

고정화 효소 및 세포반응은 기질이 있는 액체 부분이 아닌 촉매가 있는 고체부위에서 일어나므로 불균일반응(heterogeneous reaction)이다. 따라서 전통적인 반응공학의 개념에서 고체 촉매반응(solid-catalyzed reaction)과 유사한 개념이라 할 수 있다.

촉매란 자기 자신은 변하지 않고, 화학반응을 촉진 또는 억제시키는 제3의 물질로서 무기촉매와 유기촉매로 나눌 수 있다. 무기촉매는 백금 등 금속의 이온이 촉매의 활성부위가 되며, 유기촉매는 효소로서 단백질의 3차원 구조로 이루어져 있다. 생물공학에서는 효소가 촉매역할을 한다.

촉매는 반응속도를 크게 증가시키는 특징이 있으나 이보다 더욱 중요한 성질은 반응물질에 대한 선택도이다. 선택도에 의해서 촉매는 다른 반응에는 영향을 주지 않으면서 특정 반응들의 속도만 변화시킨다. 촉매 중에서도 효소는 반응물질(기질)에 대한 선택도가 특히 크며 이를 효소의 기질특이성(substrate specificity)이라고 한다.

촉매가 반응속도에 영향을 줄 수 있는 이유는 반응물이 생성물로 변할 때 통과하여야 하는 위치에너지 장벽을 감소시키기 때문이다. 그림 10.1은 촉매에 의한 에너지 장벽 감소를 나타낸 그림이다.

무기촉매는 무기 금속을 담체에 고정시킨 입자형태로 만들어 사용한다. 유기촉매인 효소 또한 대개 담체에 고정화하여 사용한다. 촉매에 활성을 부여하는 것은 물리적 또는 결정학적 구조 때문이므로 어떤 임계온도 이상으로 가열하면 촉매는 활성을 일시적 또는 영구적으로 잃는다. 오늘날의 촉매 연구는 주로 고체의 표면구조에 집중되고 있다.

효소는 일종의 기능성 단백질로서 효소활성 역시 단백질의 특이한 입체구조에 기인한다. 단백질의 입체구조는 x-ray crystallography로 알아낼 수 있다. 효소는 무기촉매에 비해 작용하는 온도의 범위가 낮으며 대개 50°C 이하이다.

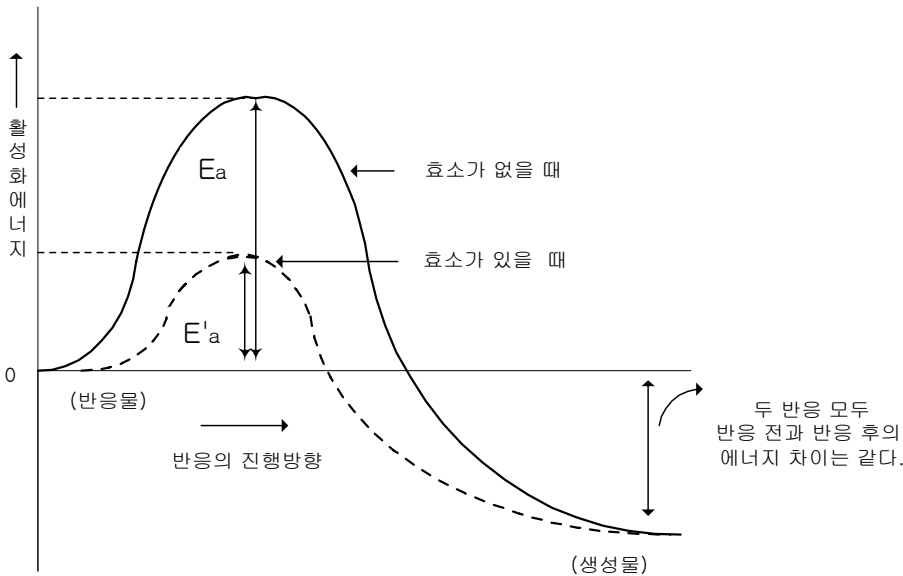


그림 10.1 효소와 활성화에너지

촉매(또는 효소)에 의해 일어나는 불균일반응은 촉매가 담체속에 갇혀 있기 때문에 균일반응과 비교하여 그 반응속도가 감소하는 특성을 갖는다. 그 이유는 반응물질(기질)이 촉매쪽으로 이동하는 물질전달(확산) 과정이 추가되기 때문이다.

