

수소동위원소 교환반응용 소수성 촉매의 특성 비교 Characterization of Hydrophobic Catalysts for Hydrogen Isotope Exchange

이숙경, 송규민, 김광신, 손순환

이한수*

한국전력공사

대전광역시 유성구 문지동 103-16

*한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

수소동위원소 분리를 위한 액상촉매교환공정용 국산 소수성 촉매인 KC-1 및 KC-2의 특성을 일본의 Fugen 중수승급기에 사용되고 있는 일본산 Kogel 촉매와 비교하였다. 국산 소수성 촉매의 성능검증을 위해 캐나다 AECL에 의뢰하여 촉매의 기공분포, 비표면적, 백금함량 및 분산도 등을 측정한 결과 국내에서 측정한 값과 일치하였다. KC-1, KC-2의 모양은 Pellet형이고 크기는 $4 \times 4 \text{mm}$ 이며, Kogel 촉매는 $4 \sim 5.5 \text{mm}$ 의 구형으로 이들의 백금함량은 모두 0.8wt%였다. KC-1, KC-2, Kogel 촉매의 BET 표면적은 각각 $442, 247, 514 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 KC-2가 낮게 나타났으며, 백금면적은 각각 $2.47, 2.07, 1.90 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 백금분산도는 100, 100, 92%로 KC-1과 KC-2가 Kogel 촉매보다 높게 나타났다. 평균기공의 크기는 KC-2가 다른 두 촉매보다 컸다.

Abstract

Domestic hydrophobic catalysts, KC-1 and KC-2, which were developed for the liquid phase catalytic exchange process separating hydrogen isotopes, were tested against Japanese catalyst, Kogel, which is being used in the Fugen's heavy water upgrader in Japan. KC-1 and KC-2 have different characteristics due to the differences of the solvent and solvent composition used. The test results of domestic hydrophobic catalysts characteristics such as pore distribution, specific surface area, platinum loading, and platinum dispersion from AECL agreed well with the results obtained by KEPRI/KAERI. The shape of KC-1 and KC-2 were $4 \times 4 \text{ mm}$ cylindrical pellet and that of Kogel catalyst was $4 \sim 5.5 \text{mm}$ sphere. The platinum loading of all catalysts were 0.8 wt%. The BET surface areas were $442, 247, 514 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for KC-1, KC-2, and Kogel respectively, among which the BET surface area of KC-2 was the smallest. The platinum dispersion area was $2.47, 2.07, 1.90 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and the platinum dispersion was 100, 100, 92% for KC-1, KC-2, and Kogel respectively, which showed domestic catalysts had higher values than Kogel catalyst. The average pore size was the largest in KC-2.

수소동위원소 교환반응용 소수성 촉매의 특성 비교 Characterization of Hydrophobic Catalysts for Hydrogen Isotope Exchange

이숙경, 송규민, 김광신, 손순환
이한수*
한국전력공사
대전광역시 유성구 문지동 103-16
*한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

수소동위원소 분리를 위한 액상촉매교환공정용 국산 소수성 촉매인 KC-1 및 KC-2의 특성을 일본의 Fugen 중수승급기에 사용되고 있는 일본산 Kogel 촉매와 비교하였다. 국산 소수성 촉매의 성능검증을 위해 캐나다 AECL에 의뢰하여 촉매의 기공분포, 비표면적, 백금함량 및 분산도 등을 측정한 결과 국내에서 측정한 값과 일치하였다. KC-1, KC-2의 모양은 Pellet형이고 크기는 $4 \times 4 \text{mm}$ 이며, Kogel 촉매는 $4 \sim 5.5 \text{mm}$ 의 구형으로 이들의 백금함량은 모두 0.8wt%였다. KC-1, KC-2, Kogel 촉매의 BET 표면적은 각각 $442, 247, 514 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 KC-2가 낮게 나타났으며, 백금면적은 각각 $2.47, 2.07, 1.90 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 백금분산도는 100, 100, 92%로 KC-1과 KC-2가 Kogel 촉매보다 높게 나타났다. 평균기공의 크기는 KC-2가 다른 두 촉매보다 컸다.

