'96 추계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

고분자담체(SDBC)의 백금흡착평형

백승우, 안도희, 이한수, 강희석, 이성호, 김광락, 정홍석
한 국 원 자 력 연 구 소

요 약

중수형 발전소에서 삼중수소 제거나 중수생산과 관련된 수소동위원소 교환반응용으로 이용되는 소수성 고분자촉매의 담체인 스티렌-디비닐벤젠 공중합체의 촉매금속인 백금의 흡착특성을 관찰하였다. 백금담지실험을 위해 고분자담체를 제조하였으며, 항상 일정한 표면적과 기공분포를 얻을 수 있었다. 백금담지실험결과 10시간 정도가 지나면 흡착평형에 도달함을 알 수 있었으며, 흡착평형실험 결과는 Langmuir model을 잘 따르고 있음을 알 수 있었다.

1. 서론

소수성(hydrophobic) 촉매를 이용한 수소동위원소교환반응에의해 중수형발전소에서의 삼중수소제거나 감속재와 냉각재로 사용되는 중수를 생산하는 공정에는 백금을 담지시킨 소수성 고분자촉매가 사용될 수 있으며[1,2], 이러한 소수성촉매를 개발하기위해서 많은 연구가 진행되어 왔다[3,4].

일반적으로 금속담지촉매의 반응성은 촉매제조방법에따라 크게 변화한다. 금속담지촉매는 다공성인 담체물질의 표면에 촉매금속을 분산시켜 사용하며 담체표면에 이온교환기가 없을 경우 함침법을 주로 사용한다. 함침법을 사용하여 촉매금속을 담체표면에 분산시키는 방법은 알루미나 또는 활성탄같은 담체에 금속을 담지시키는 연구를 통하여 다양하게 연구되어져 왔으나[5,6], 고분자담체(SDBC)를 이용한 백금담지특성에 대해서는 거의 연구가 진행되지 않고 있다.

담체에 촉매금속을 담지시킬때 촉매금속의 흡착평형자료를 이용하면, 담체가 갖는 금속의 평형흡착량 이하로 담지량을 조절함으로써, 과량의 촉매금속 소비를 줄일 수 있으며 금속의 분산도를 향상시킬 수 있다. 또한 촉매금속용액의 평형농도와 평형에 도달하는 시간에 관한 자료를 활용하면, 담지된 금속의 담체 내에서의 분포도 조절할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 수소동위원소교환반응의 반응효율 향상과 관련하여 고분자담체에 촉매작용을 하는 백금의 담지특성에 관한 연구의 일환으로, 효율적인 백금담지량 조절 및

백금분포조절 방법을 찾기위한 기초실험으로써, 소수성의 고분자담체를 제조하고 이 담체의 백금흡착평형특성에 대하여 관찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 고분자담체의 제조

스티렌(Junsei, EP)과 디비닐벤젠 모노머(Fluka)는 NaOH 용액 10% 용액 및 증류수를 사용하여 전처리하여 사용하였다. 그 외의 고분자담체의 제조에 사용된 용매들 즉, n-heptane(Kanto, GR), 2-hexanol(Aldrich, GR), o-dichlorobenzene(Kanto, EP), benzoyl peroxide(Janssen Chimica, GR) 등의 시약들은 정제하지 않고 구입한 그대로 사용하였다. 중합방법은 기존에 발표된 문헌에 따라 수행되었으며[7], BET 측정장치(Autosorb-6, Quantachrome)를 이용하여 표면적과 기공분포 등의 고분자입자의 표면특성을 측정하였다.

2.2 백금흡착평형실험

고분자담체의 백금흡착평형실험을 위하여, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$(Showa, EP)시약을 Ethanol (동양화학, 특급)에 일정량씩 녹여 백금농도를 변화시킨 백금용액을 제조하였으며, 백금용액의 농도는 전처리 과정을 거친 후 ICP로 분석하였다.

