

《기술보고》

고분자 촉매를 이용한 용존산소 제거

조영현 · 이한수 · 안도희 · 나정원 · 김용익

한국원자력연구소

배재홍

수원대학교

박승빈

한국과학기술원

(1995. 4. 4 접수)

요 약

발전소 계통의 부식의 원인은 여러가지가 있으나 그 중 용존산소에 의한 덴팅이나 점식등은 증기발생기에 심각한 영향을 줄 수 있다. 용존산소를 제거하는 방법은 기계적 방법과 환원제를 사용하는 화학적 방법, 그리고 촉매를 이용하는 방법등이 있는데 이중 촉매를 이용하는 방법이 우수한 것으로 평가되고 있다. 본 연구는 촉매탐을 이용하여 용존산소를 제거하는 공정에 있어서 여러가지 촉매를 사용하여 용존산소가 제거되는 것을 실증하였고 각 촉매의 성능을 비교하였다. 그 결과 Lewatit OC-1045 촉매가 가장 우수한 성능을 보였다. 촉매탐 실험시 물질전달 계수를 측정하고 이 값과 촉매탐 모델링을 이용하여 실제 발전소 계통에 부착시켜 응용할 수 있는 촉매탐 설계를 수행하였다.

1. 서 론

용존산소는 증기와 접하게 되는 계통에 발생하는 부식의 중요한 인자이다. 따라서 계통수중의 용존산소 농도를 가능하면 낮게 유지시켜야 한다. 그러나 계통내로의 수많은 공기유입경로를 완전히 밀봉한다는 것은 불가능하므로 이를 극복하기 위한 여러 방법들이 강구되고 있다.

용존산소 제어 기술은 탈기기(deaerator) [1-4]등을 사용하는 기계적 처리법과 하이드라진[2-9], 아황산나트륨(Na_2SO_3)등의 환원제[10, 11]를 사용하는 화학적인 방법으로 크게 나눌 수 있다. 기계적 처리 방법으로는 용존산소의 농도를 ppm 수준까지 밖에는 내릴 수 없으므로 ppb 수준의 용존산소 농도를 유지시키기에 부적합하다. 아황산나트륨을 사용하는 경우는 미사

용된 환원제 및 반응생성물들을 이온교환수지로 재처리해야 하므로 또한 적합하지 않다. 하이드라진은 독성이 강하고 부산물로서 암모니아가 발생하므로 계통수 전체의 화학적 통제가 용이하지 않은 단점이 있다. 이에 반해 물속에 용해 되어 있는 산소와 외부에서 주입된 수소를 직접 결합시켜 반응시키면 생성물로서 물이 생성되므로 계통에 전혀 영향을 주지 않는다. 따라서 이와 같은 산소-수소 반응법은 현재로서는 가장 이상적인 용존산소 제거법이다. 실제로 이 반응을 진행시키기 위해서는 촉매를 충전시킨 고정층을 이용해야하며 촉매에서의 수소와 산소의 반응속도, 수소와 산소의 전달속도 등에 대한 정보가 필요하다. 이 공정에 사용되는 촉매 활성 성분은 백금 혹은 팔라듐 등의 귀금속 촉매이다. 그러나 일반 석유화학 촉매공정에서와 같이 다공성 물질을 담체로한 촉매는 수용액중에서도 활성도가 급격히

저하되기 때문에 수처리에는 적합하지 않다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 고분자 물질을 담체로 하여 소수성을 부여한 귀금속 촉매가 개발되어 이미 미국, 서독, 일본 등에서 실용화시키는 단계에 있다. 본 기술 보고서에서는 소수성 고분자 촉매의 개발현황, 촉매의 성능 실험결과, 촉매탑의 크기 결정 방법의 순서로 산소-수소 결합에 의한 용존산소 제거기술을 설명하고자 한다.

