

# 다상계 촉매반응을 위한 마이크로 구조의 반응기

한국에너지기술연구원  
이승재

최근 다상계의 촉매 반응용 마이크로 구조의 반응기 (micro structured reactors; MSR)가 연구되고 있으며, 여기서는 2005년 *Catalysis Today* 110에 실린 L. Kiwi-Minster와 A. Renken의 리뷰 논문 “Microstructured reactors for catalytic reactions” 중 관련 내용을 정리하였다.

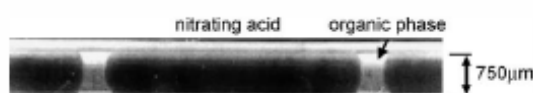
액체를 포함하는 다상 반응에서는 반응물의 혼합과 계면 물질 전달이 매우 중요하다. 마이크로 반응기에서는 층류가 우세하고, 액체의 확산계수는 기체의 확산계수보다 4 차수 정도 작다. 따라서 효과적인 반응기 성능을 얻기 위해서는 혼합이 매우 중요하다. 마이크로 혼합기에 유용한 수동적, 능동적 혼합에 대해 Hessel 등이 최근 리뷰하였으며, Doku 등은 다상 접촉을 위한 마이크로 반응기 디자인에 대해 리뷰하였다. 여기에서는 (a) 균일계 촉매를 이용한 액상 반응, (b) 고상 촉매를 이용한 액상 반응, (c) 기-액-고의 다상 촉매 반응이 논의된다.

## 1. 균일계 촉매를 이용한 액상 반응용 MSR

화학산업에서는 수많은 반응들이 대용량 스케일에서 실행되고 있으며, 이들 반응은 발열량이 크고 두 개의 액상을 포함한다. 일반적으로 반응은 단지 하나의 상에서만 일어나지만, 혼합되지 않는 두개의 액체사이에 물질 전달과 화학반응이 밀접히 연관되어 있다. 정해진 등온조건에서 각 단계가 정확히 결정되어야 화학반응기를 최적화하여 디자인할 수 있다. Dumann 등은 시험반응으로 발열량이 높은 방향족 고리의 질화반응을 선택하였다. 이 균일계 촉매 반응은 농축된 황산과 nitricphosphan acid의 혼합물로 구성된 수용액상에서 이루어진다. 이 반응에 대한 연구를 위하여, 모세관형 마이크로 반응기 (capillary-microreactor)가 개발되었다. 이 반응기에서는 열전도율이 높아 등온 조건이 가정되었으며, 두 개의 액상이 각각 plug-flow 형태로 번갈아 흐르게 된다. 따라서 두 액상 사이의 물질 전달을 위한 표면적이 일정하고 균일해진다 ([그림 1] 참고). 질화 반응에서는 원하는 생성물뿐만 아니라 병렬과 연속 반응을 통해 부생성물이 만들어진다. 그러므로 반응기에서 계면사이의 물질전달과 체류시간분포에 따라 생성물의 수율과 선택도가 크게 영향을 받는다. 모세관형 마이크로 반응기에서는 반응기내 유체가 plug-flow 형태의 흐름을 가짐에 따라 두 상사이의 물질 전달 속도가 높아지는 것으로 나타났다.

Antes 등도 마이크로 반응기를 이용하여 온라인 형태의 분석 기술을 개발하고

자 유기물질을 질화시키는 반응을 시도하였다. 반응 생성물의 빠르고 정량적인 결정은 반응 메커니즘과 속도론적 모델을 정하는데 중요하다. 일련의 연속적인 반응을 막기 위해서는 반응혼합물의 빠른 급냉과 상분리가 필요하다. 황산을 이용하지 않고 fuming nitrous acid를 사용하여 톨루엔을 질화시켰을 때, 마이크로 반응기의 벽 온도가  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이고 공간 시간이 3 s인 조건에서 89-92 %의 mononitrotoluene 수율을 얻을 수 있었다. 또한 para-치환된 생성물의 선택도도 기존의 공정에서 33 %인 것과 비교하여 43.5 %로 크게 증가한 것을 볼 수 있었다. 이 같은 para 생성물의 선택도가 높은 것은 유기상과 수용액상의 경계가 크게 확장되었기 때문인 것으로 보인다.



