

용매 및 가교도에 따른 수소동위원소 교환반응용 촉매 담체의 물성 변화

강희석 · 이한수 · 정홍석 · 안도희 · 백승우 · 이성호 · 김광락

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요 약

수소동위원소 교환반응에 이용되는 스티렌-디비닐벤젠 고분자 촉매 담체를 제조하였다. 중합반응시 일정한 용매계에서 용매/모노머 함량비와 팽윤제/침전제 함량비를 변화시켜 담체의 표면특성에 미치는 영향을 확인하였다. 가교도가 33%일 경우 용매/모노머가 2.0 이하에서 팽윤제/침전제의 함량비가 증가할수록 10~30Å의 반경을 갖는 기공의 분포가 증가하였다. 담체의 열적안정성을 확인하기 위한 열 중량 분석에서는 온도를 일정한 비율로 단시간에 증가시킬 경우에는 담체의 가교도에 관계없이 350°C 근처에서 거의 유사한 degradation을 보였지만 온도를 매우 천천히 증가시켜 장시간 노출시킬 경우 가교도에 따라서 degradation의 정도와 경향이 다르게 나타남을 확인하였다.

1. 서 론

중수형 원자력발전소의 감속재 및 냉각재로 이용되는 중수의 제조 및 삼중수소의 분리 등 수소동위원소 교환반응에는 소수성 고분자 촉매가 이용된다. 소수성 고분자 촉매는 물에 잘 젖지 않는 성질 때문에 친수성 촉매에 비하여 상온 부근에서의 수소동위원소 교환반응중에 촉매활성이 쉽게 저하되지 않는 이점이 있으며 이는 주로 촉매의 담체가 갖는 성질에 의존된다. 이러한 소수성을 갖는 담체는 PTFE(Polytetrafluoroethylene), 폴리에틸렌, 폴리스티렌 등의 주로 고분자 물질로 이루어져 있다. 이들은 대개 분자내에 극성을 띠는 -OH 또는 -NH₂ group 등이 존재하지 않기 때문에 물과의 반응성이 매우 낮고 따라서 이와같은 담체로 이루어진 촉매가 포함할 수 있는 수분의 함량은 매우 적은 편이다[1].

한편 금속촉매는 가능한한 작은 금속입자로 분산시켜서 표면적이 크도록 사용하는 것이 경제적이고 또한 발열 또는 고온반응인 경우에 소결현상(Sintering)을 방지하기 위하여 표면적이 높고 열적 안정성이 좋은 다공성 담체에 분산시켜서 사용하는 것이 유리하다. 이외에도 반응기내에 촉매를 충전할 때도 기계적 강도, 내마모성 등이 고려되어야 하며 압력강하 방지를 위한 촉매담체 자체의 적당한 크기를 유지하여야 한다[2]. 본 연구에서는 이러한 여러가지의 촉매담체의 요

건중에서 다공성 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 제조에 관한 용매계를 정한 다음 가교도 및 용매비에 따른 담체의 표면특성을 확인하였고, 열 중량 분석을 수행하여 고온에서의 열적안정성을 실험하였다.

2. 중합실험

2.1. 모노머 전처리 및 시약

스티렌(Junsei, EP)과 디비닐벤젠 모노머(Fluka, divinyl benzene 50%/ethylvinyl benzene 50%)에 포함된 중합 억제제(inhibitor)를 제거하기 위해서 NaOH 10% 용액 및 증류수를 사용하여 각각 3회씩 제거 및 세척을 실시하였다. 전처리된 모노머들은 중합반응에 사용하기 전까지 냉장고에 보관하였다. 중합 개시제로 사용되는 benzoylperoxide(Janssen Chimica, GR)도 역시 냉장고에 보관하였다. 중합반응시 사용되는 용매들 즉 o-dichlorobenzene(Kanto, EP), toluene(Merk, GR), 2-hexanol(Aldrich, GR), 2-ethylhexanol(Aldrich, GR) 등은 더 이상 정제하지 않았으며 구입한 그대로 사용하였다.

