

## 핵융합 배가스 중 수소 회수를 위한 촉매반응 특성 연구

정우찬<sup>†</sup> · 정필갑 · 김정원 · 문흥만  
대성산업가스(주) 초저온연구소

### Study on the Characteristics of Catalyst Reaction for Hydrogen Recovery from Nuclear Fusion Exhaust Gas

WOOCHAN JUNG<sup>†</sup>, PILKAP JUNG, JOUNGWON KIM, HUNGMAN MOON

Daesung Cryogenic Research Institute, Daesung Industrial Gases Co., Ltd.  
Sandan-ro, Danwon-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 440-746, Korea

**Abstract** >> In D-T fusion reaction, D<sub>2</sub> (deuterium) and T<sub>2</sub>(tritium) are used as fuel gas. The exhaust gas of nuclear fusion includes hydrogen isotopes Q<sub>2</sub> (Q means H, D or T), tritiated components (CQ<sub>4</sub> and Q<sub>2</sub>O), CO, CO<sub>2</sub>, etc. All of hydrogen isotopes should be recovered before released to the atmosphere. This study focused on the recovery of hydrogen isotopes from CQ<sub>4</sub> and Q<sub>2</sub>O. Two kinds of experiments were conducted to investigate the catalytic reaction characteristics of SMR (Steam Methane Reforming) and WGS (Water Gas Shift) reactions using Pt catalyst. First test was performed to convert CH<sub>4</sub> into H<sub>2</sub> using 6% CH<sub>4</sub>, 6% CO / Ar feed gas. In the other test, 100% CO gas was used to convert H<sub>2</sub>O into H<sub>2</sub> at various reaction conditions (reaction temperature, S/C ratio, GHSV). As a result of the first test, CH<sub>4</sub> and CO conversion were 41.6%, 57.8% respectively at 600°C, S/C ratio 3, GHSV 2000 hr<sup>-1</sup>. And CO conversion was 72% at 400°C, S/C ratio 0.95, GHSV 333 hr<sup>-1</sup> in the second test.

**Key words** : Nuclear fusion(핵융합), Hydrogen isotopes(수소동위원소), Tritiated component(삼중수소화 성분), Platinum catalyst(백금 촉매), SMR(수증기 메탄 개질반응), WGS(수성가스 전환반응)

## 1. 서 론

핵융합(nuclear fusion) 에너지 기술이란 중수소(deuterium) 및 삼중수소(tritium)와 같은 가벼운 두 개의 원자핵이 융합될 때 질량손실에 의해 방출되는 막대한 에너지를 활용하는 기술이다. 그리고 이러한 핵융합 에너지의 기술적 실증을 위해 우리나라를 비롯한 선진 7개국은 국제핵융합실험로(ITER, International Thermo-

nuclear Experimental Reactor, 프랑스) 공동개발 사업에 참여하여 핵융합 발전소의 상용화를 목표로 연구를 진행하고 있다<sup>1,2)</sup>.

핵융합 발전을 위한 공정 중 연료주기(fuel cycle) 공정은 반응연료인 중수소와 삼중수소를 저장/공급하는 시스템과 핵융합 반응 배가스로부터 이를 회수/분리/정제하는 세부 공정들로 구성되어 있다. 이들 회수/분리/정제공정들은 삼중수소가 방사성 물질이라는 점을 제외하면 대부분 촉매반응과 분리공정으로 이루어져 있어 화공플랜트에 적용된 기술과 유사한 특성이 많다. 핵융합 반응로(torus)에 연료로 주입

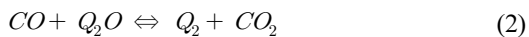
<sup>†</sup> Corresponding author : chan@gastopia.co.kr

