

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0093823 (43) 공개일자 2010년08월26일
(51) Int. Cl. B01J 37/02 (2006.01) B01J 31/28 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1	
(21) 출원번호 10-2009-0012927	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2009년02월17일	이관영	
심사청구일자 2009년02월17일	서울특별시 영등포구 여의도동 55-1 대우 트림프 월드 A동 2104호	
	김재정	
	서울특별시 서초구 반포4동 미도1차아파트 306-809	
	(뒷면에 계속)	
	(74) 대리인	
	전종일	

전체 청구항 수 : 총 7 항

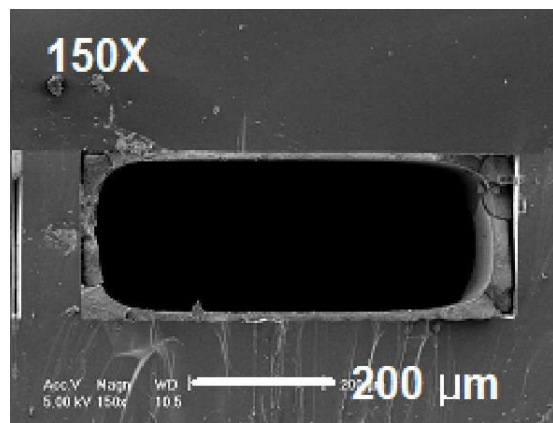
(54) 미세 유로에서의 촉매 코팅방법

(57) 요약

본 발명은 실리콘으로 제작된 마이크로 반응기의 미세 유로의 내벽에 액화천연가스 수증 개질 반응에 사용되는 니켈계 촉매에 아크릴산 또는 아크릴산/아세트산의 혼합물을 첨가하여 촉매 코팅액을 형성함으로써 니켈계 촉매만을 사용한 촉매층에 비하여 미세 유로에 균일하게 코팅층을 형성할 수 있는 마이크로 반응기의 미세 유로 촉매 코팅방법에 관한 것이다.

본 발명은 미세 유로를 가지는 기관 상에 산화물 층을 형성하는 단계와, 상기 기관의 미세 유로에 촉매 코팅액을 흘려 넣어 상기 미세 유로를 채우는 단계와, 상기 기관을 건조시켜 상기 촉매 코팅액에 포함된 용매의 표면 장력에 의해 미세 유로의 내벽에만 촉매 층을 형성하는 단계를 구비하는 통상의 마이크로 반응기 제조방법에 있어서, 상기 촉매 코팅액은 분쇄된 니켈 계열의 촉매, 증류수에 아크릴산 또는 아크릴산과 아세트산의 혼합물을 첨가한 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3b



(72) 발명자

권오중

충청남도 천안시 동남구 다가동 407-5

안상현

서울특별시 서대문구 홍제동 467 인왕산 어울림아파트 101동 1201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10575M0211613

부처명 (재)서울특별시시정개발연구원

연구사업명 기술기반구축사업

연구과제명 (총괄)고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2007년 12월 01일 ~ 2008년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

미세 유로를 가지는 기관 상에 산화물 층을 형성하는 단계와, 상기 기관의 미세 유로에 촉매 코팅액을 흘려 넣어 상기 미세 유로를 채우는 단계와, 상기 기관을 건조시켜 상기 촉매 코팅액에 포함된 용매의 표면 장력에 의해 미세 유로의 내벽에만 촉매 층을 형성하는 단계를 구비하는 통상의 마이크로 반응기 제조방법에 있어서,

상기 촉매 코팅액은 분쇄된 니켈 계열의 촉매, 증류수에 아크릴산 또는 아크릴산과 아세트산의 혼합물을 첨가한 것을 특징으로 하는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 니켈 계열의 촉매는 니켈-알루미나 혼성 촉매인 것을 특징으로 하는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:10 내지 1:2의 비율로 혼합되고, 아크릴산은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.05 내지 1:0.2의 비율로 혼합한 것을 특징으로 하는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:4의 비율로 혼합되고, 아크릴산은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.1의 비율로 혼합된 것을 특징으로 하는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:10 내지 1:2의 비율로 혼합되고, 아크릴산/아세트산의 혼합물은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.1 내지 1:0.3의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:4의 비율로 혼합되고, 아크릴산/아세트산의 혼합물은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.2의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 층은 채우기-건조법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘으로 제작된 마이크로 반응기의 미세 유로의 내벽에 액화천연가스 수증 개질 반응에 사용되는 니켈계 촉매에 아크릴산 또는 아크릴산/아세트산의 혼합물을 첨가하여 촉매 코팅액을 형성함으로써 니켈계 촉매

