

마이크로 및 매크로 수준에서의 촉매 디자인

한국에너지기술연구원

이승재

촉매에 의한 다상 반응은 정제에서 정밀 화학에 이르기까지 많은 화학 공정에서 사용되고 있다. 삼상 반응에 대해 다양한 상업용 반응기가 사용되고 있다. 이들 중에는 *bubble column*과 *slurry* 혹은 *trickle bed* 반응기들이 있다. 이들 반응기의 선택은 촉매의 특성, 열 및 물질 전달의 제한, 스케일업, 유체역학, 흐름 영역, 압력강하, 액체 정체 등과 같은 다양한 요소에 의해 결정된다. 다상 촉매 반응에 영향을 미치는 요소 중에는 촉매와 반응기 디자인이 해당되며, 이중 마이크로 그리고 매크로 수준에서의 촉매 디자인에 대해 살펴보고자 한다.

1. 마이크로 수준에서의 촉매 디자인

마이크로 수준의 촉매 디자인에서는 다기능성 물질을 개발하거나, 비활성을 줄이는 보호벽을 만들거나 촉매 펠렛 안쪽에 특정 활성물질을 가지도록 하는 등 마이크로 수준에서 비균일한 조성의 촉매 물질을 개발하는 것을 말한다. 나노와 마이크로 스케일의 촉매 디자인이 또한 서로 융합될 수도 있다. 예를 들어, 제올라이트와 다른 마이크로 혹은 매크로 세공의 물질이 다양한 표면에서 성장하면, 가스 선택적 센서와 같은 선택적 확산층으로 사용될 수 있다. 이는 다층의 기능성 물질에 대한 예이지만, 제올라이트의 소수성 혹은 친수성 성질이 성능의 최대화하는 결정적인 요소가 된다. 이는 새로운 물질의 디자인에서 나노와 마이크로 수준 사이의 연결을 나타낸다. 다층의 마이크로 구조 촉매에 대한 사용은 최근 중요성이 증대되고 있으며, 다상 반응을 위한 다양한 새로운 차세대 산업용 촉매들은 이러한 개념에 기초하고 있다.

마이크로 수준에서의 촉매 디자인에 대한 기존의 예들 중의 하나는 펠렛 안쪽에 활성을 갖는 물질의 분포도를 형성하도록 촉매 펠렛을 개발하는 것이다. 촉매 펠렛에서 활성점/활성종들이 최적의 공간적 분포도를 갖도록 하기 위해서는 촉매 펠렛의 서로 다른 위치에서 활성 성분이 활성과 안정성 간에 가장 좋은 타협점을 찾는 것이 중요하다. Citric acid에 존재하는 PtCl_4^{2-} 이온을 흡착시키는 예에서처럼 함께 흡착되는 이온들이 존재하는 경우의 함침에서는 활성 성분이 egg-shell 혹은 egg-white와 같이 경우 따라 선호하는 분포를 갖게 된다. 비균일한 활성점의 분포는 주된 반응이 비가역적인 피독 반응이 수반되는 경우에 장점을 갖는다. 활성

성분이 가장 좋은 분포 형태를 갖도록 하는 중요한 인자는 주 반응과 피독 반응 간의 Thiele moduli이며, 이는 또한 구형의 촉매 펠렛에 활성점을 공간적으로 분포 시키기 위한 최적의 촉매 선택이 가능하도록 한다. Egg-shell 형태의 촉매는 대신 입자 간의 심각한 열 및 물질 전달 제한이 존재하는 경우에 선호된다.

촉매 입자 내의 활성 성분에 대한 분포를 수정하는 것은 carbohydrate의 hydrogenation과 같은 삼상 반응에서 얻어지는 성능에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 반응은 정밀화학과 식품 산업에서 중요한 공정이다. Maltose와 같은 거대 분자들의 hydrogenation은 세공의 입구에 위치하는 것으로 관찰된다. 반면, glucose와 같은 작은 분자들에 대해서는 활성이 활성점 위치에 거의 독립적인 것으로 나타났다. 이러한 개념에 기초하면, 어떤 분자들에 대해 선호하는 hydrogenation 활성을 가지거나 가지지 않는 촉매를 개발하는 것이 가능하다.