Received : 2015.7.30 in revised form : 2015.10.15 Accepted : 2015.10.30

Copyright © 2015 KHNES

된 중수소와 삼중수소 중 소량만이 핵융합 반응에 사용되고 대부분은 불순물들과 함께 torus로부터 배출된다. 핵융합 배가스의 주성분은 T<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, DT, HT, HD 등의 수소동위원소(Q<sub>2</sub>, 여기서 Q는 H, D 또는 T)이며, 메탄(CQ<sub>4</sub>), 물(Q<sub>2</sub>O), 암모니아(NQ<sub>3</sub>)와 같은 삼중수소가 포함된 화합물과 CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, He, Ne 등의 성분들이 포함되어 있다. 다양한 조성의 핵융합 배가스는 분리/회수공정(Tokamak Exhaust Process, TEP)으로 유입되어 반응연료인 Q 성분만 분리/회수된다. 회수된 Q 성분은 동위원소 분리공정(Isotope Separation System, ISS)을 거쳐 저장/공급 시스템(Storage and Delivery System, SDS)으로 보내어지고, 잔여 Q 성분은 불순물들과 함께 삼중수소 제거시스템(Detritionation System, DS)으로 보내어져 대기배출 전 최종 처리된다. 핵융합 연료주기 상에서 분리/회수공정(TEP)은 핵융합 반응 생성물로부터 연료인 삼중수소와 중수소를 회수하기 위한 최초 공정으로 연료 회수율과 불순물 제거율이 결정되는 공정이다<sup>1-5)</sup>.

핵융합 배가스 중 삼중수소가 포함된 화합물들(CQ<sub>4</sub> 및 Q<sub>2</sub>O) 중 Q 성분 회수를 위해 촉매반응 및 Pd 분리막 회수기술이 이용된다. CQ<sub>4</sub>가 포함된 배가스의 경우 H<sub>2</sub>O를 첨가하여 Steam Methane Reforming (SMR, 식 1) 및 Water Gas Shift (WGS, 식 2) 반응을 유도하여 Q<sub>2</sub> 형태로 전환시킨다. Q<sub>2</sub>O가 주성분인 배가스의 경우 CO 가스를 첨가하여 Water Gas Shift (WGS, 식 2) 반응을 유도한다. 촉매반응으로 생성된 Q<sub>2</sub>는 Pd 분리막으로 회수된다.



일반적인 수소제조 설비는 Ni계 촉매가 적용된 고온의 SMR 반응기와 Cu 및 Fe계 촉매가 주로 적용되

는 저온의 WGS 반응기로 구분되어 있고, 과량의 H<sub>2</sub>O를 공급하여 H<sub>2</sub> 제조 수율을 높인다<sup>6,7)</sup>. 반면 핵융합 배가스 분리/회수공정은 CQ<sub>4</sub> 처리를 위해 주입한 H<sub>2</sub>O 중 H 성분도 모두 회수해야만 하고, 원료에 CQ<sub>4</sub> 이외에 CO가 함께 포함되어 있다. 또한 Q<sub>2</sub>O 처리를 위해 충분한 양의 CO를 주입(Steam/Carbon 비율 1 미만)하며, 방사성 물질인 삼중수소를 취급한다는 점에서 일반 수소제조 공정과 차이가 있다. 이와 같이 Steam/Carbon 비율(S/C ratio)이 낮은 조건에서는 촉매반응으로 생성된 Q<sub>2</sub>가 CO와 부반응을 일으켜 Q 성분의 회수율이 저하되므로, 반응온도, 공급유량, S/C ratio 등의 공정변수를 최적화하여 반응조건이 설정되어야 한다.

