

고분자 촉매 집합체 제조를 위한 Surface Coating 특성연구.

이 성 호 , 조 해 동 , 김 용 성, 정 흥 석

한 국 원 자 력 연 구 소

요 약

촉매탑에서 수소와 물 사이의 수소동위원소 교환반응에 사용되는 소수성 고분자 촉매 집합체 제조 기술개발을 위하여, 촉매담체를 소수성 수지를 이용하여 충전물 표면에 효과적으로 Binding 시키기 위한 Surface coating 특성에 대하여 연구하였다. 실험에서 먼저 Teflon 수지에 잘 혼합된 Activated carbon을 Ceramic berl - saddle 등의 3가지 형태의 충전물 표면에 Coating시켜 소결 온도, 충전물의 형태 및 표면 위치에 따른 Coating 특성에 대하여 연구 하였다.

1. 서 론

중수는 월성 원자력 발전소의 감속재 및 냉각제로 사용되는 값비싼 액체로써 현재 국내에서는 생산이 불가하여, 외국의 수입에만 의존하고 있다. 또한 중수를 감속제로 사용하는 중수로 및 다목적 연구용 원자로인 하나로의 가동에 따라 중수가 중성자와 반응하여 유해 방사능 물질인 삼중수소가 생성됨으로 이를 효율적으로 처리할 수 있는 공정기술 개발이 필요하다. 중수생산 및 삼중수소 제거를 위한 공정으로 증류법 및 전기 분해법등의 여러가지 공정들이 있으나, 분리 계수 및 운전의 효율성 등을 고려해 볼때 촉매탑에서 촉매를 이용한 수소와 물사이의 수소동위원소 교환반응이 효과적인 방법으로 나타났다. 그러나 이 공정에서 사용되어지는 촉매는 물과 접촉하면 촉매의 활성이 감소 되어지므로 물이 젖지않는 소수성 촉매의 개발이 요구되어져 왔다.

이와 관련하여 AECL의 W.H. Stevens(1)는 Alumina 및 Silica등의 담체에 촉매를 담지하여, 실리콘 수지등의 유기 소수성 수지막으로 Coating하여 촉매반응중 물이 침투되지 않은 소수성 촉매를 처음 개발하였다. 이어 Rolston(2) 등은 담체자체를 다공성 PTFE로 하는 백금을 담지한 소수성 촉매를 개발하였다. 또한 Butler(3) 는 물이 촉매적으로 활성인 표면에서 일부 물리적으로 분리되게끔 하는 촉매집합체를 개발하여 Stevens 및 Rolston 등에 의해 개발된 촉매를 개량하였다.

본 논문에서는 수소와 물사이의 수소 동위원소 교환 반응에 사용되는 소수성 고분자 촉매집합체 제조기술을 개발하기 위하여 소수성 Teflon 수지를 이용하여 촉매담체로 사용되어지는 Activated carbon을 1/4 Ceramic berl - saddle등의 충전물 표면에 효과적으로 binding시키기 위한 표면 coating 특성에 대하여 연구하였다. 이를 위해 먼저 Coating agent의 열분해 특성 및 물리적 성질을 조사하였고, Coating시 소결온도, 충전물의 형태 및 표면부위에 따른 영향등에 대하여 실험하고, SEM사진 촬영을 함으로써 실험결과를 비교분석하였다.

2. Teflon수지의 열분해 특성.

Teflon수지를 이용한 Surface Coating특성 연구 과정에서 먼저 실험온도 범위를 선정하기 위하여 Coating agent 로 사용 되어진 Teflon 수지의 열분해 특성 및 물리적 특성을 조사하였다(4). Teflon수지의 열분해 특성을 알기위해 TGA (Thermal Geometric Analysis) 분석을 수행 하였다. 그림 1.의 TGA분석 결과에서 알수 있듯이 450℃까지 열분해 (Pyloysis)가 생기지 않는것으로 밝혀졌다. Teflon의 물리학적 성질을 표 1.에 나타내었다. 이러한 Teflon수지의 열분해 특성 및 물리적 성질을 고려하여, 실험범위를 평형 응용 온도인 331℃에서 열분해가 일어나지 않는 450℃범위에서 수행하였다.

