

Supported catalyst spinning disc reactor

촉매를 disc 위에 코팅한 Supported catalyst spinning disc reactor(SCSDR)를 사용하여 유기 합성반응에 적용한 영국의 Newcastle 대학의 연구를 소개하고자 한다.

본 연구에서 선택한 모델은 균일계 촉매를 사용하여 α -pinene oxide (A)로부터 campholenic aldehyde (B)로 전위하는 반응이다. Campholenic aldehyde는 향수 산업에서 매우 중요한 중간체로서 santalol을 제조하는데 사용되며 α -pinene oxide (A)로부터 campholenic aldehyde (B)로의 전위 반응에는 현재 Lewis 산 촉매가 사용되고 있다. 다른 여러가지 조건하에서 이 반응은 100가지도 넘는 부산물을 생성할 수 있다. 산 촉매 전위 반응에 의하여 생성되는 주요 생성물을 그림1에 나타내었다.

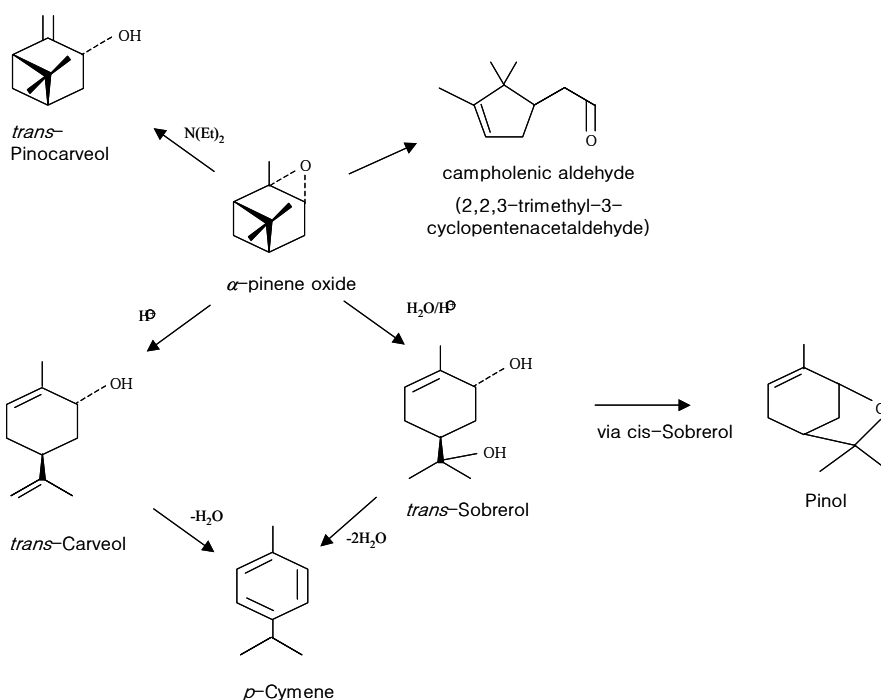


그림1. Lewis 산 촉매 전위 반응에 의하여 생성되는 주요 생성물

상업적으로 사용되고 있으며 가장 잘 알려진 균일계 촉매는 $ZnCl_2$ 와 $ZnBr_2$ 이다. 이 공정은 환경 측면에서 볼 때 매우 큰 문제점을 안고 있는데, 반응이 종결된 후 촉매를 추출하여 분리하는 과정에서 아연에 의하여 오염된 많은 양의 물이 배출된다. 이 때문에 불균일계 촉매를 사용하려고 하는 것이다. 불균일계 촉매는 쉽게 분리할 수 있고 또한 반응기에 고정시킬 수도 있기 때문에 이 문제의 대안이

될 수 있다. Spinning disc reactor (SDR)을 사용하는 장점은 disc 위에 촉매를 고정시키는 것 뿐만 아니라 원심력에 의한 혼합 및 열전달 효과 때문에 촉매의 활성이 매우 높아지고 부반응을 줄일 수 있는 것이다.

