



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01J 37/34 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0033160

(43) 공개일자 2007년03월26일

(21) 출원번호 10-2005-0087559

(22) 출원일자 2005년09월21일

심사청구일자 2005년09월21일

(71) 출원인 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 박상언
대전광역시 중구 태평동 486 버드네아파트 209동 1003호
지행보
인천광역시 남구 주안8동 1465-39번지 6/1
이영훈
경북 경주시 산내면 대현리 2955번지
홍재영
서울특별시 영등포구 여의도동 40-1 화랑아파트 2동705호
한상철
부산광역시 해운대구 좌동 1288 대동아파트 514동 401호
한대수
인천광역시 부평구 청천동 302-4 주영탑스빌 C동 403호

(74) 대리인 특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 연속식 마이크로파 수열합성 장치

(57) 요약

본 발명은 연속식 마이크로파 수열합성 장치, 더 상세하게는 연속식 마이크로파 수열합성방식의 촉매 제조장치에 관한 것으로서 촉매 생성 반응물 공급기; 상기 촉매 생성 반응물 공급기에 일단이 연결되고 마이크로파에 불활성인 재료로 된 스크류 타입의 밀폐형 반응관; 상기 반응관이 장착되도록 양 측벽의 일부에 연통공이 형성되고 마이크로파를 조사하도록 각각 마그네트론이 장착되고 전자파가 차폐된 일련의 다수 마이크로파 조사실; 상기 반응관의 타단이 연결된 촉매 수집기; 및 이들을 제어하는 제어수단을 포함하는 연속식 마이크로파 수열합성 장치를 제공한다. 본 발명 장치는 마이크로파 장치를 연속식으로 배치하여 마이크로파에 의한 수열합성 촉매 제조와 마이크로파를 이용한 졸-겔 금속 산화물 제조, 이중 금속산화물 시스템, 제조된 촉매의 고분산 등 다양한 촉매 소재 제조와 개발에 활용하며 유기전구물질의 사용량을 저감하는 친환경 공정으로 도약하고 나아가 마이크로파를 이용한 유기화합물의 대량생산에 활용한다.

기존의 수열 반응기는 초당 1100W의 전력을 소비할 뿐 아니라 최소 3일-5일 정도 반응이 지속되어야 하는 데 반하여 본 발명의 연속식 마이크로파 수열합성 장치는 10분에서 2시간 정도로 반응시간을 단축할 수 있어 높은 생산성과 에너지 효율성을 가지게 되며 제조 장치의 유지 관리가 간편하여 촉매 생산의 경쟁력을 높일 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

촉매 생성 반응물 공급기; 상기 촉매 생성 반응물 공급기에 일단이 연결되고 마이크로파 불활성 재료로 된 스크류 타입의 밀폐형 반응관; 상기 반응관이 장착되도록 양 측벽의 일부에 연통공이 형성되고 마이크로파를 조사하도록 각각 마그네트론이 장착되고 전자파가 차폐된 일련의 다수 마이크로파 조사실; 상기 반응관의 타단이 연결된 촉매 생성물 수집기; 및 이들을 제어하는 제어수단을 포함하는 연속식 마이크로파 수열합성 장치

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 스크류 타입의 밀폐형 반응관이 테프론 재질로 된 튜브와 스크류 또는 원기어를 포함하는 연속식 마이크로파 수열합성 장치

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 촉매가 나노세공형 촉매 또는 나노입자형 촉매인 연속식 마이크로파 수열합성 장치

청구항 4.

제3항에 있어서 상기 마그네트론이 3 내지 6조의 0.5 내지 2.0 KW 마그네트론이고 상기 마이크로파 조사실이 3 내지 6조로 구성되고 상기 촉매 생성 반응물 공급기에는 10bar에서 50bar까지 조절이 가능한 정압펌프가 설치되고 상기 반응관에는 압력센서와 온도센서가 부착되고 상기 반응관의 상기 타단에는 10bar에서 50bar까지 조절이 가능한 릴리프 밸브가 설치되어 반응물의 취출량을 조절하는 연속식 마이크로파 수열합성 장치

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 연속식 마이크로파 수열합성 장치에 관한 것이다. 본 발명은 특히 연속식 마이크로파 수열합성 방식을 이용한 나노 세공촉매, 이중금속 산화물 시스템, 고분산 촉매, 나노입자, 다양한 나노 소재 촉매 및 이를 이용한 유기화합물을 제조하기 위한 장치에 관한 것이다. 석유화학 및 정밀화학 산업의 발전으로 인하여 촉매의 사용량이 점차적으로 증가함에 따라 이들 나노 촉매를 효과적으로 제조하기 위한 합성기술의 필요성이 점차로 증가하고 있다.

