Appl. Chem. Eng., Vol. 22, No. 6, December 2011, 648-652

Pt/TiO_2 코팅 세라믹 허니컴 촉매를 이용한 수소 제어

강연석 · 김성수 · 서필원* · 이승현* · 홍성창†

경기대학교 일반대학원 환경에너지시스템공학과, *(주)세라컴 기술연구소
(2011년 8월 12일 접수, 2011년 8월 26일 심사, 2011년 10월 8일 채택)

Hydrogen Recombination over Pt/TiO_2 Coated Ceramic Honeycomb Catalyst

Youn Suk Kang, Sung Su Kim, Phil Won Seo*, Seung Hyun Lee*, and Sung Chang Hong†

Department of Environmental Energy Systems Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
**Department of Research & Development, Ceracomb Co., Ltd., Asan 336-120, Korea*
(Received August 12, 2011; Revised August 26, 2011; Accepted October 8, 2011)

수소를 제어하기 위한 기술 중 최근에 각광받는 방법으로는 피동형 촉매 재결합기(PAR)가 있다. PAR설비에서의 핵심기술인 촉매를 제조한 후 이를 이용하여 수소 재결합 성능 평가를 실시하였다. 실험은 공간속도(GHSV)를 35000～100000 hr^{-1}로 변경하며 실시한 결과 공간속도가 증가할수록 수소의 전화율은 감소하였으나 시간당 제거되는 수소의 중량은 크게 증가하였다. 백금의 담지량을 달리하여 촉매를 제조한 후 실험을 수행한 결과 3 wt%에서는 별다른 전화율 차이를 보이지 않았으나 활성금속의 담지량이 증가하면서 승온속도가 증가되는 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 공간속도 및 촉매 담지량 실험 결과 본 촉매는 상온 상압에서 80% 이상의 높은 전화율을 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

Passive autocatalytic recombiner (PAR) is considered as an explosive gas control system in operating NPP plants. This work investigates and evaluates hydrogen recombination performance over manufactured Pt/TiO_2 catalysts. When the space velocity increases, the hydrogen conversion decreased, while hydrogen depletion rate (g/sec) increases highly in 35000～100000 hr^{-1} Gas Hourly Space Velocity (GHSV). Hydrogen conversion and depletion rate with Pt loading is investigated. As a result, there were no differences in the hydrogen conversion, but exothermic heating rate (K/sec) is increases as Pt loading increases. The catalyst showes a high hydrogen conversion efficiency of 80% under atmospheric conditions.

Keywords: *nuclear power plant, hydrogen, catalyst, recombination, PAR*

1. 서 론

에너지 사용량의 증가 및 화석연료의 한계성과 같은 문제점들의 대안으로 핵을 이용한 원자력 발전이 떠오르고 있다. 하지만 원자력발전은 핵폐기물, 방사능 누출 등의 많은 문제점을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, 특히 방사능 누출의 경우에는 그 오염범위가 제한적이지 못하여 전세계적인 문제점으로 떠오르고 있는 실정이다. 이와 관련하여 최근 발생한 후쿠시마 원전 폭발 사고 등은 원자력 발전의 문제점을 여실히 보여주고 있다. 이번 사고의 원인으로는 대지진으로 인하여 원자력 발전소의 전력공급이 차단되고, 이후 작동하여야 할 비상전원조차 가동이 중지 되면서 원자로 내의 냉각재 상실 사고(LOCA ; Loss Of Coolant Accident)로 이어진 것이다. 원자로 내의 냉각제 상실 사고가 발생하면 물의 방사분해, 금속의 부식 등과 함께 고온에서(≥ 1000 ℃) 핵연료피복재로 사용되는 부식방지용 지르칼로이(zircaloy)의 산화반응으로 인해 대량의 수소가 발생하게 된다. 이렇게 발생된 수소는 원자로건물로 방출되며, 이 때 발생한 수소를 제어하는 방식으로는 기존의 열재결합기 및 수소 점화기가 사용되어 왔다. 하지만 기존의 이러한 방식은 별도의 배관이 필요하거나 전원 차단 시에는 작동을 하지 않아 원전의 중대사고시에는 큰 사고로 이어질 수 있다[1-4].