정밀화학 제품, 의약품 및 specialty chemical 산업의 미래는 폐기물을 감소시키는 것을 목표로 하는 환경친화적 기술에 달려있다. 이러한 노력의 일환으로, 본 연구에서는 모델로 삼은 전위 반응을 불균일계 촉매를 사용하여 수행하려고 하고 있다. 실리카에 담지된 zinc triflate 고체 산 촉매가 본 전위 반응에 활성이 있고 선택도가 높은 것으로 보고되었다. 이 촉매는 선택도의 감소없이 재생될 수 있다. 본 연구에서는 이 촉매를 SDR에 적용하였다.

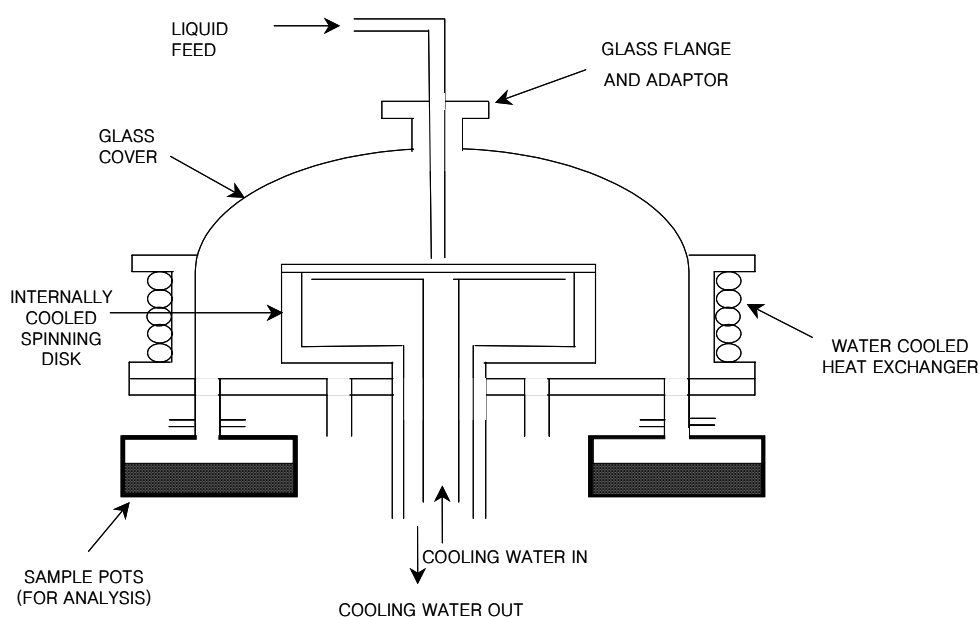


그림2. Supported catalyst spinning disk reactor(SCSDR)의 구조

그림2에 SCSDR을 나타내었고 그림3에 disc 주변을 자세하게 나타내었다. Disc의 크기는 200 mm이고 재질은 스테인레스 스틸로 되어있고 내부에서 열교환이 이루어진다. 또한 SCSDR의 외벽에 자켓이 설치되어 온도를 조절한다. 샤프트 파이프를 통하여 냉각수가 공급된다. 액상의 원료는 disc의 중앙에서 공급된다. Disc에서 생성된 제품은 벽을 타고 내려오면서 냉각된다. Disc의 표면에 에폭시 계열의 glue를 사용하여 촉매(0.05 mmol/g Zn-triflate/SiO₂)를 코팅하였다. 100ml의 1,2-dichloroethane에 1g의 α-pinene oxide을 녹여서 원료로 투입하고 disc의 온도는 85°C로 유지된다. 생성된 제품은 반응기 바닥에 있는 파이프를 연속적으로 모여지게 된다. 열전대를 disc 곳곳에 설치하여 온도를 측정하였다. 수집된 제품 샘플은 GC로 분석하였다. α-pinene oxide의 전위 반응은 회분식 반응기에서도 수

행하여 그 결과를 SCSDR의 결과와 비교하였다. 그림 4에 회분식 반응기의 구성을 나타내었다.

