

귀금속촉매의 수소동위원소 교환반응효율

정홍석, 이한수, 안도희, 유재형, 백승우, 강희석, 이성호, 김광락
한국원자력연구소

손순환, 정양근
전력연구원

황재영, 김상환
건국대학교

요 약

삼중수소수와 수소간의 수소동위원소 교환반응을 수행하였다. 촉매로는 백금/SDB고분자 촉매, 백금/활성탄촉매 및 니켈/SiO₂-Al₂O₃촉매를 사용하였다. 촉매층의 높이 및 수소유속이 촉매반응효율에 미치는 영향을 관찰하였다. 수소동위원소 교환반응에는 고분자촉매가 가장 높은 효율을 갖는 것이 확인되었다.

1. 서 론

우리나라는 월성 1·2·3·4호기의 가동에 따라 매년 18Mg의 보충용 중수가 안정적 원자력 발전을 위해 필요할 전망이다. 한편 중성자 조사로 삼중수소화된 중수는 환경보호와 원전 종사자 피폭저감을 위해 탈삼중수소화 되어야 한다. 중수분리 또는 삼중수소제거에 사용되는 촉매의 성능을 평가하기 위하여 저농도의 삼중수소수와 수소를 사용하였다. 본 실험에서 325.78 Bq/l의 삼중수소와 천연 수소를 사용하여 촉매반응의 효율을 측정하였다. 실험결과는 각기 다른 촉매의 성능을 비교·평가하는데 유용하며, 다단탑 설계 계산의 기본 입력자료로 활용될 것이다.

2. 실험

본 실험에 사용한 고분자촉매는 아래와 같이 제조하였다. 니켈촉매는 SiO₂-Al₂O₃ 담체에 65.5 wt. %의 Ni을 함유한 것이며, 활성탄을 담체로 한 촉매는 백금을 0.5 wt. % 함유한 것으로 구매하여 사용하였다.

2.1 고분자촉매의 제조

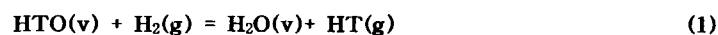
고분자촉매를 제조하기 위하여 우선 계면활성제를 적당량 취하여 반응기에 넣고 증류수를 넣는다(수용액상). 그 후 전처리된 스티렌과 디비닐벤젠 모노머에 중합 개시제를 넣은 용액과 적당한 용매를 섞어(유기상) 이를 반응기에 첨가한다. 교반기의 위쪽 날은 유기상과 수용액상의 경계면에 위치하도록 놓고, 아래쪽 날은 수용액상의 중간 지점에 위치하도록 고정시킨다. 질소를 반응기로 계속 흘려보내어 반응기내의 분위기를 질소로 유지한다. 이후 온도를 올리지 않은 상태에서 교반기를 돌리며 수용액/유기용액의 혼합물이 안정화될 때까지 약 1 시간 이상 기다린다. 이후 온도를 85℃로 천천히 올려 12시간 이상 반응시킨다. 생성된 고분자 입자는 에탄올 및 아세톤으로 씻어서 필터로 걸러낸다. 걸러낸 고분자 입자들을 에탄올과 함께 Soxhlet 장치에 넣고 4시간 이상 가열하여 고분자 입자의 기공에 남아 있는 용매를 제거한다. 그 후 진공 건조기에 넣어 약 80℃로 12시간 이상 말린다. 이 고분자 담체에 H_2PtCl_6 수용액을 사용, 함침법에 의해 0.6 wt. %로 백금을 담지하고 수소로 환원하여 고분자 백금촉매를 제조한다.

2.2 실험장치

실험에 사용된 장치의 개요도를 그림 1에 나타내었다. 천연수소는 유량계를 통하여 충전물 질인 6 mm의 SUS rachig 링이 82.5 cm 높이로 충전된 내경 5 cm의 흡수칼럼의 아래쪽에 공급된다. 흡수칼럼에는 삼중수소수가 채워져 있어 공급된 수소는 흡수칼럼의 바닥에서 기포화되어 충전칼럼을 통과하면서 삼중수소수의 증기로 포화된다. 수증기를 함유한 수소는 충전칼럼을 떠나 촉매가 장치된 촉매반응층으로 흘러간다. 이 촉매층에서 수소동위원소 교환반응이 일어나며 이 반응탑을 통과한 생성물은 액체질소 트랩을 통과시켰다. 액체질소 트랩에서는 기상에 포함된 수분이 응축되므로 트랩을 통과하는 기체는 수소만을 함유하게 된다. 응축된 수분을 채취하여 Liquid Scintillation Counter를 사용하여 삼중수소의 농도를 분석하였다.