본 연구에서는 CQ<sub>4</sub>와 Q<sub>2</sub>O를 대신해 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O를 사용하여 H<sub>2</sub>로 전환시키는 촉매반응 특성연구를 진행하였다. 이를 위해 촉매반응 실험장치를 설계/제작하고, 핵융합 배가스와 유사한 조성의 혼합가스를 적용하여 촉매반응 실험을 실시하였다. 반응온도, 공급 유량, S/C ratio, 원료조성 변화에 따른 전환율의 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 촉매반응 실험장치

촉매반응 특성을 확인하기 위해 Fig. 1 및 Fig. 2와 같이 실험장치를 설계, 제작하였다. 실험에는 0.5% Pt/Alumina (용량 0.18 L) 촉매를 적용하였고, 고온 반응실험을 위해 반응기의 재질은 inconel을 사용하였으며, 반응기 내부에 thermo-well을 설치하여 촉매부의 온도를 확인할 수 있도록 설계하였다. Feed gas와 초순수(deionized water)는 각각 MFC (mass flow controller)와 HPLC pump로 유량이 제어되고, pre-heater에서 가열된 feed gas는 steam generator에서 생성된 수증기와 혼합되어 촉매반응기에 도입된다. 반응 생성물이 cooler와 water separator를 거치면서 응

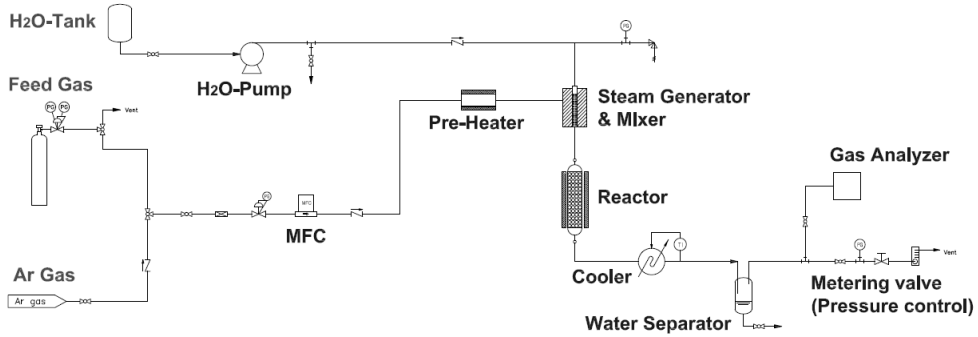


Fig. 1 Conceptual drawing of experimental device for catalyst reaction

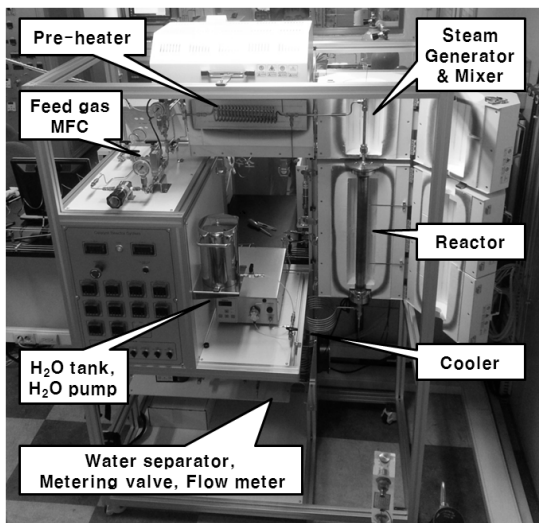


Fig. 2 Experimental device for catalyst reaction

축수가 포집되고, 최종적으로 유량계와 분석기를 거치면서 생성유량과 조성이 확인된다.

### 2.2 촉매반응 실험방법

CH<sub>4</sub>를 H<sub>2</sub>로 전환시키는 촉매반응 특성 확인을 위해, 핵융합 배가스와 유사한 조성인 6% CH<sub>4</sub>, 6% CO, 88% Ar의 혼합가스를 적용하였다<sup>2)</sup>. 또한 원료 중의 CO가 반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 CO가 제외된 6% CH<sub>4</sub>, 94% Ar의 혼합가스를 적용하여 반응 전환율의 차이를 관찰하였다. 원료가스의 공급유량은 촉매 충전량(0.18 L)을 기준으로 공간속도(GHSV)

Table 1 Test conditions of catalytic reaction for CH<sub>4</sub> conversion into H<sub>2</sub>