만을 사용한 촉매층에 비하여 미세 유로에 균일하게 코팅층을 형성할 수 있는 마이크로 반응기의 미세 유로 촉매 코팅방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 미래의 대체 에너지원으로서 각광받고 있는 연료 전지 중에서 고분자 전해질 연료 전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 는 수소를 직접적으로 연료로 사용하기 때문에 에너지 밀도가 높다. 이러한 PEMFC 에 수소를 공급하기 위해서는 탄화수소로부터 수소를 발생시키고 이에 따라 동시에 발생하는 일산화탄소를 제거할 수 있는 연료 처리 장치가 필수적이다. 특히 여러 탄화수소들 중에서 액화천연가스는 가정에 공급되는 기반 시설이 잘 구축되어 있으므로 가정용 PEMFC 연료로 장점을 가지고 있으며, 이러한 가정용 PEMFC 전원의 실제 적용을 위해서는 연료 처리 장치의 소형화가 필수적이라 하겠다.
- [0003] MEMS (micro electro mechanical system) 기술, 반도체 가공 공정 기술 및 마이크로 공정 기술의 발전을 바탕으로 하여 실리콘 (silicon), 세라믹 (ceramic) 및 스테인리스 스틸 (stainless steel) 과 같은 재료를 이용한 마이크로 반응기가 제작되고 있다. 이러한 마이크로 반응기는 기존의 반응기에 비해 표면적 대 부피비가 크기 때문에 동일한 부피에서 높은 에너지 밀도를 보인다. 하지만 마이크로 반응기의 제작에 있어서 문제점 중 하나는 촉매를 적재하는 것이다. 미세 유로를 갖는 마이크로 반응기에 충전식으로 촉매를 적재하였을 경우 반응 가스의 압력 강하로 인한 촉매 활성 저하가 나타난다. 따라서 미세 유로에 촉매를 적재하는 방법은 유로 내벽에 촉매를 코팅하는 것이 가장 효율적이라 할 수 있다.
- [0004] 이에 따라 본 출원인 및 발명자는 대한민국 등록특허 제10-0832040호를 통하여 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 금(Au), 망간(Mn), 크롬(Cr), 이리듐(Ir), 구리(Cu), 아연(Zn), 마그네슘(Mg) 및 이들의 합금 촉매를 채우기-건조법으로 미세유로에 촉매 층이 형성된 마이크로 반응기의 제조방법을 제시하였다.
- [0005] 그러나, 대한민국 등록특허 제10-0832040호의 마이크로 반응기 중에서 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기용으로 니켈계 촉매를 사용하는 경우에는 점도가 낮아 미세유로 내의 측면벽 약 25 μm , 위 아래 벽 약 10 μm 의 코팅층이 균일하게 형성되도록 조절하기 어려운 문제가 여전히 남아 있다.
- [0006] 이에 따라 본 발명자는 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기용으로 니켈계 촉매를 이용하면서도 점도 조절이 용이하며 균일하게 코팅할 수 있는 미세 유로에서의 촉매 코팅방법을 발명하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명은 실리콘으로 제작된 마이크로 반응기의 미세 유로의 내벽에 액화천연가스 수증 개질 반응에 사용되는 니켈계 촉매에 아크릴산 또는 아크릴산/아세트산의 혼합물을 첨가하여 촉매 코팅액을 형성함으로써 니켈계 촉매만을 사용한 촉매층에 비하여 미세 유로에 균일하게 코팅층을 형성할 수 있는 마이크로 반응기의 미세 유로 촉매 코팅방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- [0008] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명은 미세 유로를 가지는 기관 상에 산화물 층을 형성하는 단계와, 상기 기관의 미세 유로에 촉매 코팅액을 흘려 넣어 상기 미세 유로를 채우는 단계와, 상기 기관을 건조시켜 상기 촉매 코팅액에 포함된 용매의 표면 장력에 의해 미세 유로의 내벽에만 촉매 층을 형성하는 단계를 구비하는 통상의 마이크로 반응기 제조방법에 있어서,
- [0009] 상기 촉매 코팅액은 분쇄된 니켈 계열의 촉매, 증류수에 아크릴산 또는 아크릴산과 아세트산의 혼합물을 첨가한 것을 특징으로 한다.
- [0010] 바람직하게, 상기 니켈 계열의 촉매는 니켈-알루미나 혼성 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 바람직하게, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:10 내지 1:2의 비율로 혼합되고, 아크릴산은 니켈 계열의 촉

매에 대하여 1:0.05 내지 1:0.2의 비율로 혼합한 것을 특징으로 한다.