2. 용존산소 제거용 고분자 촉매

촉매를 사용해서 물 속에 수소를 용해하여 용존산소와 반응시켜 물로 환원시키는 공정은 웨스팅하우스의 deSilva에 의해 1984년 International Water Conference에서 실험 결과가 발표되었다[12]. 이 때 사용한 촉매로는 Lewatit OC-1045라고 하는 독일의 Bayer사에서 개발한 것으로서 겔형 강염기성 음이온 교환수지에 금속상의 팔라듐을 표면층에 얇게 담지시킨 것이며 적당한 환원제로 용존산소를 제거하는 촉매로 사용되고 있다. 이 촉매 수지는 $1.3\text{meq}/\text{cm}^3$ 의 이온 교환 용량을 가진 강염기 기능성을 나타내고 있다. 입자 밀도는 입방 미터당 1091kg , 건조감량은 44.8% 이다. 팔라듐 담지량이 약 $0.3\text{wt}\%$ 정도로서 연한 호박색에서부터 진한 갈색까지의 여러 색깔을 나타내고 있는데 이는 팔라듐 담지 차이에 기인한 것으로 생각된다. 고분자 촉매입자의 크기는 $0.5-1.25\text{mm}$ 사이이고 유효입자 크기는 0.55mm 이며 100°C 이하의 온도에서만 안정성을 나타내고 있다.

이 촉매 수지는 용존산소 제거 과정에서 이온교환수지가 팔라듐 촉매의 담체 역할만 하므로 전형적인 이온 교환 공정에서 필요로 하는 수지재생 과정이 필요하지 않는 특성을 가지고 있다. 이 촉매 수지를 이용한 산소-수소 반응에 의한 용존산소제거 효율은 매우 높고 촉매 수지를 연속 5년 이상 사용하여도 촉매수지의 활성도가 저하되지 않는 내구성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 현재 이를 이용해서 용존산소 제거시스템 개발을 위해 많은 연구[13-16]가 이루어지고 있고 독일과 미국에서 각각 상용규모로 발전소 계통수중의 용존산소 농도 조절에 성공적으로 이용되고 있다. 원래 이 촉매는 수소를 환원제로 하는 용존산소 제거용으로 개발되었으나 하이드라진의 사용도 매우 효과가 있는 것으로 밝혀졌다. 이 Lewatit 촉매의 물리적 특성을 Table 1에 요약

Table 1. Properties of Lewatit OC-1045

Ionic form	Cl/doped with palladium
Shape	Beads
Colour	grey
Matrix	Polystyrene
Functional group	quaternary amine
Bead size distribution mm	0.5-0.25
Effective size $\pm 0.03\text{mm}$	0.55
Uniformity coefficient ax	1.7
Bulk density g/l	670-750
Density approx. g/cm^3	1.1
Moisture content %wt	40-45
Stability	+1 up to +100
- temperature range, $^\circ\text{C}$	1-14
- pH range	

해 놓았다.

Lewatit-1045 이외에도 캐나다의 AECL의 Chalk River에서 개발한 SDB(Stylen-Divinyl Benzene) 수지에 0.1% 팔라듐을 담지시킨 촉매[17]도 주목할 만하다. 이 촉매는 촉매의 크기가 $16-45\text{ mesh}$ 정도인 입자 형태로 소수성을 나타내고 있다.

고분자 물질을 담체로 사용하는 촉매 수지의 제조는 대개의 경우 단량체 합성, 중합, 기능기 도입을 통한 고분자수지 합성, 금속의 부착 및 활성화 등의 과정을 거치게 된다. 본 실험에서는 액상 반응 촉매로서 아세틸렌 수소화 반응에 좋은 활성을 나타내고 있는 것으로서 polystyrene(PS)을 담체로 하고 Pd를 활성금속으로 하는 PS-Pd 촉매를 제조 하여 이에 대한 용존산소 제거 성능을 시험 하였다. 담체로 사용된 고분자는 상용의 음이온 교환수지인 Amberlite IRA-400을 수소화 붕소 교환수지(BER : borohydride exchange resin)로 변형시켜 이용하였다.