2.2. 중합실험 및 담체의 물성 측정

중합반응 방법은 전처리된 스티렌과 디비닐벤젠 모노머에 중합 개시제로서 benzoylperoxide를 넣은 용액과 적당한 용매를 섞어 이를 미리 1시간 정도 교반을 시킨 다음, 이 용액을 반응기에 주입하였다. 이 반응기를 water bath에 장치하고 온도를 85℃로 천천히 올려 12시간 이상 반응시켰다. 중합반응 완료 후 생성된 고분자 입자를 적당한 크기로 잘라서 230℃의 질소 분위기에서 약 10시간동안 고분자 입자들의 기공에 남아 있는 용매를 제거한 후 BET 측정장치(Autosorb-6, Quantachrome)를 이용하여 BET 비표면적[3]을 측정하고, 탈착 곡선을 이용한 BJH 방법[4]으로 기공의 크기분포, 기공의 부피 등을 구하여 고분자 입자의 표면 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

이한수 등[5]과 강희석 등[6]은 거시기공형 스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조시 사용되는 용매로서 팽윤제인 toluene과 침전제인 n-heptane의 비를 변화시켜 Hildebrand 와 Scott[7]의 정의에 의한 solvating power 값으로, 제조된 각 고분자 입자의 특성을 정리한 바 있다. 이들의 결과에 의하면 스티렌에 대한 디비닐벤젠의 가교도가 20 % 일 때는 solvating power 값이 3 이상 이면 거시기공 형태의 고분자 담체가 얻어짐을 확인하였고, 가교도가 40 %인 경우는 solvating power 값이 1 이상일 때 고분자 입자가 거시기공 형태로 나타났다. 즉 가교도가 높을수록 거시기공 형태의 고분자 담체가 생성될 수 있는 solvating power 값은 더 낮아짐을 확인한 바 있다.

본 연구에서는 스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조시 용매/모노머 함량비 및 용매비로서 팽윤제/침전제의 비를 변화시켜 고분자 담체의 표면특성에 대한 영향을 고찰하였다. 중합반응중

에 팽윤제는 작은 기공들을 그리고 침전제는 큰 기공들을 형성하는 것으로 알려져 있는데[1] 용매계로서 팽윤제로는 *o*-dichlorobenzene, 그리고 침전제로는 2-hexanol 을 사용하였다. 고분자 담체의 요건중에서 촉매 금속의 분산도를 좋게 하기위해 넓은 비표면적과 담체에 존재하는 기공의 분포가 작은 크기를 갖는 것들이 주로 존재하도록 하는 것이 유리하다. 따라서 용매와 모노머의 함량 비 및 팽윤제/침전제의 비를 어떻게 조절하느냐에 따라서 담체의 물리적 특성이 매우 다르게 나타날 수 있다. 표 1에 용매/모노머 및 팽윤제/침전제의 비를 변화시켜서 제조된 담체들의 물리적 특성을 나타내었다. 용매/모노머의 비가 1.5 이하에서는(P33HO1~P33HO2) 팽윤제/침전제의 비가 증가하였을 때 비표면적의 변화는 거의 없지만 주요 기공크기가 작아짐을 보였다. 또 용매/모노머의 비가 2.5인 P33HO4와 팽윤제/침전제의 비가 4.0인 P33HO6의 경우는 기공과 비표면적이 거의 없는 것으로 나타났다. 그러므로 고분자 담체 제조시 가교도가 33%인 경우는 용매/모노머의 비는 2.5 보다 작게, 그리고 팽윤제/침전제의 비는 4.0보다 작은 함량비로 제조하여야 함을 확인하였다. 그림 1에 이들의 결과를 담체의 기공 크기분포로써 나타내었다. 팽윤제의 함량비가 증가할수록 기공 반경이 100Å 부근에 분포하는 것들은 점차로 감소하는 반면에 10~30Å 정도의 크기를 갖는 기공들은 상대적으로 점차 증가함을 알 수 있다. 특히 용매/모노머의 비가 2.0이고 팽윤제/침전제의 비가 3.0인 P33HO5의 경우는 다른 경우들과는 상당히 구분이 되는 주로 20 Å의 반경을 갖는 기공들이 밀집되어 분포하는 것으로 나타났는데 담체의 비표면적이 191m²/g으로서 다소 낮은 결과를 보였다.