Feed gas Composition	Temperature (°C)	Flow rate (L/min)	GHSV (hr <sup>-1</sup> )	S/C ratio
6% CH <sub>4</sub> , 6% CO, 88% Ar	400	6.0	2000	3.0
	500	6.0	2000	3.0
	600	6.0	2000	3.0
	700	6.0	2000	3.0
	500	1.5	500	3.0
	500	3.0	1000	3.0
	500	6.0	2000	3.0
6% CH <sub>4</sub> , 94% Ar	500	6.0	2000	2.0

500~2000 hr<sup>-1</sup>의 범위로 설정하였고, 반응압력은 핵융합 공정조건과 같이 0.2 MPa로 설정하였다. SMR과 WGS 반응이 공존하도록 반응온도는 400~700°C, CH<sub>4</sub> 및 CO가 최종적으로 CO<sub>2</sub>로 전환되도록 S/C ratio는 3(CH<sub>4</sub> 대비)으로 설정하고, CO가 제외된 원료가스의 경우에는 2로 설정하였다. 반응온도, 공급유량, 원료조성에 대한 범위를 설정하고 Table 1과 같이 실험을 진행하여 반응 전환율 및 생성물의 유량과 조성변화를 확인하였다.

Q<sub>2</sub>O 처리공정, 즉 H<sub>2</sub>O를 H<sub>2</sub>로 전환시키는 촉매반응 특성 확인을 위해, 동일한 반응기에 H<sub>2</sub>O와 CO 가스를 공급하여 WGS 반응실험을 실시하였다. 반응압력은 0.2 MPa로 동일하고, 반응온도는 350~600°C, CO 가스의 공급유량은 공간속도(GHSV) 65~500 hr<sup>-1</sup>

**Table 2** Test conditions of catalyst reaction for H<sub>2</sub>O conversion into H<sub>2</sub>

Temperature (°C)	H <sub>2</sub> O (Liq.) flow rate (mL/min)	CO gas flow rate (L/min)	CO gas GHSV (hr <sup>-1</sup> )	S/C ratio
350	0.763	1.0	333	0.95
400	0.763	1.0	333	0.95
500	0.763	1.0	333	0.95
600	0.763	1.0	333	0.95
500	0.382	0.5	167	0.95
500	0.763	1.0	333	0.95
500	1.145	1.5	500	0.95
500	0.643	1.0	333	0.80
500	0.763	1.0	333	0.95
500	0.884	1.0	333	1.10

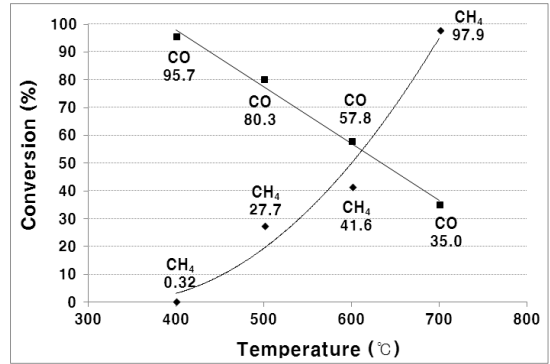
로 설정하였다. S/C ratio의 기본 조건은 CO가 과량인 0.95로 설정하였고, 실험범위는 0.8~1.1로 설정하였다. Table 2는 H<sub>2</sub>O를 H<sub>2</sub>로 전환하기 위한 촉매반응 실험조건이며, 실험변수에 따른 생성물의 유량과 조성분석을 실시하여 H<sub>2</sub>O의 전환율 변화를 확인하였다.

촉매반응의 전환율 확인을 위해 반응 생성물에 대한 조성분석을 실시하였다. 이를 위한 분석 장비로 Agilent 7890A GC-TCD (Gas Chromatography, Thermal Conductivity Detector)를 사용하였으며, Ar carrier gas (flow rate 25 mL/min)와 Carboxen-1000 column (2 m, 100~150°C)을 적용한 분석조건을 수립하였다. 교정은 매 실험마다 수행하였다.

