

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년07월03일
C08J 5/22 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0595529
C08K 3/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년06월23일

(21) 출원번호	10-2005-0081384	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년09월01일	(43) 공개일자

(73) 특허권자	한국화학연구원 대전 유성구 장동 100번지
(72) 발명자	이규호 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 133동 205호 김민정 충북 청주시 상당구 내덕2동 115-42
(74) 대리인	백남훈 이학수

(56) 선행기술조사문헌	
JP04349926 A	JP09316692 A
KR1019970000315 A	KR1020010018853 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 박노춘

(54) 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막 및 이의제조 방법

요약

본 발명은 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 상전이 공정에 의해 특정량의 알루미늄을 함유시켜 높은 기공율과 극성의 표면을 형성하는 다공성 고분자막에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속을 일정량 침착된 다공성막으로, 종래에 비해 상기 전이금속의 유실이 적고, 다공성막의 기공을 통하여 수소기체 공급이 원활하므로 공정상의 안정성 확보가 가능하여 2차 오염물질이 발생되지 않는 반도체, 발전소, 미생물의 배양, 식품과 의약품 제조 및 발효산업 등의 다양한 분야에서 적용 가능한 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

알루미나, 다공성 고분자막, 팔라듐, 백금, 침착형

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 상전이 공정에 의해 특정량의 알루미늄을 함유시켜 높은 기공율과 극성의 표면을 형성하는 다공성 고분자막에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속을 일정량 침착된 다공성막으로, 종래에 비해 상기 전이금속의 유실이 적고, 다공성막의 기공을 통하여 수소기체 공급이 원활하므로 공정상의 안정성 확보가 가능하여 2차 오염물질이 발생되지 않는 반도체, 발전소, 미생물의 배양, 식품과 의약품 제조 및 발효산업 등의 다양한 분야에서 적용 가능한 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

용존산소(Dissolved oxygen, DO)는 수질의 부패나 부영양화 등에 영향을 주며 생화학적 방법을 이용하는 폐수처리, 미생물의 배양, 반도체, 식품과 의약품 제조 및 발효산업 등의 성패에 영향을 주는 중요한 변수로 인식되어 용수 중에 녹아 있는 용존산소 제거기술에 대한 관심이 고조되고 있다.

일반적으로 대기 중에 노출되어 있는 용수는 공기 중의 산소가 녹아 들어가 상온에서 약 8 ~ 10 ppm의 용존산소를 함유하고 있다. 상온에서 물속에 존재하는 용존산소의 양은 높은 농도는 아니지만 용존산소로 포화된 용수를 보일러에 사용하면 계통 금속재료의 부식을 야기하여 설비수명을 단축시킬 뿐만 아니라, 고온의 열전달 면에 과다하게 부식생성물이 부착될 경우 공정의 열효율을 저하시키고 파열사고 및 불시정지의 원인이 되기도 한다. 따라서 발전소 증기발생 계통에서는 용존산소에 의한 금속재료의 부식을 최소화하기 위하여 용존산소 농도 수질기준을 약 7 ~ 10 ppb로서 엄격하게 제한하고 있다.

반도체 제조공정 또한 용수 중의 용존산소가 제품의 품질에 영향을 많이 미치는 공정 중 하나이다. 반도체 제조 공정에 사용되는 초순수는 실리콘웨이퍼를 에칭한 후 세정수로 사용되는데, 이때 반도체 세정수 내에 용존산소가 존재할 경우 산소 농도가 미량이라도 반도체 디바이스 표면에 자연 산화막을 형성하여 디바이스 성능을 저하시킨다. 그러므로 고품질의 반도체 디바이스를 제조하기 위해서는 반도체 세정수 내의 용존산소량을 감소시킬 수 있는 기술의 개발이 필요하며, 반도체의 직접도가 향상될수록 요구되는 초순수의 수질도 이에 상응하여 점차 고순도로 요구된다.

이외에도 공업적으로 사용되는 용수 중의 용존산소 제거 필요성은 생체로부터 유용한 화학물질을 추출하는 공정에서도 높아지고 있다. 용존산소를 제거한 용수를 유용한 화학물질을 추출하는 공정에 사용할 경우 생체의 급격한 부패를 방지할 수 있기 때문에 게나 새우 등에서 키틴을 추출하거나 이와 유사한 생체추출 공정에 이용 가능하다. 이렇게 공업용수의 용존산소 제거방법은 초순수를 용수로 사용하는 공정의 안전성 및 효율성 확보와 더불어 우리나라의 수출을 주도하고 있는 반도체 제품의 품질을 향상시키기 위하여 필요한 기술이며 이에 대한 체계적인 연구 및 기술 개발이 요구되고 있다.