이 BER는 95% 에탄올 용액에서 염화팔라듐(palladium chloride)으로 환원시킨 BER-Pd를 제조한 후 염산 용액으로 수소화 이온(hydride)을 파괴시키면 PS-Pd 촉매가 제조되게 된다. 이 때 촉매 중의 Pd 함량은 염화 팔라듐의 농도를 변화시켜 조절할 수 있는데 이번에 제조된 촉매의 경우 $0.33\text{wt.}\%$ 가 담지되어 있다. Table 2는 촉매의 기본물질을 이루고 있는 Amber-

Table 2. Properties of Amberlite IRA-400

Resin type	Gel type strong base anion exchange resin
matrix and functional group	crosslinked polystyrene-NR ⁺ ₃
maximum temperature (°C)	60
pH range	0-14

lite IRA-400의 특성을 나타내고 있다.

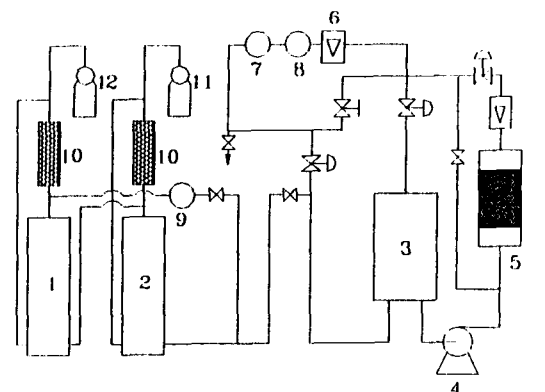
3. 반응속도의 측정 및 해석

본 실험에서는 Pt-Carbon, Pd-alumina, 소수성 Pt-Carbon 촉매, AECL에서 제조한 SDB-Pd 촉매, Lewatit OC-1045 촉매 등의 성능을 비교하고, 촉매탑 반응기 설계의 기본이 되는 산소-수소 반응 속도의 측정법 및 해석 방법을 설명한다.

가. 실험장치

촉매고정층을 이용한 용존산소 제거 실험을 Fig. 1과 같은 고정층 촉매 반응기에서 행했다. 이 장치는 밸브 조작을 통하여 연속흐름 고정층 반응기(Continuous Flow Fixed Bed Reactor) 또는 회분순환식 반응기(Batch Recycle Reactor)로 사용 가능하다. 여기서 사용된 회분순환식반응기는 반응조건을 조절하여 회분식 반응기(Batch Slurry Reactor)로 이상화 시킬 수 있다. 이 실험 장치는 Hydrogen Dissolution Column, Pump, System Water Reservoir, Catalytic Column, Oxygen/Hydrogen Monitor System과 Data Acquisition System으로 구성되어 있다.

촉매탑내에 들어있는 물에 의한 transient effect를 줄이기 위해 초기의 공급수는 촉매탑을 통과시켜 배출시킨 후, 산소와 수소의 농도가 일정해졌을때 회분식반응기로 전환하여 실험하였다. 촉매탑은 항온조를 이용하여 물의 온도 변화를 $\geq 0.1^{\circ}\text{C}$ 내에서 조절할 수 있도록 했다. 용존수소의 농도는 0.3mm glass bead 충전탑을 통한 수소의 용해 압력으로 조절 하였다. 가압 급수 펌프는 실험조건에 따라 급수량을 변화 시킬 수 있는 변속펌프가 사용되었으며 최대 $1800\text{ cm}^3/\text{min}$ 까지 사용이 가능하다. 촉매탑은 직경 2.2, 3.4, 5.0cm 그리고 높



1. Hydrogen Dissolution Column
2. Oxygen Dissolution Column
3. Water Reservoir
4. Recirculating pump
5. Catalytic Resin Column
6. Liquid Flowmeter
7. Oxygen Monitor
8. Hydrogen Monitor
9. Oxygen Analyser
10. Glass Bead Column
11. H₂ Gas Cylinder
12. O₂ Gas Cylinder

Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus

이 22, 34, 50cm의 아크릴 원통형으로 최대 85, 300, 1000cm³의 촉매를 충전할 수 있으며 충전 촉매의 교환이 가능하도록 설계, 제작했다. 실험 장치내의 각 배관은 1/4 인치 SUS 튜브를 사용하였다. 용존산소 및 수소의 농도는 촉매탑 출구에서 산소 및 수소농도 모니터로 측정되어 컴퓨터로 저장 처리되었다.