한편, 마이크로파 가열에 사용되는 마이크로파는 비이온화된 복사에너지로서 300-30000MHz의 주파수 범위이며 그 중에서도 4가지 주파수 (915, 2450, 5800, 22125MHz), 특히 2450MHz가 가장 널리 사용되고 있다. 마이크로파 시스템의 전형적인 에너지 출력은 600-700Watt로서 5분 내에 약 43,000cal가 시료의 가열에 적용된다. 마이크로파의 원리는 마이크로파 영역에서 극성분극화 (dipolar polarization)와 계면분극화(interfacial polarization)가 발생되며, 쌍극자가 마이크

로파 전기장의 변화에 시간 지연을 가지며 변화하고 이 때 발생된 열은 일종의 마찰열이라 할 수 있으며 극성을 띄는 액체의 가열이 주로 이 메커니즘에 따른다. 극성분자들은 마이크로파의 전기적 성분에 의해 회전을 하게 되는데 이들 극성분자들은 이웃한 다른 분자와 충돌하게 되면 운동에너지를 얻게 되어 온도가 상승하게 된다.

마이크로파의 장점으로서는 시간과 에너지 비용의 절감과 속성제조, 짧은 시간 내의 온도조절로 인한 선택적인 결정물질의 합성, 전체적으로 균일한 가열과 개선된 물질의 특성이 있으며 나노촉매 제조에 적용될 경우 새로운 성능의 촉매 개발과 선택적인 부분에 마이크로파 도입을 통하여 개선된 나노 물질의 합성이 가능하다.

기존의 촉매 제조 방법인 수열합성의 경우 반응시간이 길고 과량의 유기 주형물질과 반응 후의 세척 공정 때문에 과량의 환경오염물질을 유발시키는데 반해 마이크로파는 에너지 소비량이 200분의 1 정도 밖에 되지 않으며 마이크로파의 선택적인 가열에 의해 사용되는 유기 주형물질을 비롯한 세척제 등의 오염 물질을 저장할 수 있다.

마이크로파를 이용한 나노 세공촉매의 제조에 대해서 국제적으로는 1988년 미국 모빌사의 연구진에서 마이크로파를 이용한 제올라이트 NaA와 ZSM-5를 처음으로 합성하여 마이크로파가 열전달체로 효과적임을 처음으로 제시하였다. 네덜란드의 베컴(Bekkum) 일행은 제올라이트 Y와 ZSM-5를 30분 이내에 마이크로파로 속성 합성하여 마이크로파가 유기주형물질의 분해를 막고 선택적으로 원하는 결정물질만을 형성한다는 것을 발견하였다. 영국의 쿤디(Cundy) 일행은 제올라이트 베타, ZSM-5, 제올라이트 Y(EMT)를 합성하였으며 처음으로 제올라이트 베타를 종자핵과 함께 사용하여 14시간 만에 합성하는데 성공하였다. 카로(Caro) 일행은 코발트가 치환된 AlPO_4 -5 물질을 마이크로파로 합성하였다. 베인(Bein) 일행은 메조세공의 촉매합성에 마이크로파를 이용해서 메조세공의 Si, Al-MCM-41을 1시간 내에 속성제조가 가능함을 제시하였다. 선(Sun) 일행은 MCM-41을 몇 가지 반응 경로를 통하여 1-30분 이내에 합성하였다. 최근 코마네니(Komarneni) 연구진에 의하여 열적으로 안정한 SBA-15를 2시간 이내에 제조한 것을 보고하였으며 현재 마이크로파를 이용한 다양한 나노세공 물질들이 전 세계적으로 개발되고 있다.

국내적으로는 안(Ahn) 일행은 마이크로파 조건 하에서 NaA, NaY, ZSM-5 및 제올라이트 베타를 짧은 시간 내에 합성하는 방법을 보고하였다.