- [0012] 바람직하게, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:4의 비율로 혼합되고, 아크릴산은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.1의 비율로 혼합된 것을 특징으로 한다.
- [0013] 바람직하게, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:10 내지 1:2의 비율로 혼합되고, 아크릴산/아세트산의 혼합물은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.1 내지 1:0.3의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 바람직하게, 상기 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:4의 비율로 혼합되고, 아크릴산/아세트산의 혼합물은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.2의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

효 과

- [0015] 본 발명의 마이크로 반응기의 미세 유로 촉매 코팅방법은 니켈계 촉매와 아크릴산 또는 아크릴산/아세트산의 혼합물을 혼합하기 때문에 니켈계 촉매만을 사용한 촉매층에 비하여 미세 유로에 균일하게 코팅층을 형성할 수 있으며, 코팅액의 점도조절이 용이한 장점이 있다.
- [0016] 또한, 촉매 층을 가진 마이크로 반응기를 이용하여 메탄올 개질 반응을 한 경우, 이러한 반응 후에도 촉매 층이 균열되거나 벗겨지는 현상 없이 미세 유로의 벽에 대한 촉매 층의 접착력이 우수함을 확인할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0018] 먼저, 도 1에 도시된 바와 같이 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기로서 우선 600 μ m의 너비와 240 μ m의 깊이 및 37.5cm의 길이를 갖는 미세 유로를 갖는 마이크로 반응기를 제작한다.
- [0019] 이러한 마이크로 반응기의 제작방법은 본 발명자에 의해 선등록된 대한민국 등록특허 제10-0832040호에 자세히 나타나 있어 구체적인 기재는 생략한다.
- [0020] 액화천연가스 수증 개질 반응에 사용되는 마이크로 반응기는 미세 유로에 실리콘 산화막(SiO₂)이 형성되고, 실리콘 산화막에 촉매 층이 형성된다. 실리콘 산화막은 제작된 마이크로 반응기를 고로(furnace)에 넣고 300℃에서 3시간 동안 열처리하여 형성할 수 있다.
- [0021] 한편, 촉매 층은 고상의 촉매를 액상의 슬러리 형태의 코팅액으로 제조되며 채우기-건조법(fill and dry coating)으로 형성된다. 이때, 촉매 층은 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition), 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition), 양극 산화법(anodic oxidation method), 충전법(packing), 졸겔법(sol-gel method), 딥코팅(dip coating) 및 워시코팅(wash coating)등으로도 형성할 수 있다.
- [0022] 코팅액은 니켈 계열의 촉매와 증류수 및 결합제로서 아크릴산 또는 아크릴산/아세트산의 혼합물이 첨가된다. 코팅액은 니켈 계열의 촉매는 니켈-알루미나 혼성 촉매가 바람직하며, 가루(powder)형태로 사용된다. 또한, 촉매와 증류수 및 결합제를 혼합한 후에 볼 분쇄 통에 넣은 후 볼분쇄기(ball miller)를 사용하여 약 5일 동안 볼분쇄를 통하여 슬러리 형태의 촉매 코팅액을 제조한다.
- [0023] 니켈 계열의 촉매와 증류수는 1:10 내지 1:2 바람직하게는 1:4의 비율로 혼합되고, 아크릴산은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.05 내지 1:0.2 바람직하게는 1:0.1의 비율로 혼합되며, 아크릴산/아세트산의 혼합물은 니켈 계열의 촉매에 대하여 1:0.1 내지 1:0.3 바람직하게는 1:0.2의 비율로 혼합된다. 이때, 증류수의 혼합량이 작거나 또는 아크릴산, 아크릴산/아세트산의 혼합물의 첨가량이 많으면 코팅액의 점도가 높아져 촉매 층이 두꺼워지면서 불균일하게 되는 문제가 있고, 증류수의 혼합량이 많거나 또는 아크릴산, 아크릴산/아세트산의 혼합물의 첨가량이 적으면 코팅층의 농도가 낮아져 촉매 층이 작은 문제가 있다.
- [0024] 한편, 본 실시예에서는 촉매 코팅액을 만들기 위한 용매로서 증류수만을 사용하였으나, 필요에 따라 증류수에 알루미나 졸, 실리카 졸, 이소프로필알코올(IPA), 아세트산 및 폴리비닐알코올(PVA)로 구성된 군으로부터 선택된 어느 하나를 첨가할 수도 있다.
- [0025] 이렇게 제조된 촉매 코팅액을 마이크로 반응기의 미세 유로 내부로 흘려 넣어, 유로 안을 촉매 코팅액으로 가득

채워준다.