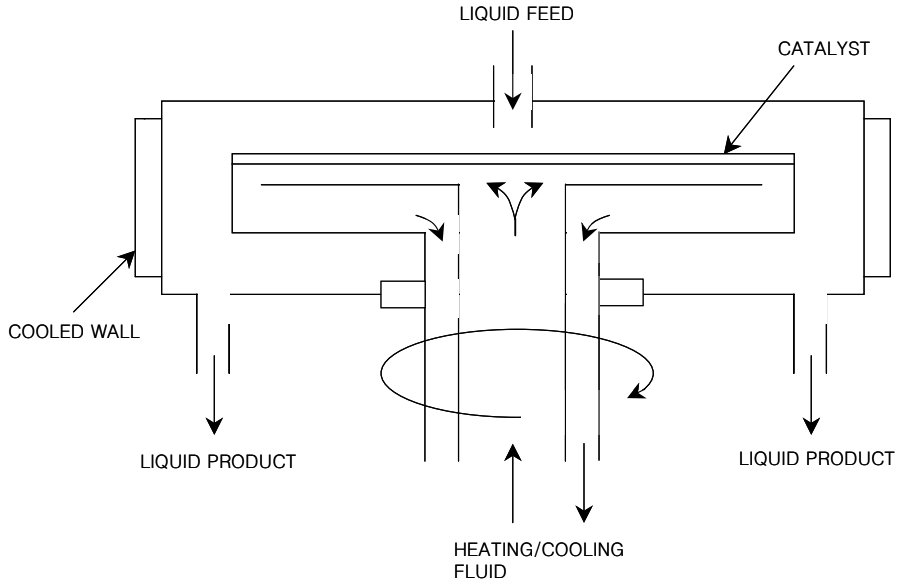


그림3. Supported catalyst spinning disc reactor(SCSDR)의 disc 구조

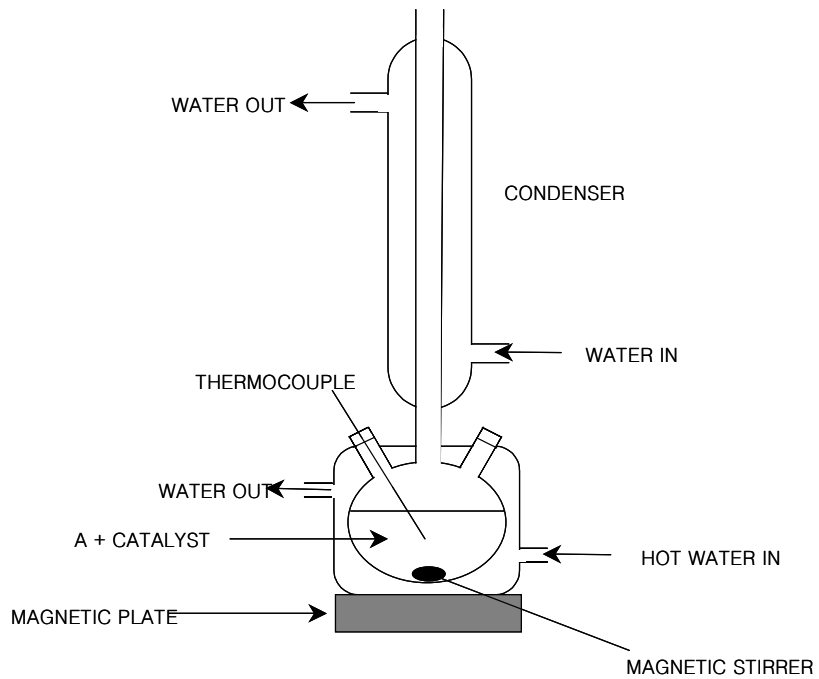


그림4. 회분식 반응기의 구성

촉매의 수명을 결정하기 위하여 60일간 15회의 실험을 수행하였고 각 실험은 2분간 진행되었다. 실험 조건은 disc의 온도가 25°C이고 회전속도는 150 rpm이었다. 그림5에서 보이듯이 전환율은 일정하게 나타났고 촉매의 안정성이 높음을 알 수 있다. 무엇보다도 중요한 것은 disc 표면 위의 촉매에 변화가 없었다는 것이다. 그림6에 85°C에서 원료의 투입속도를 4 ml/s로 일정하게 하고 회전속도를 변경하여 전환율의 변화를 측정한 결과를 나타내었다. 이 때의 전환율은 100%를 보여주고 있다. 낮은 회전속도에서 chempholenic aldehyde의 선택도는 매우 낮게 나타났다. 그 이유는 높은 반응성 때문이다. 원료의 투입속도를 증가시키면 전환율은 감소하나 선택도가 높아지는 것으로 그림7에 나타났다. 그림8에 선택도와 체류시간의 관계를 나타내었다. 체류시간이 짧을 경우 전환율이 낮아지지만 부반응이 감소함을 알 수 있다.

SCSDR의 성능을 향상시키기 위하여 3개의 SCSDR을 나란히 연결한 경우에 대하여 모사를 수행하여 그림9에 나타내었는데 전환율과 선택도가 같이 향상됨을 알 수 있다.

회분식 반응기의 결과를 그림10에 나타내었는데 전환율은 매우 높으나 선택도가 낮은 것을 알 수 있다. 표1에 회분식 반응 실험 결과와 SCSDR의 결과를 비교하여 나타내었다.

회분식 반응기를 사용할 경우 그림 11와 같이 촉매의 분리공정이 필수적이고 비용이 커지나 SCSDR을 사용할 경우 촉매를 분리하는 별도의 공정을 제거함으로써 공정의 효율을 매우 크게 높일 수 있다.