3. 실험

3 - 1. 실험장치

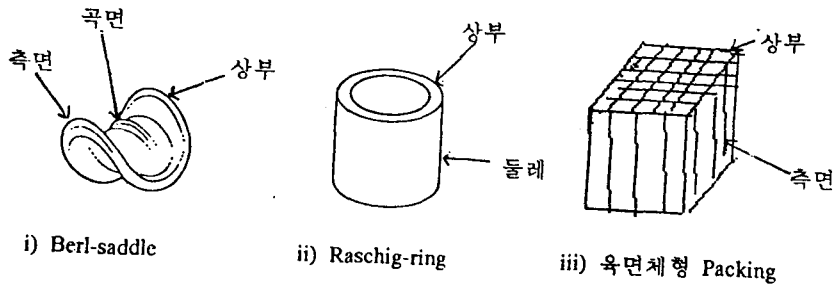
실험에 사용된 예비실험장치는 그림 2.에서와 같이 PID 온도 제어기에 의해 제어되는 Electrical furnace 내에 시험관으로 3 cm Id. × 28 cm Height 의 pyrex glass test column 과 실험중 시험관에서 발생하는 Gas의 Trap 및 시험관에 진공을 유지 시키기 위하여 N₂-air trap 설비 및 진공 펌프로 구성되어있다.또한 주 실험 장치로써 소결 반응시 온도제어 Accuracy가 ±3 ℃ 인 Tube Furnace 및 Diffusion pump system 으로 구성된 실험 설비를 사용 하였다.

3 - 2. 실험방법

실험방법으로 먼저 Teflon emulsion을 100ml 비이커에 적당량을 취하여 일정량의 Activated carbon을 넣어 충분히 혼합시킨후, 혼합액에 충전물을 넣어 충전물의 표면에 일정한 Carbon film 이 생길때 까지 충분히 혼합시킨다. 그 후 충전물 표면에 Coating 된 촉매담체를 대기상태 및 낮은 온도의 Dry oven을 이용하여 충전물 표면의 수분을 완전히 제거시킨후, 고온의 Electrical furnace내의 시험관에 넣어 촉매 담체를 충전물 표면에 소결반응 시켜, 소결온도, 충전물의 형태 및 표면위치에 따른 Coating 특성에 대한 연구를 수행하였다.

3 - 3. 실험에 사용된 충전물의 형태 및 표면위치.

실험에 사용된 충전물은 Ceramic berl - saddle , Pylex glass raschig ring 및 육면체 형태의 Ceramic packing을 사용 하였고, 실험에 사용된 충전물의 형태 및 표면위치는 다음과 같다.



4. 실험 결과 및 고찰

4 - 1. Ceramic berl - saddle를 이용한 Coating특성.

먼저 Ceramic berl - saddle을 충전물로 사용하여 Activated carbon을 Coating시키는 실험에서 실험 온도 범위는 Tetton의 TGA 분석 결과에 따른 평형 용융 온도 및 열분해 온도를 고려하여 331℃~450℃ 범위에서 반응시간은 5시간~8시간 범위에서 수행하였다.

실험결과는 그림 3 및 그림 6 과 그림 4 및 그림 7 의 SEM사진 분석결과에서 알 수 있듯이 충전물의 상부 및 측면에서 소결온도가 높을수록 더 많은 Crack이 발생함을 알 수 있었고, 이는 시험관에서의 온도가 높을수록 충전물 표면에서의 온도 분포가 일정하지 못하여 표면에서의 온도차이가 더 크게 나타나므로 충전물 표면에서 더 많은 Crack이 발생함을 알 수 있었다. Ceramic berl - saddle 의 표면위치에 따라 촉매담체가 충전물 표면에 Coating되어지는 특성이 다르게 나타났다. 그림 3 그림 4 및 그림 5의 SEM 사진 분석결과에서 알 수 있듯이 충전물 상부 및 측면에서의 비교적 시험관내에서의 대류 및 복사에 의한 열전달이 일정하여 충전물 상부에서는 표면의 소결 온도가 일정하지 않아 표면전체에 많은 Crack이 발생하였다. 이러한 실험결과로 볼때 충전물 표면의 형태 및 표면위치에 따른 Coating의 영향은 충전물의 형태 및 각 표면 부위에 따라 소결 반응중 각 표면 부위의 열전달 특성이 다르게 나타남으로 Coating agent들의 소결 반응온도가 다르게 나타남으로 표면의 Coating 특성이 다르게 나타남을 알 수 있었다.