이러한 문제점으로 인해 최근에는 원전 내의 수소를 제어하기 위한 설비로 피동 촉매형 재결합기(PAR ; Passive Autocatalytic Recombiner)를 많이 도입하고 있는 실정이다. PAR은 촉매반응을 이용하여 원전에서 설계기준사고(DBA ; design-basis accident) 및 중대사고(SA ; severe accident) 발생시에 상온에서 자발적으로 수소와 산소를 재결합시키며 이때 발생하는 열로 자연대류를 일으킴으로써 별도의 전원이 불필요한 장점을 가지고 있어 수소폭발을 방지하기 위한 효과적인 수단으로 평가되고 있다[5,6].

PAR설비에서의 핵심기술은 수소산화에 직접적으로 참여하는 촉매이다. 이러한 촉매는 활성물질 및 활성물질의 고른 분산 및 넓은 표면적 제공을 위한 지지체, 또한 촉매의 형태를 결정하는 코팅용 소재로 나뉘어 진다. 일반적으로 알려진 산화촉매에서 가장 우수한 활성을 나타내는 물질은 Pt, Pd, Rh 등의 VIII B족의 전이금속 원소들이 주로 금속 촉매의 활성물질로 사용된다. Rh의 경우에는 다른 귀금속에 비

† 교신저자 (e-mail: schong@kyonggi.ac.kr)

Table 1. Physical Properties of Ceramic Honeycombs

CPSI*	PITCH* (mm)	WEB* (mm)	Opening rate (%)	Surface area/volume (cm^2/cm^3)
20	5.68	1.00	67.9	5.8
35	4.29	0.65	72.0	7.9

* CPSI : cell per square inch, * PITCH : each cell length, * WEB : wall thickness

해 고가이며, Pd의 경우에는 Pt에 비해 내구성이 약한 것으로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 활성물질로 Pt를 사용하여 촉매를 제조하였으며, 또한 지지체로는 귀금속과의 강한 상호작용(SMSI ; Strong Metal-Support Interaction)[7]을 통해 활성금속의 분산도 증진 및 간극 활성점의 형성을 보이는 대표적 환원성 지지체인 TiO_2를 선정하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 기존 발표된 논문[8,9]에서는 펠렛 및 금속 형태의 촉매를 제작하여 PAR설비에 장착하여 이에 대한 성능 평가를 실시하였다. 하지만 펠렛 형태의 경우에는 공기의 유동성이 압력 차로 인해 떨어지는 단점이 존재한다. 또한 금속 형태의 지지체는 수소 제어 과정에서 오히려 점화기(igniter) 역할을 할 수 있다고 알려져 있다[10]. 이와 같은 문제점들은 통기성이 우수하고 반도체 소재의 세라믹허니컴을 사용함으로써 해결 할 수 있다 판단된다.

촉매공정을 설계 또는 시공할 경우 가장 중요한 변수는 촉매의 성능과 그 형태이다. 촉매의 성능과 형태에 따라 공정이 설치되어야 할 온도범위, 위치, 촉매량이 결정되고 촉매량에 따라 공정의 크기가 결정되기 때문이다. 공정이 새로 구성될 때는 프로세스의 크기와 무게가 중요하다. 또한 높은 공간속도 조건에서도 우수한 반응활성을 나타낼 수 있다면 경제적으로 다른 촉매보다 유리하다[11]. 따라서 촉매의 최적 조건을 결정하는 것이 중요하다. 이에 따라 공간속도 및 허니컴 cpsi (cell per square inch)별 실험, 촉매 담지량 실험을 수행하여 최적의 촉매 조건을 결정할 수 있는 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매는 TiO_2에 3 wt%의 Pt를 혼합하여 제조한 슬러리를 통기성이 우수하며 표면적이 넓은 다공성 세라믹허니컴에 일정량을 코팅한 후 열처리 과정을 통하여 제조하였다. 본 연구에 사용된 두 가지 종류의 세라믹허니컴에 대한 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 세라믹허니컴은 20 및 35 cpsi 두 종류를 사용하였으며, 이때 Pt/TiO_2 분말을 허니컴 부피기준으로 40 g/L이 될 때까지 딥(dip) 코팅하여 수소 제거 속도 실험을 실시하였다. 코팅 전과 후의 사진을 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 방법

