolymer. The activity of the catalysts for the isotopic exchange reaction in the hydrogen-water vapor system was determined by the nearness of approach to isotopic equilibrium between the two reactants after passing through the column. A known quantity of catalyst was packed in a 1 cm diameter glass column to depth varying 2 to 5 cm. The degree of approach to isotopic equilibrium was as high as 60 to 100 %.

1. 서 론

근본적인 고준위 방사성 폐기물의 처분 및 이용을 위하여 장수명 핵종 소멸 처리연구가 국내외에서 활발히 수행되고 있다. 이러한 개념의 신기술은 고준위 방사성 핵종의 발생으로 인한 일반 대중의 원자력발전에 대한 부정적 시각을 해소시킬 뿐만 아니라, 고준위 폐액에 포함된 고가원소들을 회수.활용할 수 있는 가능성을 제시하고 있다. 균분리된 액체폐기물에는 로듐이 다량 함유되어있다. 로듐을 사용하여 촉매를 제조하여 수소동위원소 화학교환반응 성능을 정량적으로 관찰하고자 한다. 이 연구는 고준위 방사성 액체폐기물 등에 함유된 로듐을 백금대체 촉매물질로 회수.활용하는데 이용될 것이다

2. 로듐 촉매의 제조

실험에 사용한 촉매는 다음과 같이 제조하였다.

2.1. 사용된 촉매 담체의 특성

Rh 담지 촉매의 제조에 사용된 담체는 styrene-divinylbenzene의 공중합체로서 성형제조법을 사용하여 합성하였다. 담체의 겉보기 모양은 원통형의 펠렛으로서 지름이 약 4mm 이고 높이가 약 4mm이며, 겉보기 밀도는 0.17g/ml이다. BET 측정결과 비표면적은 400m²/g 이상이었다. 담체 주요기공의 크기는 17Å 정도를 나타내었으며, micropore area는 161m²/g으로 전체 비표면적의 약 40%를 차지하고 있다.

2.2. 함침 및 환원

촉매 제조방법으로는 습浸法 중에서도 비교적 많은 양의 금속을 담지시킬 수 있는 증발건조법을 이용하였다. 침전법에 의해 회수된 1,000ppm 농도의 Rh 용액 300ml를 rotavapor의 플라스크에 넣고 가열하여 수분을 증발시켰다. 약 50ml 정도 잔류한 Rh 수용액에 에탄올 400ml 정도를 담체 10 그램과 함께 주입한 후, 약 80℃에서 에탄올을 서서히 증발 시켰다. 에탄올이 거의 증발된 후 rotavapor의 플라스크 내를 감압하여 잔류한 모든 에탄올을 증발시킴으로써 Rh을 담체 표면에 석출시켰다. 담체 표면에 석출된 Rh 화합물은 다음과 같은 환원과정을 거쳐서 촉매로 완성된다. 플라스크내의 입자들을 환원 컬럼에 넣은 다음 촉매 표면의 산소를 제거하기 위하여 초기에 질소로 10분

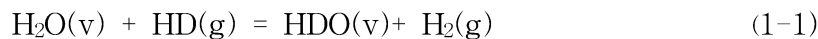
정도 퍼지 시킨 후 수소가스를 흘려 보낸다. 이 때 컬럼내의 온도를 4시간에 걸쳐 230℃까지 천천히 올리고 이 온도에서 15시간 환원시켰다. 수소환원 후 230℃의 온도를 계속 유지하면서 2시간 정도 질소를 흘려보냄으로써 Rh에 흡착된 수소를 탈착 시키고 상온으로 냉각하여 최종적으로 3wt.%의 로듐 촉매를 제조하였다.

3. 로듐 촉매의 수소동위원소 분리반응 성능실험

위와 같이 제조한 Rh 촉매를 사용하여 다음과 같이 중수소 교환 반응과 삼중수소 교환 반응 실험을 수행하였다.

3.1. 반응효율의 산출

촉매층에서 일어나는 수소동위원소 교환반응은 각각 다음의 식으로 표시된다.