Abstract

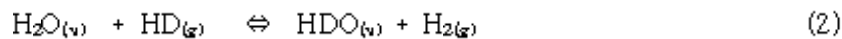
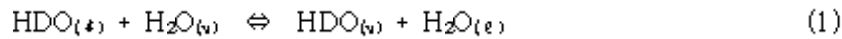
Domestic hydrophobic catalysts, KC-1 and KC-2, which were developed for the liquid phase catalytic exchange process separating hydrogen isotopes, were tested against Japanese catalyst, Kogel, which is being used in the Fugen's heavy water upgrader in Japan. KC-1 and KC-2 have different characteristics due to the differences of the solvent and solvent composition used. The test results of domestic hydrophobic catalysts characteristics such as pore distribution, specific surface area, platinum loading, and platinum dispersion from AECL agreed well with the results obtained by KEPRI/KAERI. The shape of KC-1 and KC-2 were $4 \times 4 \text{ mm}$ cylindrical pellet and that of Kogel catalyst was $4 \sim 5.5 \text{mm}$ sphere. The platinum loading of all catalysts were 0.8 wt%. The BET surface areas were $442, 247, 514 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ for KC-1, KC-2, and Kogel respectively, among which the BET surface area of KC-2 was the smallest. The platinum dispersion area was $2.47, 2.07, 1.90 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and the platinum dispersion was 100, 100, 92% for KC-1, KC-2, and Kogel respectively, which showed domestic catalysts had higher values than Kogel catalyst. The average pore size was the largest in KC-2.

1. 서론

수소동위원소 분리를 위한 액상촉매교환(LPCE Liquid Phase Catalytic Exchange)공정은 백금 촉매상에서 물과 수소가 직접 접촉하여도 활성이 떨어지지 않는 소수성 촉매를 사용하여야 한다. 일본의 경우 이러한 소수성 촉매를 Fugen 발전소의 중수승급기에 적용하여 운전중에 있다. 국내

에서는 PHWR(가압중수로형 원자로)인 월성원자력발전소의 감속재 및 냉각재 내에 누적되는 삼중수소를 제거할 목적으로 소수성 촉매를 개발하였다. 국산 소수성 촉매는 Bulk polymerization 방법을 이용하여 독자적으로 합성한 스티렌-디비닐벤젠 공중합체(SDBC-Styrene Divynyl Benzene Copolymer)에 백금을 함침한 촉매로서 백금함량은 0.8wt%이다.

국내에서 자체 개발한 촉매는 소수성으로서 이를 촉매탑에 응용하고자 할 때 그 촉매탑은 분리 형태(separated bed)를 취한다. 하나의 층은 두 개의 독립된 친수층 및 소수층으로 나뉘어지는데, 증기상과 액상의 교환반응은 친수층에서, 그리고 증기상과 기상간의 교환반응은 소수층에서 이루어진다. 이 반응들은 다음과 같이 표시된다.



상기의 반응중 촉매가 관여하는 반응은 (2)로서, 본 연구에서는 증기상-기상의 반응 (2)에 한하여 자체 개발한 국산촉매 KC-1, KC-2 및 실제 사용중인 일본산 촉매를 아래와 같은 측면에서 비교·고찰하였다. 본 연구에서는 캐나다 AECL과 공동으로 측정된 촉매특성자료를 사용하였다.

- Inductively coupled plasma-mass-spectrometer(ICP-MS)에 의한 촉매담지 백금함량
- 부피변화 측정방법을 이용한 질소흡착에 의한 BET표면적
- 부피변화 측정방법을 이용한 수소흡착에 의한 금속표면적
- 얻어진 금속표면적에 의한 백금 분산도
- 부피변화 측정을 이용한 질소흡착에 의한 기공분산도
- 높은 수소유속에서의 증기상 반응교환속도