[그림 1] 모세관형 반응기에서의 액-액 두 상의 plug-flow

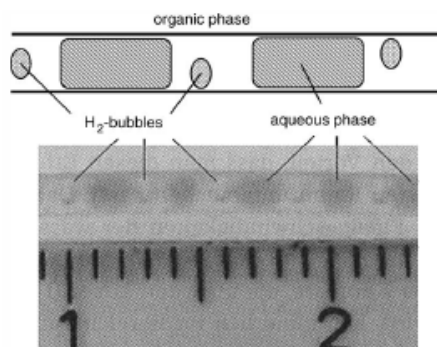
액상에서 빠른 발열반응에 대한 속도론적 데이터를 얻기 위해 Schneider 등은 마이크로 반응기와 마이크로 열량계 칩을 결합한 새로운 시스템을 개발하였다. 마이크로 반응기의 작은 채널은 기존의 열량계와는 달리 발열량이 큰 반응에 대한 속도론적 특성을 얻기 위한 좋은 조건을 만족 시킬 수 있다. 한편, 마이크로 채널에서의 빠른 혼합이 빠른 반응 특성에 큰 역할을 함에 따라, iodate-iodide 시스템을 이용하여 마이크로 혼합 특성이 관찰되기도 하였다. Jönsson 등은 T-자 형태의 MSR을 이용하여, 반응조건을 최적화하고자 하였다. 사용된 반응은 lanthanide-pybox complex를 촉매로 하는 benzaldehyde의 enantioselective silylation이다. 기존의 회분식 반응기에 비해 더 짧은 반응시간에서 높은 전환율을 얻을 수 있었다. Enantioselectivity는 마이크로 반응기와 회분식 공정에서 각각 73 %와 76 %로 비슷하였다.

Önal 등은 수용액상에서  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde의 선택적 수첨반응을 위해 단일 모세관형 PTFE 마이크로 반응기를 사용하였다. 촉매로 사용된 Ru(II)-TPPTS (triphenylphosphantrisulfonat-sodium)은 수용액속에 용해시켜, 유기상인 반응물과 생성물로부터 물리적으로 분리되었다. 환원제로는 수소가 사용되었다. 이때, 유기상에 있는 기체 방울이 유기/수용액 상과 번갈아 plug-flow 형태로 흐르게 된다 ([그림 2] 참고).

전체 반응 속도는 액/액 상간의 물질 전달에 크게 영향을 받는다. 모세관의 지름을 줄이게 되면 비표면과 유기상에서의 내부 재순환이 증가하여 부피당 물질 전달 속도가 향상된다. 위 반응의 경우, 채널 지름을  $1000\text{ }\mu\text{m}$ 에서  $500\text{ }\mu\text{m}$ 로 줄였을 때, 전체 반응속도가 세 배정도 증가하는 것으로 나타났다.

마지막으로 마이크로 구조의 반응기는 균일계의 액상 촉매를 screening하는데 유용한 도구로 사용될 수 있다. 이러한 목적으로 allylic alcohol의 액/액 이성화 반응

을 위한 수용성 촉매를 개발하는데 사용되고 있다.

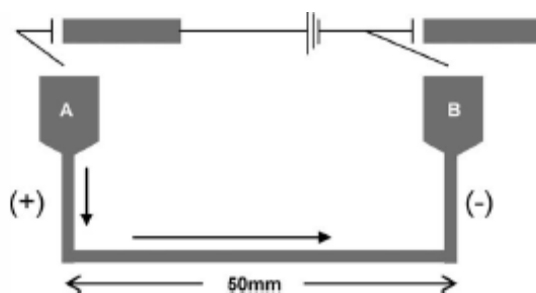


[그림 2] 모세관형 마이크로 반응기에서 기-액-액 삼상의 유체역학적 형상

## 2. 고-액 촉매 반응을 위한 MSR

불균일계 촉매의 사용은 촉매의 회수와 재활용에 유용하지만, 열 및 물질 전달의 제한성이 가장 큰 문제점이다. 이러한 문제점은 복잡한 반응계에서 선택도와 수율에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. MSR이 높은 비표면적을 가짐에 따라 전달현상 문제는 일부 혹은 완전히 줄일 수 있다.

Suzuki coupling 반응을 위해 400  $\mu\text{m}$ 의 내경을 가진 Pyrex glass capillary MSR이 Basher 등에 의해 개발되었다 ([그림 3] 참고). 팔라듐 나노입자를 촉매로 사용한 이 모세관형 반응기에서, 반응물의 흐름을 유도하기 위해 전압에 따라 조절되는 electro osmotic flow를 사용하였다. 기존의 합성방법에 비해 모세관형 마이크로 반응기는 촉매 성능을 최적화하는데 편리하게 이용될 수 있으며, 좋은 정확성과 재현성, 높은 반응 수율 등을 보이고 있다. 유사한 형태의 반응기가 다공성 금 스펀지를 촉매로 하여 glucose를 gluconic acid로 산화시키는데 사용되었다.



