

Applications of Microreactors for Gas Phase Reactions

한국에너지기술연구원

이승재

매우 작은 반응 부피에 의한 안전한 운전, 특정 반응 조건에서의 운전, 반응온도의 직접적인 조절, 높은 부피당 표면적 비율로 인한 효율적인 열교환 등의 마이크로 반응기가 가지는 독특한 장점을 이용하기 위해, 여러 가스 반응 혹은 고체상의 촉매와 가스와의 반응들이 모색되고 있다.

1. Hydrogenation of various substrates: CDT, COD and benzene

독일의 TU Chemnitz에서는 촉매가 코팅된 마이크로 반응기를 이용하여 c,t,t-1,5,9-cyclododecatriene (CDT)의 수소화 반응에 대해 조사하였다. 기존 연구에서는 마이크로 반응기를 이용하여 물질과 열전달을 향상 시키려는 반면, 이 조사에서는 촉매가 코팅된 마이크로 반응기의 세밀한 미세구조로 인하여 체류시간의 분포가 좁다는 점에 주목하였다. 이러한 점은 기존의 고정층 반응기에서 나타나는 불규칙한 채널흐름 현상과는 완전히 다른 결과를 보여준다. 한 예로 마이크로 채널을 가지는 판을 배열한 마이크로 반응기와 똑같이 제작된 마이크로 채널을 가진 판들을 작은 조각으로 잘라 불규칙하게 쌓아 놓은 반응기를 비교하였다. 첫번째의 반응기에서는 유체 흐름이 규칙적인 반면, 두번째 반응기에서는 유체의 흐름이 불규칙하다는 점을 제외하고는 다른 실험조건을 동일하게 하였을 때, 첫번째 마이크로 반응기에서 선택도-전환율 관계가 훨씬 좋게 나타났다.

2. Selective oxidations: Maleic anhydride and ethylene oxide synthesis

공기 대신 순수한 산소를 이용하였을 때, 마이크로 반응기에서의 ethylene oxide 합성 반응에 대해 조사되었다. 이러한 반응에서는 안전성의 문제로 대개 공기가 사용되어 왔다. 그러나 마이크로 반응기를 이용한 실험에서는 폭발영역에서도 안전한 실험을 수행할 수 있었으며, 약 50%의 선택도에서 29%까지의 수득율을 얻을 수 있었다. 이는 ethylene oxide의 합성 반응에 마이크로 반응기(그림 1 참고)의 사용이 기존의 고정층 반응기 사용보다 더 유리할 수 있음을 나타낸다.

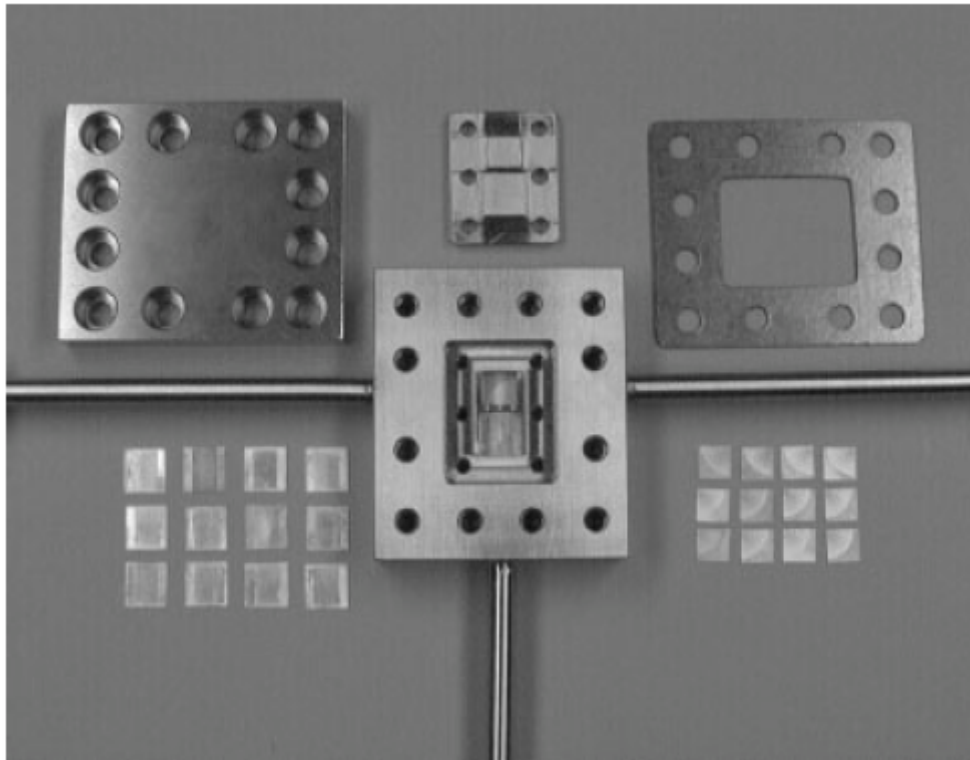


그림 1. Microreactor for ethylene oxide synthesis. Mixer and catalyst plates, made by variants of the LIGA process or wet-chemical etching, are inserted in a stainless steel frame.