2.3 반응효율의 계산

촉매층에서 일어나는 수소동위원소 교환반응을 다음의 식으로 표시된다.



이 반응의 효율은 다음의 방법에 따라 계산하였다.

우선 촉매층을 통과하는 흐름에서 삼중수소에 대한 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 삼중수소의 농도와 들어가는 수소흐름중의 삼중수소의 농도를 표시한다. x^0 와 x^i 는 나가는 수증기 흐름 중의 삼중수소 농도와 들어가는 수증기흐름에서의 삼중수소 농도이다. 만일 이 흐름이 평형에 도달한다면 삼중수소의 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 삼중수소 농도와 수증기 중의 삼중수소 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.

$$\alpha = \frac{x^{0*}}{y^{0*}} \quad (5)$$

식(3)에 분리계수를 나타내는 식(5)을 대입하면

$$y^{0*} = \frac{Vx^i + Hy^i}{H + Va} \quad (6)$$

y^0 는 실험에서 측정된 x^0 값으로부터 식 (2)를 사용하여 구한다. 따라서

$$y^0 = \frac{V(x^i - x^0)}{H} + y^i \quad (7)$$

한편, 식(2)와 식(3)에서 반응효율은 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{y^0 - y^i}{y^{0*} - y^i} = \frac{x^i - x^0}{x^i - x^{0*}} \quad (8)$$

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

3. 결과

3.1 니켈 촉매반응

관경 20mm반응관에 분말 비표면적 190m²/g의 SiO₂-Al₂O₃에 담지된 65.5 wt. % Ni 촉매 3.12 g을 사용하였다. 수소유속은 4.7 cm/s, 삼중수소수는 20℃ 포화증기로 실험한 결과는 표 1과 같다. 촉매 반응효율은 식(8)을 이용하여 구하며, 촉매금속효율은 촉매반응효율을 촉매금속 단위 그람수로 나눈 값이다.

표 1. 니켈 촉매반응 (수소유속 4.7 cm/s)

반응번호	반응온도(℃)	생성수 농도(Bq/l)	촉매반응효율(%)	촉매금속효율(%/g Ni)
V4	40	242.97	30.15	14.78
V5	60	166.65	55.75	27.33
V6	80	128.18	67.40	33.04

3.2 활성탄 촉매반응

백금이 0.5 wt. % 담지된 활성탄촉매를 사용하였다. 표 2는 반응관경 20mm을 사용한 결과이다.

표 2. 활성탄 촉매반응 (수소유속 4.7 cm/s)

반응번호	반응온도(℃)	생성수 농도(Bq/l)	촉매반응효율(%)	촉매금속효율(%/g Ni)
V12	60	152.09	59.38	3826
V13	80	123.75	68.72	4428

표 1과 표 2를 비교하면 활성탄촉매는 니켈촉매보다 약 140배 높은 촉매금속효율을 보이고 있다. 이는 백금이 니켈보다 활성이 매우 크기 때문이다.

3.3 고분자 촉매반응

3.3.1 니켈촉매와의 비교

백금이 0.6% 담지된 고분자촉매 P0410CSV를 관경 20mm반응관에서 사용하여 표 1의 반응번호

V4와 비교실험을 표 3과 같이 수행하였다.

표 3. 고분자 촉매반응 (수소유속 4.7 cm/s)

반응번호	반응온도(℃)	생성수 농도(Bq/l)	촉매반응효율(%)	촉매금속효율(%/g Ni)
V30	40	119.26	73.50	5392

고분자촉매는 펠렛형이고 니켈촉매는 분말형임에도 불구하고 촉매금속효율이 365배 큰 것을 알 수 있다.

3.3.2 고분자 촉매층 높이의 영향

실용적인 수소유속 1 m/s에서의 촉매층 높이에 따른 촉매반응효율을 반응온도 80℃에서 관경 22mm 반응관을 사용하여 표 4와 같이 관찰하였다.