이 반응의 효율은 다음의 방법에 따라 계산하였다.

우선 촉매층을 통과하는 흐름에서 성분수지식은 다음과 같다.

$$H(y^0 - y^i) = V(x^i - x^0) \quad (2)$$

여기서, H와 V는 각각 촉매층을 통과하는 수소의 유량과 수증기의 유량을 나타낸다. y^0 와 y^i 는 각각 나가는 수소흐름중의 수소동위원소의 농도와 들어가는 수소흐름중의 수소동위원소의 농도를 표시한다. x^0 와 x^i 는 나가는 수증기 흐름 중의 수소동위원소 농도와 들어가는 수증기흐름에서의 수소동위원소 농도이다. 평형에서의 삼중수소 성분수지식은 다음과 같다.

$$H(y^{0*} - y^i) = V(x^i - x^{0*}) \quad (3)$$

여기서 y^{0*} 와 x^{0*} 는 평형에 도달하여 나가는 수소흐름중의 수소동위원소 농도와 수증기 중의 수소동위원소 농도이다. 평형에 도달된 농도는 분리계수에 의해 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\alpha = \frac{\frac{x^{0*}}{(1-x^{0*})}}{\frac{y^{0*}}{(1-y^{0*})}} \quad (4)$$

그런데 농도가 아주 작으므로 분리계수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha = \frac{x^{o*}}{y^{o*}} \quad (5)$$

식(3)에 분리계수를 나타내는 식(5)을 대입하면

$$y^{o*} = \frac{Vx^i + Hy^i}{H + V\alpha} \quad (6)$$

y^o 는 실험에서 측정된 x^o 값으로부터 식 (2)를 사용하여 구한다. 따라서

$$y^o = \frac{V(x^i - x^o)}{H} + y^i \quad (7)$$

한편, 식(2)와 식(3)에서 반응의 효율은 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{y^o - y^i}{y^{o*} - y^i} = \frac{x^i - x^o}{x^i - x^{o*}} \quad (8)$$

여기서 y^i 는 천연수소의 농도로 주어진 값이므로, 식(6),식(7) 및 식(8)을 사용하여 반응 효율을 구할 수 있다.

3.2. 로덤 촉매의 중수소 교환 반응 성능실험

Rh 촉매를 사용하여 중수소 화학교환 반응실험을 수행하였다.

3.2.1. 실험

희석 중수소와 천연수 간의 화학교환반응을 수행하였다. 실험 장치는 기존에 설치한 것을 사용하였다.[1] 수소와 중수소는 mass flow controller에 의해 일정 유량이 유지되었다. 중수소와 수소는 Pt-C 컬럼을 통과 시켜 HD로 전환시켰다. 수증기 포화기는 58℃로 반응관은 60℃로 항온조 내에 설치 운전하였다. 반응물에 함유된 수증기는 얼음 트랩과 실리카 겔 트랩을 사용하여 제거하였으며, 중수소 함량은 연속식 GC를 이용하여 측정하였다. GC 컬럼 충전물로는 60/80 메쉬의 molecular sieve 5A를 길이 2m, 직경 0.3mm의 SUS관에 채워 사용하였다. 분석 조건은 운반 기체 수소유량 60cc/min, 컬럼 온도 90℃, 검출기 온도 120℃, 검출기 전류 160mA로 하였다.

3.2.2. 실험 결과

희석중수소와 천연수 간의 화학교환 반응실험 결과는 다음 표1 및 그림1과 같다. 반응 번호 r911과 r914 시리즈는 각각 촉매 무게 0.6그램과 0.2435그램을 각각 5cm와 2cm로 하여 내경 1cm의 반응관에서 실험한 것이다.