반응기는 연속 흐름형 고정층 반응기로 내경 20 mm 석영관으로 제작하였으며, 촉매 층을 고정하기 위하여 석영밴드를 허니컴에 감싸서 촉매를 고정하였다. 반응기에 공급되는 가스는 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow controller, MKS Co.)를 사용하여 공급유량을 조절하였다. 반응 물질의 조성은 4 vol.%H_2, 20 vol.%O_2와 상대습도 100% ± 5 (1 bar & 25 ℃)의 수증기, 그리고 나머지는 N_2로 균형을 맞추어 사용하였다. 전체 유량은 대기조건 하에서 2.5～10 L/min이며, 이 상태에서의 공간속도(GHSV : Gas Hourly Space Velocity)는 약 3.5～10.0 × 10^4 hr^{-1}이다. 또한, 수분은 수분을 함유한 거품용기에 질소를 통과시켜 반응기에 주입하여 공급하였다. 이 때 공급되는 양을 일정하게 하

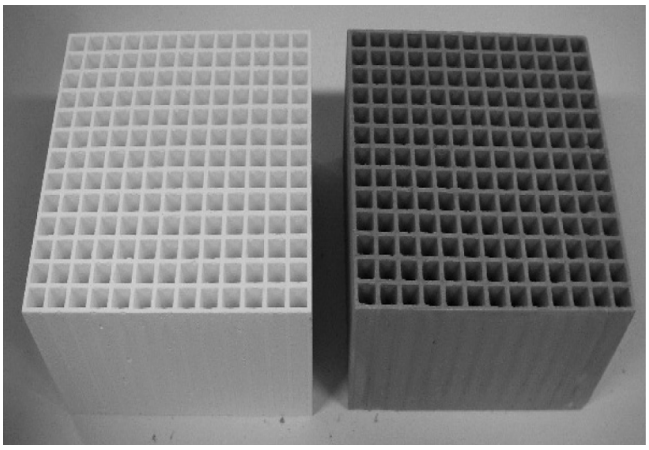

Figure 1. Picture of raw honeycomb (Left) and Pt (3 wt%)/TiO_2 coated honeycomb (Right).

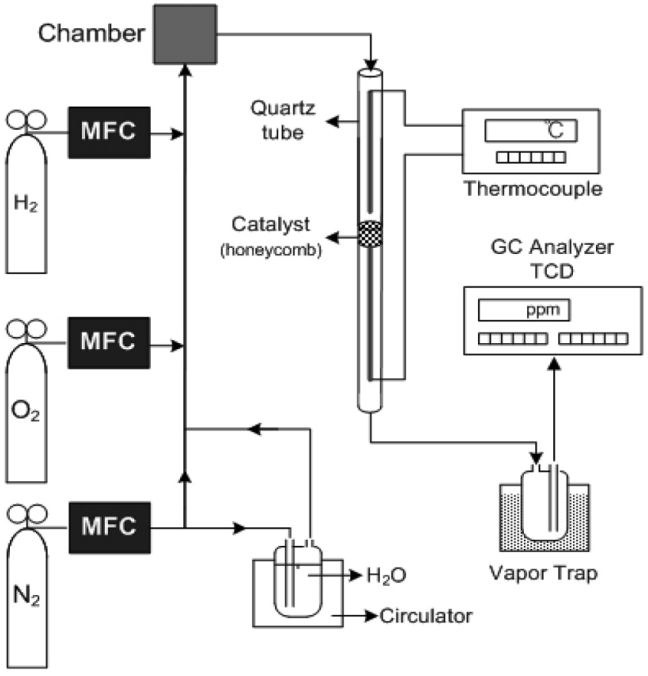

Figure 2. Schematic diagram of H_2 oxidation reactor.

기 위하여 이중 자켓 형태의 거품용기 외부에 항온수조를 이용하여 일정온도(45 ℃)의 물을 순환시켰다. 반응 장치의 간단한 모식도를 Figure 2에 나타내었다.

반응 실험시의 촉매 층 전·후단의 온도는 K형 열전대를 이용하였으며, 이 때의 온도는 온도계(TENMARS, TM-721D)를 사용하여 얻었다. 또한 반응 전후의 수소 농도를 측정하기 위하여 가스크로마토그래피(TCP-HP 6890 PLUS GC, Aglient. Co.)를 사용하였으며, 유출 가스는 분석기로 유입되기 전에 영하 40 ℃로 유지된 저온순환수조를 통과시켜 수분을 제거한 후 유입하였다.