2. 실험

2.1 촉매

실험에 사용된 촉매는 세가지로서 KC-1, KC-2와 Kogel 촉매(Showa Eng., 일본)이다. KC-1과 KC-2는 국내에서 개발한 촉매중 물성이 가장 잘 나타난 대표적인 것들로서, 차이점은 KC-1은 백금이 촉매 전체에 골고루 담지되어 있는 반면에, KC-2는 백금이 촉매의 표면에 집중적으로 담지되어 있다는 점이다. Kogel 촉매는 현재 일본 Fugen 중수증기기에 사용되고 있는 촉매로, 국산 촉매와의 비교평가를 위하여 선정하였다. 이들 세 촉매는 약 0.8wt%의 백금을 포함하고 있으며 KC-1과 KC-2는 직경이 4mm, 높이가 4mm인 펠렛형이며, Kogel 촉매는 직경이 4.0~5.5mm인 구형이다.

2.2 촉매특성

(1) 금속함량

촉매에 함침되어 있는 백금 함량은 Varian Ultra Mass Unit을 사용한 ICP-MS로 분석하였다. 고분자 담체를 850℃에서 태워 잔류 백금들을 aqua-regia(왕수)에 용해시켜 분석하였다. 각 촉매당 두 번의 용액을 제조하였다.

(2) BET 표면적 및 기공분포

BET 표면적 및 기공분포는 77K에서의 액체질소 분위기 하에서 측정하였다. 사용된 기기는 Micromeritics Accusorb 2100E Physical Adsorption Analyzer였다. 측정 전, 시료들을 0.015Pa(10⁻⁴mmHg)의 분위기 하에서 가열 및 진공처리하여 불순물을 제거하였으며 이후 100℃에서 하루동안 유지시켰다. 질소를 흡착시키는 과정에서 포화압력의 95% 정도까지 압력을 높였으

며 이 과정에서 흡착등온선을 구하였다. BET 표면적은 포화압력의 25%까지의 데이터를 사용하여 구하였다.

기공은 원통형으로 되었다고 가정하여 질소흡착으로부터 mesopore의 크기분포를 계산하였다. 응축된 층의 두께는 다음 식으로부터 얻었다[1].

$$t = 3.43 \left[\frac{-5}{\ln(P/P_s)} \right]^{0.334} \quad (3)$$

(3) 화학흡착 표면적 및 백금 분산도

화학흡착은 또 다른 Accusorb 2100E Analyzer로 얻었다. 시료의 무게를 측정 후 150℃로 하루동안 진공으로 처리한 후 40kPa 압력의 수소로 2시간동안 환원시켰다. 시료가 들어있는 튜브는 항온조에 의하여 25℃로 유지시켰다. 수소를 흡착시키면서 수소흡착등온곡선을 얻으며 평형압력이 0이 되는 곳은 외삽하여 구하였다. 분산도를 측정하기 위한 site density는 $1.1941 \times 10^{15} \text{ sites} \cdot \text{cm}^{-2}$ [2]가 사용되었다.

3. 결과 및 토의

3.1 촉매특성

자체 측정된 각 촉매의 특성을 표 1에 나타내었고, AECL에서 측정된 각 촉매의 특성은 표 2에 요약하였다. KC-1과 KC-2 및 Kogel 촉매의 담체 BET 비표면적은 각각 403, 329, 486 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이고, 전체 비표면적중 micropore가 차지하는 비율은 각각 40, 18, 34%로 측정되었다. KC-1과 Kogel촉매는 약 20 Å 반경의 기공들이 주로 분포하였으며, KC-2는 약 20과 170 Å 반경의 기공들이 양쪽에 피크를 이루며 분포하는 경향을 보였다. 수소흡착 실험을 통하여 백금분산도를 측정할 결과, KC-1은 1.1, KC-2와 Kogel 촉매는 0.62과 0.60으로 나타났다. AECL에서 KC-1, KC-2와 Kogel 촉매에 담지되어 있는 백금 함량을 ICP-MS로 분석한 결과 모두 0.8wt%로 나타났다. KC-1과 KC-2의 백금 분산도는 100%로 나타났으며 Kogel 촉매의 백금분산도는 92%로 나타났다. 비표면적은 KC-1과 Kogel 촉매가 비슷하게 나타났으나 KC-2는 매우 작게 나타났다. 이러한 측정 결과들은 국내에서 자체적으로 분석한 측정치들과 잘 일치하였다.