촉매의 제조시 고분자 담체에 촉매금속을 담지시킨 후 230℃의 비교적 고온 분위기에서 15시간 이상을 환원시키게 되는데, 이때 담체의 열적안정성이 없으면 담체가 degradation되므로 촉매로서의 기능을 상실하게 된다. 그러므로 본 연구에서 제조된 스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer, SETARAM 92-12)를 이용하여 열 중량분석을 수행하였다. 그림 2와 3에 그 결과를 나타내었다. 시료는 가교도가 15%에서 55%까지의 것들을 분석하였다. 그림 2에서는 온도를 10℃/min으로 500℃까지 일정한 비율로 올렸을 때의 결과이다. 그림에서 보인 바와 같이 모든 시료가 350℃로 될 때까지 아무 변화를 보이지 않다가 그 이상의 온도에서 급격하게 degradation되었지만 서로의 차이를 비교할 수 있을 정도로 뚜렷하지 않음을 확인하였다. 그림 3에서는 그림 2와 동일한 시료를 사용하여 온도를 100℃에서 10시간, 150℃에서 10시간, 200℃에서 10시간, 230℃에서 10시간 그리고 400℃에서 2시간으로 유지할 수 있도록 설정하여 분석한 결과이다. 이 결과에서도 230℃의 온도를 유지할 때까지는 모든 시료가 가교도에 관계없이 아무런 변화를 보이지 않고 있지만, 300℃ 이상의 온도에서는 각 시료가 점차 중량 감량을 보였는데, 가교도가 높을수록 중량 감량의 경향이 완만하게 나타났고 감량의 정도 또한 적게 나타났다. 이것은 가교도가 높을수록 담체를 이루고 있는 구조가 견고하게 되어 담체의 기계적 강도 및 열적 안정성이 증가하게 되기 때문인 것으로 여겨졌다. 이 결과로 보아 본 실험에서 제조된 스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체는 촉매금속 담지 후 수소 환원시에 담체의 물성이 변하지 않고 그대로 유지하고 있어 촉매담체로서의 열적안정성 요건을 갖춘 것으로 확인되었다.

4. 결 론

스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 제조시 일정한 용매계에서 용매/모노머 함량비와 팽윤제/침전제 함량비를 변화시켜 담체의 표면특성에 미치는 영향을 확인하였다. 가교도가 33%인 경우는 용매/모노머의 비는 2.5 보다 작게, 그리고 팽윤제/침전제의 비는 4.0보다 작은 함량비로 제조하여야 함을 확인하였다. 팽윤제의 함량비가 증가할수록 기공 반경이 100Å 정도의 크기를 갖는 것들은 점차로 감소하는 반면에 10~30Å 정도의 크기를 갖는 기공들의 분포는 상대적으로 점차 증가함을 알 수 있었다.

제조된 스티렌-디비닐벤젠 고분자 담체의 열적 안정성을 확인하기 위해 열 중량분석을 수행하였다. 온도를 일정한 비율로 단시간에 증가시킨 경우에는 담체의 가교도에 관계없이 350°C 근처에서 거의 유사한 degradation 경향을 보였지만, 온도를 매우 천천히 증가시켜 장시간 노출시킨 경우에는 가교도가 높을수록 중량 감량의 경향이 완만하게 나타났고 감량의 정도 또한 적게 나타났다.