이러한 개념을 확장하여, 성능을 개선하기 위하여 서로 다른 성분을 가지는 다중의 층을 사용하는 것처럼 촉매 성분이 마이크로 구조를 가지도록 하는 경우가 있다. 한 예로, 산소가 존재하는 경우 탄화수소에 의해 NO를 환원시키는 촉매가 있다. 담지된 귀금속이 매우 제한되는 온도창에서만 활성을 갖는 것에 반해, 자동차 배기가스에 대한 촉매는 폭넓은 범위의 온도에서 운전되어야 한다. 운전을 위한 온도창이 마이크로 구조를 갖는 촉매를 사용함으로써 상당히 확장될 수 있다. 여기서의 촉매는 서로 다른 활성점과 온도 범위를 가지는 다중 층에 기초한다. 가장 활성이 좋은 촉매는 바닥층에 위치한다.

마이크로 수준에서 촉매 디자인의 다른 개념으로는 마이크로 수준에서 결집된 촉매체 합성이 있다. 미시적인 촉매와 콜로이드는 거시적인 촉매에 비해 크게 다른 촉매 성질을 나타낸다. 그러나 회수의 어려움과 오염이 쉽게 된다는 점으로 인해 이들의 실질적인 사용은 잘 이루어지지 않고 있다. 다양한 해결책들이 최근 이러한 문제점을 극복하기 위해 개발되었다. Polyvinyl pyrrolidone에 의해 안정화된 Pd 콜로이드를 dialyser module의 속이 빈 섬유에 담지시키는 방법이 보고되었다. 속이 빈 섬유들은 상업적으로 다양한 보건 위생 응용에 뿐만 아니라 수처리와 가스처리에 사용된다. 이들의 지름은 대개 작고 막의 두께가 20-50 mm이어서, 작은 촉매 입자들을 안쪽에 담지시키고 동시에 다공성 막을 통하여 반응물이 잘 접근할 수 있도록 한다. 제한된 열적 안정성 때문에, 이러한 해결책은 실온 근처에서 일어나는 반응으로 제한된다. 그러나 이 방법은 수소에 의한 물속의 질산염 환원에 효과적이다. 입자들간의 확산 제한이 존재하는 경우, 질산염 환원에 대한 선택성이 심각하게 영향을 받기 때문에, 매우 작은 입자들이 필요하다. 유사한 개념으로 단일- 그리고 이원 금속 촉매를 polyvinyl alcohol의 hydrogel beads안에 싸여있는 마이크로 크기의 알루미나 펠렛에 균일한 혹은 egg-shell 형태로 담지시키는 방법이 보고되었다. Egg-shell 촉매가 보다 높은 활성을 나타내며, 물속의 nitrite와 nitrate 환원에 좋은 선택성을 나타내었다. 이러한 방법은 고분자 beads에 싸이지

얇은 촉매에서 나타나는 침출의 문제를 동시에 해결할 수 있다. 나노크기의 Pd 입자들을 polyamide-6 membrane 촉매에 담지시킴으로써 해바라기 기름의 hydrogenation에 사용된다. 탄소에 담지된 Pd 촉매를 사용하는 기존의 슬러리 반응기에서 얻어지는 성능에 비하면, 이들 촉매들은 cis 생성물에 대한 상당한 개선을 나타낸다.

다상의 반응에서 마이크로 수준으로 촉매를 디자인하는 데는 다른 가능성들이 있다. 앞서 언급한 예들은 약간의 가능성을 보여주는 것이며, 이러한 새로운 방안들이 응용을 위한 좋은 전망을 제공한다.

2. 매크로 수준에서의 촉매 디자인

효율적인 다상의 접촉과 반응 속도 및 선택성에 대한 영향을 최소화하기 위해서는 매크로 구조의 촉매 구성을 새롭게 개발하여야 한다. 이들 기술들의 선택을 위한 주요 인자들이 되기도 하는 다음의 여러 장점들이 있다. (a) 촉매의 분리와 취급, (b) 촉매에 의한 용액 오염의 최소화, (c) 안전한 조업, (d) 개선된 열공급과 제거, (e) 손쉬운 scale-up과 기술 관리성.