4 - 2. Pyrex glass raschig ring을 이용한 Coating 특성

Coating agent로서 Teflon 수지를 이용하여 촉매 담체인 Activated carbon을 Raschig-ring 표면에 Coating시키는 실험에서 실험온도 350℃ 에서 5 시간 소결 반응을 시켰다. 실험 결과 그림 8 및 그림 9의 SEM 사진 분석결과에서 알 수 있듯이 Raschig-ring 상부에서 많은 Crack이 발생하였고, 충전물의 둘레에서는 일부의 Crack이 발생하여, 충전물의 표면 위치에 따른 Coating 영향이 다르게 나타 났다. 이러한 현상은 소결 반응중 충전물 표면 위치에 따라 열전달 현상이 다르게 나타남으로 충전물의 표면에서의 소결 온도 차이로 인하여 충전물 표면에 Crack이 발생 때문이라고 사려 된다. 또한 충전물의 상부 및 둘레에서 담체인 Carbon이 덩어리져 Coating되어 실험시 Teflon 수지와 담체의 혼합비 및 혼합도에 따라 충전물의 표면에 담체의 균일 Coating에

영향 있음을 알 수 있었다.

4 - 3. 육면체 형태의 Packing에 대한 Coating 특성

직육면체 형태의 Packing을 충전물로 사용하여 실험온도 380 ℃ 에서 8 시간 동안 소결시켜 촉매담체를 충전물 표면에 Coating시켜 충전물의 형태 및 표면 위치에 따른 Coating 특성을 조사 하였다. 그림 10 및 그림 11의 충전물의 상부 및 측면에서의 SEM 사진결과에서 알 수 있듯이 충전물 상부 및 측면에서 Coating agent 와 촉매 담체인 Activated carbon 이 균일하게 혼합되지 않아 충전물의 표면에서의 담체의 Coating이 일정하지 않았다. 충전물 상부 및 측면에서 일부 Crack이 발생하였다. 이러한 현상은 소결 반응중 충전물 표면에서의 소결 온도 및 충전물 표면의 Roughness 가 일정 하지 못하기 때문이라고 사려 된다.

5. 결 론

Coating agent로서 Teflon 수지를 이용하여 촉매 담체인 Activated Carbon을 충전물 표면에 Coating 시켜 소수성 고분자 촉매 집합체를 제조하는 실험에서의 결론은 다음과 같다.

- 시험관에서의 온도가 높을수록 충전물의 표면에서의 온도분포가 일정하지 못하여 충전물 표면에서의 온도차이가 더 크게 나타남으로 더 많은 Crack이 발생하였다.
- 충전물의 형태에 따라 Coating특성이 다르게 나타났다. 즉 충전물의 측면 및 상부에서는 비교적 시험관내의 대류 및 복사에 의한 열전달이 일정하여 충전물 표면의 Crack이 비교적 적게 나타났고, 충전물의 굴곡부위에서는 표면의 소결온도가 일정하지 않다. 표면 전체에 많은 Crack이 발생하였다.
- 실험결과를 토대로하여 볼때, 고분자 촉매집합체 제조를 위해 적합한 충전물은 표면적이 넓고, 굴곡이 없고, 충전물 표면이 균일한 충전물이 적합하다.