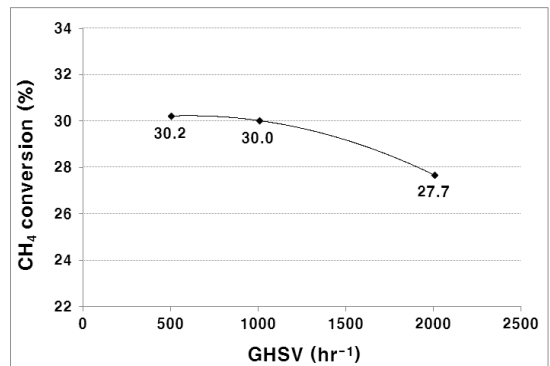
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 CH<sub>4</sub> 전환 실험

Table 1과 같이 반응온도, 공급유량, 조성변화에 대한 촉매반응 실험을 실시하였다. Fig. 3은 반응온도 변화에 따른 CH<sub>4</sub>과 CO의 반응 전환율을 나타낸 것이다. 반응온도를 400°C, 500°C, 600°C, 700°C의 조건으로 변화시키면서 CH<sub>4</sub>과 CO의 전환율을 관찰



**Fig. 3** Conversion (%) at various temperatures



**Fig. 4** Conversion (%) at various GHSVs

한 결과, CH<sub>4</sub> 전환율은 SMR 반응 특성상 반응온도에 비례하였으며, 400°C에서 1% 미만의 낮은 전환율을, 700°C에서는 약 98%의 높은 CH<sub>4</sub> 전환율을 보였다. 반면 반응온도가 높아지면 WGS 반응은 감소되어, 400°C에서는 CO가 약 96% 전환되지만 700°C 조건에서는 약 35%가 전환되었다.

Fig. 4는 원료가스의 공급유량(GHSV)에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율의 변화를 관찰한 결과이다. GHSV 500 hr<sup>-1</sup>과 1000 hr<sup>-1</sup>의 조건에서는 CH<sub>4</sub> 전환율이 유사하나, GHSV 2000 hr<sup>-1</sup>의 조건에서는 전환율이 감소되는 경향을 확인하였으며, 적정 공급유량은 GHSV 1000 hr<sup>-1</sup> 이하로 판단된다.

원료에 포함된 CO의 영향을 확인하기 위해 핵융합 배가스 유사조성인 6% CH<sub>4</sub>, 6% CO, 88% Ar 원료가스와, 6% CH<sub>4</sub>, 94% Ar 원료가스를 동일한 공정

조건으로 반응시켜 전환율의 차이를 비교하였다. 반응온도 500°C, GHSV 2000 hr<sup>-1</sup>, S/C ratio 3의 조건에서 CH<sub>4</sub>과 CO가 공존할 경우 CH<sub>4</sub> 전환율은 약 28%였으나, CO가 제외되고 CH<sub>4</sub>만 존재하는 경우 CH<sub>4</sub> 전환율은 약 47%로 증가하였다. 이는 원료에 포함된 CO가 SMR 반응을 억제하였기 때문으로 해석된다.