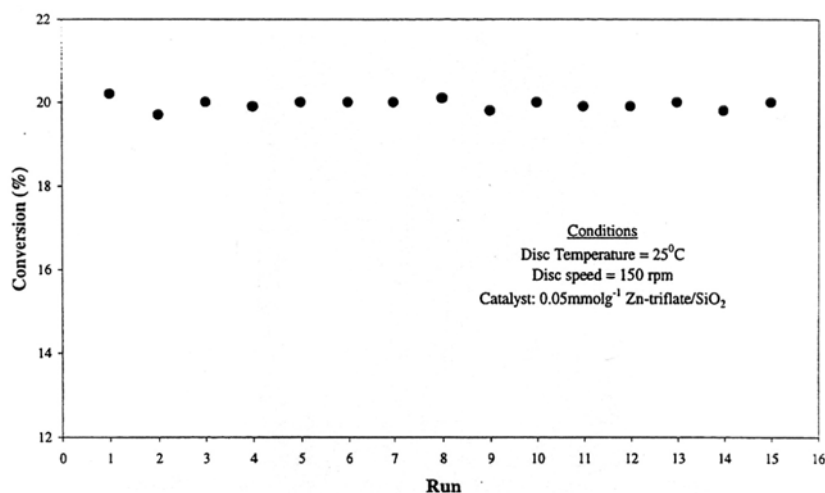


그림5. 촉매 수명

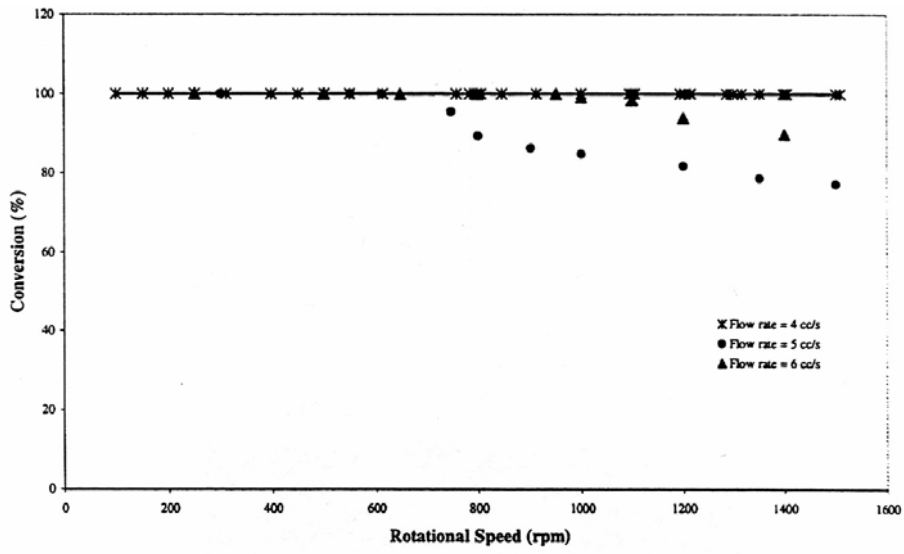


그림 6. 투입속도와 전환율과의 관계

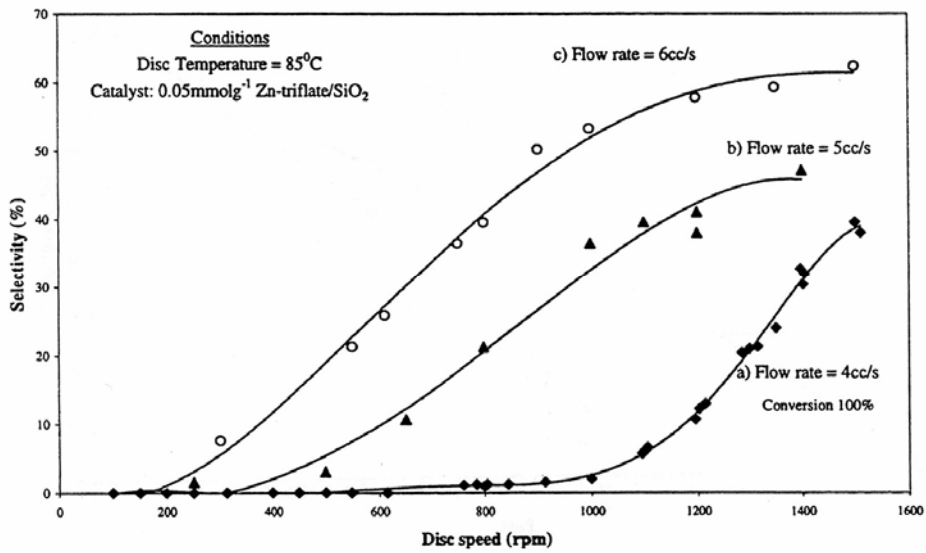