수소의 전화율(%)은 다음의 식 (1)과 같이 주입된 수소의 농도에서 반응 후 유출되는 수소의 농도를 측정하여 계산되었다.

$$\text{수소 전화율}(\%) = \frac{C_{in}H_2 - C_{out}H_2}{C_{in}H_2} \times 100 \quad (1)$$

Table 2. Experimental Results

Classify	Gas hourly space velocity (hr^{-1})	Hydrogen conversion (%)	Hydrogen depletion rate (mg/sec)	Outlet gas maximum temperature (℃)
3 wt% Pt/TiO_2 coated 20 cpsi ceramic honeycomb	100000	81.2	0.34	245
	70000	89.4	0.26	287
	60000	92.1	0.23	254
	50000	95.2	0.20	236
	35000	97.4	0.14	195
3 wt% Pt/TiO_2 coated 35 cpsi ceramic honeycomb	100000	93.7	0.38	281
	70000	98.5	0.28	265
	60000	99.0	0.24	252
	50000	99.3	0.20	236
	35000	100.0	0.14	197

이때 $C_{in}H_2$은 유입되는 가스의 수소의 농도(vol%)를 나타내며, $C_{out}H_2$는 반응 후 유출되는 가스의 수소농도(vol%)를 나타낸다.

수소 제거속도(mg/sec) =

$$Q_{in\ total} \times \frac{C_{in}H_2}{100} \times \frac{2\ g}{22.4\ L} \times \frac{\text{수소 전화율(\%)}}{100} \quad (2)$$

또한 수소 제거 속도(mg/sec)는 식 (2)와 같이 계산하여 표기하였으며, 이 때 $Q_{in\ total}$은 유입되는 가스의 시간당 총 유량이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공간속도 및 허니컴 CPSI에 따른 수소 제거 속도

실제 공정에서 적용되는 PAR은 대형, 중형 및 소형 크기로 구분되며 신형경수로 1400 (APR1400)의 설계기준인 수소 제거 속도(g/sec)는 순서대로 0.2, 0.4 및 0.9이다. 단 이때의 환경조건으로는 1.5 bar, 60 ℃ 기준이다[10]. Park[10]에 의하면 수소 제거 속도는 압력이 증가할수록 비례하여 증가하는 경향을 나타낸다고 보고하고 있다. 이에 본 실험에서는 1.5 bar보다 낮은 1.0 bar에서 실험을 하였으며, 또한 실내의 온도는 일반 상태인 25 ℃을 적용하여 실험을 실시하였다. 사용된 촉매는 실적용 가능한 상용 허니컴을 사용하였으며, 촉매의 크기는 1.28 × 1.28 × 2.5 cm^3의 크기로 절단하여 실험을 실시하였다. 실험조건 중 하나인 공간속도의 변경을 위해서 주입 유량을 2.39~6.83 L/min으로 달리하여 실험을 실시하였다. 실험결과는 Figures 3 및 4에 표기하였으며 이를 Table 2에 요약하여 나타내었다.

Figure 3에 나타난 것과 같이 20 cpsi의 경우 공간속도가 감소할수록 수소의 전화율은 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 공간속도가 감소함에 따라 반응물과 촉매의 접촉시간이 증대되어 나타나는 결과라 판단된다. 공간속도 100000 hr^{-1}에서는 약 81.2%였던 수소 전화율이 공간속도가 감소할수록 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 공간속도 35000 hr^{-1}에서의 수소 전화율은 약 97.4%을 나타내었다. 하지만 단위시간당 처리하는 수소의 양과 수소 전화율을 동시에 감안할 경우에는 낮은 수소 전화율을 보였던 공간속도 100000 hr^{-1}에서 가장 높은 수소 제거 속도(mg/sec)인 0.34를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 반면에 전화율이 가장 높았던 공간속도 35000 hr^{-1}에서는 0.14 mg/sec의 수소 제거속도를 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