일반적인 수소제조 공정에서는 고온의 SMR 반응 조건으로 CH<sub>4</sub>에 과량의 H<sub>2</sub>O를 공급(S/C ratio 2.5~3)하는 반면<sup>6)</sup>, 핵융합 배가스 분리/회수공정은 Q 성분 회수가 목적이므로 과량의 H<sub>2</sub>O를 공급시킬 수 없고, 원료에 CQ<sub>4</sub>와 CO가 함께 포함되어 있다는 점에서 차이가 있다. CQ<sub>4</sub> 중의 Q 성분 회수를 위해 고온으로 SMR 반응만 유도하면 WGS 반응은 덜 유도되어 H<sub>2</sub>O가 남게 되고 Q 성분의 회수율은 낮아진다. 잔여 H<sub>2</sub>O량을 줄이기 위해 S/C ratio를 당량비 미만으로 줄이면 SMR 반응 전환율은 낮아지고, 탄화 반응이나 메탄화 반응 등의 부반응이 유도될 수 있다. 한편 삼중수소는 방사능 물질로 공정 외부로의 누출가능성을 최소화해야 하는데, 반응기 온도가 높을 경우 반응기 재질로의 침투 및 투과를 고려해야 한다. 따라서 CQ<sub>4</sub>와 CO가 같이 포함된 핵융합 배가스의 Q 성분 회수를 위해서는 SMR과 WGS 반응이 동반되고, 필요한 만큼의 H<sub>2</sub>O만 공급되도록 반응조건이 설정되어야 한다.

### 3.2 H<sub>2</sub>O 전환 실험

H<sub>2</sub>O를 H<sub>2</sub>로 전환하기 위해 Table 2의 조건으로 실험하였다. Fig. 5는 반응온도 변화에 따른 H<sub>2</sub>O의 전환율과 생성물의 조성을 나타낸 것이다. H<sub>2</sub>O의 전환율은 water separator의 응축수 포집량을 이용하여 계산하였다. 반응온도 350~400°C 구간에서는 반응온도 상승으로 H<sub>2</sub>O 전환율이 증가하였으나, 400°C 이상의 조건에서는 전환율이 감소되는 경향이 확인되었다. 생성물의 조성을 살펴보면 반응온도 400°C 이상에서는 CH<sub>4</sub>이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

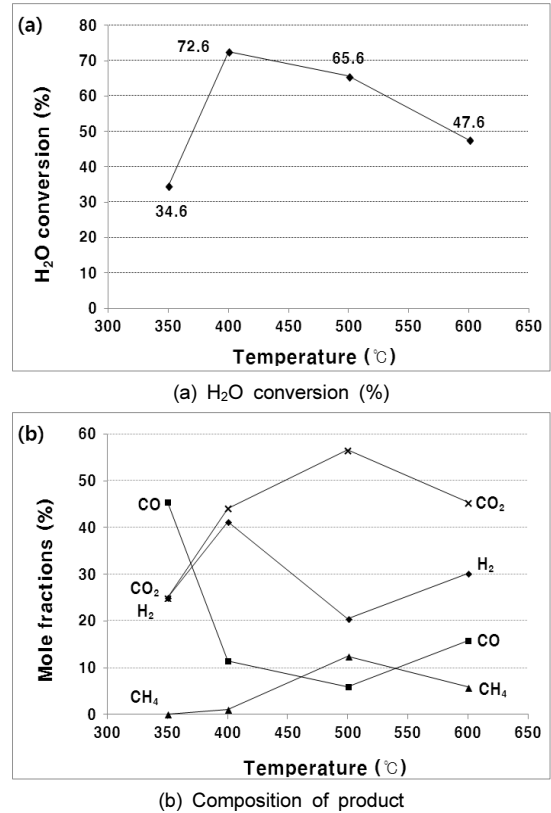
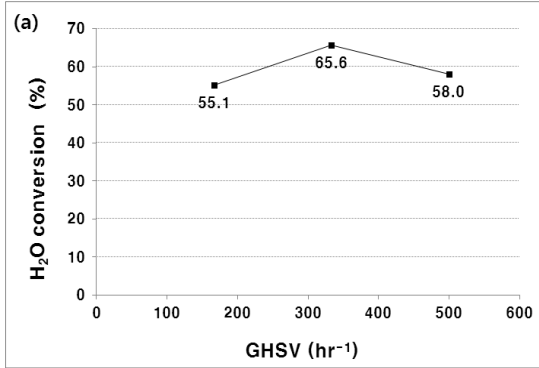