그림 1의 (a)에서 (c)까지의 질소흡착곡선은 Type II[2]의 형태였으며, 이는 촉매가 micropore보다 큰 기공으로 이루어져 있다는 것을 나타내고 있다. 각 촉매들에 대한 기공분포는 그림 2의 (a)부터 (c)까지 나타내었다. mesopore 분포는 그림 2의 (a)부터 (c)까지의 곡선을 최소자승법에 의해 fitting할 경우 얻어진 식들이며 이로부터 식 (4)을 이용하여 촉매의 평균기공을 계산할 수 있다.

$$r_e = \frac{\int_{v_1}^{v_2} r \cdot dV}{(v_2 - v_1)} \quad (4)$$

3.2 KC-1

표 2에서 보듯이 ICP-MS의 분석에 의한 백금 함량은 자체에서 측정하였던 값(표 1)과 잘 일치하고 있다. 표 2에서 보여진 BET 표면적은 여러 경험으로 비추어 보아 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 경우 예상될 수 있는 값들이다. 그림 1에 있는 질소흡착실험에 의한 흡착등온곡선은 전형적인 Type II의 형태이며 이로서 촉매표면에 어느 정도의 micropore가 존재함을 알 수 있다. 수소흡착에 의해 얻어진 금속표면적($2.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)은 수소원자 1개가 금속 원자 1개와 결합한다는 가정으로 구한 것이다. 금속분산도가 100%이상으로 측정되는 경우는 가끔 관찰되고 있으며 이 현

상을 spill-over 등의 메카니즘으로 설명하기도 한다.

그림 2(a)는 촉매기공이 mesopore(1~20nm의 반경)의 범위에서 전체 기공부피의 70% 정도를 차지하고 있다는 것을 보여주고 있으며 이는 SDBC 촉매의 일반적인 특징중의 하나로 볼 수 있다.

3.3 KC-2

KC-1이 매우 균일한 회색임에 비해서 KC-2의 경우, 표면은 검은 회색이며 내부는 흰색으로 되어 있다. 이는 백금이 담체 표면에 집중적으로 분포하고 있다는 것을 의미한다. 또한 담체 내부로의 균열이 나타났다. ICP-MS에 의한 백금함량은 다른 촉매와 마찬가지로이다.

표 1과 2에 나타난 BET 표면적은 KC-1보다는 상당히 작게 나타났고, 그림 1의 KC-1과 KC-2의 질소흡착등온곡선을 비교하면 p_2/p_0 가 0.1 근처에서 KC-2의 흡착부피는 KC-1의 절반밖에 되지 않는다. 이것은 KC-2가 포함하고 있는 micropore의 부피가 KC-1보다 적다는 것을 의미한다. 넓은 비표면적을 가지는 담체의 표면적이 대부분 micropore에 의한 것이라 할 때, KC-2의 표면적이 KC-1의 표면적보다 작은 것은 명확하다. 그림 2(b)에서 보여진 KC-2의 mesopore 분포는 그림 2(a)에서 보여진 KC-1과 비슷하다.

백금분산도는 100% 정도로 나타났는데 촉매 표면에 금속이 많이 분포한다는 것을 고려할 때 특이한 현상이다. 일반적으로 금속이 촉매표면에만 담지될 경우 금속의 분산도는 낮다. 그러나, 사용된 촉매들의 금속함량이 낮아서 금속담지 방법에 상관없이 높은 분산이 측정될 수도 있다.

3.4 Kogel 촉매

표 2에 나타낸 값은 AECL에서 두가지 시료를 측정된 값을 종합한 것이다. Kogel의 경우 ICP-MS에 의한 백금담지량은 두 시료의 결과가 1.02와 0.80wt%로 비교적 큰 차이를 보였음에도 불구하고 예상치와 같게 나타났다. 실험결과와 차이는 실제 백금의 담지가 다르기 때문일 수 있다. BET 표면적과 기공분포는 KC-1과 유사하였다. 백금분산도는 92%로 측정되었다.

