

수소 동위원소 교환반응을 위한 소수성 고분자 촉매집합체 제조 특성 연구

이성호, 안도희, 이한수, 김용성, 정홍석
한국원자력연구소

요 약

촉매탑에서 수소와 물사이의 수소 동위원소 교환 반응에 의한 중수 분리 및 삼중수소 제거를 위한 소수성 촉매집합체 제조기술을 개발하기 위하여 소수성 촉매집합체 제조 특성에 대하여 연구하였다. 본 연구에서 먼저 일반적인 함침법 및 colloidal method 의하여 각각 백금을 activated carbon에 담지시켜 Pt/Carbon 촉매를 제조하고, 수소 흡착법에 의하여 촉매의 백금 분산도를 비교 분석하였다. 제조된 Pt/Carbon 촉매를 Wanke등의 방법에 따라 소수성 teflon 수지를 binding agent로 사용하여 ceramic berl-saddle 및 육면체형 packing등의 충전물 표면에 coating시켜 촉매 집합체를 제조하고 소결 온도, 충전물의 형태 및 표면 부위에 따른 surface coating 특성에 대하여 연구하였다.

1. 서 론

중수는 월성 원자력 발전소의 감속재 및 냉각재로 사용되는 값비싼 액체로써 현재 국내에서는 생산이 불가하여, 외국의 수입에만 의존하고 있다. 또한 중수를 냉각재 및 감속재로 이용하는 중수형 발전로 및 중수를 반사체로 이용하는 국내 최초의 30 MW급 다목적 연구용 원자로인 하나로(HANARO)가 가동됨에 따라 중수가 중성자와 반응하여 유해 방사능 물질인 삼중수소(tritium)가 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 교환 반응이 효과적인 방법으로 나타났다. 그러나 이 공정에서 사용되는 촉매는 물과 접촉하면 촉매의 활성이 감소되므로 물에 젖지않는 소수성 촉매의 개발이 요구되어 왔다.

수소와 물사이의 수소동위원소 교환반응을 위한 소수성 촉매의 개발은 먼저 AECL의 Stevens 등이 alumina 및 silica등의 담체에 백금을 담지하여, 실리콘 수지와 같은 유기 소수성 수지로 촉매 표면을 coating하여 촉매반응중 물이 침투되지 않는 소수성 촉매를 처음 개발하였다[1]. 이어 Rolston등은 촉매담체 자체를 소수성 수지인 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 및 SDB(Styrene divinyl benzene)등을 사용하여 백금을 담지한 소수성 촉매를 개발하였다[2]. 또한 Butler 는 물이

촉매적으로 활성인 표면에서 일부 물리적으로 분리되게 하는 백금을 담지한 분말촉매를 여러종류의 충전물 표면에 PTFE를 사용하여 결합시킨 촉매집합체를 개발하여 Stevens 및 Rolston 등에 의해 개발된 촉매를 개량하였다[3].

촉매탑에서 분말 형태의 촉매를 사용할 경우 운전중 압력차가 많이 발생하여, 촉매탑에서의 반응유체들의 흐름이 원활하지 못하게 되므로 촉매반응의 효율이 크게 감소하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매탑에서의 압력 손실이 작게 생기는 berl-saddle등과 같은 불활성 구조체 표면에 teflon 과 같은 소수성 코팅 agent를 사용하여, 분말상태의 촉매를 충전물 표면에 binding 시킨 고분자 촉매 집합체의 제조가 필요하다.

본 연구에서는 수소와 물사이의 수소 동위원소 교환 반응에 의한 중수생산 및 삼중수소 제거를 위한 효과적인 소수성 고분자 촉매집합체 제조기술을 개발하기 위하여, 먼저 함침법 및 colloidal 방법에 의하여 Pt/Carbon 분말 촉매를 제조하고, 소수성 teflon 수지를 binding agent로 사용하여 Wanke등의 방법에 따라 ceramic berl-saddle 및 육면체형 packing등의 충전물 표면에 coating시켜 촉매 집합체를 제조하고, 촉매집합체 제조 특성에 대하여 연구하였다.

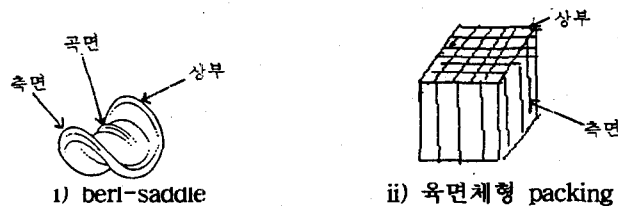
2. Teflon수지의 열분해 특성.