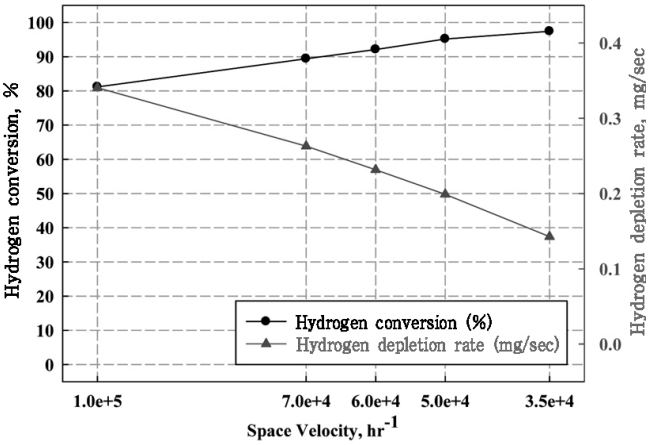

Figure 3. Effect of GHSV over Pt (3 wt%)/TiO_2 coated 20 cpsi honeycomb catalyst : Initial temperature, 25 ℃ ; Initial pressure, 1.0 bar (abs) ; Initial relative humidity, up to 100%.

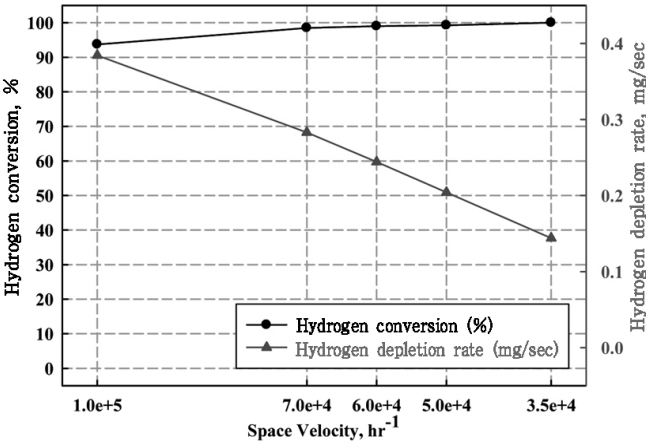

Figure 4. Effect of GHSV over Pt (3 wt%)/TiO_2 coated 35 cpsi honeycomb catalyst : Initial temperature, 25 ℃ ; Initial pressure, 1.0 bar (abs) ; Initial relative humidity, up to 100%.

$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2H_2O\ (L),\ \triangle\hat{H}^0_{298} = 286\ kJ/mol \quad (3)$$

수소와 산소가 반응할 때 식 (3)에서와 같이 수소 1 mole 당 286

Table 3. Physicochemical Properties of Pt/TiO_2 Catalysts

	Specific surface area (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Surface metallic platinum ratio* (%)	Metallic surface area* (m^2/g)	Active particle diameter* (nm)
Pt (3 wt%)/TiO_2	58.7	13.25	0.33	0.66	13.0
Pt (5 wt%)/TiO_2	45.7	19.07	0.50	0.79	17.8

* Surface metallic platinum ratio by XPS analysis
* Metallic surface area & active particle diameter by CO-chemisorptions analysis.

kJ의 열이 발생하는 발열반응이다. 이와 같은 발열반응으로 인해 촉매층의 온도는 수소와 산소의 반응시 급격하게 증가하게 된다. Table 2에 표시한 최고온도는 반응 시작 후 더 이상 온도가 변하지 않고 유지되는 지점의 온도를 기록한 것이다. 본 실험은 앞 절에서 설명한 바와 같이 별도의 단열장치 없이 실내공간에서 실시되었기 때문에 기상으로의 열 손실이 매우 큰 실정이었음에도 불구하고 반응시작 온도인 25 ℃에서 반응 후 촉매층 후단의 온도는 실험 공간속도 전 범위에서 195 ℃ 이상이 되는 것을 확인 할 수 있었다. 반응의 특성상 최초의 수소가 산소와 결합을 시작하면 그 이후에는 반응시 발생되는 열에 의해 지속적으로 높은 전화율을 유지하며 반응이 지속된다.

주입 수소 농도가 4%로 고정된 상태에서 유량을 달리 하여 실험한 결과 공간속도 70000 hr^{-1}에서 가장 높은 287 ℃로 측정되었다. 공간속도가 증가 할수록 단위시간당 많은 양의 수소가 산화됨으로 인해 최대온도 또한 증가 하지만 일정 유량 이상에서는 다량의 불활성 가스의 주입과 수소 전화율의 감소로 인해 최고온도가 낮아진 것이라 판단된다. 본 실험에서는 인위적으로 반응가스를 주입하여 촉매의 PAR설비 적용 가능성을 제시하였고, 실제 PAR설비는 수소와 산소의 결합에 의한 반응열로 인해 촉매층 전단과 후단의 온도 차가 발생하고 이에 따른 대류 현상에 의해 반응이 지속적으로 유지된다[5]. 본 실험에 의한 공간속도 별 실험에서 최고온도의 차이는 존재하지만 이와 같은 온도 차이는 실제 공정에 적용될 경우 강력한 자연대류(natural convection)를 일으켜 수소 제거 속도(g/sec)를 향상 시킬 수 있으리라 판단된다[12].

