Chemical microprocess technology – from laboratory-scale to production

한국에너지기술연구원
이승재

Chemical microprocess 기술의 응용 사례를 살펴보기 위하여, 2004년 Chemical Engineering Science 59에 개제된 H. Pennemann, V. Hessel, H. Löwe의 논문 "Chemical microprocess technology – from laboratory-scale to production"을 정리하여 보았다.

Chemical microprocess 기술은 새로운 제조 방법을 이용한 정밀화학 제품의 합성과 screening의 분야에 성공적으로 적용되고 있다. 적용 사례들을 살펴보면, microprocess 기술을 통해 합성물질의 라이브러리 작성이나 촉매의 연구를 위한 새로운 screening 기법이 가능하다. 또한 정밀화학 제품의 새로운 제조 방법 도입과 산업 스케일의 화학물질 생산을 위한 새로운 가능성을 보여준다.

소위 chemical micorprocess라고 하는 연속식 마이크로 유체를 응용한 화학적 합성과 프로세스는 마이크로 기술과 화학공학 분야에서 관심이 크게 증가하고 있다. 마이크로 채널에서의 화학적 프로세스와 새로운 화학 반응은 실험실 수준에서의 연구를 보다 깊이 있고, 다양하게 이루어질 수 있도록 하며, 관련 정보의 습득이 신속히 이루어지도록 한다. 이러한 목적에 사용되는 반응기들은 상대적으로 작으며, 칩 기반의 반응기 (chip-based reactors)나 마이크로 반응기 (microreactors)로 알려져 있다. 이와 비교하여, 마이크로 구조를 가지면서 외형이 보다 큰 장치는 마이크로구조 반응기 (microstructured reactors)라고 부른다.

칩 기반이 반응기나 마이크로 반응기가 생산을 목적으로 사용될 수 있는지는 명확하지 않다. 많은 경우에 이는 평행의 수많은 마이크로 채널들을 운전하는 것과 관련될 수 있으며, 따라서 공정 제어를 위한 비경제적 지출을 야기할 수 있기 때문이다. 반면, 마이크로 구조 반응기는 보다 큰 용량에 대해 디자인되며, 결과적으로 생산 목적에 보다 적합하다 ([그림 1] 참고).

이같이 서로 다른 형태의 반응기들을 이용하여, chemical microprocess 기술이 다양한 분야에서 실험실 수준의 스케일을 생산 수준의 스케일로 가능하게 된다.

이들 중에는 screening 응용분야가 해당되며, 합성물질의 라이브러리 생성이나 속도론적 데이터를 얻기 위한 목적과 기존의 반응조건에서 실험하기 어려웠던 예외적인 반응조건에서의 반응 실현을 위해 사용된다. 최소한 정밀화학 물질의 생산을 위한 몇몇 공정에서 마이크로 기술을 성공적으로 이용하여 반응 결과물의 향상을 가져왔다.

[그림 1] Glass devices as examples for micromixers (left; typical flow rate: up to 3 $dm^3\ h^{-1}$) and microstructured high throughput mixers (right; typical flow rates: up to 1 and $5m^3\ h^{-1}$, respectively, at a pressure drop of 3 bar).

이러한 성공 사례들로 Faster and more reliable screening and facilitation of of in-depth kinetic studies 분야에서는 다음과 같은 연구 결과들이 있다.

- Sequential combinatorial synthesis of pyrazoles
- High throughput catalyst screening and kinetic studies

또한 'New' Chemistry 분야에서는 다음의 반응에 대한 사례들이 보고되었다.

- Suzuki–Miyaura coupling
- Direct fluorination of aromatics and aliphatic reactants
- Photooxidation of dienes by singlet oxygen

한편 Fine chemical and functional chemical production 분야에서는 아래의 반응들에 성공적으로 적용되었다.