참고 문헌

1. W. H. Stevens, " Canadian Patent 907292, Aug 15, 1972.
2. J. H. Rolston et al., " U . S Patent 4,025580, May 24, 1977.
3. J. P. Butler, Separation Sci Technol., 15, 371~396, 1980.
4. A. Kitomato, et al., "Polymer Handbook", 2nd ed., Jonh & Wiley & Sons, Inc, 1975.
5. A. Kitamoto, et al., J. Chem. Eng. Japan, 16,495,1983.
6. A. D. Belapurkar et al., Appl. Catal., 43, 15-31, 1988.
7. D.W. Van Krevelen , Properties of Polymers , 2nd ed., Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

표 1. Teflon의 물리적 성질

Parameters	Unit	Value
- Melting		
Melting Peak Temp.	°C	335 ~ 345
Equilibrium Melting Temp.	°C	331.7
Entropy of Melting	JK ⁻¹ mol ⁻¹	477
- Heat Capacity	KJ kg ⁻¹ k ⁻¹	
100 °K		19.37 (Crystalline)
300 °K		45.09 (")
500 °K		61.62 (")
700 °K		73.30 (")
- Heat of Formation	KJ mol ⁻¹	813
- Intrinsic Viscosity	ml g ⁻¹	300 ~ 2000
- Critical Surface Tension	mNm ⁻²	18.6
- Coefficient of Thermal Expansion	k ⁻¹	
0 - 25°C		200
25 - 50°C		124
25 - 150°C		135
25 - 250°C		218
- Contact Angle	deg	
Advancing		116
Receding		92

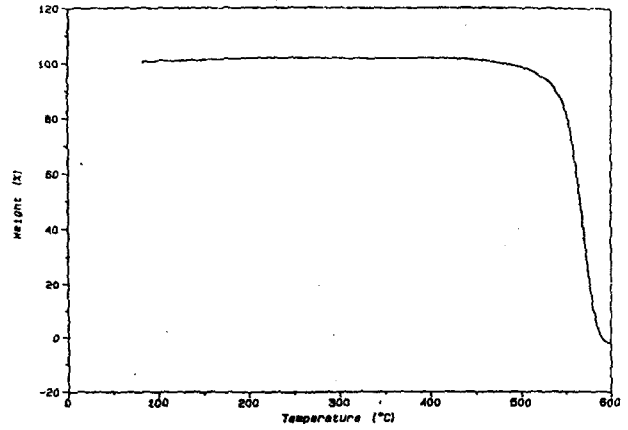


그림 1. Teflon의 TGA 분석 결과

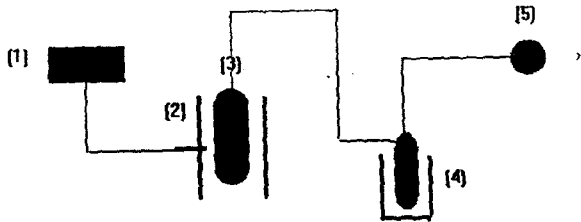
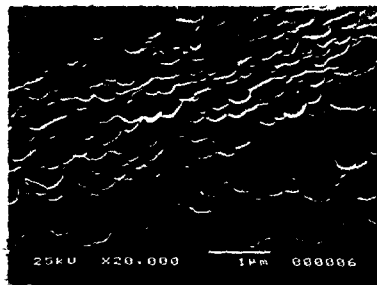
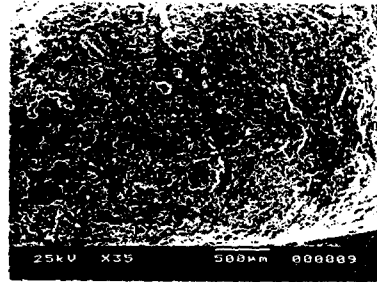


그림 2. 에틸렌염화제: 1) FID 온도계, 2) 전기용량도, 3)사염화탄소계수용기 Temp. 제어, 4) 반응용도

그림 3. Body(Berl-Saddle) 상부에서의 표면분석을 위한 Sem 사진 (소결 온도 및 시간: 350°C, 5 hr., 상부: x 35, 하부: x 20000)