실험은 Fig.1과 같은 batch형 반응기를 이용하였다. 주어진 백금용액 250cm^3에 고분자담체 2gr을 넣고 교반하면서 시간에따른 백금농도변화를 관찰하기 위하여 일정한 간격으로 소량씩(2cm^3)시료를 채취하였다. 반응이 끝난 후 여과하여 수소 분위기로 230℃에서 15시간동안 환원처리하였다. 반응시간에 따른 백금흡착량의 변화를 관찰하기 위하여 40시간이상 실험을 수행하였으며, 담체의 백금흡착량은 초기용액의 백금농도와 반응이 끝난 후 농도의 차로부터 구할 수 있었다. 흡착등온선은 용액내에서 백금의 평형농도에 대한 담체 단위무게(gr)당 흡착된 백금의 양으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 담체의 특성

담체제조의 재현성을 확인하기위하여 3 batch 실험을 수행하였으며, BET분석결과 각 batch에서 거의 같은 물성을 나타내었다. 표면적은 358m^2/gr, 전체기공용적은 1.44cm^3/gr, 평균기공반경은 80.4Å 이었으며, 기공분포도는 Fig.2 와 같이 거의 같은 모양을 나타내었다. 이상과 같은 특성을 같는 고분자담체를 이용하여 백금흡착평형실험을 수행하였다.

3.2 백금의 흡착평형

시간에따른 백금흡착량의 변화에 대한 실험결과를 농도가 다른 두가지 백금용액을 이용하여 Fig.3에 나타내었다. 10시간정도 이후에는 흡착평형에 도달함을 알 수 있었으며, 따라서 15시간 이후의 용액농도를 흡착평형농도로 이용하여 백금흡착량을 구하였다.

백금흡착평형실험 결과를 Table 1에 초기백금용액농도(Co), 평형농도(Ce) 및 백금흡착량

로 나타내었다. 여러 가지 백금흡착평형농도 변화에 따른 고분자담체의 백금흡착량의 변화를 Fig.4에 나타내었다. Fig.4에 나타낸 흡착등온선은 다음과 같은 Langmuir model을 잘 만족하고 있었으며, 상수값 K_1=0.1141, K_2=0.02081을 구할 수 있었다.

$$A = \frac{K_1 Ce}{1 + K_2 Ce}$$

여기서 A = 담체에 흡착된 백금의 양(mgPt/g-support)

C = 백금용액의 평형농도 (mgPt/liter)

K_1, K_2 = 상수

4. 결론

수소동위원소 교환반응에 이용되는 스티렌-디비닐계의 고분자담체의 백금담지특성을 알아보기위하여 백금흡착평형실험을 수행하였다. 먼저 고분자담체를 제조하여 그 재현성을 확인하였으며, 백금흡착등온선은 Langmuir model을 만족하고 있음을 입증하였다.

참고문헌

1. J.P. Butler, et. al., ACS Sypm. Series, 68, 91 (1978)
2. 중根良平 등, "重水素およびトリチウムの分離", 學會出版センター (1982)
3. Stevens, W. H., Canadian Patent No.907292 (1972)
4. 佐藤俊夫, "重水製造法 と新触媒", 触媒, 20(2), 72 (1978)
5. E. Santacesaria, et. al., Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 16(1), 41 (1977)
6. Vladmir M., Coll. Cze., Chem. Commu., 46, 1588 (1981)
7. 강희석 등, 공업화학, 7(4), 715 (1996)

Table 1 Experimental results obtained for the adsorption of platinum on SDBC

Exp.	Co (mgPt/liter)	Ce (mgPt/liter)	Pt adsorbed per g-SDBC (mgPt/g-support)
1	33.7	23.8	1.2580
2	58.1	37.3	2.6370
3	101.3	73.4	3.5460
4	150.2	117.7	4.1275
5	195.6	163.3	4.1026
6	234.9	199.9	4.4832
7	272.1	237.9	4.3434