- Synthesis of phenyl boronic acid
- Synthesis of azo pigments
- Monochlorination of acetic acid

Chemical microprocess 기술은 일반적으로 빠른 혼합이나, 정확한 온도 제어, 빠른 가열이나 냉각과 같이 특정 온도 조건이 필요한 공정에 대해 유리한 장점을 나타낸다. 안정성 문제가 큰 이슈가 되는 몇몇 경우에는 chemical microprocess 기술의 잇점을 예측할 수 있다. 부피/표면적 비의 관점에서, 작은 반응 부피를 가지는 공정에서는 제어가 보다 용이하다는 것이 톨루엔의 직접 불소화 반응이나 singlet 산소에 의한 diene의 광산화 반응 등을 통해 증명된다.

경우에 따라서는 chemical microprocess 기술의 잇점을 예측하기 어려울 수도 있다. Dicarbonyl의 불소화 반응과 염기성 첨가제를 사용하지 않는 Suzuki-Miyaura coupling 반응에서 지적된 바와 같이, 반응기 부피와 반응기 내무 표면적 사이에 선호하는 비가 존재하는 경우가 이에 해당한다.

Chemical microprocess 기술의 응용분야는 점점 증가하고 있는 추세이며, 또한 점차 산업적 공정과 관련된 분야로의 응용이 확대되고 있다. 또한 chemical microprocess 기술을 대용량의 산업 공정에 적용하기 위한 첫 단계들이 진행되고 있다. 한 예로 독일 BMBF의 재정지원을 받은 DEMIS 프로젝트에서는 기화된 과산화수소에 의해 propene을 propylene oxide로 전환시키는 촉매반응에 대해 pilot-scale의 연구가 진행되고 있다. 마이크로 구조의 falling film 증발기와 마이크로 구조의 혼합기, 마이크로 구조의 반응기를 포함하는 이 반응기의 크기는 이층집의 크기만하다. 2003년 이후, 이 반응기를 통해 시간당 약 1 kg의 propylene oxide의 생산을 위해 250 시간 이상 운전하는데 성공하였다.

UOP에서는 연간 약 150,000톤의 과산화수소를 생산하기 위한 설비 구축을 준비하고 있다. 현재 공정 개발은 pilot 공정 단계에 있으며, 생산 공정의 기본적인 설계뿐만 아니라 경제적 타당성도 검토되고 있다. 여기에는 마이크로 구조의 혼합기를 사용하여 촉매 존재 하에서 비활성 가스를 사용하지 않고 수소와 산소를 직접 접촉시킨다. 한편 선택도를 높이기 위해서는 부분적으로 산화된 귀금속 촉매를 사용하는 것이 중요하다. 그렇지 않으면, 물만 생성된다든가 아니면 전혀 반응이 일어나지

않게 된다. IMM에서는 마이크로 혼합기와 함께 장착된 mini-trickle bed 반응기에 과산화수소 선택성을 갖는 촉매를 넣어 사용하였다. UOP 공정에서는 촉매 g당 시간당 2 g의 과산화수소를 생산하는 공간-시간 수율을 나타냈으며, 이는 기존의 문헌치를 초과하는 값이다. 게다가 기존의 공개된 공정에서 보다 현저히 낮은 20 bar의 압력에서 운전되며, 산소/수소의 비를 낮춤으로써 원재료를 절감할 수 있다. 폭발할 수 있는 산소/수소의 비율에서 선택도와 전환율이 향상되는 것으로 나타남에 따라 UOP는 이러한 결과를 재현하고 조건과 속도론적 데이터를 얻기 위해 pilot-scale의 테스트를 수행하였다. 지금까지 1.5-3의 산소/수소 비율에서 90%의 전환율과 85% 정도의 선택도를 보였다. 이같이 chemical microprocess 기술의 상업화를 위한 노력이 활발히 이루어지고 있다.

여기에 언급된 여러 예들을 통해 알 수 있는 것은 chemical microprocess 기술은 이미 여러 생산 규모에 적용 되고 있다는 점이며, 그 범위는 신용카드 크기의 마이크로 장치를 이용한 소규모에서부터 마이크로반응기를 이용한 실험실 규모의 합성을 거쳐 마이크로 구조의 반응기를 이용한 산업적 규모의 생산에 이르기 까지 확대되고 있다.