종래의 용존산소 제거법으로는 기계적 탈기 및 환원제(하이드라진) 주입으로 용수중의 용존산소를 제거하였으나 이러한 방법으로는 처리 성능과 비용면에서 다음과 같은 문제점이 있었다.

1. 기계적 탈기법

(1) 진공감압탈기법

원자력 발전소에서 증기 발생기 용수중의 용존산소를 제거하기 위하여 지금까지 가장 많이 적용하고 있는 방법으로, 운전 원리는 진공이 유지되는 충전탑 상부에서 용수를 분산시켜 탑 내부에서 기체분압을 감소시킴으로서 산소기체를 포함한 비응축성 가스를 제거하는 방법인데, 충전탑을 2단 이상으로 설치하면 장치의 산소제거효율을 증진시킬 수 있다.

이때, 용존산소제거 효율은 진공도, 충전탑 크기, 입구온도 등에 따라 영향을 받으며, 충전물은 단위부피당 넓은 표면적을 갖는 것이 바람직하며 충전탑 크기를 결정짓는데, 사용하는 충전물로부터 불순물의 용출이 없어야 하며 충전탑에서의 산소, 질소, 이산화탄소를 충분히 제거할 수 있도록 진공펌프가 증기 이젝터를 이용하여 장치진공을 일정수준이상 유지하여야 하나, 보통 진공탈기방법에 의해 처리된 용수는 30 ~ 40 ppb 범위의 용존산소를 함유하여 완전한 제거는 어려우며, 밀봉장치가 요구되며, 충전탑 내부 진공을 유지하기 위하여 고가의 장치비와 유지보수비가 소요된다.

(2) 가열탈기법

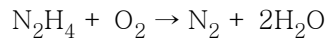
수중에서의 기체 용해도는 헨리법칙에 따라 기상에서의 기체분압을 낮춤으로서 수용액에서 용존기체를 제거할 수 있으며, 또한 기체의 용해도는 온도의 영향을 받아 수온이 증가함에 따라 감소하는데, 이러한 원리를 이용하여 가열탈기기에서 급수를 가열하고, 증기와 혼합하여 기체분압을 낮춤으로서 용존기체를 제거하는 방법이 가열 탈기법이다.

하지만 가열탈기기의 최적 운전으로 용존산소를 7 ppb 미만까지 낮출 수 있으나 스팀의 열원이 없는 곳에서는 적용이 불가능하다는 제약이 있다.

2. 환원제(하이드라진)처리법

수중의 용존산소를 제거하기 위한 효과적인 방법 중의 하나는 하이드라진과 같은 환원제를 사용하는 방법인데, 수중에서 하이드라진의 산소 제거 화학반응으로 반응 부산물로는 질소기체와 물분자가 생성되어 금속 재질 부식에 영향을 미치지 않기 때문에 용존 산소 제거를 위하여 광범위하게 적용되고 있다.

화학식 1



이때, 용존산소 1 ppb당 하이드라진 소요량이 1 ppm으로서 약품 사용량도 비교적 적은 편이나, 비교적 높은 수온(80 °C 이상)에서만 반응이 진행되기 때문에 상온에서는 용존산소의 제거가 매우 어렵다는 문제점이 있다.

상기 용수 중 용존산소를 제거 방법 중의 하나는 환원제를 이용함으로써 화학적인 방법으로 용존산소를 제거하는 것이다. 그러나 화학적 방법에 의한 용존산소 제거는 비교적 높은 80 °C 이상의 수온에서만 반응이 진행되기 때문에 상온에서는 용존산소의 제거가 매우 어렵고 에너지 소모가 크며 미 반응된 환원제가 2차 오염원으로 작용하는 단점이 있다.