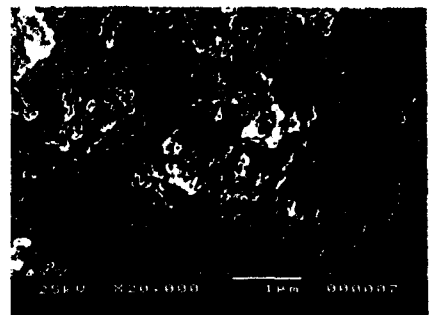
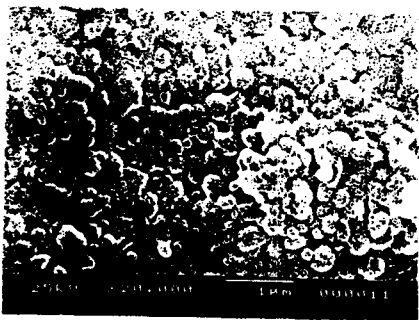
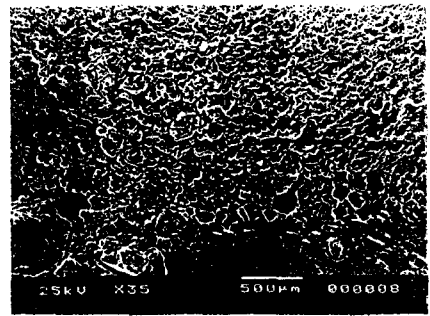
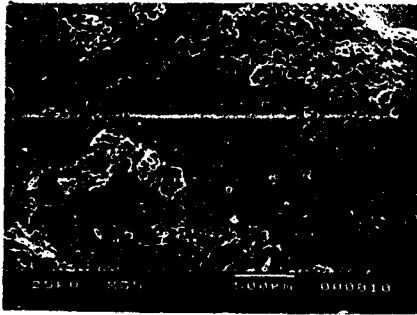


그림 4. Body(Berl-Saddle) 측면에서의 표면분석을 위한 Sem 사진 (소결 온도 및 시간 : 350℃, 5 hr., 상부: x 35 , 하부: x 20000)

그림 5. Body(Berl-Saddle) 꼭면에서의 표면분석을 위한 Sem 사진 (소결 온도 및 시간 : 350℃, 5 hr., 상부: x 35 , 하부: x 20000)

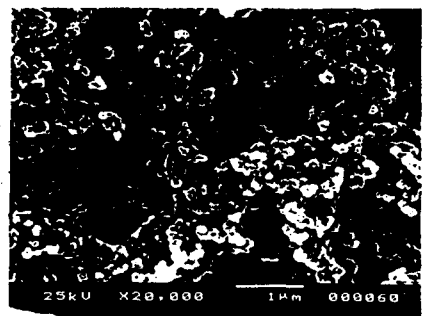
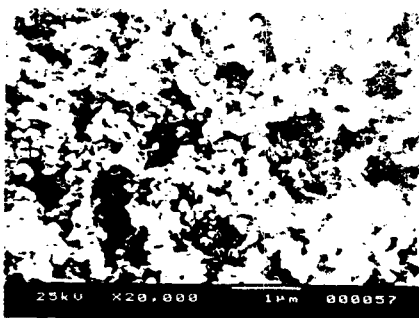
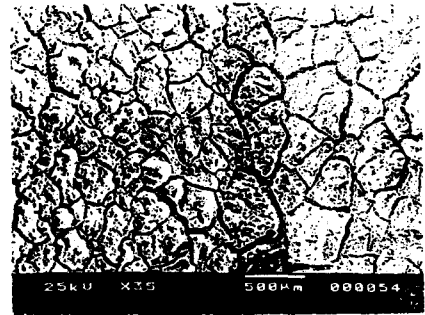


그림 6. Body(Berl-Saddle) 상부에서의 표면분석을 위한 Sem 사진 (소결 온도 및 시간 : 380℃, 8 hr., 상부: x 35 , 하부: x 20000)

그림 7. Body(Berl-Saddle) 측면에서의 표면분석을 위한 Sem 사진 (소결 온도 및 시간 : 380℃, 8 hr., 상부: x 35 , 하부: x 20000)