Teflon수지를 이용한 surface coating특성 연구 과정에서 먼저 실험온도 범위를 선정하기 위하여 coating agent 로 사용된 teflon수지의 열분해 특성 및 물리적 특성을 조사하였다 [4]. Teflon 수지의 열분해 특성을 알기위해 TGA (Thermal gravimetric analyzer) 분석을 수행 하였다. 그림 1 의 TGA분석 결과에서 알수 있듯이 450℃까지 열분해(Pyrolysis)가 생기지 않는것으로 밝혀졌다. 이러한 teflon수지의 열분해 특성 및 물리적 성질을 고려하여, 실험 온도범위를 평형 용융 온도인 331℃에서 열분해가 일어나지 않는 450℃범위에서 수행하였다 [4, 5]

3. 실험

3.1 실험에 사용된 충전물의 형태

실험에 사용된 충전물은 ceramic berl-saddle 및 육면체 형태의 packing을 사용하였다. 실험에 사용된 충전물의 형태 및 표면 위치는 다음과 같다.



3.2 실험장치

촉매집합체 제조를 위하여 사용된 실험장치는 그림 2 의 (1)과 같이 소결 반응시 온도제어 accuracy가 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지시킬수 있는 three zone type tube furnace 를 사용하였고, tube

furnace 내의 시험관으로서 직경 7.5 cm, 길이 120 cm 의 석영관을 사용하였다. 또한 그림 2의 (2) 와 같이 실험중 시험관의 진공도를 5.2×10^{-5} torr 이하로 유지 시킬수 있는 rotary pump 와 diffusion pump로 구성된 high vacuum system 이다.

3.3 Pt/ Carbon 분말촉매 제조

1) 함침법에 의한 Pt/Carbon 촉매제조

사용된 백금화합물은 일본 Showa Chemical Inc.의 99 % $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$ 이고, 용매는 에탄올을 사용하였다. 백금의 함량이 일정하도록 적정량의 Activated carbon 과 백금용액의 혼합 용액을 rotary evaporate 에서 넣어 서서히 용매를 증발시키면서 백금을 carbon 입자에 함침시켰다. carbon 에 담지된 백금염을 분해하고 순수한 백금상태로 만들기 위하여 250 °C 에서 500 cc /min. 유량의 수소로 12 시간 동안 환원시켜 Pt/Carbon 분말 촉매를 제조하였다.

2) Colloidal method 에 의한 Pt/Carbon 촉매제조

염화백금산 1 g 을 100 ml의 증류수에 넣어 녹이고 용액의 온도를 60 °C 까지 서서히 상승시킨후 여기에 sodium hydrosulfite 수용액(6 g/100ml) 20 ml를 1 시간 동안 천천히 주입하여 백금을 colloidal dispersion 시킨 다음 30 vol. % 의 과산화수소를 4 ml 주입시켜 platinum dispersion 안정화시켜 백금용액을 만든다. carbon 2.6 g 을 250 ml 증류수에 충분히 혼합시킨후, 백금용액을 주입시켜 용액의 온도가 60 °C로 유지시킨 상태에서 24 시간 교반시킨다. 다음으로 진공여과 장치에서 1 l 의 물로 여과시킨 후 70 °C 에서 24 시간 건조시킨후 분쇄하고 수소로 환원시켜 Pt/Carbon 분말촉매를 제조하였다 [6]

3.4 촉매집합체 제조

먼저 함침법 및 colloidal 방법에 의하여 activated carbon(Calgon F 400,Japan) 담체에 담지시키고, 수소 환원장치에서 수소 환원을 시켜 Pt/Carbon 분말 촉매를 제조하였다. 제조된 Pt/Carbon 분말 촉매를 이용하여 Wanke 등의 방법에 따라 고분자 촉매집합체를 제조하였다 [7]. 실험 방법으로는 teflon emulsion을 100ml 비이커에 일정량을 취하여 일정량의 Pt/ Carbon 촉매를 넣어 충분히 혼합시킨후, 혼합액에 충전물을 넣어 bransonic 121 ultrasonic bath 에 10 분 정도 두었다. 그 후 충전물 표면에 coating 된 촉매담체를 대기상태 및 낮은 온도의 dry oven을 이용하여 충전물 표면의 수분을 완전히 제거 시켰다. 이러한 coating 반응을 세번정도 되풀이한 후, three zone type tube furnace 내의 시험관에 넣어 소결 온도 350°C 및 380°C에서 각각 촉매 담체를 충전물 표면에 소결반응 시켜 촉매집합체를 제조하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 제조된 Pt/Carbon 분말촉매의 백금분산도

함침법 및 colloidal 방법에 의하여 각각 4 wt. % 의 Pt/Carbon 분말 촉매를 제조하고 수소

흡착장치(Micromeritics Company, Chemisorb 2700)을 이용하여 촉매의 백금분산도를 분석하였다. 함침법에 의한 백금분산도는 12.9 % 에 불과하였으나 colloidal 방법에 의하여 제조된 Pt/Carbon 촉매의 백금분산도는 거의 100 % 의 높은 백금분산도를 나타내었다. 또한 그림 3의 TEM 사진 분석 결과 10 Å 이하의 백금 입자들이 carbon 표면에 균일하게 분포 되어있음을 확인하였다.