다음으로는 35 cpsi의 세라믹허니컴을 이용하여 위와 같은 조건에서 수소전환율 실험을 실시하였다. 20 cpsi 허니컴의 표면적은 Table 1에 나타낸 바와 같이 5.8 cm^2/cm^3인데 반해 7.9 cm^2/cm^3의 표면적을 가지는 35 cpsi 허니컴은 특히 공간속도 35000 hr^{-1}에서는 전화율 100%를 나타내어 매우 우수하였다. 이는 20 cpsi에 비해 노출되는 표면적이 증가하여 촉매와 반응물의 접촉면적 및 시간이 증가하여 수소의 전화율이 증가된 것이라 판단된다. 20 cpsi와 동일한 공간속도에서 수소 재결합 시험을 실시한 결과 모든 조건에서 효율이 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 적절한 허니컴의 cpsi를 결정하기 위해서는 소재의 표면적 및 개구율 등의 사양과 함께 반응시 촉매의 승온온도, 최고온도를 고려하여 자연대류를 일으킬 수 있는 최적 조건 도출을 위한 추가적인 연구가 필요하리라 판단된다.

3.2. 백금 담지량의 영향

백금 담지량의 변화의 따른 활성의 차이를 살펴보기 위하여 티타니아 대비 중량비를 3 wt%와 5 wt%로 달리하여 슬러리를 제조한 후 이를 코팅한 세라믹허니컴을 이용하여 수소 재결합 실험을 실시하였으며 이를 Figure 5에 나타내었다. 또한 이들 슬러리의 특성을 살펴보기 위하여 103 ℃ 오븐에서 12 h 이상 건조한 후 촉매 제조과정의 마지막 단계인 열처리 과정을 거쳐 분말형태의 촉매를 제조한 후 이에 대한 물리적 특성을 조사하였으며 이를 Table 3에 나타내었다. 실험은 동일한

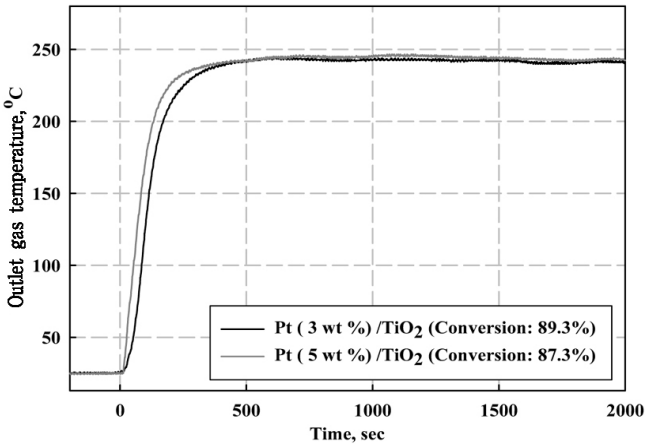

Figure 5. Comparison of heating rate in Pt (3 wt%)/TiO_2 and Pt (5 wt%)/TiO_2 coated honeycomb catalysts: Initial temperature, 25 ℃ ; Initial pressure, 1.0 bar (abs) ; Initial relative humidity, up to 100%