참 고 문 헌

- [1]. J.R.Miller, D.G.Smith, and T.R.E.Kressman, J.Chem. Soc., 304 (1965)
- [2]. 문상흡, "금속담지 촉매의 특성과 공업적 응용", 한국화학공학회 학술위원회 (1985)
- [3]. S.Brunauer, P.Emmett, and E.Teller, J.Amer. Chem.Soc., 60, 309 (1938)
- [4]. E.P.Barrett, L.G.Joyner, and P.P.Halenda, J.Amer. Chem.Soc., 73, 373 (1951)
- [5]. 이한수 등, "Polystyrene 고분자 촉매의 제조 및 특성", KAERI/TR-324/93, 한국원자력연구소 (1993)
- [6]. 강희석, 이한수, 정홍석, 안도희, 손순환, 정양근, 송명재, "다공성 고분자촉매 담체의 제조 특성," J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 7, 715(1996)
- [7]. J.Hildebrand and R.Scott, "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., N.Y. (1949)

Table 1. Effect of solvent/monomer and solvent ratio on the physical properties of polymer supports(crosslinkage 33 %)

Sample ID	Solvent/Monomer	Solvents(g) o-dcb*/2-hxol**	BET Surface Area(m ² /g)	Pore Vol.(cc/g)	Principal Pore Rad.(Å)
P33HO1	1.0	1.0	308	0.663	90.3
P33HO2	1.5	2.0	306	0.607	48.8
P33HO3	2.0	2.0	263	0.451	19.3
P33HO4	2.5	2.5	-	-	-
P33HO5	2.0	3.0	191	0.258	19.8
P33HO6	2.0	4.0	-	-	-
P33HO7	2.0	2.3	313	0.451	39.6

* o-dichlorobenzene

** 2-hexanol

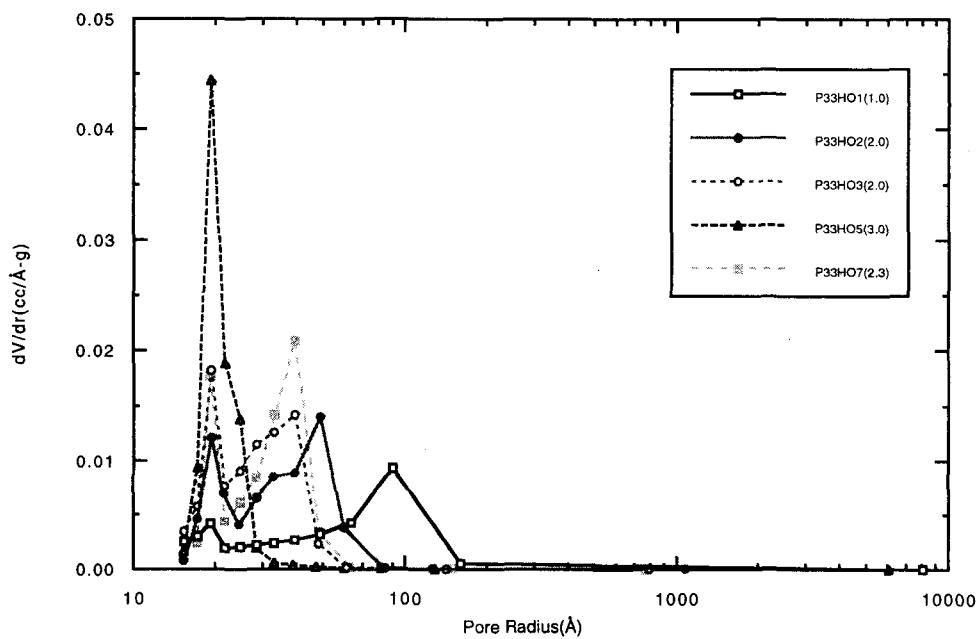


Fig. 1. Effect of solvent ratio on pore size distribution of polymer support(crosslinkage 33%)