4.2 촉매집합체 제조를 위한 coating 특성

1) coating 에 의한 백금촉매 담지량 증가 추이

고분자 촉매 집합체 제조를 위한 실험에서 coating 에 따른 Pt/Carbon 촉매의 담지량을 예측하기 위하여 동일한 무게의 ceramic berl-saddle 및 육면체형 packing을 각각 100 ml 의 teflon emulsion 과 2.0 g 의 백금 촉매가 혼합된 용액에 넣어, Wanke 등의 방법에 따라 coating 시킨 후, 각각에서의 무게 변화를 조사함으로써 충전물 표면에 binding 된 백금촉매량을 예측하였다. 그림 4 및 그림 5 의 실험결과에서 알 수 있듯이 육면체형 packing은 berl-saddle packing 에 비하여 coating 횟수에 따른 무게 증가, 즉 Pt/Carbon 촉매의 담지량이 많았다. 또한 두가지 충전물에 대하여 coating 횟수에 따라 백금촉매의 담지량은 완만하게 증가하여, 동일한 조건에서의 3 번 coating시 촉매의 담지량은 berl saddle의 경우 0.0874 g, 육면체형 packing의 경우 0.2327 g 을 나타내었다.

2) 온도 및 충전물 표면위치에 따른 coating 특성.

ceramic berl-saddle 및 육면체형 packing을 충전물로 사용하여 colloidal 방법에 의하여 제조된 Pt/Carbon 촉매를 coating시켜 촉매 집합체를 제조하는 실험에서 실험 온도 및 충전물의 표면 위치에 따른 surface coating 특성에 대하여 연구하였다. 실험 온도범위는 teflon의 TGA 분석 결과에 따른 열분해 온도 및 평형 용융 온도를 고려하여 331°C~450°C 범위에서 수행하였다.

그림 6 및 그림 7 의 SEM사진 분석결과에서 알 수 있듯이 충전물의 상부에서 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 수있었다. 또한 충전물의 표면위치에 따른 coating 특성은 그림 7 및 그림 8의 SEM 사진 분석결과에서 알 수있듯이 berl-saddle 상부에서는 비교적 시험관내에서의 복사에 의한 열전달이 일정하여 충전물 표면에 비교적 균일하게 coating 되었으나, 충전물 꼭면에서는 표면의 소결온도가 일정하지 않아 표면전체에 많은 crack이 발생하였다. 또한 그림 9 및 그림 10의 육면체형 packing 상부 및 측면에서의 SEM 사진결과에서 알 수 있듯이 충전물 상부에 비하여 충전물의 측면에서 더 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 부위에 열전달 특성이 다르게 나타나므로, coating시 충전물 표면에서의 소결 반응 온도가 균일하지 못하기 때문이라고 사료된다.

5. 결 론

activated carbon을 이용한 colloidal 방법 및 합침법에 의한 Pt/Carbon 분말촉매 제조 특성 및 coating agent로서 teflon 수지를 이용하여 Pt/Carbon 분말촉매를 충전물 표면에 coating 시켜 소수성 고분자 촉매 집합체를 제조하는 실험에서의 결론은 다음과 같다.

- 합침법에 의한 백금분산도는 12.9 % 에 불과하였으나 colloidal 방법에 의하여 제조된 Pt/Carbon 촉매의 백금분산도는 거의 100 % 의 높은 백금분산도를 나타내었다. 또한 TEM 사진 분석 결과 10 Å 이하의 백금 입자들이 carbon 표면에 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다.
- coating 횟수에 따라 충전물 표면의 Pt/Carbon 촉매의 담지량은 완만하게 증가하였다. 동일한 조건에서 3 번 coating시 충전물 표면에서의 백금 촉매의 담지량은 berl-saddle의 경우 0.0874 g, 육면체형 packing의 경우 0.2327 g 으로 나타났다.
- 촉매 집합체의 제조 특성은 coating시 반응 온도가 높을수록, 충전물의 측면 및 상부에 비하여 굴곡부위의 충전물의 표면에서 더 많은 crack이 발생하였다. 이와같은 실험결과는 온도가 높을수록, 충전물의 곡면에서 coating시 복사에 의한 열전달이 균일하지 못하여 충전물의 표면에서의 온도분포가 일정하지 않기 때문이다.