매크로구조의 촉매에는 네가지 주요 형태가 있다. (i) monolith, (ii) foams, (iii) cloths, (iv) membranes. 이들 매크로구조의 촉매들은 가스-고체 형태의 반응을 위해 개발되어 왔으며, 가장 큰 응용 분야 중의 하나는 자동차 배기 가스의 처리를 위한 것이다. 현재 monolith 형태가 전체 자동차 촉매 converter에 사용되고 있으며, foam과 cloth 형태 촉매는 분진을 위한 새로운 촉매 여과장치에 사용된다. 촉매 membrane의 사용은 아직 제한적이지만, 미래에 폭넓은 사용에 예상된다. 삼상 반응에서의 매크로구조 촉매에 대한 응용 또한 중요성이 증가하고 있다. 삼상 반응에서 monolith 사용에 대한 여러 면이 이미 논의되었다.

Monolith는 슬러리와 trickle bed 반응기의 장점들을 조합하면서 단점들은 제거하였다. 특히, 촉매가 채널 벽에 얇은 층으로 코팅됨으로써, 작은 슬러리 촉매의 성질을 가지는 고정된 촉매를 흉내내면서도 마모와 같은 부분은 제거하였다. 상대적으로 높은 구조적 표면적을 얻을 수 있으며, 이는 monolith의 셀 밀도에 의존한다. 이러한 셀 밀도는 높을수록 압력강하가 증가한다. Monolith washcoat는 활성상을 담지시키기 위한 다공성 산화물, 혹은 고분자층의 조절된 열분해에 의해 생성된 탄소질의 층, 마이크로 세공을 가지는 물질 층이 될 수 있다.

Monolith 촉매들은 다른 삼상 반응에서 개선된 성능을 보여준다. 여기에는 H₂O₂ 합성과 같은 진취적인 연구에서부터 최근 완전한 스케일의 공정 (AKZO-Nobel process)으로 개발된 anthraquinone 공정이 포함된다. 얇은 촉매층을 포함하는 monolith 채널의 plug flow는 액상에서의 산화나 hydrogenation과 같은 연속적인 반

응의 경우에 높은 선택도를 나타낸다. 촉매의 조성은 monolith의 축방향으로 점차 변하게 되는데, 산화 반응에서 반응기를 따라 균일한 반응속도를 얻기 위해 이와 유사한 반응기에 대해 연구되었다. 즉, 반응물의 농도가 높은 촉매층 입구에는 비교적 활성이 낮은 촉매를, 반응물의 농도가 낮은 촉매층 끝에는 활성이 가장 좋은 촉매를 사용하도록 하는 것이다.

촉매의 친수성과 관련된 촉매의 젖음성이 monolith의 특정 흐름 특성의 함수로 얼마나 조절되어야 하는지 자세하게 분석되지 못하였다. Monolith 안에서 가스와 액체가 같이 흐르는 경우에 대해, 흐름의 형태는 종종 Tayler 혹은 slug 흐름이라고 불리운다. 가스 방울들과 액체 slug는 작은 monolith 채널을 연속적으로 흐르게 된다. 이러한 흐름 영역은 촉매 반응 면에서는 반응기 성능에 장점으로 작용한다. 그러나 촉매 표면이 가스와 액체 상에 서로 번갈아 노출되어 다른 삼상 반응기와는 다른 형태를 이룬다. 최근에는 소수성의 고체 촉매 표면에 싸인 가스의 존재가 수용성 유기 성분의 산화에 대한 반응 속도를 증가시키는 것으로 나타났다. 용액 상태에서 현탁된 촉매에서와는 달리, 가스와 액체가 번갈아 접촉하는 영역의 존재는 동일 촉매의 젖음성이 monolith에서 다르게 나타난다.

참고문헌

G. Centi and S. Perathoner, "Novel catalyst design for multiphase reactions", Catalysis Today 79-80, (2003) 3-13.