3. Processes with safety relevance: H_2/O_2 reaction

Ethylene oxide 합성 반응에서 보다 더욱 폭발성이 큰 영역에서 마이크로 반응기의 안전성을 조사하기 위해 수소와 산소의 반응이 여러 연구자들에 의해 시도되었다. 실제 이 반응은 적절한 촉매와 안정화 수용액이 제공되는 조건에서는 anthraquinone 공정 대신 직접 수소와 산소로부터 과산화수소를 생산할 수 있는 매우 산업적 관심이 높은 반응이다. 그러나 마이크로 반응기를 이용한 조사에서는 선택성이 없는 촉매를 사용함으로써 물이 생성되었다. 이는 재난 수준의 사고를 야기하는 매우 위험한 공정임에도 불구하고, 마이크로 반응기의 제한된 공간에서는 매우 안전하게 수행될 수 있음을 보였다. 이들 연구 결과를 바탕으로 하여 모듈화된 혼합기, 반응기, 열교환기로 구성되는 마이크로 시스템이 제안되었다 (그림 2 참고).

4. Oxidation of ammonia

암모니아의 산화반응을 위해 얇은 덮개 판과 안쪽 면에 촉매가 코팅된 실리콘막으로 구성된 마이크로 반응기가 사용되었다 (그림 3 참고). 막의 두께와 재질에 따라 암모니아 산화반응과 열 소실 사이의 상호관계가 달라지게 되며, 그 결과 생성

되는 물질의 종류와 양이 크게 다르게 나타났다. 어떤 막반응기에서는 N_2 와 NO 만이 생성물로 관찰되는 반면, 다른 막반응기에서는 다른 반응기에서는 생성되지 않는 N_2O 가 관찰되기도 하였다.

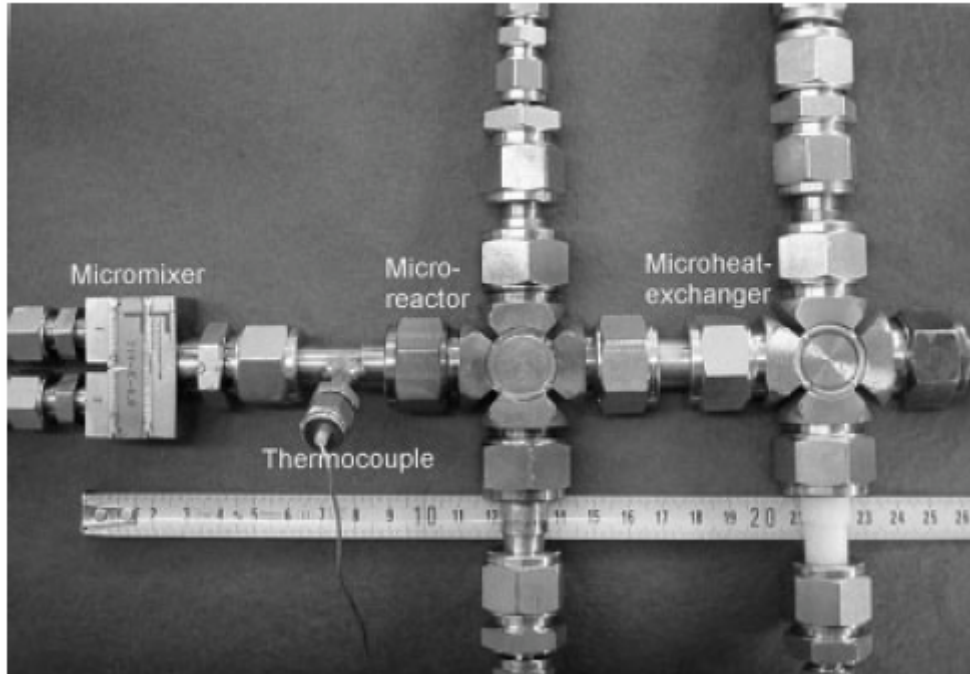


그림 2. FZK standard microreactor components used for H_2/O_2 contacting to yield water. A sequence with a mixer, reactor and heat exchanger was employed.

