

Catalyst Incorporation Techniques (1)

한국에너지기술연구원
이승재

마이크로 반응기의 설계와 제작에 있어서는 기존의 반응기 설계 및 제작과 매우 상이한 점이 있었다. 반면, 반응기 내에 촉매를 담지 시키는 데는 기존의 방법들이 유용하게 사용된다. 고정층 마이크로 반응기의 경우에는 반응기 내부로 촉매 입자를 흘려 보내어 담지 시키는데, 반응물과 촉매 입자를 같은 입구 혹은 서로 다른 입구를 통해 흘려보낸다. 이때, 촉매입자를 거르는 역할을 하는 기둥을 반응기 출구 부근에 촉매 입자보다 작은 간격으로 세워둔다. 촉매 입자가 매우 작은 경우 압력 강하의 문제가 야기되기도 한다. 보다 쉽지만 가격이 비싼 방법으로는 촉매 금속으로 판을 가공하여, 미세 구조층을 확산 접합법(diffusion bonding)으로 밀봉하는 것이다.

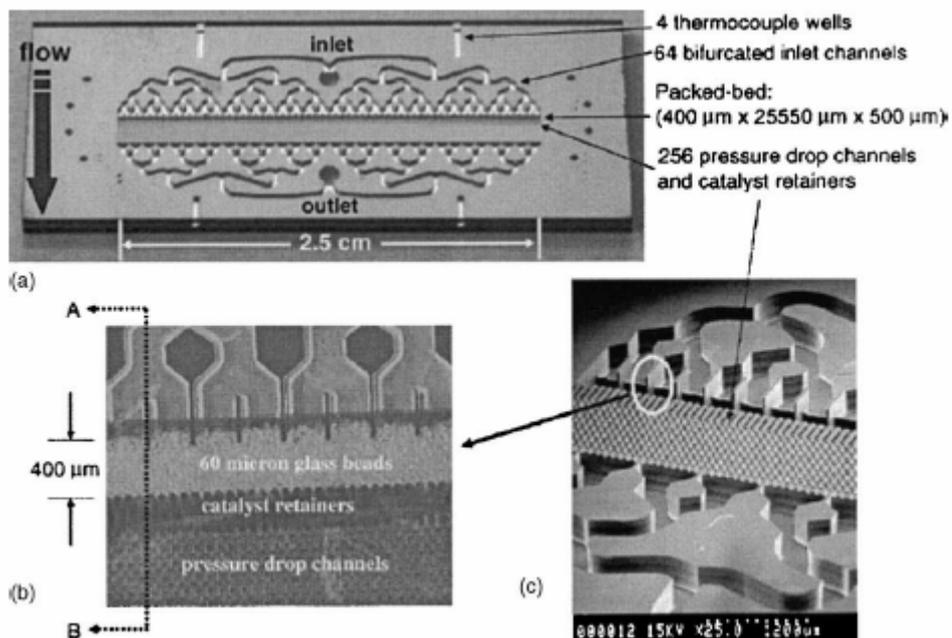


그림 1. (a) The silicon cross-flow reactor chip; (b) the micro-reactor packed with 60 μm glass beads; (c) scanning electron micrograph of the reactor designed and manufactured by Ajmera et al. [1].

높은 촉매 비표면적이 필요한 경우, 다공성 표면을 생성하기 위한 다양한 방법이 사용되고 있다. 전도성 재질에서는 다공성 표면이 필요한 기판을 산성 용액에 담근 후, 전원의 양극(anode)에 연결하여 전기를 흘려주는 양극 산화법(anodization)이 사용될 수 있다. 전류밀도와 시간을 조절하여 표면의 형태와 다공성층의 두께를 제어할 수 있다. 여기에 기존의 함침법이나 고정화 방법을 사용하여 촉매를 담지 시키게 되는데, 경우에 따라 양극 산화 후 sputtering으로 촉매를 담지 시키기도 한다.