또한, 화학적 방법의 진보된 형태로써 공급수 처리에 주로 이용되고 있는 촉매식 용존산소 제거방법은 용존산소가 존재하는 수중에 수소를 주입하여 용해시키고 이를 고압의 촉매탑 내에서 촉매반응을 일으켜 물을 생성시킴으로써 용존산소를 제거하고 있다. 그러나 이 방법은 설치비용이 높고 폭발성 기체인 수소가스를 고압으로 사용하고 고분자 수지에 담지된 귀금속 촉매가 유실되는 단점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 상기와 같은 종래의 환원제 사용으로 인한 2차 오염물질의 발생 및 촉매 성분의 유실, 수소의 과잉공급으로 인한 공정상의 안정성 등의 문제점을 해결하고자 연구 노력하였다. 그 결과, 다공성 고분자의 기공율 향상 및 표면 극성을 유지하기 위하여 상전이 공정으로 제조된 알루미늄을 함유시킨 다공성 고분자막 상에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속을 일정량 침착하면, 종래에 비해 보다 원활한 수소 공급의 유지가 가능하고, 화학적 용존산소 제거법과 달리 2차 오염물질을 발생시키지 않으면서, 용수중의 용존산소가 효율적으로 제거된다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서 알루미늄이 함유된 다공성 고분자막에 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속이 침착된 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자 막 및 이의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 알루미늄 함유 다공성 고분자막 상에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속이 상기 고분자막에 대하여 1 ~ 5 중량%가 침착되어 이루어진 용존 산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막에 그 특징이 있다.

또한, 본 발명은 폴리플루오르계 및 폴리나이트릴계 중에서 선택된 고분자와 알루미늄을 함유한 용액을 상온에서 상전이 공정으로 다공성 고분자막을 제조하는 단계와, 상기 제조된 다공성 고분자막 위에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속 전구체가 포함되어 이루어진 용액을 도포한 후, 환원하여 상기 전이금속이 침착된 다공성 고분자막을 제조하는 단계를 포함하여 이루어진 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법에 또 다른 특징이 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 용수중의 용존산소를 제거하기 위한 촉매 침착형 다공성 고분자막에 대한 것으로, 알루미늄을 일정량 함유한 다공성 고분자막을 사용하여 막의 구조를 변화시키지 않고 상온에서 촉매의 고정화가 가능하도록 하여, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속을 일정량 침착시킨 후, 이를 촉매 성분으로 사용하여 용수중의 용존산소와 수소기체를 반응시켜 용존산소를 제거하는 기술이다.

본 기술은 환원제를 사용하는 종래의 용존산소 제거기술에서 발생하는 2차 오염물질을 배출시키지 않고 다공성막에 촉매를 침착시킴으로써 촉매의 유실현상을 개선할 수 있다.

용수중의 용존산소를 제거하기 위하여 촉매를 사용하는 기술은 공지된 사실이나, 종래기술의 경우 상기 촉매를 고분자 이온교환수지에 담지하여 충전탑에 충전시켜 사용하였다. 그러나, 본 발명은 촉매를 다공성 고분자막에 침착시켜 사용하는 새로운 막반응기 형태의 용존산소 제거방법으로써, 사용되는 고가의 귀금속 촉매의 유실을 막고 별도의 충전 공정이 요구되지 않아 공정상의 용이성이 개선되며, 또한 일정크기로 조절된 다공성 막의 세공을 통하여 반응에 필요한 적정량의 수소기체를 공급한다는 점에서 공정상의 안정성 확보가 가능하다.

또한, 통상적인 다공성 고분자막에 촉매를 침착시킬 경우 고분자막의 기공도가 낮아 이를 용존산소 제거를 위한 공정상에 사용하는데 한계가 있으나, 알루미늄을 함유한 다공성 고분자막의 경우 막의 기공도가 높고 안정적으로 촉매를 침착시킬 수 있어 용존산소 제거용으로 사용이 가능하다.

즉, 본 발명은 단순히 다공성 지지체에 공지된 촉매를 침착시키는 것이 아니라, 기공도가 향상되고 기공크기가 일정하게 조절된 특징의 다공성 고분자막에 용존산소 제거를 위한 촉매를 상온의 반응조건에서 침착하여 촉매막을 제조하고, 제조된 막을 막반응기 형태로 공정상에 적용하여 용존산소 제거를 수행하는 것으로, 이에 대한 문헌이나 공지된 바가 없다. 또한, 본 발명에서 사용된 다공성 고분자막은 촉매활성성분을 담지하는 지지체 뿐만 아니라 막반응기의 소재로 사용되는 역할을 동시에 수행하고 있다.