표 4. 고분자 촉매층 높이의 영향 (수소 유속 1 m/s)

반응번호	촉매 높이(cm)	생성수 농도(Bq/l)	촉매반응효율(%)	촉매금속효율(%/g Ni)
V46	4.8	233.24	30.85	1071
V48	10.2	123.19	68.26	1119
V49	12.8	96.38	75.87	989

촉매높이가 증가함에 따라 촉매반응효율이 증가함을 알 수 있다. 고분자 촉매는 빠른 유속에서도 높은 촉매금속효율을 보여주고 있다. 표 4의 결과를 그림 2에 나타내었다. 촉매반응효율 75%를 얻기 위해서는 촉매층고가 13cm정도 필요한 것으로 나타났다.

4. 결론

삼중수소수와 수소간의 수소동위원소 교환반응성능을 측정하기 위하여 니켈촉매·활성탄촉매·고분자촉매를 사용하였다. 니켈촉매와 비교하여 활성탄촉매는 약 140배의 촉매금속효율을, 고분자촉매는 약 365배의 높은 촉매금속효율을 나타내었다. 고분자 촉매층의 높이가 증가함에 따라 촉매반응효율은 증가하였으며 75% 이상의 촉매반응효율을 얻기 위해서는 13cm의 충전고가 필요한 것으로 나타났다.

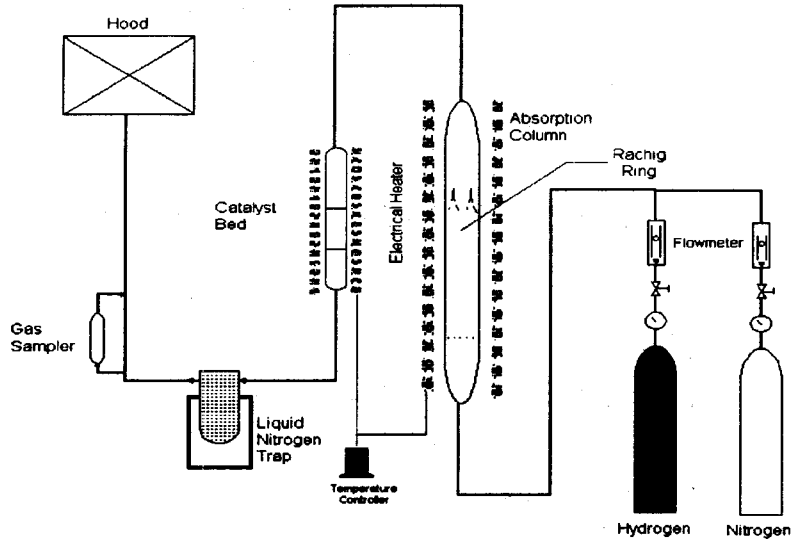


그림 1. 삼중수소 동위원소 교환반응장치의 개요도.

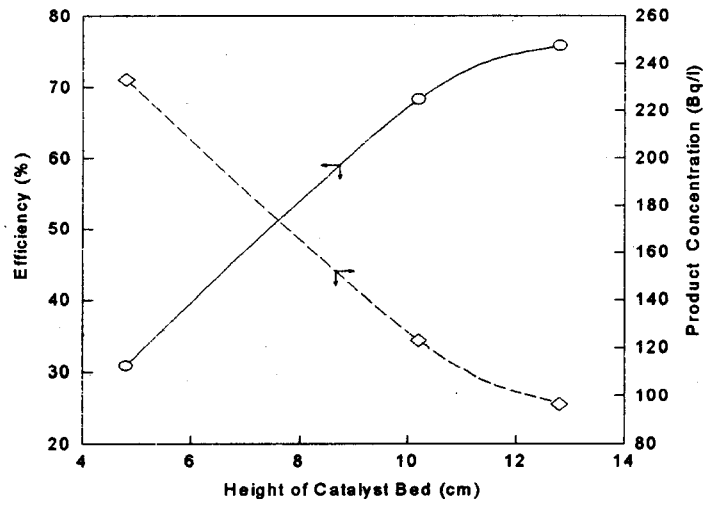


그림 2. 촉매층의 높이에 따른 효율의 영향.