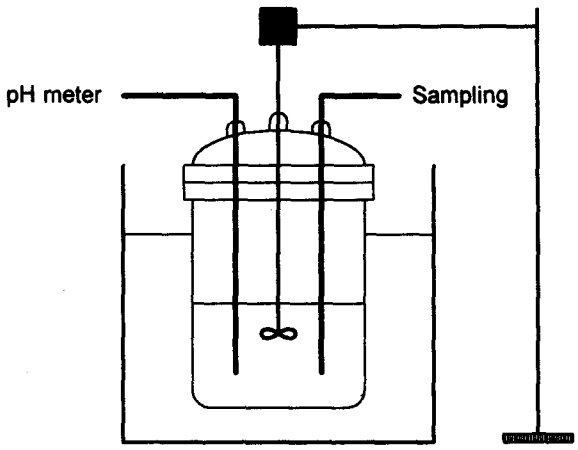

Fig.1. Impregnation Apparatus

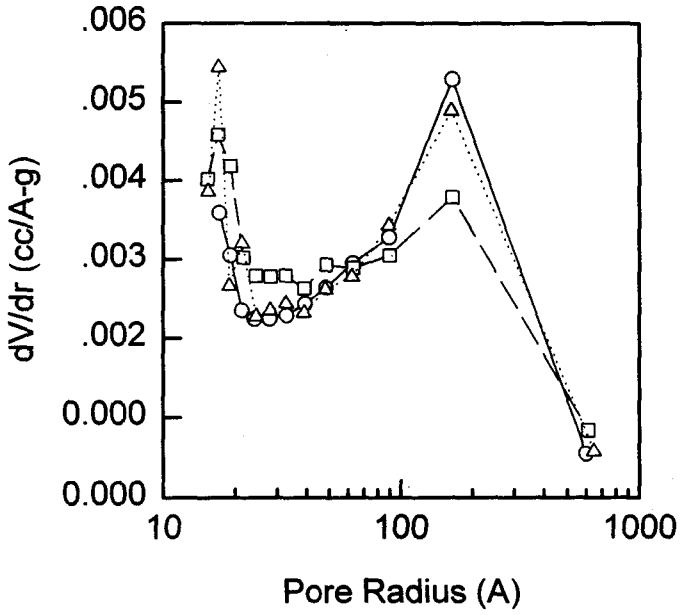

Fig.2. Pore size distribution of the prepared polymer supports(SDBC)

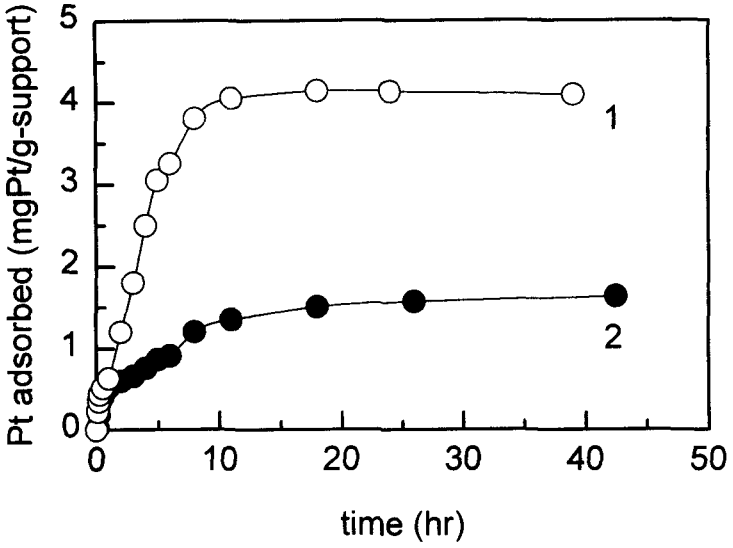

Fig.3. The amounts of platinum adsorbed on SDBC as a function of time (1:Co=150.2 ppmPt/liter, 2:Co=123.3ppmPt/liter)

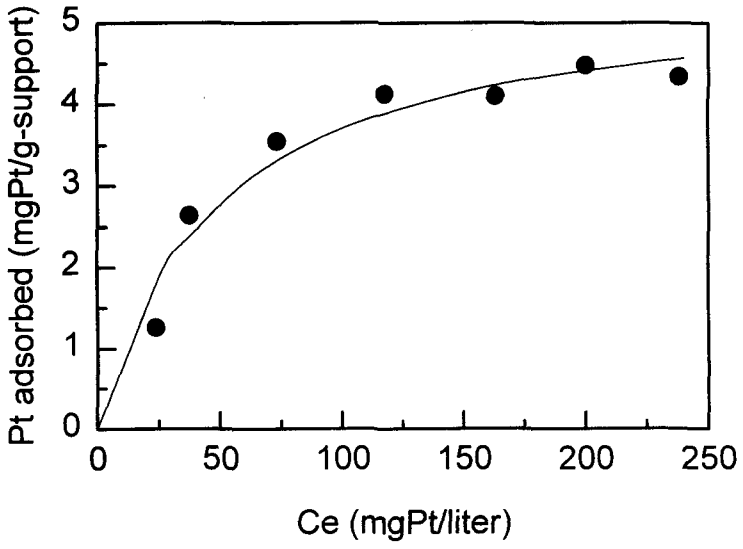

Fig.4. Adsorption isotherm for platinum on SDBC