4. 결론

침전제와 평온제의 종류 및 조성을 변화시켜 특성이 다른 여러 가지의 담체를 제조할 수 있었다. 이러한 촉매의 담체 특성은 물론 백금분산도 등을 상용의 Kogel 촉매와 비교하여 대표적인 국산 촉매 KC-1과 KC-2를 선정하였다.

KC-1, KC-2와 Kogel 촉매의 특성을 비교하기 위하여 담체 특성, 백금분산도 등을 자체 측정하였다. BET 표면적의 경우 KC-1과 Kogel 촉매가 비슷한 결과를 보였으며, KC-2의 BET 표면적은 KC-1의 1/3 정도로 실용화는 불가능한 것으로 판단된다. 기공 크기 및 분포의 경우 KC-1과 Kogel 촉매가 비슷한 결과를 보였으나, KC-2는 micropore 분포가 작았다. 이는 BET 표면적이 다른 촉매에 비해 작았던 결과와 일치한다. 백금분산도의 경우 모든 촉매가 90% 이상으로 높게 나타났기 때문에 분산도의 차이를 비교하는 것은 무의미하다. 그러나 KC-2가 담체표면에 백금이 집중적으로 분산된 점을 고려할 때 백금 함량이 작고, 기공크기 및 분산이 백금분산에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있다.

결론적으로 세가지 촉매를 비교할 때 KC-1이 가장 우수한 특성을 가지고 있으며, 상용화에 충분한 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 촉매특성은 촉매성능 뿐만 아니라 촉매활성저해에 영향을 미치므로 이러한 측면에서의 추가 연구가 필요하다.

참고문헌

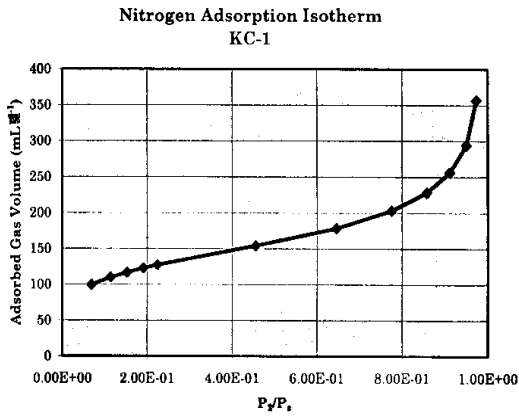
1. J.H., de Boer, B.G. Linsen and Th.J. Osinga, Studies on Pore Systems in Catalysis, VI. The Universal t Curve, J. Catalysis, 4, 643 (1965).
2. S.G. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press (1967).
3. AECL internal data.
4. 정흥석, 이한수, 안도희, 김광락, 이성호, 백승우, 강희석, "고분자촉매 공정기술", KAERI/RR-1688/97, 한국원자력연구소 (1997).
5. 송명재 등, "삼중수소 분리용 고분자 촉매 및 교환공정 개발", 전력연구원, KEPRI-93N-J02 (1995).
6. 손순환, 김광신, 송규민, 이숙경, 최훈, "삼중수소 제거기술 개발(I) 제1단계(최종보고서)" 전력연구원, TR.96NJ18.J1998.45(1998).

표 1. KC-1, KC-2와 Kogel촉매의 물성 비교(자체 측정)

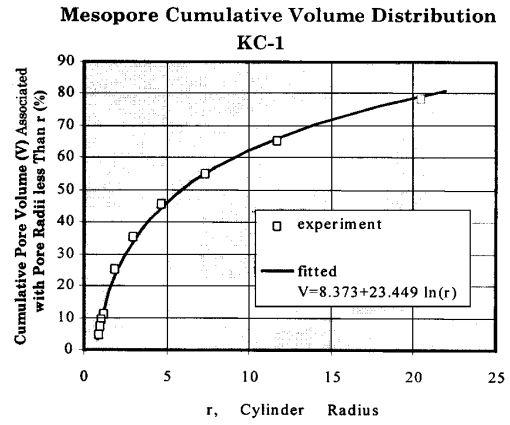
구 분	KC-1	KC-2	Kogel 촉매
shape	pellet type	pellet type	bead type
BET surface area(m ² /g)	403	337	486
Pt dispersion(%)	110	62	60
micropore area(m ² /g)	161	68	165
mesopore area(m ² /g)	242	269	321
pore volume(cc/g)	0,92	1,22	0,93
principal pore radius(Å)	17,1	19,1, 164,5	17,2
apparent density(g/ml)	0,17	0,27	0,22