그림 7. 원료 투입속도와 선택도와의 관계

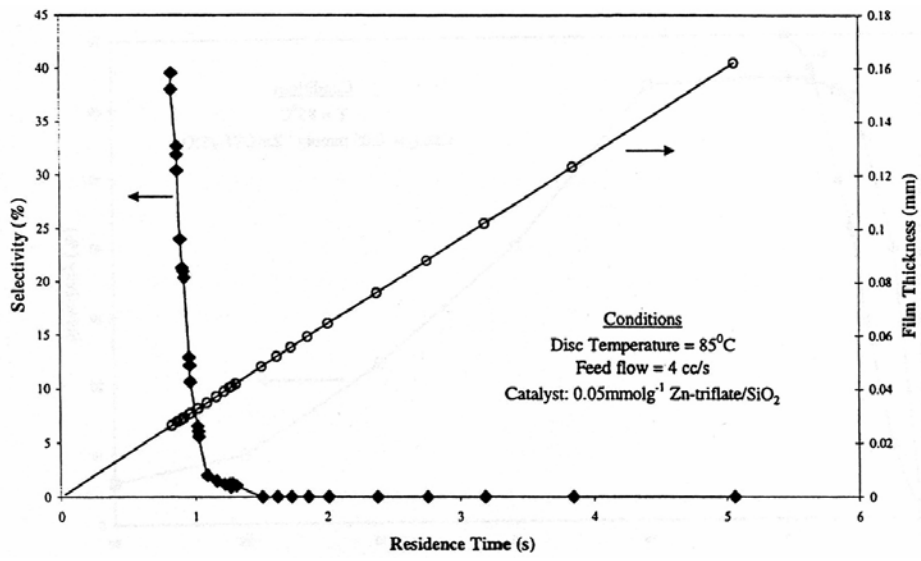


그림8. 체류시간 변화에 따른 선택도의 변화

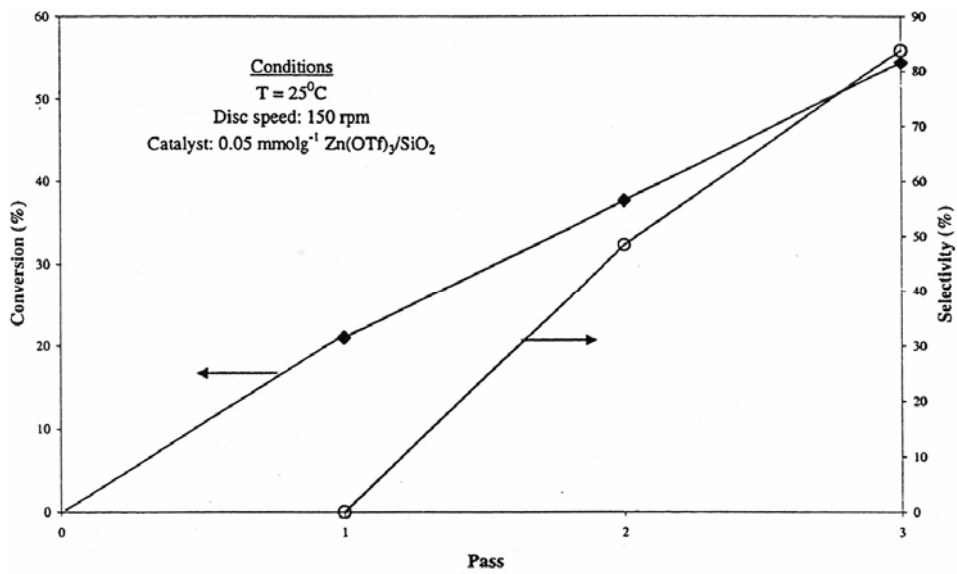


그림9. SCSDR 3개를 연속으로 연결했을 때의 모사결과