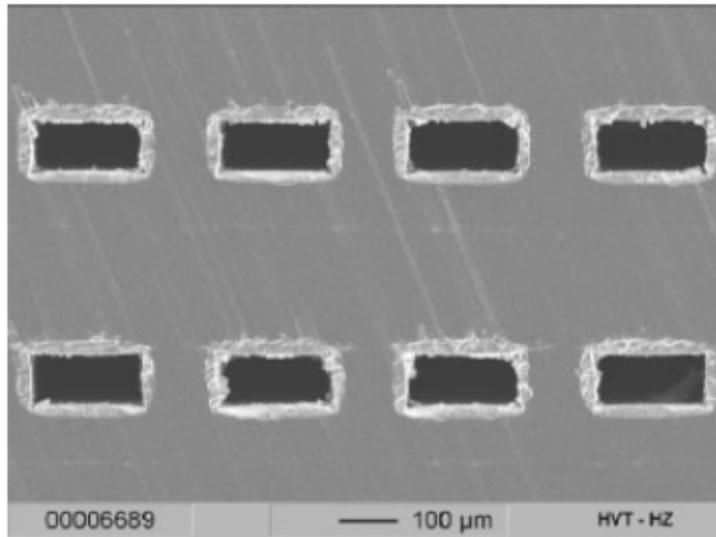


그림 2. Transverse sections at various positions along an anodically oxidized microchannel (anodic oxidation conditions: Oxalic acid 1.5 wt.%, U=50V; t=4h; T=12 °C; electrode distance 10 mm) [2].

알루미나, 실리카, 티타니아를 기초로 하는 sol-gel법으로 다공성 촉매 지지체를 만드는데 있어서, 미세 구조 벽면의 부착력을 증가시키기 위하여 stabilizing chelating agent를 사용하는 것이 좋다. 서로 다른 온도에서 열처리(thermal annealing)로 비표면적을 다르게 할 수 있으며, 또한 기계적으로 안정화된 높은 다공성 층을 흠(crack) 없이 얻을 수 있다. 앞서 언급한 양극 산화법과 표면 코팅법으로 제어된 두께의 균일하고 다공성의 촉매 층을 얻을 수 있다. 양극 산화된 구조에서는 기판 자체로부터 생성되기 때문에 부착력이 뛰어난 반면, sol-gel 법에서는 부착력을 개선하기 위해 여러 첨가제를 사용하고 있다. 또한 potassium silicate용액을 formamide와 혼합하여 흘려 보냄으로써 미세 채널전체에 다공성 실리카를 형성하도록 하는 방법이 있다.