나. 소수성촉매와 고분자수지 촉매

용존산소의 촉매에 의한 환원반응은 기상의 산소-수소 반응과 같이 촉매상에서 이루어지게 되나 액상 반응이기 때문에 일반적인 기상 촉매 반응과는 달리 물질전달에 의해 많은 영향을 받는다. 이 실험에서는 기상의 산소-수소 반응에 가장 많이 사용되고 있는 Pt-Carbon(0.4 wt%), Pd-Alumina 등과 이를 바탕으로하여 제조한 소수성 촉매, 그리고 Lewatit OC-1045 고분자수지촉매를 사용하여 비교실험을 하였다. 또, 촉매물질의 필요성을 확인하기 위하여 촉매 대신에 직경 0.6mm 유리구를 반응탑에 충전시켜 실험하였는데 이 결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 대기중에서 포화된 물을 약 5분 동안 촉매탑에 흘려 보낸 후 이 포기수(aerated wat-

er)와 함께 수소용존장치를 통해서 수소를 촉매탑에 주입하면 용존산소의 농도는 촉매탑 통과시 급격히 감소함을 알 수 있다. Glass bead 등의 단순한 충전물로는 촉매탑 출구의 용존산소를 초기의 7-9ppm에서 약 5ppm까지 줄일 수 있는데 비하여 Pt나 Pd등의 귀금속이 사용된 촉매의 경우 수분 후 1ppm 이하의 농도를 유지할 수 있었다. 그러나 소수성촉매의 경우 이들 촉매와 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 소수성촉매가 teflon 막에 의하여 물에 대한 친화도를 없앴지만 촉매의 비표면적을 줄이고 반응 물질의 확산저항을 증가시켰기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 소수성 촉매는 원촉매인 Pt-Carbon의 담체로 사용되는 activated carbon의 파괴로 인한 부스러기의 누출을 막아주어 물의 오염을 방지하는 장점이 있다.

이러한 금속담지 촉매에 비해서 Lewatit OC-1045 촉매는 월등한 성능을 나타내어 수분 후 원자로급 수질의 요구 농도인 10ppb 이하의 용존산소를 유지할 수 있다. 이는 액상 촉매 반응의 가장 일반적인 율속 단계(rate-controlling step)로 작용하게 되는 촉매내 확산저항을 최소화할 수 있도록 제조되어 있기 때문으로 생각된다. 즉, 촉매 세공이 존재하지 않게 하고 촉매의 활성점이 화학결합에 의하여 표면에 균일하고 집중적으로 분포함으로써 단위 면적당의 촉매효율 증가를 가져 온 것으로 생각된다.

다. 고분자 수지촉매의 성능 실험

고분자 수지촉매의 개발을 위해 각종 촉매를 제조 또

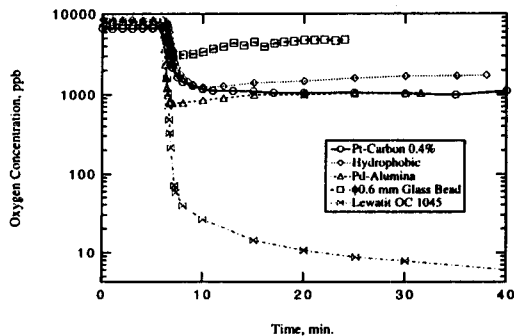


Fig. 2. Comparison of Various Catalyst Performance on D.O. Removal Rate : Flow Rate=0.3l/min. Temperature=20°C, and Pressure=2.0kg/cm²