한편, 통상적으로 무기 지지체에 활성금속을 담지시킨 촉매는 500 ℃ 이상의 고온에서 소성시키는 공정이 요구되나, 본 발명은 상온에서 상전이 공정으로 고분자 막을 제조하고, 환원제를 이용하여 활성 금속을 침착시키는 공정도 20 ~ 40 ℃의 온도 범위의 온화한 조건에서 수행된다. 일반적으로 다공성 고분자막을 사용하는 막반응기는 120 ℃ 이상의 온도범위에서는 고분자막의 형상을 제대로 유지할 수 없으므로, 본 발명은 특정한 촉매 침착 방법을 이용하여 다공성 고분자막의 형상 유지 및 침착 촉매의 활성 유지가 가능하도록 하는 방법에 기술구성상의 특징이 있는 것이다.

본 발명에 따른 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 통상적인 상전이 공정으로 다공성 고분자막의 제조가 가능한 고분자 용액을 제조하고 여기에 알루미늄을 혼합하여 혼합용액을 제조한 후 상온에서 상전이시킴으로써 촉매 침착을 위한 다공성 고분자막을 제조한다. 이후에 상기 제조된 다공성 고분자막을 상온에서 순수에 24 ~ 72 시간 방치하여 분리막 내부에 잔존하는 유기용매를 추출하고 상온에서 건조한다.

상기 고분자 용액 제조에 사용되는 고분자는 당 분야에서 일반적으로 상전이 공정의 수행이 가능한 것으로 본 발명에서는 특별히 제약하지는 않으나, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 및 폴리아크릴로나이트릴(PAN)를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명은 상기 고분자와 함께 알루미늄을 특정량 혼합사용하여 제조된 다공성 고분자막에 특징이 있는 바, 이러한 알루미늄은 막표면을 극성으로 개질시켜 촉매침착을 용이하도록 한다. 상기 다공성 고분자막을 제조하는 상전이 공정으로는 예를 들면 건식, 습식 및 건·습식 공정을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 습식공정을 이용하는 것이 바람직하다.

상기 고분자와 알루미늄은 통상적으로 사용되는 유기용매 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아마이드에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 바, 이때, 고분자는 50 ~ 75 중량%, 알루미늄은 25 ~ 50 중량% 사용하는 것이 바람직하다. 상기 고분자 사용량이 50 중량% 미만이면 다공성 고분자막의 기계적인 물성이 감소하고 75 중량%를 초과하는 경우에는 시간이 지남에 따라 촉매의 유실이 발생함과 동시에 막의 기공도가 감소하는 문제가 발생한다.

상기 유기용매는 고분자 100 중량부에 대하여 165 ~ 235 중량부 사용하는 것이 고분자막의 기계적인 물성과 기공도를 위하여 바람직하다.

다음으로, 상기 제조된 다공성 고분자 지지체 위에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속 전구체를 함유하는 용액을 도포하고, 상온에서 환원시켜 다공성 고분자막에 촉매를 침착시킨다.

상기 전이금속은 용존 산소제거에 통상적으로 사용되는 귀금속 촉매 성분으로, 팔라듐 전구체로는 팔라듐 아세틸아세토네이트를 백금전구체로는 암모늄테트라클로로플래티네이트를 사용한다.

상기 촉매인 팔라듐 또는 백금은 다공성 고분자막에 1 ~ 5 중량% 범위로 침착되는 바, 상기 침착량이 1 중량% 미만이면 용존산소 제거능이 감소되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 상기 팔라듐 또는 백금 전구체를 10 ~ 200 mM 정도 범위를 사용하여 침착량을 조절한다.

또한, 상기 환원제는 하이드라진계와 NaBH_4 를 사용한다. 상기 환원제는 0.1 ~ 1M 사용되며, 상기 사용량이 0.1M 미만이면 환원반응이 완전히 이루어지지 않고 1M을 초과하는 경우에는 반응 시 발열에 따른 다공성막의 구조변화가 일어남으로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

상기 다공성 고분자막에 금속촉매를 침착시키는 공정은 40 °C 이하, 보다 바람직하기로는 20 ~ 40 °C 범위에서 수행되며, 40 °C를 초과하는 경우에는 막의 구조변화가 일어남으로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

