

Catalyst Screening

한국에너지기술연구원

이승재

대용량 처리 기술 (high-throughput technology)에 있어서 반응기 스케일의 감소는 관형 반응기에 마이크로 구조의 반응기 쪽으로 점차 옮겨가는 추세이다. 따라서 catalyst screening 분야를 위한 마이크로 구조의 반응기의 응용에 대해 보다 철저한 분석이 요구된다. 이 같은 분석은 촉매 스크린을 위한 새로운 개념의 마이크로 구조 반응기를 디자인하는데 유익할 것이다.

마이크로 구조의 반응기는 반응기의 소형화를 높이고 사용되는 비싼 샘플의 사용을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 반응기 내에서의 유동을 잘 표현할 수 있다는 장점이 있다. 작은 반응기 구조 내에서는 층류 영역 (laminar-flow regime)의 유동이 발달하게 되며, 50-200 μm 의 촉매 입자를 가지는 나노 유동의 반응기 내에서는 이상적인 plug-flow 조건이 성립될 수 있다. 이 들 반응기는 본질적인 속도식에 대한 회귀 분석을 위한 Avantium에서 16-와 64-barrel mode로 이용되었다.

층류 반응기는 원하는 낮은 Reynolds number를 얻을 수 있는 마이크로 구조의 반응 챔버를 가지고 있다. 층류에 대한 물질 전달은 분산으로 알려진 현상인 확산에 의해 지배된다. 확산의 영향이 없다면, 층류 반응기는 불균일계 촉매에서는 사용되기 어렵다. 층류에서는 벌크 상태의 유동으로부터 코팅된 촉매로의 물질 전달이 일어나지 못하며, 반면 난류에서는 매크로한 스케일에서의 유동 혼합이 일어날 수 없다.

실험적으로 얻어진 screening 데이터를 정량적으로 처리하기 위해서는 반응기 내에서의 반응물 유동에 대한 유체 역학 적인 정보가 필요하다. 만약 실험 조건과 반응물에 대한 유체역학적 정보가 알려지지 않는다면 실험 데이터를 분석하기란 매우 어렵다. 예를 들어, 다공성 구슬로 충전된 관형 반응기에서는 구슬 주위의 반응물에 대한 모르는 유동 정보와 결합된 구슬의 세공율은 촉매 표면 근처에서의 유동을 해석하는데 어려움을 준다. 반응기에서 잘 표현된 유동을 얻는 방법은 크기를 줄이는 방법이 있다. 이것은 Reynolds number를 층류 영역으로 낮출 수 있게 하여, 보다 해석학적 접근이 가능해 진다.

층류의 사용으로 인해, first-principle order simulation approach과 같은 방법을 사용함으로써 컴퓨터를 이용한 데이터의 평가가 가능하게 된다. 머지않아 촉매 screening이 보다 집약적인 평가 방법으로 사용될 것으로 예상된다. 따라서 미래에는 실험의 속

도에 중점이 되기 보다는 수집된 데이터의 처리 문제가 중점이 될 것으로 보인다. 서로 섞여 있는 대량의 데이터 속에서 유용한 정보를 추출하기 위해서 genetic algorithms과 neural net 등이 사용될 것이다. 또한 반응기의 크기를 줄임으로써 반응기 내에서의 유체 역학이 보다 이해하기 쉬워질 것이며, 유동의 영역을 정확히 정의 내림으로써 반응기의 해석학적 표현과 모델의 판별을 위한 방법들이 다양해질 것이다.

반응은 반응물이 전환되는 동안 생성되는 반응열에도 영향을 받으며, 이는 관형의 screening 반응기에서 문제가 된다. 마이크로 구조에서는 채널의 벽을 통한 열전달이 용이하고, 촉매가 마이크로 구조의 벽에 담지되기 때문에 발열 반응에 대해 반응을 빠르게 냉각시킬 수 있어서 등은 조건으로 쉽게 만들 수 있다. 또한 반응기에서 열과 물질의 수지식을 분리할 수 있어 screening 반응기에서의 유동을 해석학적으로 분석할 수 있다.

마이크로 공간에서의 운전은 기존의 장치에서는 사용하기 쉽지 않은 조건 등에서도 조작성이 가능하게 한다. 이는 먼저 폭발 영역이나 위험한 조건에서도 운전이 가능하다. 폭발을 제한할 수 있는 범위 내에서 마이크로 구조의 폭을 선택함으로써 폭발의 영역에서도 운전이 가능해진다. 이러한 방법으로 급격히 높은 온도나 압력에서 희석되지 않은 가스를 사용하는 프로세스에서도 운전이 가능하다. 두번째 면으로는 비정상적으로 짧게 결정된 체류 시간에서의 운전이 가능하다. 체류 시간은 수 밀리초에서 수 초 단위로 정해질 수 있다. Monolith와 촉매 거즈와 같은 짧은 시간 동안 프로세스하는 반응기와 유사한 프로세스를 얻을 수 있게 된다. 독특하게 정의된 유로 덕분에 체류 시간 분포가 개선될 수 있다.