표 2. KC-1, KC-2와 Kogel촉매의 물성 비교(AECL 측정)

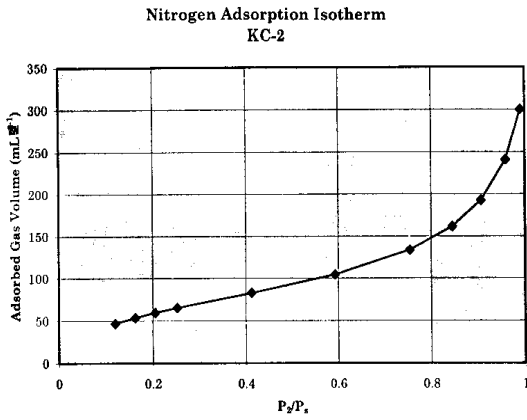
구 분	KC-1	KC-2	Kogel 촉매
shape	pellet type	pellet type	bead type
BET surface area(m ² /g)	442	247	514
Pt loading(m ² /g)	0,8	0,8	0,8
Pt area(m ² /g)	2,47	2,07	1,90
Pt dispersion(%)	>100	100	92
mean pore radius(r ₀ , nm)	6,0	7,3	6,1



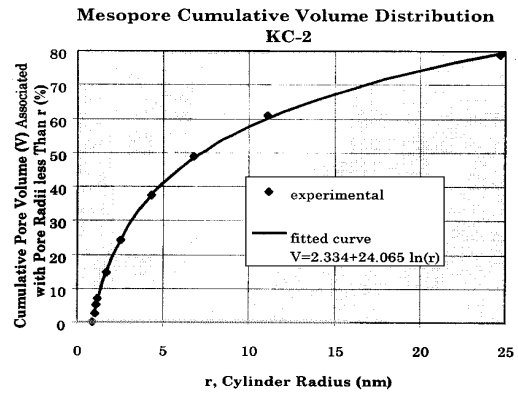
(a) KC-1



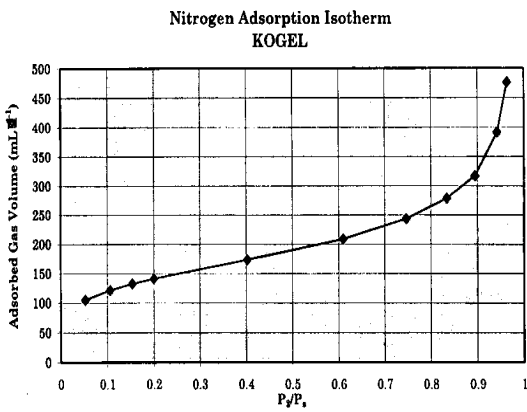
(a) KC-1



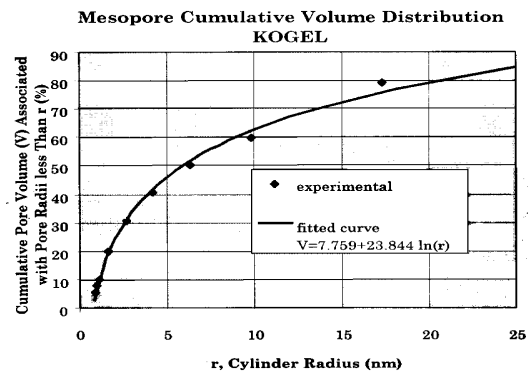
(b) KC-2



(b) KC-2



(c) Kogel축매



(c) Kogel축매

그림 1. 질소흡착등온곡선

그림 2. 적분 기공분포