상기에서 제조된 본 발명에서 제조된 촉매 침착형 다공성 고분자막은 용존 산소를 제거하기 위한 분야에서 사용될 수 있는 바, 특히, 여러 가지 투과셀 및 모듈의 형태로 장착되어 용존산소 제거에 사용되는 것이 바람직하다. 이의 공정은 평판형막의 경우 고분자 막의 하부로 수소기체를 주입하고 용존산소가 함유된 용수는 막의 상부로 순환시키면서 용존산소 제거를 수행하게 되는데, 이때 유입된 수소기체는 비대칭 다공성 촉매막의 세공을 통하여 흐르면서 수중에 용해되어 있는 용존산소와 촉매반응을 일으켜 물을 생성하여 수중에 용해되어 있는 용존산소를 제거한다. 중공사형태의 막의 경우, 막의 내부로 수소기체를 주입하고 용존산소가 함유된 용수는 막의 외부로 순환시키면서 용존산소 제거를 수행한다.

이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : 다공성 고분자 지지체 제조

PVDF, 알루미늄, N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc)가 15:5:80 중량%의 비율로 이루어진 고분자용액을 40 °C에서 교반하여 각각의 고분자 용액을 제조하였다. 상기 제조된 고분자 용액을 유리판 위에 부은 다음 캐스팅 나이프(casting knife, YBA-5 Type)를 사용하여 두께가 250 μm 가 되도록 캐스팅(casting)한 후 응고조에 침지시켜 촉매 침착용 비대칭 다공성 평막을 제조하였다.

상기 상전이 공정에 의해 제조된 막은 3일 동안 세척한 후 실온 공기 중에서 건조시키고, 응고제로 초순수를 사용하고, 응고조의 온도는 21 °C로 유지시켰다. 이때, 알루미늄의 종류를 평균입도크기가 47 μm 인 알루미늄-1과 50 nm인 알루미늄-2를 사용하고, 이들의 함량을 변화시켜 다공성 고분자 지지체를 제조하였다.

상기에서 제조된 다공성 PVDF막의 경우, 활성층은 지상구조가 형성되었으며 막의 하부로 갈수록 망상구조가 발달된 막이 제조되었다. 또한, 기체투과법을 이용하여 다공성 PVDF 막의 기공크기를 측정할 결과, 알루미늄-1이 5 중량% 담지된 막의 평균 기공크기는 0.09 μm , 10 중량%가 담지된 막의 기공크기는 0.07 μm 이었다. 알루미늄-2가 담지된 막의 경우 알루미늄의 담지량이 5, 10 중량.% 일 때 막의 기공크기는 각각 0.12, 0.06 μm 인 다공성 막을 제조하였다.

실시예 2 : 팔라듐 촉매가 침착된 다공성 막

상기 실시예 1에서 제조된 다공성 PVDF막 위에, 팔라듐 전구체인 팔라듐 아세틸아세토네이트 용액을 도포하고 하이드라진계 환원제 용액에 침지하여 상온에서 반응을 종결시킴으로써 팔라듐 촉매가 침착된 다공성 막을 제조하였다.

이때, 상기 다공성 막 내에 침착되는 촉매의 양은 도포용액의 농도와 침지시간을 변화시킴으로써 조절하였으며, 상기 팔라듐 전구체 용액의 농도를 50, 100, 150 및 200 mM로 변화시켜 제조한 용액을 막위에 도포하고 1M 하이드라진모노하이드레이트를 사용하여 25°C에서 24시간 반응을 수행하였다.

상기 팔라듐 전구체 용액의 농도를 50, 100, 150 및 200 mM로 증가시킴에 따라 다공성 PVDF막 내의 팔라듐 촉매의 양은 1.6 중량%, 2.4 중량%, 3.4 중량% 및 5.1 중량%로 증가되었다.

실시예 3 : 백금 촉매가 침착된 다공성 막

상기 실시예 1와 동일하게 실시하되, 상기 팔라듐 전구체 대신에 백금 전구체인 암모늄테트라클로로플라티네이트 용액을 도포하고 0.1M NaBH₄와 상온에서 24시간 반응시켜 제조하였다. 이때, 비대칭 다공성 평막 내에 촉매의 양은 도포용액의 농도와 침지시간을 변화시킴으로써 조절하였다. 백금 전구체 용액의 농도를 50, 100 및 150 mM로 증가시킴에 따라 다공성 PVDF막 내의 백금 촉매의 양은 1.3 중량%, 2.3 중량%, 3.5 중량%로 증가되었다.