[0026] 이어서, 미세 유로 내부의 촉매 코팅액이 서서히 건조될 수 있도록 상온에서 2~5일 동안 건조시켜 촉매 층을 형성한다. 그리고, 완전 건조 및 촉매 층과 접착층과의 접착력 증대를 위하여 300℃에서 3시간 동안 열처리 과정을 수행하여 미세 유로의 내벽 상의 접착층인 실리콘 산화막 상에만 촉매 층을 형성할 수 있다.

[0027] <실시예 1>

[0028] 니켈 계열의 촉매와 증류수 및 아크릴산을 각각 1:4:0.1의 비율로 혼합된 촉매 코팅액을 제조하였으며, 이에 대한 전단율과 점도를 도 2에 나타내었다. 또한, 600 μ m의 너비와 240 μ m의 깊이 및 37.5cm의 길이를 갖는 미세 유로를 갖는 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기의 유로의 내부에 촉매 코팅액을 흘려 넣은 후 채우기-건조법(fill and dry coating)으로 촉매 층을 형성하여 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰하여 3a에 나타내었다.

[0029] <실시예 2>

[0030] 니켈 계열의 촉매와 증류수 및 아크릴산/아세트산을 각각 1:4:0.2의 비율로 혼합된 촉매 코팅액을 제조하였으며, 이에 대한 전단율과 점도를 도 2에 함께 나타내었다. 또한, 600 μ m의 너비와 240 μ m의 깊이 및 37.5cm의 길이를 갖는 미세 유로를 갖는 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기의 유로의 내부에 촉매 코팅액을 흘려 넣은 후 채우기-건조법(fill and dry coating)으로 촉매 층을 형성하여 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰하여 3b에 나타내었다.

[0031] <비교예1>

[0032] 니켈 계열의 촉매와 증류수만을 1:4의 비율로 혼합된 촉매 코팅액을 제조하였으며, 이에 대한 전단율과 점도를 도 2에 함께 나타내었다.

[0033] <비교예2>

[0034] 니켈 계열의 촉매와 증류수 및 아세트산을 각각 1:4:0.1의 비율로 혼합하여 촉매 코팅액을 제조하였으며, 이에 대한 전단율과 점도를 도 2에 함께 나타내었다. 또한, 600 μ m의 너비와 240 μ m의 깊이 및 37.5cm의 길이를 갖는 미세 유로를 갖는 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기의 유로의 내부에 촉매 코팅액을 흘려 넣은 후 채우기-건조법(fill and dry coating)으로 촉매 층을 형성하여 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰하여 3c에 나타내었다.

[0035] <비교예3>

[0036] 니켈 계열의 촉매와 증류수만을 1:2의 비율로 혼합된 촉매 코팅액을 제조하였으며, 600 μ m의 너비와 240 μ m의 깊이 및 37.5cm의 길이를 갖는 미세 유로를 갖는 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기의 유로의 내부에 촉매 코팅액을 흘려 넣은 후 채우기-건조법(fill and dry coating)으로 촉매 층을 형성하여 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰하여 3d에 나타내었다.

[0037] <비교예4>

[0038] 니켈 계열의 촉매와 증류수만을 3:4의 비율로 혼합된 촉매 코팅액을 제조하였으며, 600 μ m의 너비와 240 μ m의 깊이 및 37.5cm의 길이를 갖는 미세 유로를 갖는 액화천연가스 수증 개질 반응을 위한 마이크로 반응기의 유로의 내부에 촉매 코팅액을 흘려 넣은 후 채우기-건조법(fill and dry coating)으로 촉매 층을 형성하여 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰하여 3e에 나타내었다.

[0039] <실험결과>

[0040] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예1 및 실시예2의 아세트산 또는 아세트산/아세트산이 혼합된 촉매 코팅액은 비교예1의 증류수만 혼합된 촉매 코팅액 및 비교예2의 니켈 계열의 촉매와 증류수 및 아세트산을 혼합한 촉매 코팅액과 비교하여 점도가 증가하였음을 알 수 있다.