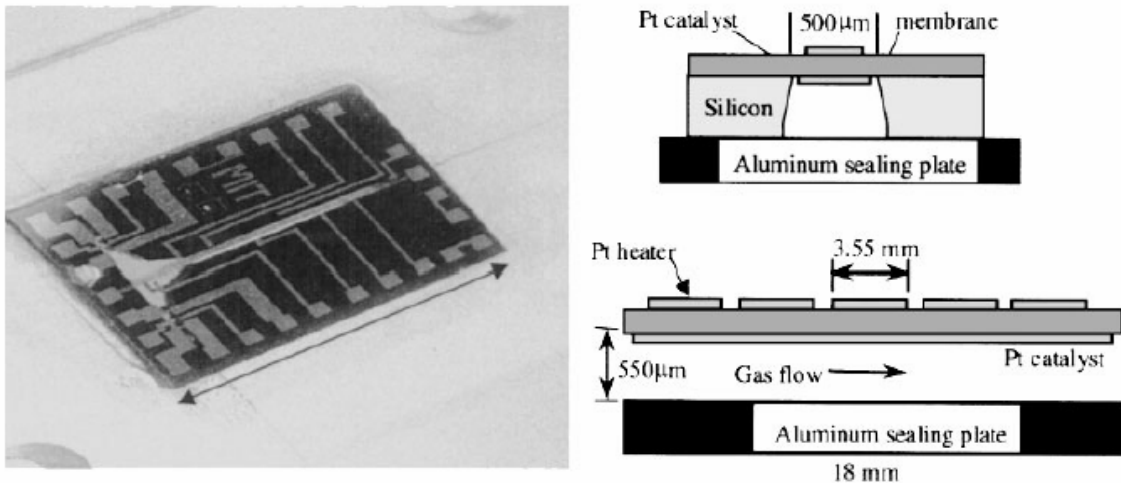


그림 3. Photograph of an MIT reactor for gas phase process that was used for the oxidation of ammonia among other reactions. This integrated reactor concept includes also miniaturized sensors and heating units. A central part of the reactor is a thin membrane that serves as carrier for a catalysts layer, as can be seen from its cross-sectional view.

5. Oxidation of methanol to formaldehyde

그림 3에서 보여진 마이크로 반응기와 유사한 개념의 반응기를 이용하여, 700-900 °C에서 메탄올로부터 formaldehyde의 합성이 시도되었다. 마이크로 반응기 디자인에 따른 온도의 균일성과 가열 및 냉각속도의 영향에 대한 사전 조사를 통해, formaldehyde의 합성에 사용된 마이크로 반응기에서는 냉각속도를 1200 °C/s까지 증가시킬 수 있을 것으로 예측되었다. 한편, 기상의 나트륨이 존재하고 앞서 언급한 반응기와는 다른 개념의 반응기에서 같은 반응이 시도되기도 하였다.

6. Nonoxidative dehydrogenation of propane

직경이 3-10 μm 의 필라멘트로 구성되는 촉매층을 이용하여 프로판의 nonoxidative dehydrogenation 반응이 조사되었다. 이 방법은 막반응기 기술과 유사하여, 생성물을 분리막을 이용하여 제거함으로써 반응평형을 초과하는 전환율을 얻을 수 있었다.

7. Periodic processes: oxidation of isoprene and dehydration of isopropanol

반응물의 농도를 빠르게 변화시킴으로써 citraconic anhydride를 얻기 위한 isoprene의 산화반응을 향상시키고자 하였다. Isoprene과 공기를 주기적으로 번갈아 마이크로 반응기에 공급하였을 때, 선택도가 약 25%까지 나타났으나, 이는 반응물을 주기적으로 공급하지 않은 경우보다 우수한 결과는 아니다. 다만, 이와 같은 방법은 안전성과 공정조절, 체류시간 분포에 있어서 이점이 있을 것으로 예상된다. 특히 체류시간 분포와 관련하여 층류의 포물선형 속도분포에 대한 확산의 영향 등이 조사되기도 하였다. 한편, 마이크로 반응기를 이용하여 온도를 주기적으로 변화시켰을 때, isopropanol의 dehydration 반응의 변화가 정량적으로 조사되었다.

8. Industrial gas phase investigations

산업 분야에서는 DuPont, Wilmington (USA), BASF, Axiva 등이 마이크로 반응기 개발에 있어 개척자에 속하며, 한편 UOP, Chicago (USA)는 최근 이 주제에 관심을 갖고 산업분야에서 마이크로 반응기의 개발을 촉진시키기 위해 노력하고 있다.

DuPont사는 실리콘 기판을 이용하여 각각의 기판이 열교환과 촉매반응을 위한 기능을 갖도록 하여 하나의 마이크로 시스템을 구성하였다 (그림 4 참고). 이 마이크로 시스템은 methyl formamide로부터 methyl isocyanate를 합성하기 위해 사용되었으나, 생성물의 선택도가 매우 낮게 나타났다. 이는 반응기 내의 비이상적인 온도

분포 때문인 것으로 해석되었다.