조건인 공간속도 70000 hr^{-1}에서 진행되었다. Figure 5는 최고온도의 차이가 미미하게 발생하는 것을 보여준다. 이러한 차이는 실험적 오차 범위 안의 수치로써 이를 가지고 촉매의 활성을 판단하기는 어렵다고 사료된다. 다만 그래프의 기울기를 이용하여 구한 승온속도는 5 wt% Pt/TiO_2가 1.126 K/sec인데 비해 3 wt% Pt/TiO_2는 0.982 K/sec였다. 이와 같은 승온속도의 차이는 Table 3에서 보이는 바와 같이 백금의 담지량을 달리하여 촉매를 제조한 결과 단위 면적당 활성금속의 담지량이 증가함에 따라 활성금속의 면적이 증가하여 반응에 참여한 금속의 활성점이 증가한 것으로 판단된다. 다만 활성금속의 담지량이 증가함에 따른 비표면적이 감소하는 이유는 Pt와 TiO_2의 HT (Huttig Temperature)에 기인한 것이라 판단된다. HT는 해당 물질 녹는점의 1/3에 해당하며, 이 온도에서 표면 원자의 진동 및 이동이 가능하다고 알려져 있다[13]. 백금의 녹는점은 2041.4 K, TiO_2는 2113 K이므로 본 연구의 HT는 최종 촉매 처리온도인 873 K 아래이다. 촉매의 표면에서 활성금속 및 지지체가 HT 이상의 온도에 노출되면 소결 및 응집현상이 발생하고 이 현상에 의해 촉매 내 공극들이 감소하게 된다. 이 때 활성금속인 Pt의 농도가 표면에 더 높을 경우에는 Pt-Pt간 거리가 감소하기 때문에 응집현상은 더 극심해지며, 결과적으로 Table 3의 결과와 같이 비표면적이 더 감소하게 되는 것으로 생각된다.

이와 같은 백금의 담지량이 상이한 촉매에서 수소 전화율 차이가 미미한 것은 허니컴 촉매의 특성상 일정 공간속도 이상에서는 층류의 흐름으로 인해 촉매 표면과 반응물이 접촉하지 못하면서 미 반응된 수소가 그대로 유출되는 것이라 판단된다. 이와 같은 결과에서 활성금속의 활성점 증진으로 인해 승온속도가 빨라질 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 Pt/TiO_2을 세라믹 허니컴에 코팅한 촉매를 이용하여 피동 촉매형 재결합기(PAR)설비에 적용 가능성 여부 판단 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 본 실험은 실제 공정에서 처리해야 될 수소의 단위 시간당 질량을 고려하여 실험 조건을 수립하여 실험한 결과 20 및 35 cpsi 세라믹 허니컴에 코팅된 촉매는 수소재결합 실험에 있어 높은 수소 전화율(%) 및 수소 제거 속도(mg/sec)를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

2) Pt/TiO_2 슬러리 코팅 촉매에 있어서 3 wt% 이상의 백금 담지량에서는 수소 전화율에 별다른 영향을 미치지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 담지량 증진으로 인해 승온속도는 증진되는 것을 확인 할 수 있었다.

3) 실험은 상온, 상압 및 별도의 단열처리를 하지 않은 악조건에서 실시되었음에도 불구하고 높은 수소 제거 속도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. Kim, S.-W. Hong, S.-B. Kim, and H.-D. Kim, *J. Computational Fluids Engine.*, **10**, 9 (2005).
2. M. Rinnemo, O. Deutschmann, F. Behrendt, and B. Kasemo, *Combust. Flame*, **111**, 312 (1997).
3. C. Appel, J. Mantzaras, R. Schaeren, R. Bombach, A. Inauen, B. Kaeppeli, B. Hemmerling, and A. Stampanoni, *Combust. Flame*, **128**, 340 (2002).
4. E.-A. Reinecke, I. M. Tragsdorf, and K. Gierling, *Nucl. Eng. Des.*, **230**, 49 (2004).
5. E. Bachellerie, F. Arnould, M. Auglaire, B. de Boeck, O. Braillard, B. Eckardt, F. Ferroni, and R. Moffett, *Nucl. Eng. Des.*, **221**, 151 (2003).
6. P. Royl, H. Rochholz, W. Breitung, J. R. Travis, and G. Necker, *Nucl. Eng. Des.*, **202**, 231 (2000).
7. H. Chon and G. Seo, An Introduction to Catalyst, 6, 254, Hanrimwon, Seoul (2002).
8. S. K. Jo, J. K. Jin, and S. J. Kwon, *Catal. Today*, **155**, 45 (2010).
9. F. Fineschi, M. Bazzichi, and M. Carcassi, *Nucl. Eng. Des.*, **166**, 481 (1996).
10. J. W. Park and Ph. D. Dissertation, Seoul National University, Seoul, Korea (2011).
11. S. S. Kim, H. J. Choi, and S. C. Hong, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 18 (2010).
12. N. E. Fernandes, Y. K. Park, and D. G. Vlachos, *Combust. Flame*, **118**, 164 (1999).
13. J. T. Richardson, Principles of Catalyst Development, 2, 28, Springer, New York (1989).