매우 작은 단위의 장치를 산업적 관형 반응기로 스케일을 확장 시키는 데는 아직 풀어야 할 문제들이 남아 있다. 이 문제를 푸는 한가지 방법은 이미 유체역학적으로 해석이 가능한 채널의 형태를 계속 반복적으로 만들어 다중 채널의 반응기를 만드는 것이다. 이러한 접근 방법은 수를 증가시키는 전략 (up-numbering strategy)로 알려져 있으며, 이미 산업적으로 응용되고 있다. 이러한 새로운 접근 방식은 부피가 큰 유체 흐름에 대해 표면적이 넓은 마이크로 구조를 사용함으로써 스케일을 확장시키는 문제를 완전히 피할 수 있다. 이러한 구조들이 이미 중공업 분야의 열교환기에서 사용되고 있지만, 반응을 적용하기 위해서는 넓은 표면적의 마이크로 구조에 촉매를 sputter-coating과 automated washcoating과 같은 새로운 기술이 필요하다.

TU Chemnitz는 35개의 촉매 평판을 사용한 IMM stack screening 반응기 (총 부피 10 cm³)를 이용하였다. 각각의 평판에는 서로 다른 촉매들이 담지되었으며, 로보트

팔에 올려진 모세관이 작은 반응 챔버 안으로 주입되어 연속적으로 샘플을 채취하였다. 이러한 방법으로 시간당 약 30 개의 탐침을 분석함으로써, 메탄 산화 반응용 Pt/Zr/V (Al_2O_3) 라이브러리의 활성도를 측정하였다.

다중 관형 screening 반응기는 MPI Mülheim-Ruhr에 의해 발표되었으며, 여기에는 고정층 촉매를 포함하고 있다. IMM에 의해 유사한 접근이 시도되어 48개의 병렬 screening 구조의 키트가 개발되었다. 연속적인 모듈 구조로 서로 다른 시스템들이 이러한 키트 형태로 이루어질 수 있다. 선택에 따라서는 마이크로 구조의 적정 판 (microstructured titer plate)과 미니 고정층이 반응 챔버로 사용될 수 있다. 작은 반응 챔버의 병렬 운전에 대한 가능성은 ACA에 의해 보여졌다. 여기에는 서로 다른 촉매들이 코팅된 다중의 채널들이 병렬로 배열된 세라믹 monolith 형태로 이루어져 있다.

속도론적 연구를 위한 넓은 폭의 짧은 고정층을 가지는 교차 흐름 형태의 마이크로 반응기가 MIT에 의해 제작되었다. 이 장치의 주요 특징은 압력 장벽을 생성하고 bifurcation cascade를 이용한 256개의 노즐을 통해 미량 투입시킴으로써 불균일한 패키징에 대한 영향을 최소화하고자 시도되었다는 점이다. 이러한 방법은 기존의 screening 기술과 마이크로 기술의 접근 방법의 장점을 잘 결합시킨 예라고 할 수 있다.

Santa Clara (USA)의 Symyx Technologies는 256개 채널이 병렬로 배열된 촉매 screening 마이크로 반응기를 개발하였다. 여기에는 균일한 유체 흐름을 주고 256개의 채널에서 병렬 방식으로 반응 생성물을 분석하기 위한 마이크로 제작된 채널 네트워크가 있다. 이 반응기에는 quartz 기판 위에 형성된 얇은 홈에 촉매를 담지하고 있으며, 촉매 자체는 기존의 다양한 촉매 제조 방법으로 합성되었다. 생성물의 분석을 위해서는 실리카 겔이 코팅된 평판에 생성물을 선택적으로 흡착시켜, 여기에 선택적 염료를 뿌려 이미지가 나타나도록 하였다.

마이크로 반응기에서 빠른 screening을 위해서는 병렬 방식만으로 제한되지는 않는다. 펄스 기술을 이용한 전이상태의 연속적 screening 방법이 Lyon (France)의 CNRS-LGPC에 의해 개발되었다. 이 방법은 실제로 매우 실용적인 접근 방법이다. 여기서 조사된 다상 반응에 관여하는 전이 금속 착화합물은 복잡한 다단계 합성 때문에 매우 소량만이 사용 가능하다. 따라서 펄스 형태로 주입함에 따라 굉장히 높은 처리량 (test frequency 500 probes/d)에서도 사용되는 촉매의 양은 1-2 μmol 로 매우 작다.

Ethanol을 ethane으로 만드는 탈수 반응과 ethanol을 acetic acid와 함께 에스테르화하는 반응을 위한 칩을 개발하기 위한 첫 단계로 고정화된 불균일계 촉매의 screening이 이루어졌다. 촉매 개발을 위한 실리콘 칩의 사용은 cyclohexene의 수첨 반응을 위한 촉매 개발을 위해 사용되기도 하였다.

참고문헌

- V. Hessel, H. Löwe, A. Müller, and G. Kolb, Mixing of Miscible Fluids, in Chemical Micro Process Engineering, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- V. Hessel, H. Löwe, Microchemical Engineering: Components, Plant Concepts, User acceptance – Part II, Chem. Eng. Technol. 26 (2003) 4.