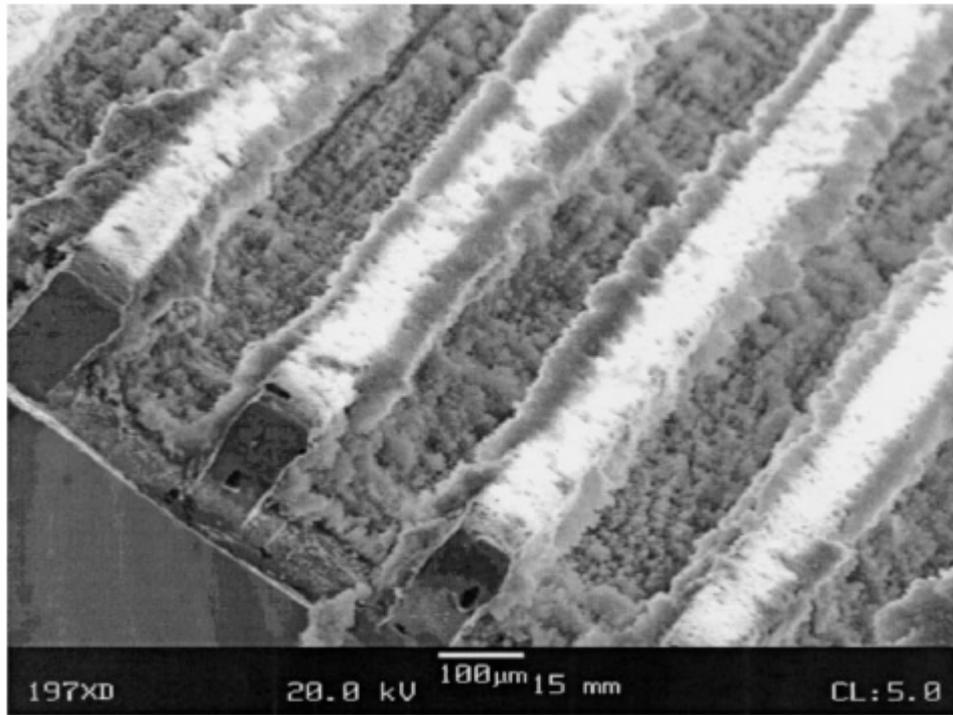


그림 3. SEM micrograph showing the Al_2O_3 coating on an individual microstructured foil. The image was taken at the edge of the foil. Note to obtain a suitable coating, the flow direction for the gaseous mixture containing the $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ was reversed following the first deposition step [3].

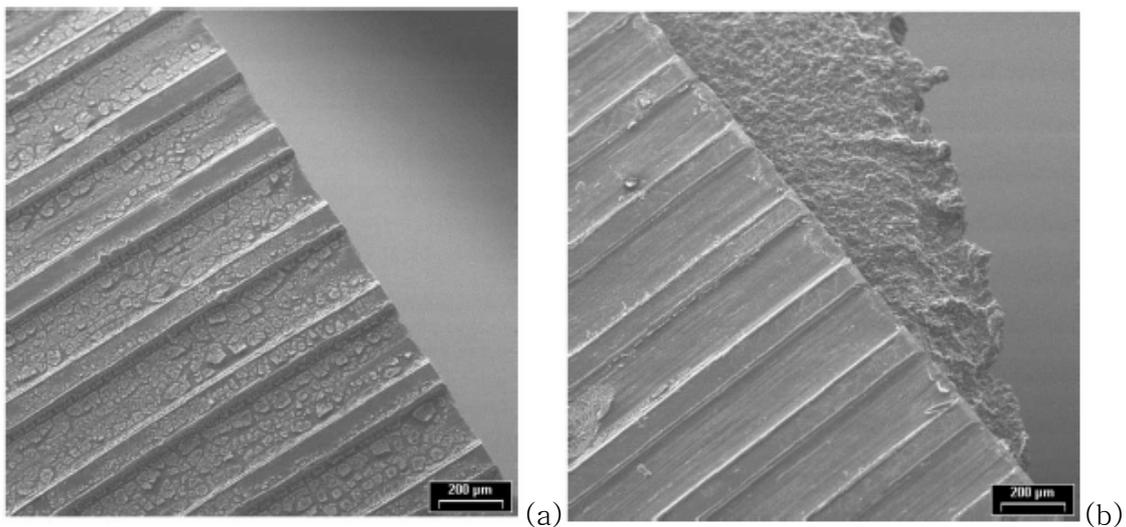


그림 4. Microstructured metal foil coated with an Al_2O_3 gel prepared (a) without and (b) with chelating agent. The coating has a particularly fine structure and bad adhesion [4].

제올라이트계 촉매(silicate, ZSM-5, TS-1)의 경우 수열합성법으로 실리콘과 stainless steel의 미세 구조 위에 결정을 성장 시켜 균일한 두께의 층을 얻을 수 있다. 또한 미세 채널 부분에 미리 seed를 뿌려 놓아, 미세 채널 내부에만 선택적으로 제올라이트를 성장시킬 수 있다.