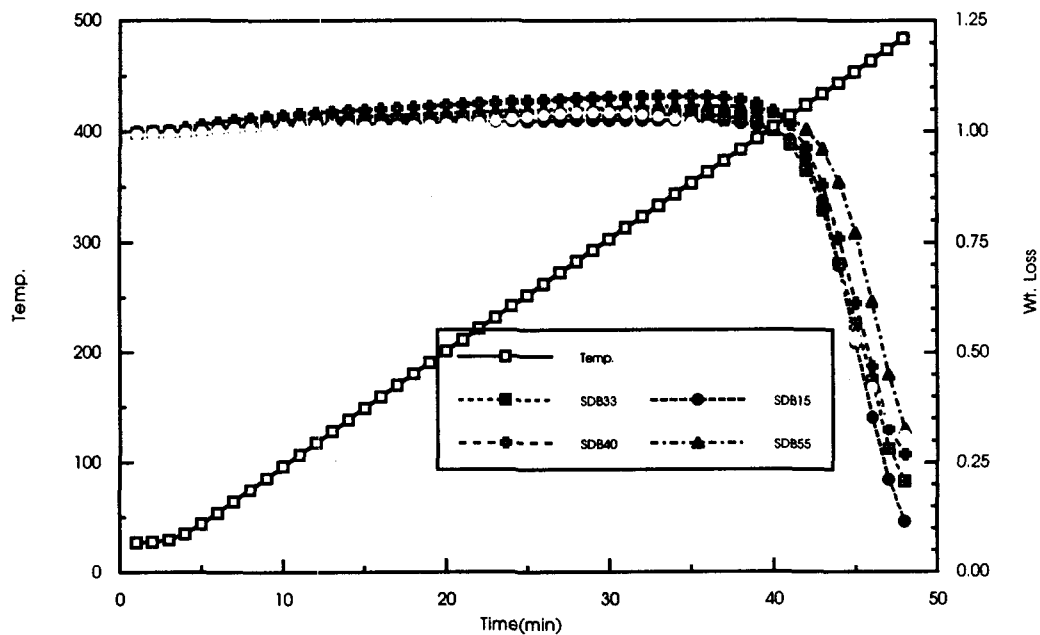


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis of polymer supports(proportional temperature)

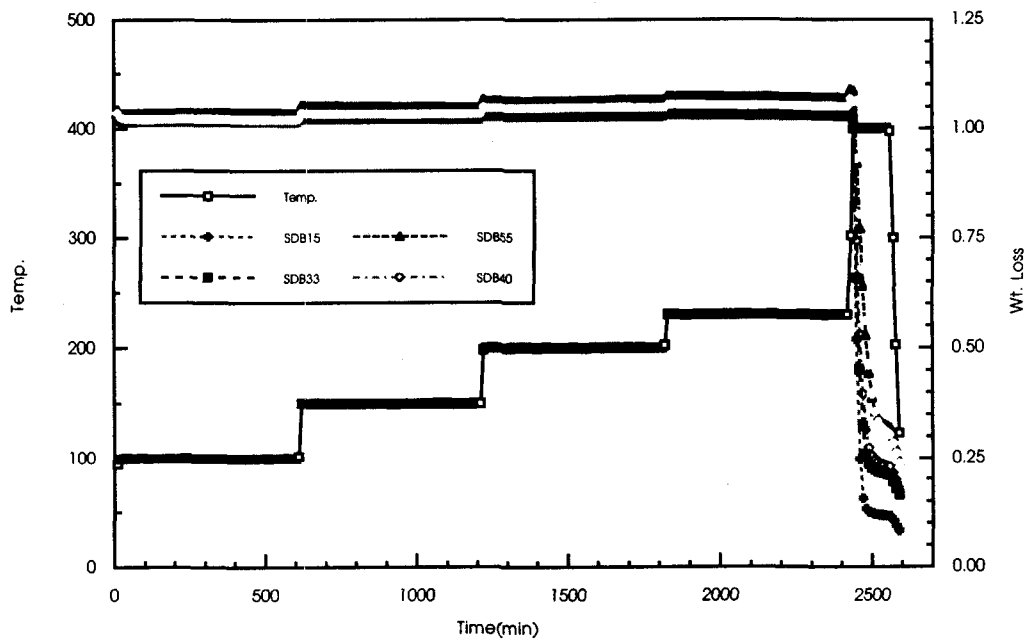


Fig. 3. Thermal gravimetric analysis of polymer supports(programming temperature)