### 10.1 고체 촉매반응 속도식과 물질전달에 대한 저항

고체 촉매반응에 대한 속도식을 구할 때에는 9장에서 논한 균일반응에 대한 속도식으로는 부족하며 추가로 물질전달에 대한 저항(resistance)이 되는 여러 과정들을 고려한 반응식이 되어야 한다. 단일 기공 촉매입자(single pore catalyst particle)의 경우 물질전달에 대한 저항은 다음과 같이 구분할 수 있다.

- 1) 유체경막저항(liquid film resistance): 반응물이 유체의 본체(bulk)에서 촉매의 외부표면으로 확산하는 것을 방해하는 저항(1단계에 대한 저항).
- 2) 기공확산저항(resistance due to internal diffusion): 담체 내부는 외부보다 그 면적이 매우 넓기 때문에 대부분의 반응은 담체 내부에서 일어난다. 따라서 반응물은 공극을 통해 담체 내부로 이동해야 하는데 이것을 방해하는 저항이다(2단계에 대한 저항).
- 3) 표면현상저항: 반응물 분자들은 기공 내의 어떤 지점에서 촉매표면과 화학하여 반응하며 이때 생긴 생성물은 공극 내 유체상으로 방출된다(3, 4, 5단계에 대한 저항).

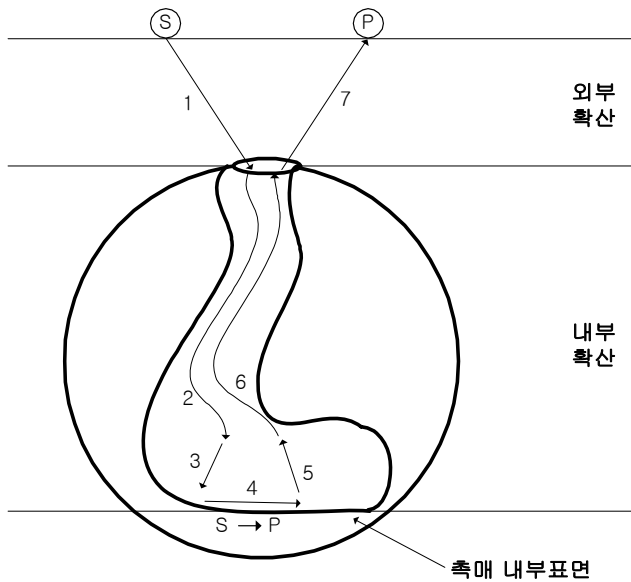


그림 10.2 촉매반응 7단계

무기촉매반응은 물질전달과정을 포함한 다음과 같이 7단계로 나누어 생각할 수 있다(그림 10.2).

- 1단계 벌크(bulk) 유체로부터 촉매입자 외부표면으로 반응물(예를 들면, 성분 S)의 확산 (external diffusion)
- 2단계 촉매 기공(pore) 입구로부터 촉매 내부표면 근방으로 반응물의 확산(internal diffusion)
- 3단계 촉매표면에 반응물 S의 흡착(chemisorption)
- 4단계 촉매표면에서의 반응(예를 들면, S→P)
- 5단계 촉매표면에서 생성물(예를 들면, P)의 탈착(desorption)
- 6단계 입자 내부로부터 외부표면의 기공(pore) 입구로 생성물의 확산(internal diffusion)
- 7단계 입자 외부표면으로부터 벌크(bulk) 유체로 생성물의 확산(external diffusion)

- 4) 생성물에 대한 기공확산저항: 생성물이 기공으로부터 촉매표면으로 확산되어 나오는 것에 대한 저항(6단계에 대한 저항).
- 5) 생성물에 대한 유체경막저항: 생성물이 촉매기공의 입구에서 유체본체로 이동하는 것에 대한 저항(7단계에 대한 저항).