본 발명의 발명자인 박상언 일행은 마이크로파 합성 기술을 도입하여 다양한 미세세공 구조 물질인 ZSM-5, Beta, 다공성 니켈포스페이트, 제올라이트 Y 등을 마이크로파를 이용하여 속성 제조하였으며 다양한 합성경로와 전이금속이 치환된 ZSM-5를 5 분 이내에 합성하는데 성공하였다. 한국특허 제411194호에는 연속적인 마이크로파 장치를 개시하고 있다. 이를 통해 합성된 ZSM-5의 물성은 기존의 상업용 제올라이트와 큰 차이를 보이지 않음이 확인되었다.

일반적인 마이크로파 합성은 수열반응기의 원리와 비슷한 내부 구조를 가지고 있으며 가열시 마이크로파를 이용하느냐 아니면 일반적으로 가열된 열을 사용하느냐에 따라 달라진다. ZSM-5 합성의 경우 TPAOH, 알루미늄원, 실리카원, 물로 구성된 전구 물질을 제조하고 이를 고온 고압용 테프론 용기에 담은 다음 300W의 출력을 이용하여 10분 동안 가열하여 제조한다. 이는 기존의 수열합성보다는 제조 속도가 우수하나 합성량이 적어 대량으로 생산하기에는 아직 개선해야 할 점이 많다.

본 발명의 발명자인 박상언 일행의 한국특허 제411194호에는 ZSM-5의 합성의 경우 연속식을 사용하였으며 그림과 같은 튜브 모양의 반응관을 지그재그 모양으로 거치하였으며 300W 출력의 마이크로파 1대를 이용하고 펌핑속도를 조절하여 연속성을 가지도록 하였다. 그러나 반응관의 튜브를 코일처럼 감는 것이 불가피해 테프론 튜브가 얇고 반응관 내부에서 생성된 ZSM-5의 침적 때문에 튜브의 손상이 발생하는 등 반응관의 제조와 관리가 어려운 문제점이 있었다. 또한 촉매 제조량이 작다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 원가 절감 및 대량생산이 가능한 연속식 마이크로파 수열합성 장치를 제공하기 위한 것이다.

또한 본 발명은 제조비가 싸고 유지 관리가 용이한 연속식 마이크로파 촉매 제조장치를 제공하기 위한 것이다.

또한 본 발명은 오염물 발생이 적고 자원절약, 에너지 절약을 동시에 기대할 수 있는 연속식 마이크로파 촉매 제조장치를 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성

본 발명은, 촉매 생성 반응물 공급기; 상기 촉매 생성 반응물 공급기에 일단이 연결되고 마이크로파 불활성 재료로 된 밀폐형 반응관; 상기 반응관이 장착되도록 양 측벽의 일부에 연통공이 형성되고 마이크로파를 조사하도록 각각 마그네트론이 장착되고 전자파가 차폐된 일련의 다수 마이크로파 조사실; 상기 반응관의 타단이 연결된 촉매 생성물 수집기; 이들을 제어하는 제어수단으로 된 연속식 마이크로파 수열합성 장치를 제공한다.

상기 밀폐형 반응관은 일반적으로 테프론 재질로 된 튜브와 웜기어 또는 스크류로 만들어진다. 유입된 전구물질의 반응성을 원활히 하기 위해 반응기는 고온 고압에도 내구성을 가지는 대략 외경 50 내지 100mm의 파이프가 바람직하다.

상기 마그네트론은 예를 들면 0.5 내지 2.0kw 싱글모드 마그네트론을 사용할 수 있다. 가장 바람직하게는 범용 1kw 싱글모드 마그네트론을 사용한다. 바람직하게는 3 내지 6조의 마그네트론이 사용되고 3 내지 6조의 마이크로파 조사실이 서로 연결된다.

상기 촉매 생성 반응물 공급기에 바람직하게는 10bar에서 50bar까지 조절이 가능한 정압펌프가 설치되고 상기 교반 이송기의 상기 타단에는 10bar에서 50bar까지 조절이 가능한 릴리프 밸브가 설치되어 반응물의 취출량을 조절한다.