Fig. 5 WGS test results at various temperatures

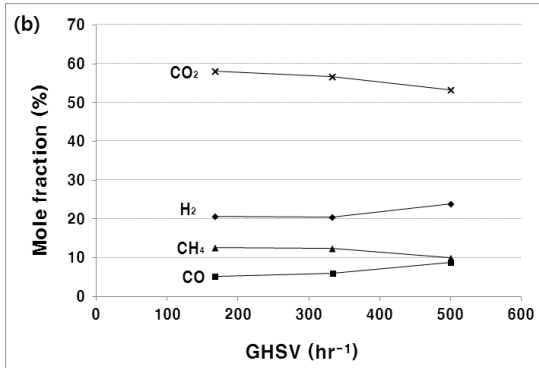
반응온도가 400°C 이상으로 증가하면 CO 및 H<sub>2</sub>는 감소하고 CH<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>O는 증가되는데, 이는 메탄화 반응에 의한 것으로 판단되고, 600°C의 고온조건에서는 강한 흡열반응인 SMR이 활발히 발생하여 생성된 CH<sub>4</sub>가 다시 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 GHSV 변화에 따른 H<sub>2</sub>O 전환율과 생성물의 조성분석 결과이다. 반응온도 500°C에서 H<sub>2</sub>O 전환율은 약 55~66%로 확인되었다.

S/C ratio 변화에 따른 H<sub>2</sub>O 전환율과 생성물의 조성분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. S/C ratio 0.8과 0.95 조건에서 H<sub>2</sub>O 전환율과 생성물의 조성은 큰 차이가 없어 H<sub>2</sub>O 회수를 위한 CO의 공급유량은 충분한 것으로 해석된다. 반면 과량의 H<sub>2</sub>O가 공급된 S/C ratio 1.1 조건에서는 CO가 부족하여 H<sub>2</sub>O 전환율은 낮아지고, H<sub>2</sub> 생성량은 증가하였다.



(a) H<sub>2</sub>O conversion (%)



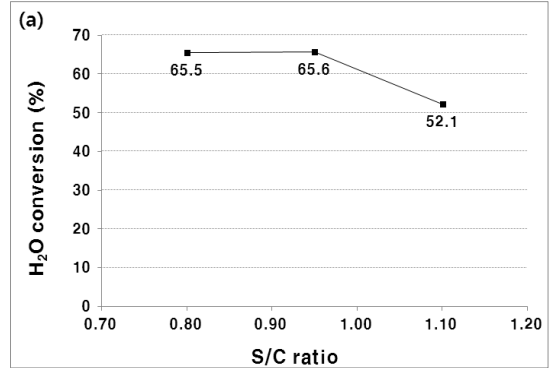
(b) Composition of product

Fig. 6 WGS test results at various GHSVs

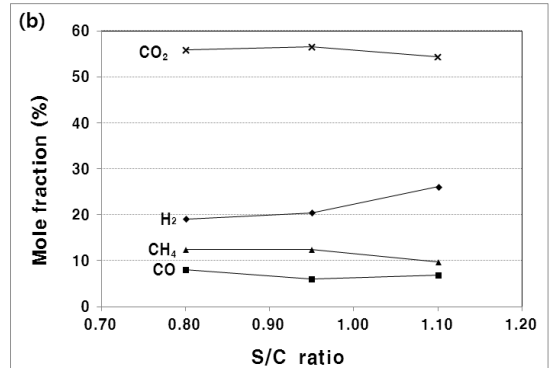
#### 4. 결론

핵융합 반응 배가스에 포함된 수소동위원소 성분들은 분리/회수공정을 거치면서 회수되어 반응연료로 재사용된다. 본 연구에서는 분리/회수공정에서 삼중수소화 된 성분들(CO<sub>4</sub>, Q<sub>2</sub>O)로부터 Q 성분을 회수하기 위한 촉매반응의 특성을 확인하고자 하였다.