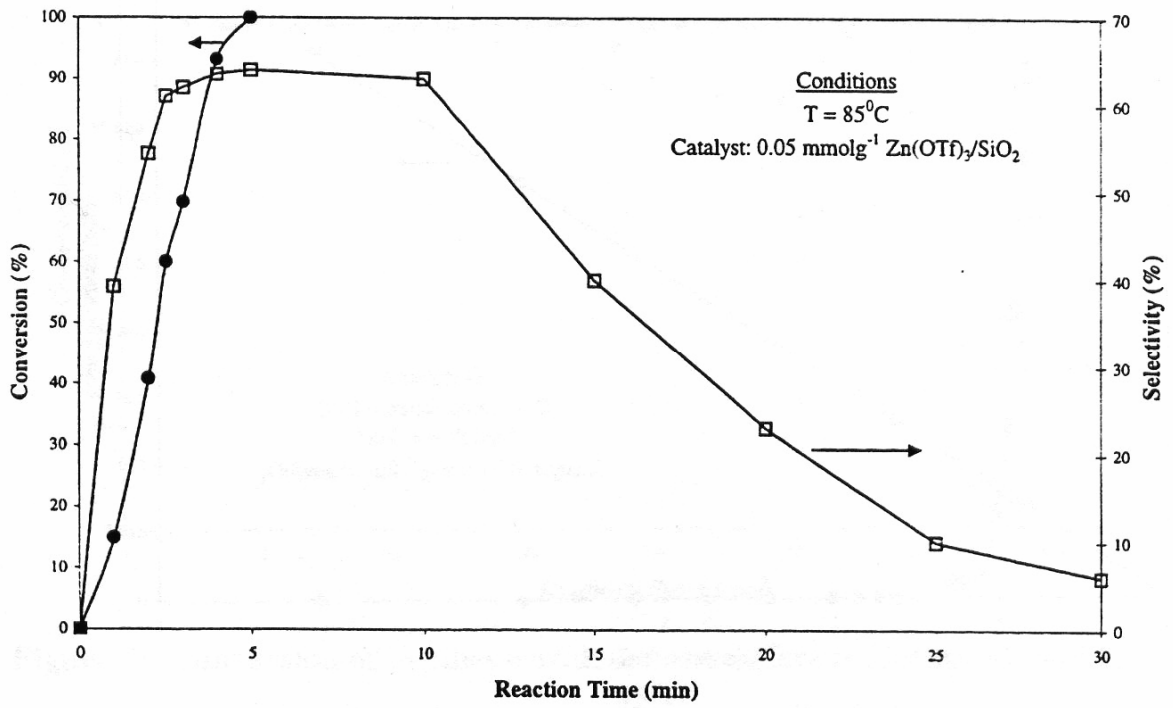


그림10. 회분식 반응기의 실험 결과

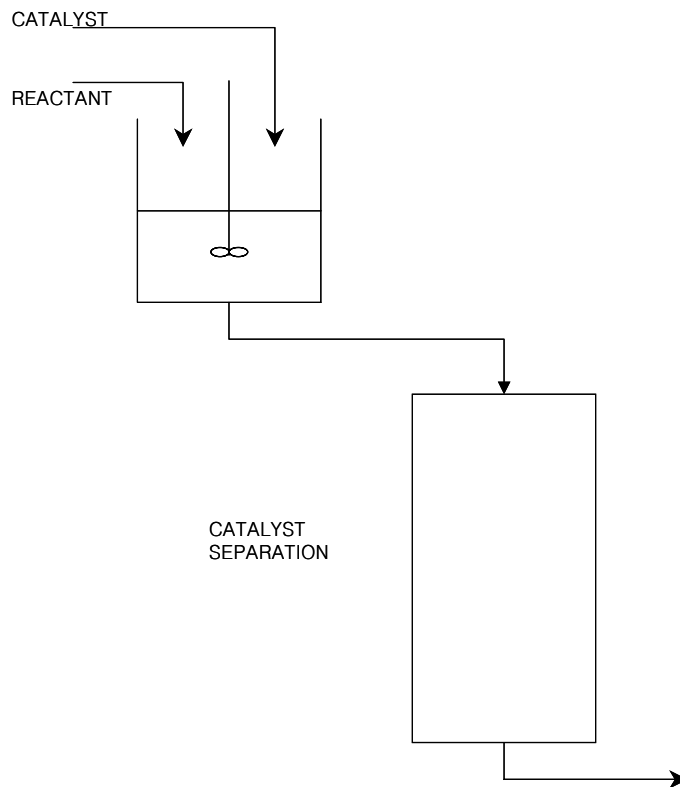


그림11. 회분식 반응공정

표1. 회분식 공정과 SCSDR의 비교

	Batch Process	SDR (Continuous)
Process time (s)	300	1
Processed feed	1.2kg per hour	209kg per hour
Conversion (%)	100	100
Selectivity (%)	64	62
Note	Catalyst separated from the product mixture	No loss of catalyst