실시예 4

팔라듐이 침착된 PVDF 다공성 막으로 PVDF, 알루미늄-2, DMAc가 15:5:80 중량%의 비율로 이루어진 고분자용액을 상전이시켜 PVDF 막을 제조하고, 여기에 50 mM 팔라듐 아세틸아세토네이트 용액을 2시간 도포한 후, 1 M 하이드라진 용액과 반응시켜 제조한 팔라듐 촉매가 침착된 고분자 막을 제조하였다.

상기 촉매막을 이용하여 용존산소 제거 실험을 수행하였다. 용존산소 제거 실험 시 용존산소가 포함된 물은 유량 조절이 가능한 마이크로 펌프(Cole-Parmer Instrument Co.)를 통하여 촉매막이 장착된 평판형 막접촉기 내로 15 cm³/min의 속도로 유입되도록 하였으며 수소는 20 cm³/min의 속도로 유입되도록 하였다. 수중에 용해되어 있는 용존산소량은 8 ppm으로 유지시켰으며 용존산소량의 변화는 DO 측정기(meter)로 측정하였고 20 °C에서 수행하였다.

상기에서 제조된 용존산소 제거에 사용한 결과 수중의 용존산소량이 5.8 ppm으로 감소하였다.

실시예 5

상기 실시예 4과 동일하게 실시하되, 팔라듐 아세틸아세토네이트 용액의 농도를 100, 150 mM로 하여 팔라듐이 침착된 PVDF 다공성 막을 제조하고, 용존산소 제거 실험을 수행한 결과 8 ppm이었던 용존산소의 양은 실험 후, 각각 4.3 ppm과 3.3 ppm으로 감소되었다.

실시예 6

PVDF, 알루미늄-2, DMAc가 15:10:75 중량%의 비율로 이루어진 고분자용액을 상전이 시켜 PVDF 다공성 막을 제조하고, 여기에 각각 50, 100 및 150 mM 팔라듐 아세틸아세토네이트 용액을 2시간 도포한 후 1 M 하이드라진 용액과 반응시켜 팔라듐이 침착된 PVDF 다공성 막을 제조하였다.

상기에서 제조된 팔라듐이 침착된 PVDF 다공성 막을 사용하여 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 용존산소를 제거한 결과 8 ppm이었던 용존산소량은 4.5, 3.2 및 2.8 ppm으로 감소하였다.

실시예 7

팔라듐 침착 PVDF 다공성 막으로 PVDF, 알루미늄-1, DMAc가 15:10:75 중량%의 비율로 이루어진 고분자용액을 상전이시켜 다공성 PVDF 막을 제조하고 여기에 각각 50, 100, 150, 200 mM 팔라듐 아세틸아세토네이트 용액을 2시간 도포한 후 1 M 하이드라진 용액과 반응시켜 제조한 각각의 촉매막을 제조하여 실시예 4와 같은 조건하에서 용존산소 제거실험을 수행한 결과 8 ppm이었던 용존산소량은 5.4, 4.2, 3.5 및 0.9 ppm으로 감소하여 최대 98%의 용존산소 제거효율을 나타내었다.

실시예 8

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, PVDF, 알루미늄-1, DMAc가 15:10:75 중량%의 비율로 이루어진 고분자용액을 상전이시켜 다공성 PVDF 막을 제조하고, 여기에 50, 100, 150 mM 암모늄테트라클로로플라티네이트 용액을 2시간 도포한 후, 0.1 M NaBH₄ 용액과 반응시켜 Pt-PVDF 막을 제조하였다.

상기에서 제조된 Pt-PVDF 막을 평판형 막반응기 셀에 장착하여 용존산소가 포함된 물의 유량이 15 cm³/min, 수소기체 유량이 20 cm³/min로 연속적으로 순환시키면서 처리시간에 따른 용존산소량을 측정하였다. 그 결과, 시간이 지남에 따라 수중의 용존산소량은 점차 감소되었으며 막내에 백금촉매의 양이 증가할수록 용존산소 제거량은 증가되었다. 다공성 PVDF 막에 고정화시킨 백금촉매의 양이 1.3 중량%일 경우 수중의 용존산소량은 22.5%가 제거되었으며, 막내부에 고정화된 촉매량이 2.3 중량%일 때 36.3%, 3.5 중량%일 경우 수중의 용존산소량은 43.8%가 제거되었다.