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. D.W. Van Krevelen, " Properties of Polymers " , 2nd ed., Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
6. V. M. Jalan et al., U.S Patent 4,136,059, Jan. 23, 1979.
7. H. A. Rangwala et al., Can. J. of Chem. Eng., 72 , p 296~303,1994.

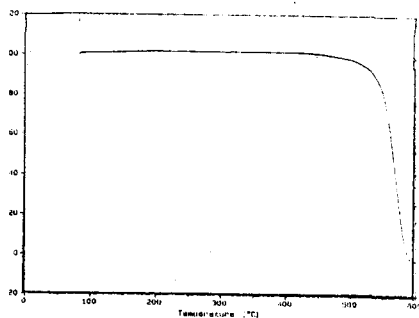


그림 1. Teflon 의 TGA 분석 결과

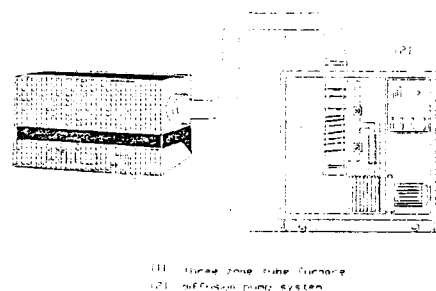


그림 2. 촉매집합체 제조 실험장치

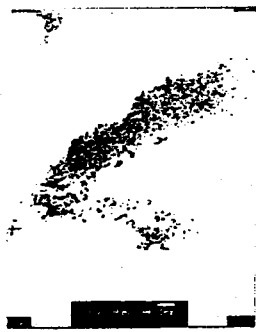


그림 3. Colloidal 방법에 의한 제조된 Pt/Carbon 촉매의 TEM 사진

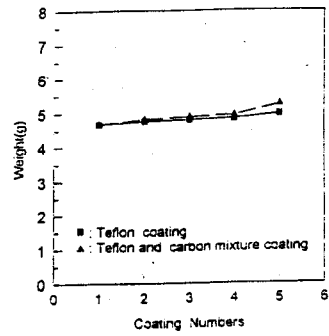


그림 4. Berl-saddle의 Coating에 따른 백금 담지량 증가 추이(초기 충전물무게: 4.55 g)

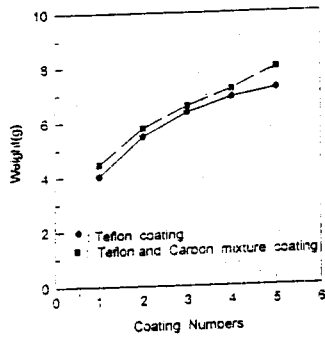


그림 5. 옥면체형 Packing의 Coating에 따른 백금 담지량 증가 추이(초기 충전물무게: 3.0 g)

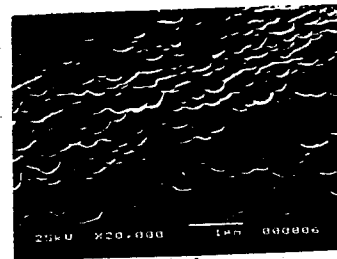


그림 6. Berl-saddle 상부에서의 표면분석을 위한 SEM 사진(소결온도 및 시간: 350 °C, 5 hr)

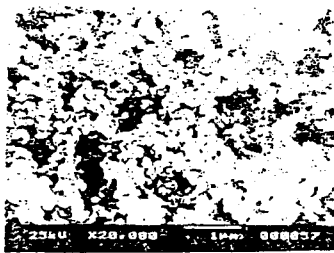


그림 7. Berl-saddle 상부에서의 표면분석을 위한 SEM 사진(소결온도 및 시간: 380 °C, 5 hr)

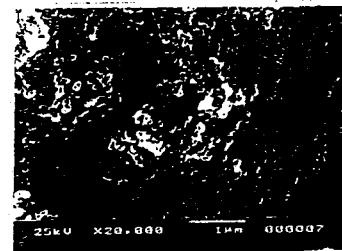


그림 8. Berl-saddle 측면에서의 표면분석을 위한 SEM 사진(소결온도 및 시간: 380 °C, 5 hr)

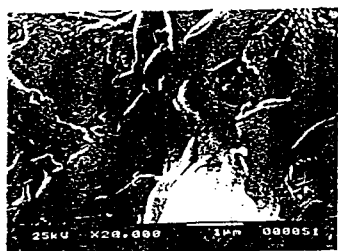


그림 9. 옥면체형 Packing 상부에서의 표면분석을 위한 SEM 사진(소결온도 및 시간: 380 °C, 8 hr)



그림 10. 옥면체형 Packing 측면에서의 표면분석을 위한 SEM 사진(소결온도 및 시간: 380 °C, 8 hr)