[그림 3] Suzuki coupling 반응을 위한 모세관형 반응기의 개념도

제올라이트의 경우는 실리콘과 유리 기관에서 수열합성으로 성장시킬 수 있다. Wan 등은 실리콘-유리 마이크로 반응기의 벽에 titanium silicate-1 (TS-1)을 코팅하여 과산화수소를 이용한 1-pentene epoxidation 반응을 수행하였다. 작은 결정 크기와 충

분한 제올라이트 막 두께를 얻기 위해서는 제올라이트 성장 전 마이크로 채널에 seeding이 필요하다. 결정의 크기는 합성 조건과 결정 성장 억제제인 triethoxymethylsilane (TEMS)를 이용하여 작게 조절될 수 있다. 제올라이트 막의 형태와 결정 성장 방향 등은 반응기 성능에 크게 영향을 미치지 않았다. 그러나 반응속도는 제올라이트 막에서의 TS-1 결정 크기가 감소하고 tetrahedral coordination의 Ti(IV)가 많을수록 증가하는 것으로 나타났다. NaX와 CsNaX 제올라이트위에 아미노 그룹을 grafting 하여 얻은 새로운 염기성 촉매가 폭 300  $\mu\text{m}$ , 깊이 600  $\mu\text{m}$ , 길이 25 mm의 마이크로 채널에 담지되었다. 이 촉매는 benzaldehyde와 ethyl cyanoacetate (ECA), ethyl acetoacetate (EAA)와 diethyl malonate (DEM) 사이의 Knoevenagel condensation 반응에 우수한 활성을 나타내었다. CsNaX 제올라이트 반응기를 사용하여, 전통적인 충전형 반응기에 비해 한 차수 높은 생산성을 얻을 수 있었다.

Miyazaki 등은 마이크로 채널벽에 고정화하기 위해 먼저 졸-겔 방법을 사용하여 마이크로 다공성 구조의 채널 벽을 얻은 다음, 표면에 amide 결합을 형성하여 효소를 고정화하였다. 제작된 반응기는 enzymatic hydrolysis 반응에 높은 성능을 나타내었다. Brivio 등은 9-pyrenebutyric acid를 에탄올과 함께 esterification 시키기 위해 MSR을 사용하였을 때 유리표면에 의한 재미있는 효과를 관찰하였다. 기존의 유리 장치에서는 40 분이 지난 후에는 반응이 일어나지 않는 반면, 폭 200  $\mu\text{m}$ , 깊이 100  $\mu\text{m}$ , 길이 197 mm의 borosilicate 마이크로 채널에서 반응이 일어날 때는 15-20 %의 전환율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 MSR이 넓은 표면적을 가지면서 나타나는 유리 표면의 촉매 효과로 해석되고 있다.

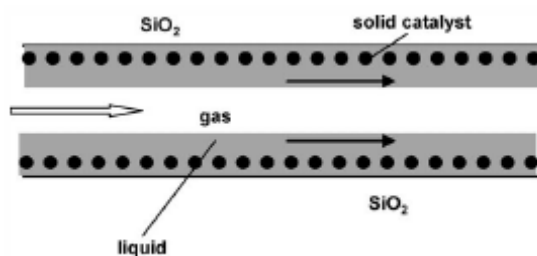
### 3. 삼상 촉매 반응을 위한 MSR

삼상 반응을 위한 촉매와 반응기 디자인은 반응기의 성능뿐만 아니라 생성물의 선택도와 수율을 향상시키는 데 매우 중요하다. 촉매 디자인은 나노-, 마이크로-, 매크로의 세가지 스케일에서 고려되어야 한다. 촉매 디자인에 대한 각각의 스케일 단계들은 따로 독립적으로 고려할 것이 아니라 반응기 제작과 서로 밀접한 관계를 가지고 고려되어야 한다. 촉매특성, 열 및 물질 전달의 제한성, 유체 역학, 흐름형태의 영역, 압력강하 등 여러가지 요소들이 고려되어야 한다. 이러한 개념은 MSR을 개발하는 데도 마찬가지로 적용된다.