나노세공형 촉매 또는 나노입자형 촉매를 제조하기 위하여 유기 전구물질과 용매 및 다양한 무기 골격원을 혼합한 용액을 정액펌프를 통하여 반응관에 공급하고 반응관은 일련의 마이크로파 조사실로 이송하여 일련의 마그네트론에 의하여 연속적으로 마이크로파를 조사하되 반응물질이 충분히 마이크로파를 흡수할 수 있도록 적당한 펌핑 속도로 반응 속도가 조절되도록 가열한다. 이러한 반응은 고온 고압 반응이므로 반응의 위험성을 미리 감지하고 알맞은 반응 조건을 도모하기 위해 반응기 내부에 압력 센서와 온도 센서를 부착하는 것이 바람직하다. 촉매 반응물은 산도에 크게 영향을 받지 않는으나 바람직하게는 염기성 또는 중성 용액이다.

상기 반응관에는 모터가 연결되어 원활한 촉매제조를 위한 혼합과 이송의 동력을 제공한다. 상기 마이크로파 조사실에는 측면 반응관 연통공을 제외하고 전면에 전자파 차단판을 설치하여 반응물질에 흡수되지 않고 반사된 마이크로파를 차단하도록 한다.

원 소재의 정액펌프의 압력의 설정과 반응관 내의 반응물의 온도와 압력을 감지하고 마이크로파의 가열 세기를 간편하게 조절할 수 있도록 제어수단으로 주조작반을 설치하는 것이 바람직하다.

이하 도면에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이러한 설명은 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석하여서는 아니 된다.

설계기준은 1cm 당 0~20Kg의 압력을 가하고 마이크로파에 의한 온도를 일반적인 나노촉매 제조 온도인 실온에서 200℃까지로 설계하고 주입되는 촉매의 양을 시간당 4 Kg으로 하였다. 반응관 관의 직경은 70mm 마이크로파 조사실의 챔버 사이즈는 340mm × 340mm × 210mm로 제작하고 챔버 배열은 각각 50 mm의 유격을 두고 4組를 배치하였다. 또한 50mm 부분에 테프론 파이프 팽창 방지용 고리를 끼우고 온도 센서를 부착하여 안정성을 도모하였다.

나노입자형 촉매를 제조하기 위하여 유기 전구물질과 용매 및 무기 골격원을 혼합한 용액을 호퍼②는 정액펌프를 통하여 반응관⑥에 공급하고 반응관⑥은 마이크로파 조사실④로 이송하여 1 Kw 싱글모드 마그네트론③에 의하여 연속적으로 마이크로파를 조사하되 반응물질이 충분히 마이크로파를 흡수할 수 있도록 적당한 펌핑 속도로 반응 속도가 조절되도록 가열한다. 이러한 반응은 고온 고압 반응이므로 반응의 위험성을 미리 감지하고 알맞은 반응 조건을 도모하기 위해 반응관⑥에 압력 센서와 온도 센서⑩를 부착한다. 주조작반①을 설치하여 원 소재의 정액펌프⑪의 압력과 반응관⑥ 내의 반응물의 온도와 압력을 감지하고 마이크로파의 가열 세기를 간편하게 조절할 수 있도록 하였다. 촉매 생성 반응물 공급기②에 10bar에서 50bar까지 조절이 가능한 정압펌프⑪가 설치되고 상기 교반 이송기의 상기 타단에는 10bar에서 50bar까지 조절이 가능한 릴리프 밸브⑨가 설치되어 촉매수집기⑧로 배출되는 촉매반응물의 취출량을 조절한다.

발명의 효과

본 발명에 의한 연속식 마이크로파 수열합성 장치는 기존의 수열법에 비해 높은 생산성과 에너지 효율성을 가지게 되며 제조 장치가 간편하여 시작품 제작비와 에너지를 절약할 수 있으므로 촉매 생산가격의 경쟁력이 높아진다. 반응 전 전구 물질의 유입과 반응 후 결정화된 생성물은 정액펌프와 반응관을 통해 생성물이 원활하게 이동하고 또한 온도센서와 압력센서를 각각 부착하여 조작의 안정성의 확보가 가능하며 주조작반을 설치하여 각 부분의 제어가 가능하도록 함으로서 작동의 편리함을 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명에 의한 연속식 마이크로파 촉매 제조 장치의 개략적인 단면도이다

도면의 주요부분에 대한 부호설명

- ① 주조작반 ② 호퍼 ③ 마그네트론
④ 마이크로파 조사실 ⑤ 반응관 모터 ⑥ 테프론 반응관
⑧ 촉매생성물 취출 탱크 ⑨ 릴리프 밸브 ⑩ 온도 센서

도면

도면1