는 입수하여 용존산소 제거 성능을 비교하였다. 이들 중 가장 좋은 성능을 나타낸 촉매는 AECL에서 최근 개발한 16-45 mesh의 크기가 일정하지 않은 granule 형태를 이루고 있는 Styrene Divinyl Benzene (SDB) 수지에 Pd를 담지 시킨 촉매이다. Fig. 3은 상용으로 판매되고 있는 Lewatit OC-1045, 제조된 PS-Pd 촉매 그리고 AECL의 SDB-Pd 촉매의 성능을 비교한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 AECL의 SDB-Pd 촉매가 같은 무게에 대한 용존산소 제거 성능은 다른 고분자촉매의 비해서 아주 좋은 것으로 나타나고 있으나 그 부피가 크고, 압력 강하가 크며 마모(attrition)에 의한 활성점 손실이 많기 때문에 실제 사용을 위해서는 물질 개량에 대한 연구가 필요하다.

4. 촉매탑 설계

앞에서 행한 촉매성능 실험결과로부터 측정된 물질 전달 계수로 부터 촉매탑 모델링을 통해 소요되는 촉매의 양과 촉매탑의 크기를 결정하는 과정을 설명한다.

가. 촉매탑 모델링

고정층 촉매 반응기에 산소와 수소가 포함된 액상의 반응물이 촉매층을 통과하는 경우 Global reaction rate는 식 (1)와 같이 유도할 수 있다.

$$r(O_2) = \frac{C(O_2)}{\frac{1}{\eta k W} + \frac{1}{K_c S_g W}} \quad (1)$$

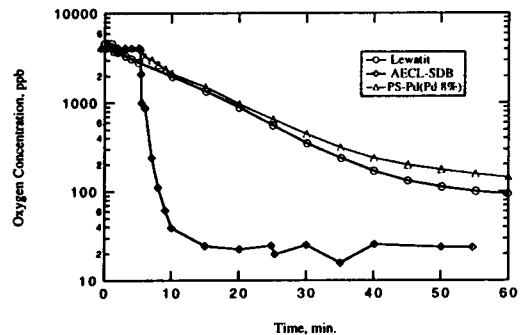


Fig. 3. Comparison of Polymer Catalysts Performance on D.O. Removal.

여기서 $r(O_2)$: removal rate, [mol/sec]

$C(O_2)$: O_2 concentration, [mol/cm³]

η : effectiveness factor

k : 1st order reaction rate constant, [1/sec]

K_c : mass-transfer coefficient, [cm/sec]

S_g : catalytic specific area, [cm²/g]

W : total amount of catalyst, [g]

즉, mass transfer control 조건을 만족 시켜 준다면 Global reaction rate 는 다음과 같다.

$$r(O_2) = K_c S_g W C(O_2) \quad (2)$$

여기서 mass transfer coefficient K_c 는 실험을 통하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$r(O_2) = V \frac{dC(O_2)}{dt} = K_c S_g W C(O_2) \quad (3)$$

$$\text{I.C. } t = 0, C(O_2) = C_i(O_2) \quad (4)$$

$$\frac{dC(O_2)}{C(O_2)} = K_c S_g \frac{W}{V} dt \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{C(O_2)}{C_i(O_2)}\right) = K_c S_g \frac{W}{V} t \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{C(O_2)}{C_i(O_2)}\right) / \left(S_g \frac{W}{V}\right) = K_c t \quad (7)$$

따라서 mass-transfer coefficient K_c 는 실험 데이터로부터

$$\ln\left(\frac{C(CO_2)}{C_i(O_2)}\right) / \left(S_g \frac{W}{V}\right) \text{를 } t \text{에 대해 plot한 후 구한 기울기 값이다.}$$

이렇게 구한 K_c 값과 액-고체 반응기를 이용해서 고정

층 촉매 반응기의 크기를 다음과 같이 결정한다.