수소 첨가 반응들은 산업적으로 중요한 반응이다. 이들 반응은 발열량이 매우 크므로, 효과적인 반응기 성능을 얻기 위해서는 효율적인 열전달이 필요하다. 촉매 벽 반응기가 사용되고 있으며, 대개 마이크로 채널 내에 두개의 비혼합성 유체 (액/액, 혹은 액/기) 들이 서로 번갈아 흐르게 된다. Taylor 흐름이 형성되며, 서로 다른 상들 사이에 높은 물질 전달이 일어난다. 삼상계에 대한 또 다른 디자인은 Kobayashi 등에 의해 제안되었다. 여기서 Pd는 유리벽에 고정화되었으며, 마이크로 채널 반응기의 벽에 형성된 액체막은 채널 중심에 있는 가스상과 분리된다 ([그림

4) 참고). 이 개념의 적용 가능성을 조사하기 위한 모델 반응으로 benzalacetone의 수첨 반응이 사용되었다. 좁은 채널의 공간에서의 분자 확산을 위해 필요한 넓은 계면과 짧은 이동거리 덕분에 수소, 기관, 팔라듐 촉매 사이의 효과적인 상호작용이 이루어졌다.

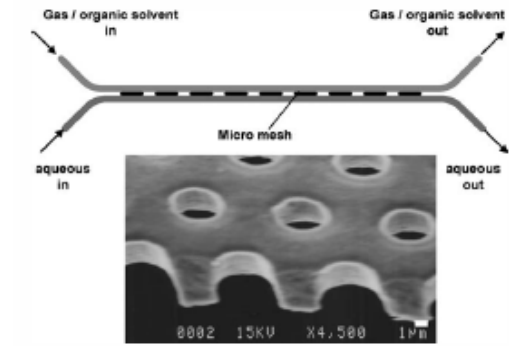
발열량이 큰 기/액 반응을 위한 또 다른 혁신적인 디자인은 마이크로구조를 가지는 falling film 반응기이다. 기존의 falling film 반응 시스템에서 생성된 액체 막은 0.5-3 mm의 두께를 가지는 반면, 막-MSR에서 얻어진 막의 두께는 100  $\mu\text{m}$  정도이다. 막-MSR은 우수한 열 및 물질 전달 성능을 보였다. Nitrobenzene과 cyclohexene의 수소첨가 반응에 사용되었다. 양쪽 경우에, washcoating으로 코팅된 알루미나에 Pd를 함침시켰다.



[그림 4] 다상 반응 장치의 개념도

기/액/고 시스템에서 반응기 성능에 중요한 인자는 기/액 물질 전달이다. Yeung 등은 nitrobenzene의 수소첨가 반응을 위해 사용된 falling film 반응기에서 형성된 막의 두께를 확인하기 위해 공초점 현미경 (confocal microscopy)을 사용하였다. 액체의 유속에 따라 부피당 물질 전달 계수 ( $k_L a$ )는  $3-8 \text{ s}^{-1}$ 으로 추정되었다. Claudel 등은 기/액 화학반응과 물리적 흡착을 이용하여, 기체와 액체의 유속 변화에 따른 마이크로구조 막반응기의 물질전달 성능을 연구하였다. 물질 전달 계수는 유속에 크게 의존하여,  $4 \times 10^{-4} < k_L < 10^{-3} \text{ m/s}$  범위의 값을 얻었다. 반응기 부피에 따른  $180-200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 에 대해, 액체 부피에 대한  $6000-9000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 의 계면 면적이 얻어지는 것으로 나타났다.

다상 시스템에 대한 위의 MSR은 빠른 반응에 대해 디자인되었다. 최근 Abdallah 등은 수 초에서 수 시간의 체류시간을 가지는 망형태의 마이크로구조 접촉장치를 개발하였다 ([그림 5] 참고). 마이크로 접촉장치는 기체 (수소)를 위한 100  $\mu\text{m}$  깊이의 두 개 구멍을 가지고 있으며, 반응한 액체는 마이크로망에 의해 분리된다. 망표면의 20-25 %는 5  $\mu\text{m}$ 의 작은 구멍으로 이루어져 액체에 대해  $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 의 기/액 접촉상을 형성하도록 한다. 이러한 디자인은 부피당 높은 물질 전달이 가능하도록 하며, 한편 기/액의 접촉상이 안정화된다. 마이크로망 반응기는 기-액-고 수첨 반응과 기-액 비대칭 수첨반응에 사용된다. 촉매/chiral 유도제의 screening과 속도론적 데이터 수집을 위해 응용되기도 하였다.



[그림 5] 두개의 상을 위한 마이크로 접촉장치 개념도와 마이크로 망의 SEM