[0041] 특히, 아세트산/아세트산이 혼합된 촉매 코팅액은 첨가량이 증가했음에도 불구하고 코팅 층을 형성하기 가장 좋은 점도를 일정간격으로 유지하는 것을 알 수 있다.

[0042] 또한, 도 3a 내지 도 3e에 나타난 바와 같이, 실시예1 및 실시예2의 아세트산 또는 아세트산/아세트산이 혼합된 촉매 코팅액은 일정한 두께의 코팅층을 형성하였으나, 비교예2의 니켈 계열의 촉매와 증류수 및 아세트산을 혼합한 촉매 코팅액은 점도가 약하여 코팅층의 두께가 거의 형성되지 않았다. 그리고, 비교예 3 및 비교예 4의 니켈 계열의 촉매와 증류수의 혼합비가 1:2, 3:4인 경우와 같이 슬러리에 니켈 계열의 촉매 파우더량이 증가할수록 점도가 증가하며 이에 따라 촉매층의 두께가 두꺼워지고 더 증가하게 되면 유로가 막히는 것을 알 수 있다.

[0043] 본 발명의 실시예에 대해 상기와 같이 설명되었으나, 본 발명은 상기 실시예에만 한정되지 않고, 이와 관련된 모든 분야에서의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상적 지식을 가진 자에 의해 많은 변형이 가능한 명백하다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘 마이크로 반응기 미세 유로의 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰한 단면 사진이다.

[0045] 도 2은 본 발명에 따른 실시예1,2와 비교예1,2의 슬러리 점도를 측정한 그래프이다.

[0046] 도 3a는 본 발명의 실시예1에 따라 니켈 계열의 슬러리에 아크릴산이 첨가된 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰한 단면 사진이다.

[0047] 도 3b는 본 발명의 실시예2에 따라 니켈 계열의 슬러리에 아크릴산/아세트산이 첨가된 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰한 단면 사진이다.

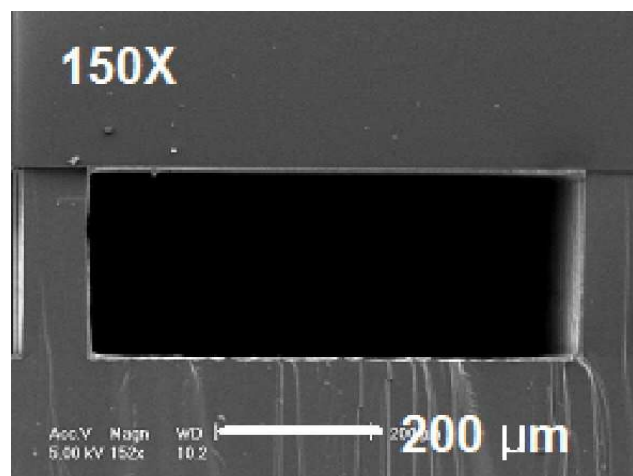
[0048] 도 3c는 본 발명의 비교예2에 따라 니켈 계열의 슬러리에 아세트산이 첨가된 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰한 단면 사진이다.

[0049] 도 3d는 본 발명의 비교예2에 따라 니켈 계열의 슬러리에 아세트산이 첨가된 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰한 단면 사진이다.

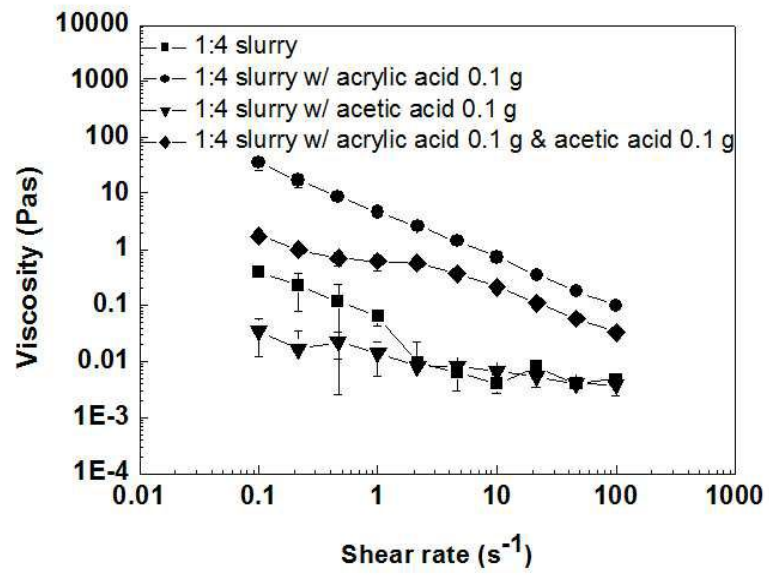
[0050] 도 3e는 본 발명의 비교예2에 따라 니켈 계열의 슬러리에 아세트산이 첨가된 촉매 코팅층에 대한 단면을 전자주사현미경(FESEM)으로 관찰한 단면 사진이다.