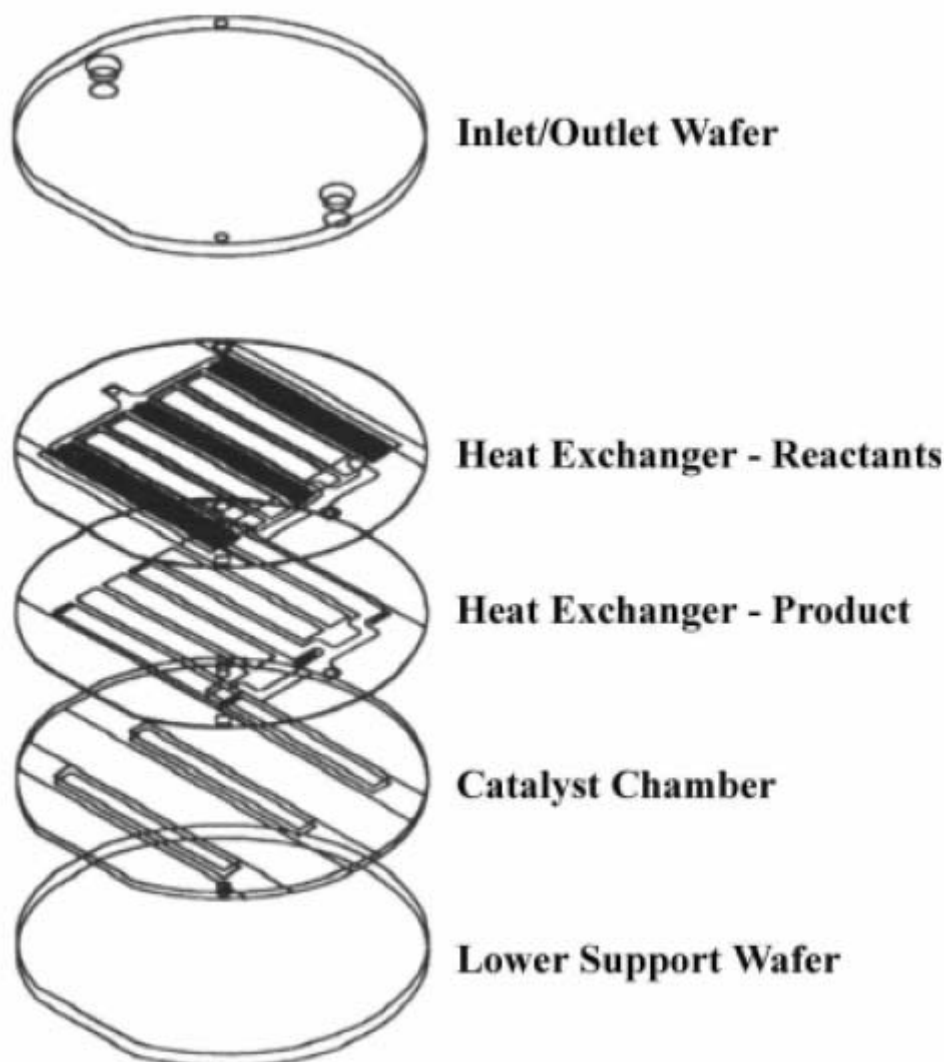


그림 4. Components of a DuPont microreactor, a modular system developed for various gas-phase reactions. The silicon wafer employed contains different functional units.

BASF는 은 촉매를 이용한 알코올의 oxidative dehydrogenation 반응으로부터 알데하이드를 얻기 위해 여러 반응기를 테스트하였다. 기존의 반응기에서는 선택도가 예상외로 상당히 낮은 결과를 보임에 따라, 체류시간의 감소와 열의 제거를 개선하기 위한 마이크로 반응기의 사용이 시도되었다. 그 결과 55%의 전환율과 96%의 선택도를 나타내었다. 비록 마이크로 반응기가 생산 목표량을 얻기 위한 방법으로서의 해답을 제시할 수는 없었지만, 반응기에서 얻어낼 수 있는 최대의 값을 예측할 수 있도록 하는 도구로서 사용될 수 있음을 보여주는 좋은 예로 평가된다. 또한 마

이크로 시스템을 이용하여 알데하이드와 아민으로부터 Schiff base를 합성하기 위한 시도가 이루어지고 있다.

참고문헌

- Hessel V and Löwe H, “Microchemical Engineering: Components, Plant Concepts, User Acceptance – Part II”, **Chem. Eng. Technol.** 26(4) (2003) 391-408.