비교예 1

통상적인 팔라듐 촉매를 막반응기에 충전시켜 용존산소를 제조하는 공정을 수행하고, 제거된 용존산소량을 측정하였다.

팔라듐 첨착 PVDF 다공성 막으로 PVDF, 알루미늄-1, DMAc가 15:10:75 중량%의 비율로 이루어진 고분자용액을 상전 이시켜 다공성 PVDF 막을 제조하고 여기에 200 mM 팔라듐 아세틸아세토네이트 용액을 2시간 도포한 후 1 M 하이드라진모노하이드레이트 용액과 반응시켜 제조한 각각의 촉매막을 제조하여 실시예 4와 같은 조건하에서 용존산소 제거실험을 수행하였다.

상기 용존산소량은 통상적인 팔라듐 촉매의 경우 1.5 ppm으로 감소하였으며 팔라듐 첨착 다공성 고분자막의 경우 0.9 ppm으로 감소하였다.

비교예 2

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 알루미늄을 사용하지 않고 다공성 고분자막을 제조하고, 실시예 2의 방법으로 촉매를 첨착한 후 용존산소를 제거공정을 수행하였다.

알루미늄을 함유하지 않은 다공성 지지체를 사용한 경우에는 촉매첨착이 불안정하여 용존산소 제거실험을 수행한지 2시간 경과 후 촉매가 유실됨을 관찰할 수 있었으며, 이로써 다공성 고분자막 내에 알루미늄이 촉매첨착을 용이하게 한다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

상기에서 기술한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 촉매 첨착형 다공성 고분자막은 용수 중에 용존산소를 제거함에 있어 별도의 화학물질을 사용하지 않고 용존산소를 제거함으로써 2차 오염물질을 배출하지 않으며, 고가의 촉매유실을 방지가능하고, 동시에 효과적인 용존산소 제거능을 가져 반도체, 발전소, 미생물의 배양, 식품과 의약품 제조 및 발효산업 등의 다양한 분야에서 그 효과가 기대된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

알루미늄 함유 다공성 고분자막 상에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속이 상기 고분자막에 대하여 1 ~ 5 중량%가 첨착되어 이루어진 것임을 특징으로 하는 용존 산소 제거용 촉매 첨착형 다공성 고분자막.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 고분자막은 폴리플루오르계 및 폴리나이트릴계 중에서 선택된 화합물로 형성된 것임을 특징으로 하는 용존 산소 제거용 촉매 첨착형 다공성 고분자막.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 고분자막의 알루미늄은 고분자에 대하여 25 ~ 50 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 용존 산소 제거용 촉매 첨착형 다공성 고분자막.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

폴리플루오르계 및 폴리나이트릴계 중에서 선택된 고분자와 알루미늄을 함유한 용액을 상온에서 상전이 공정으로 다공성 고분자막을 제조하는 단계와,

상기 제조된 다공성 고분자막 위에, 팔라듐 및 백금 중에서 선택된 전이금속 전구체가 포함되어 이루어진 용액을 도포한 후, 환원하여 상기 전이금속이 침착된 다공성 고분자막을 제조하는 단계를

포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 고분자막은 고분자에 대하여 알루미늄이 25 ~ 50 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법.

청구항 8.

제 6 항에 있어서, 상기 전이금속 전구체는 고분자막에 대하여 1 ~ 5 중량% 사용되는 것을 특징으로 하는 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법.

청구항 9.

제 6 항에 있어서, 상기 환원제는 하이드라진계 화합물 또는 NaBH_4 를 사용하는 것을 특징으로 하는 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법.

청구항 10.

제 6 항에 있어서, 상기 환원제의 농도는 0.1 ~ 1 M 범위로 사용되는 것을 특징으로 하는 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법.

청구항 11.

제 6 항에 있어서, 상기 전이금속의 침착은 20 ~ 40 °C의 반응온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법.

청구항 12.

제 6 항에 있어서, 상기 전이금속 전구체가 팔라듐 아세틸아세토네이트 또는 암모늄 테트라클로로플래티네이트인 것을 특징으로 하는 용존산소 제거용 촉매 침착형 다공성 고분자막의 제조방법.