도면

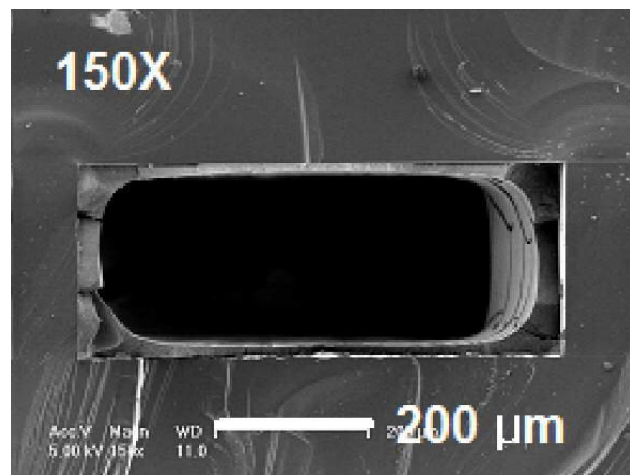
도면1



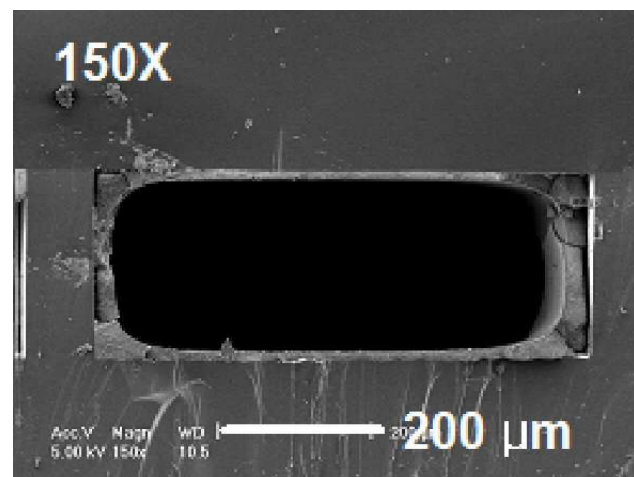
도면2



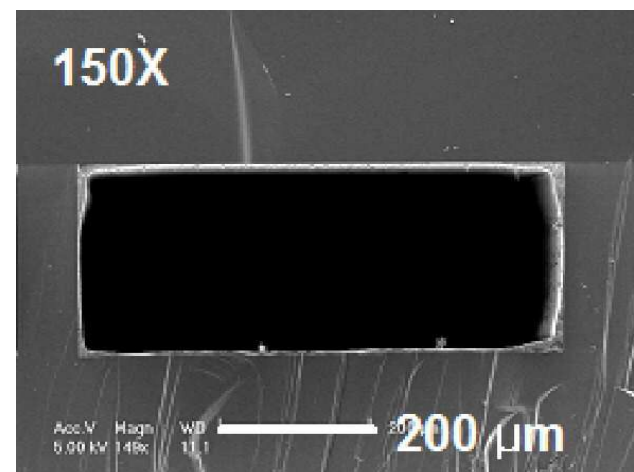
도면3a



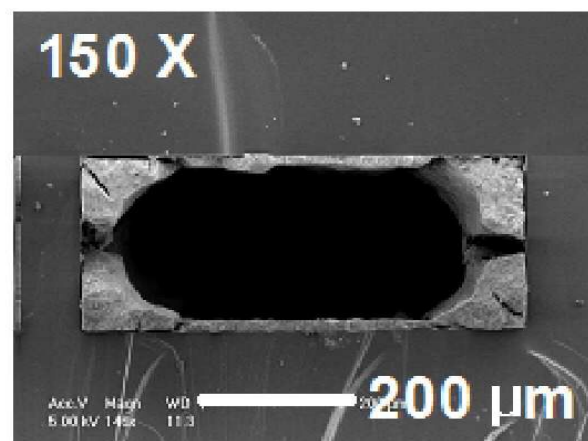
도면3b



도면3c



도면3d



도면3e