식 (2)와 가장 간단한 관형반응기 모델식 $r(O_2) = -Q$

$\frac{dC(O_2)}{dV}$ 을 결합시키면 다음 식이 성립한다.

$$-Q \frac{dC(O_2)}{dV} = K_c S_g \sigma P C(O_2) \quad (8)$$

여기서 Q : water flow rate, [cm³/min]

V : reactor volume, [cm³]

σP : catalyst packing density, [g/cm³]

식 (8)을 적분해서 촉매탑의 크기 V 를 구하면 다음과 같다.

$$V = \frac{Q \ln(C_{in}/C_{out})}{K_c S_g \sigma P} \quad (9)$$

나. 촉매 소요량의 결정

고분자 촉매 수지로 가장 좋은 성능을 나타내고 있는 Lewatit OC-1045를 이용한 공정 설계를 위하여 실험 결과와 모델링을 통하여 촉매 소요량을 구하였다.

(1) 물질전달계수 도출

본 실험에서는 external mass transfer의 영향을 최소화하고 한번의 실험에서 많은 자료를 얻기 위하여 회분순환식 반응기를 사용하였다. 이 반응기는 반응 조건에 따라서 회분식 반응기로 이상화될 수 있다. 그러므로 회분식 반응기와 같이 많은 실험 자료를 짧은 시간에 얻을 수 있게 된다. 또 신빙성 있는 Scale-up을 위해서 연속흐름 고정층 반응기에서 동일한 촉매를 사용해서 실험 하였다. 그 결과 회분순환식 반응기에 의해서 구한 물질전달계수 K_c 는 조건에 따라서 0.015에서 0.025 cm/min 사이의 값을 보여 주고 있다.

(2) 촉매탑의 크기 결정

실험으로부터 도출된 물질전달계수 K_c 와 촉매의 물성 값을 이용하여 식 (9)로부터 촉매탑의 크기를 도출할 수 있다. 이때 사용된 각 변수의 값은 다음과 같다.

$$K_c = 0.015 \sim 0.025 \text{ cm/min}$$

$$S_g = 1000 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\sigma P = 0.7 \text{ g/cm}^3$$

이상의 값을 (9)식에 대입하고 실험으로부터 구해진 물질전달계수의 최저값 0.015와 최고값 0.025를 사용하여 입구측의 산소 농도 8,000 ppb에서 출구에서의 산소 농도 10 ppb 까지 처리하는데 처리하는데 필요한 촉매 소요량을 구하여 본 결과, Fig. 4와 같이 나타났다. 이때 실험값은 연속흐름 고정층 반응기에서 처리수의 산

Table 3. Comparison of Polymer Catalysis

	Lewatit OC-1045	PS-Pd Catalyst	AECL SDB-Pd Catalysts
shape	beads	beads	granules
size, mm	0.5-0.25	0.1-0.33	0.1-0.33mm
metal loading, Pd-wt%	0.3	0.33	0.1

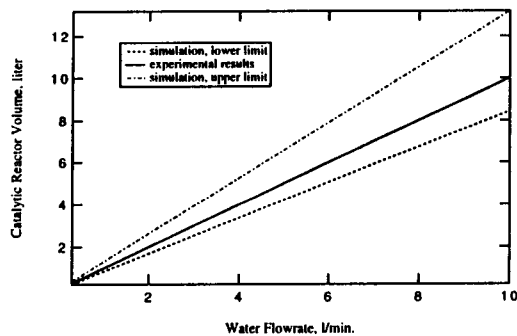


Fig. 4. Comparison of Catalyst Reactor Volumes with Predicted Values for the Different Flowrates.

소 농도를 8,000 ppb 이상에서 10 ppb이하로 하는데 소요되는 촉매량을 외삽하여 구한 것이다. 이 결과에서 보는 바와 같이 10 liter/min의 처리수 유량을 8,000 ppb에서 10 ppb까지 처리하는데 약 13리터의 촉매를 실제 설계에 이용할 경우 충분히 성능을 유지할 수 있다.