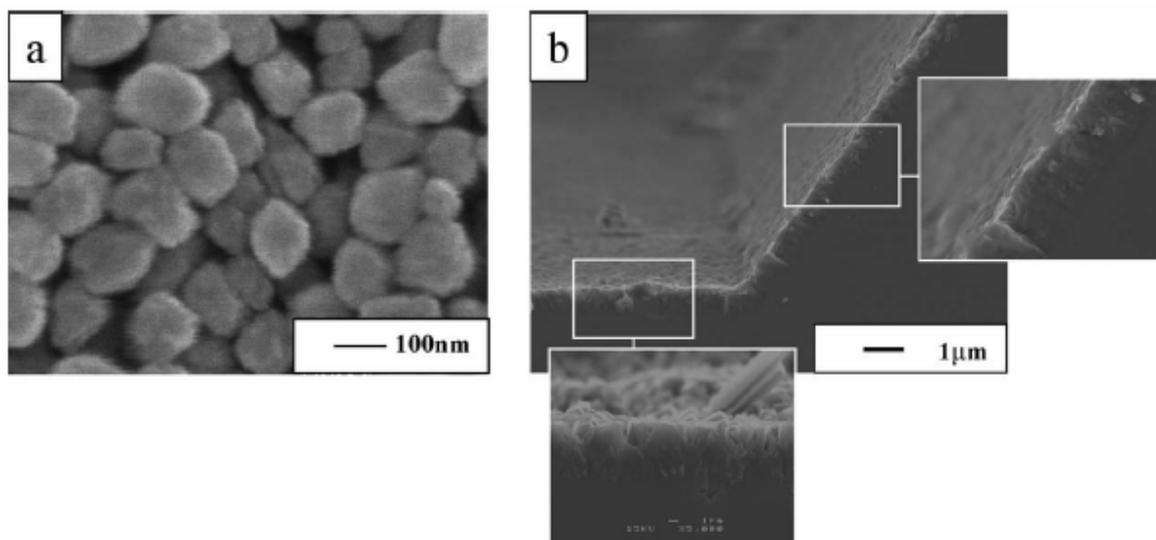


그림 5. Scanning electron microscope pictures of (a) TS-1 zeolite seeds and (b) TS-1 zeolite grown in a microreactor channel. (Note: inserts are twice the magnification of the picture.) [5].

그밖에 금속염의 에어로젤을 마이크로 반응기내에 흘려보낸 다음, 접촉부분에서 기화 시킴으로써 높은 비표면적을 얻을 수도 있다. 촉매 전구체 물질을 담지시키기 위한 수용액이나 유기용액의 건조가 표면장력의 효과때문에 채널 구석부분의 촉매 코팅에 영향을 미침에 따라 백금, 은, 로듐과 같은 촉매를 에어로젤을 사용하여 담지시키는 방법이 개발되었다. 이외에 미리 만들어진 촉매입자를 적절한 용액에 분산시켜 반응기 벽에 고정화 시키는 방법이 있다. ZnO와 혼합된 팔라듐이나 구리 촉매를 고분자인 hydroxyethylcellulose에 분산 시킨 후 마이크로 반응기에 고정화할 수 있다. 이와 같은 방법으로 건조와 소성 후 BET 표면적은 $9.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 까지 얻을 수 있으며, 촉매 층의 두께는 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 정도였다. 또 다른 방법으로 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)을 미세 채널에 코팅한 후 촉매 입자를 고정화 시키는 방법이 있다. 화학증착법(CVD)을 사용하여, 촉매나 담체를 담지시킬 수도 있다. 활성탄 촉매의 경우, 고분자 CVD로 담지한 후, sooting flame을 이용하여 탄화시킨다. 대기압 CVD는 다공성 세라믹 코팅(알루미나)에 사용되는데, 100배 정도의 표면적 증가와 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 얻을 수 있다.

참고문헌

1. Ajmera S.K. et al., *Sens. Actuators B* 82 (2002) 297.
2. Wunsch R. et al., *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 700
3. Janicke M.T. et al, *Journal of Catalysis* 191, 282–293 (2000)
4. Haas-Santo K. et al, *Applied Catalysis A: General* 220 (2001) 79–92
5. Wan Y.S.S. et al. *Journal of Catalysis* 223 (2004) 241–249