반응 번호	수소유량 (cc/min)	수증기유량 (cc/min)	주입 중수소(HD) 함량 (%)	출구 중수소(HD) 함량 (%)	반응효율 (%)
r911-900	900	196.3	2.230856	1.391121	95.36
r911-800	800	174.5	2.330875	1.422811	98.70
r911-700	700	152.7	2.320304	1.390761	100.00
r914-500	500	109.1	2.290635	1.528527	84.27
r914-600	600	130.9	2.303702	1.568702	80.82
r914-700	700	152.7	2.248502	1.587308	74.49
r914-800	800	174.5	2.188923	1.613614	66.58
r914-900	900	196.3	2.157305	1.643092	60.39

표1. 중수소 화학 교환반응 실험 결과

3.3. 로듐 촉매의 삼중수소 교환 반응 성능실험

Rh 촉매를 사용하여 삼중수소 화학교환 반응실험을 수행하였다.

3.3.1. 실험

천연수소와 삼중수소수 간의 화학교환반응 수행하였다. 질소로 계통을 퍼지 한 다음, 천연수소를 유량계를 통해 충전기포탑으로 보낸다. 충전기포탑에는 삼중수소수가 들어 있다. 천연수소는 충전기포탑을 통과면서 삼중수소수로 포화된다. 포화수소는 촉매탑을 통과하면서 삼중수소로 치환된다. 반응 후의 증기를 액체질소트랩에서 수집하여 액체섬광계수기로 분석하여 삼중수소 화학 교환 반응효율을 측정하였다.

3.3.2. 반응실험 결과

수소 기체 유속은 860cc/min이다. 실험은 촉매량 0.3633gm, 높이 3cm, 직경 1cm의 80°C의 반응관에서 수행하였다. 삼중수소수는 초기의 350Bq/l에서 76.8Bq/l로 삼중수소가 제거되었다. 실험 결과 반응효율은 91.1%로 나타나서 로듐의 반응활성이 상당히 큰 것이 확인되었다.

4. 결 론

로듐 촉매 시제품을 제조하여, 반응실험을 통해 시제품 촉매가 수소동위원소 분리반응 등의 원자력 산업에 활용될 수 있음을 실증하였다. 본 연구를 통해 얻어진 주요 결론은 다음과 같다.

- 로듐 촉매를 제조하기 위하여 고분자 담체를 합성하였다. 담체는 스티렌과 디비닐벤젠의 공중합체를 성형중합법으로 제조하였다. 지름 4mm, 길이 4mm의 펠렛형 담체는 겉보기 밀도 0.17g/ml, 주요기공반경 1.7nm에 400m³/g 이상의 높은 비표면적을 갖는 것으로 나타났다.
- 촉매의 제조를 위하여 증발건조 함침법을 이용하였다. 230℃의 수소를 사용하여 15시간이상 환원반응을 시켜, 3wt.%의 시제품 촉매를 만들었다.
- 시제품 촉매의 성능은 중수소 및 삼중수소 분리실증실험을 수행하여 확인하였다. 반응 컬럼에서 수소동위원소 화학반응교환을 실시하였다. 중수소 화학 교환 반응에서는 촉매층 높이 및 유속에 따라 60-100%의 평형 반응효율을 얻을 수 있었다. 또한 삼중수소 제거 반응에서도 평형 반응효율은 90%이상의 값을 나타냄으로 로듐 촉매는 향후 유망한 백금 대응 촉매로 사용 가능성이 밝혀졌다.

감사 : 이 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

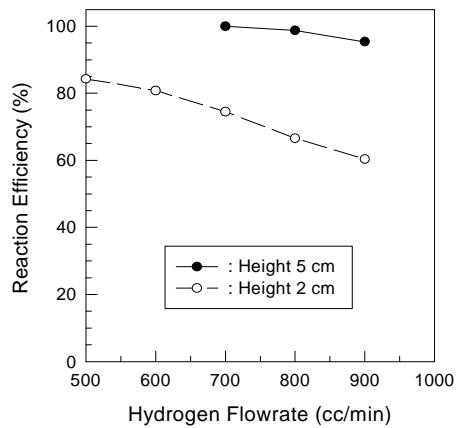


그림 1. 중수소 화학 교환 반응 효율

참고 문헌 : [1] 백승우 등, 응용화학, 2(1), 464 (1998)