5. 결 론

- 고정층 반응기에서 수소-산소 반응에 의한 용존산소 제거 공정에 활용할 수 있는 소수화 Pd-Carbon, Pd-Alumina 촉매, AECL SDB-Pd 촉매, Lewatit OC-1045 촉매 등에 대한 반응 실험을 수행하였다. 이들 중 Lewatit OC-1045 촉매는 산소-수소 반응을 이용한 용존산소 제거에 가장 우수한 성능을 나타내었다.
- 액-고체 반응기 모델링과 실험자료를 이용하여 용존산소 제거용 촉매중 가장 좋은 성능을 보여 주고 있는 Lewatit OC-1045 고분자 수지촉매에 대한 촉

매탑의 크기를 계산한 결과, 10 liter/min 처리수중의 용존산소 농도를 8,000 ppb에서 10 ppb이하로 처리하기 위해서는 약 13리터의 촉매가 필요하였다.

사용기호

- $C(O_2)$: O_2 concentration, $[mol/cm^3]$
 $C_i(O_2)$: O_2 concentration at $t=0$, $[mol/cm^3]$
 C_{in} : inlet O_2 concentration, $[mol/cm^3]$
 C_{out} : outlet O_2 concentration, $[mol/cm^3]$
 k : 1st order reaction rate constant, $[1/sec]$
 K_c : mass-transfer coefficient, $[cm/sec]$
 Q : Water flow rate, $[cm^3/min]$
 $r(O_2)$: removal rate, $[mol/sec]$
 S_g : catalytic specific area, $[cm^2/g]$
 t : reaction time, $[sec]$
 V : reactor volume, $[cm^3]$
 W : total amount of catalyst, $[g]$
 σ_P : catalyst packing density, $[g/cm^3]$
 η : Effectiveness factor

참고문헌

- "Deaeration of makeup water for LWRs", EPRI NP-4552, Electric Power Research Institute, Palo, California, USA (1986)
- Paul Cohen, "The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems", ASME (1989)
- "Evaluation and Improvement PWR Secondary-System Oxygen Control Measures", EPRI NP-3020 (1983)

4. "Evaluation of Secondary-System Oxygen Control in PWR Power Plants", EPRI-2448 (1982)
5. "Survey of Corrosion Product Generation, Transport, and Deposition in Light Water Nuclear Reactors", EPRI NP-522 (1979)
6. "Effects of Shutdown/Cool-down Techniques on Radiation Fields in PWR Primary Coolant Loops", EPRI NP-3461 (1984)
7. V.K. Gouda and S.M. Sayed, "Corrosion Inhibition of Steel by Hydrazine", Corrosion Science, 13, 647 (1973)
8. R.T. Lowson, "Electrochemical Mechanism for the Room Temperature Inhibition of Corrosion of Steel by Hydrazine", Br. Corros. J., 12 (3), 173 (1977)
9. "Oxygen Control in PWR Makeup Water", EPRI NP-5623 (1988)
10. 藤原護朗, 益田光信, 白石雅範, "水中 溶存酸素의 除去 方法", 日本特許公報(A) 昭 63-4891 (1988)
11. 松田公昭, 青井正度, "水中 溶存酸素의 除去 方法", 日本特許公報(A) 昭 62-250991 (1987)
12. S.G. deSilva and A. Siber, "Reduction of Oxygen with Hydrogen at Ambient Temperature using Lewatit OC-1045 Catalyst-A Potential Oxygen Control Method for Water Systems", 45th Annual Meeting International Water Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, Oct. 22-24 (1984)
13. 矢部江一, 佐藤重明, 岡崎總, and B. Martinola, "水處理에 있어서 觸媒樹脂의 利用-溶存酸素, 過酸化水素, 하이드라진의 除去", 化學工業, 68, 130 (1985)
14. L.A. Cantu, M.E. Yost, R.L. Coffee, and J.E. Stolhand, "Process and Apparatus for Removing Dissolved Oxygen", U.S. Patent 4527626 (1985)
15. Y. Chauvin, D. Commereuc and F. Dawans, "Polymer Supported Catalysis", Prog. Polym. Sci., 5, 95 (1977)
16. P.M. Lange, "Bifunctional Styrene/DVB Catalysts", edited by D. Naden and M. Streat, "Ion Exchange Technology", Ellis Horwood Ltd., England (1984)
17. Private communication