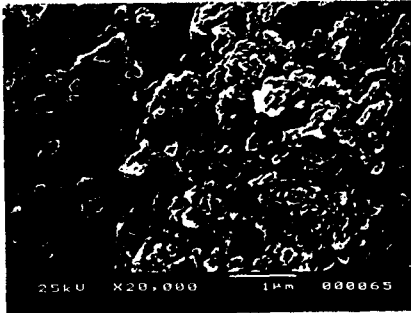
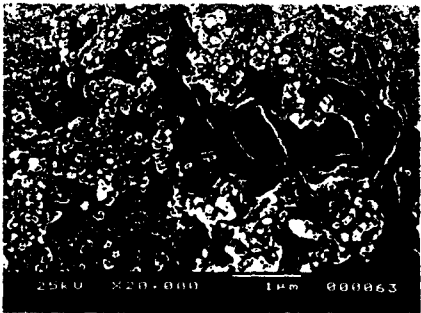
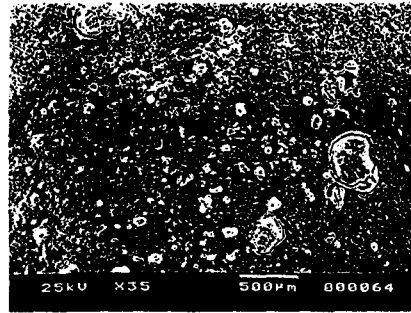
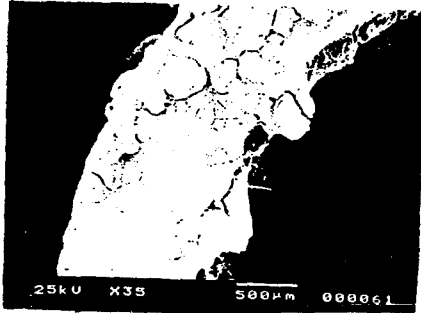


그림 8. Body (Raschig - Ring) 상부에서의 표면분석을 위한 Sem 사진
 (소결 온도 및 시간 : 350℃, 5 hr, 상부 x 35 , 하부 : x 20000)

그림 9. Body (Raschig - Ring) 하부에서의 표면분석을 위한 Sem 사진
 (소결 온도 및 시간 : 350℃, 5 hr, 상부 x 35 , 하부 : x 20000)

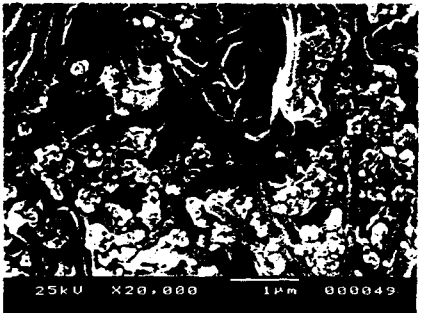
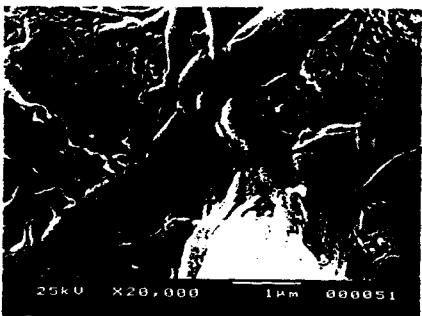
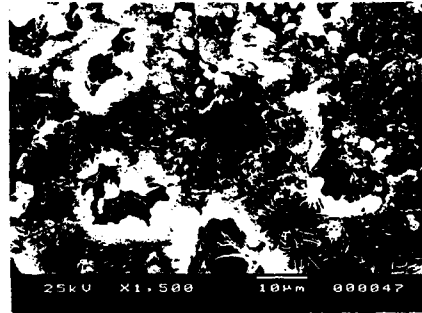
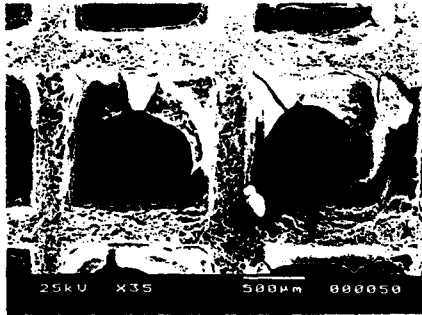


그림 10. Body(육면체형 Packing)상부에서의 표면분석을 위한 Sem사진
 (소결 온도 및 시간 : 350℃, 8hr, 상부: x 35 , 하부: x 20000)

그림 11. Body(육면체형 Packing)측면에서의 표면분석을 위한 Sem사진
 (소결 온도 및 시간 : 350℃, 8hr, 상부: x 1500 , 하부: x 20000)