1) CH<sub>4</sub>를 H<sub>2</sub>로 전환하기 위한 촉매반응 온도변화 실험결과, 반응온도는 SMR 반응 전환율과 비례하고, WGS 반응 전환율과 반비례하였다. 공급유량 변화실험 결과, 적정 공급유량은 GHSV=1000 hr<sup>-1</sup> 이하로 확인되었다. 원료에 포함된 CO의 영향을 확인하기 위해 CO가 제외된 6% CH<sub>4</sub>, 94% Ar 혼합가스를 적용한 결과, CH<sub>4</sub> 전환율이 약 20% 상



(a) H<sub>2</sub>O conversion (%)



(b) Composition of product

Fig. 7 WGS test results at various S/C ratios

승하였다. 원료에 포함된 CO가 SMR 반응을 억제시키는 것을 확인하였다.

2) H<sub>2</sub>O를 H<sub>2</sub>로 전환하기 위한 촉매반응 온도변화 실험결과, 350~400°C 구간에서는 전환율이 상승하였으나, 400°C 이상의 고온 조건에서는 부반응으로 인해 H<sub>2</sub>O 전환율이 낮아지고 CH<sub>4</sub>이 생성된 것을 확인하였다. 반응온도 500°C, GHSV 166~500 hr<sup>-1</sup> 조건에서 H<sub>2</sub>O 전환율은 55~65%로 확인되었다. S/C ratio 변화실험 결과, 과량의 H<sub>2</sub>O를 공급하면 H<sub>2</sub>O 전환율은 낮아지고 H<sub>2</sub> 생성량이 증가하는 것을 확인하였고, S/C ratio 0.95 미만으로 H<sub>2</sub>O 공급을 줄여도 전환율의 차이는 없는 것으로 나타났다.

핵융합 배가스 분리/회수공정의 촉매반응은 일반적인 수소제조 공정의 촉매반응과는 달리 Q 성분의

회수율, 원료의 조성 등 다양한 제반사항들이 고려되어야 하며, 본 실험을 통해 확인한 촉매반응 특성들을 토대로 전환율 향상을 위한 후속 연구를 진행할 계획이다. 본 연구결과는 핵융합 배가스로부터 수소 동위원소를 회수하기 위한 기술의 일부로 활용할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

### Acknowledgment

This work was supported by the Ministry of Science, ICT and Future Planning of the Republic of Korea under the Korean ITER project contract.

### References

1. S. H. Yun, S. Y. Cho, H. G. Lee, and K. J. Jung, "ITER project - introduction of tritium fuel cycle technology", *News & Information for Chemical Engineers*, Vol. 33, No. 1, 2015, pp. 28-33.
2. W. C. Jung, P. K. Jung, J. W. Kim, and H. M. Moon, "Technology for Hydrogen isotopes recovery from nuclear fusion exhaust gas", *News & Information for Chemical Engineers*, Vol. 33, No. 1, 2015, pp. 43-49.
3. K. M. Song, S. H. Sohn, H. S. Chung, S. H. Yun, and K. J. Jung, "Tritium Fuel Cycle of the International Thermonuclear Experimental Reactor", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 50, No. 4, 2012, pp. 595-603.
4. S. H. Yun, M. H. Chang, H. G. Kang, C. S. Kim, S. Y. Cho, K. J. Jung, H. S. Chung, and K. M. Song, "Tritium Fuel Cycle Technology of ITER Project", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, 2012, Vol. 23, No. 1, pp. 56-64.
5. M. Glugla, R. Lässer, L. Dörr, D. K. Murdoch, R. Haange, and H. Yoshida, "The inner deuterium/tritium fuel cycle of ITER", *Fusion Engineering and Design*, Vol. 69, 2003, pp. 39-43.
6. Y. C. Bak, and K. J. Cho, "Status for the Technology of Hydrogen Production from Natural Gas", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 43, No. 3, 2005, pp. 344-351.
7. D. J. Moon, and B. G. Lee, "R&D Trends and Unit Processes of Hydrogen Station", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 43, No. 3, 2005, pp. 331-343.