위에 나열된 다섯 가지 저항 중 보통 기공확산저항(resistance due to internal diffusion)이 가장 중요하다. 이는 효소 촉매반응에서 반응표면적을 넓히고 효소촉매의 회수를 쉽게 하기 위해 공극격자속에 효소촉매를 고정하여 사용하기 때문이다.

제8장에서 효소에 의한 반응속도는 Michaelis-Menton 속도식을 따르는 것을 배웠다. 그러나 이렇게 반응속도가 표현되는 경우는 용액 내에 효소가 자유로이 존재(free state)하는 경우이다. 효소가 고정화(immobilized)되면 기질(반응물질)이 효소까지 확산되어야 하

기 때문에 효소가 직접 접하는 기질의 농도가 낮아지게 되며 이에 따라 반응속도가 느려지게 된다. 그런데 그 느려지는 정도는 고정화를 위해 사용된 매체 내의 효소의 위치에 따라 다르다. 이렇게 느려진 반응속도의 평균치를 구하여 이 값과 확산에 의한 반응속도 저하가 되지 않은 경우의 반응속도의 비(ratio)를 유효인자(effectiveness factor)라 하며 이것을 반응속도식에 곱하여 주면 확산이 고려된 반응속도식이 된다.

10.2.1에서는 문제를 단순화하기 위하여 단일 원통형 기공에서 1차 반응이 일어나는 경우를 다룬다. 이 경우 정상상태에서 세운 물질수지식 (10.2)로부터 만들어진 미분방정식 (10.8)을 풀면 기공 내의 위치에 따른 기질농도의 분포가 해석적으로(analytically) 구해지며 식 (10.12)와 같다.

10.2.2에서는 실제 상황에 유사한 경우로서 구형입자 매트릭스 내에서 Michaelis-Menton 속도식을 사용한 경우 얻어지는 미분방정식을 수치적으로(numerically) 풀면 격자 내 기질농도 분포를 구할 수 있으며 그 평균값도 구할 수 있음을 보여주고 있다.

원통형 촉매기공과 구형 고정화 효소에 관하여 물질전달(확산)이 반응속도에 미치는 영향이 10.2.1 및 10.2.2에 설명되어 있다. 보다 일반적으로는 기공확산저항뿐만 아니라 유체경막저항도 고려하여야 하며 이 경우는 10.3에 설명되어 있다.

## 10.2 기공확산저항이 지배할 경우 반응속도식

### 10.2.1 단일원통형 기공에서 확산-반응이 일어날 때(1차 반응의 경우)

단일원통형 기공에 대하여 반응물 S가 기공으로 확산되어 기공의 내벽에서 다음과 같은 1차 반응



이 일어나고, 생성물은 기공 밖으로 확산되어 나간다고 생각한다. 여기서, A는 반응면적이며  $k_A$ 는 면적기준 반응속도 상수이다. 즉, 반응이 일어나는 곳은 그림 10.3의 고리모양의 부분에서 만이며 고리 내부의 표면이 없는 공간에서는 일어나지 않는다.

기공의 한 부분( $\Delta x$ )에 대하여 물질이 축적(accumulation)되거나 고갈(depletion)되지 않는 정상상태에서의 물질수지를 세울 수 있다. 기공의 모양이 실린더 형태이지만 반응 물질의 농도 s가 입구로부터의 거리 x만의 함수이며, x 위치의 단면 위의 어느 위치에서나 동일하다고 가정하면 1차원 문제가 된다.

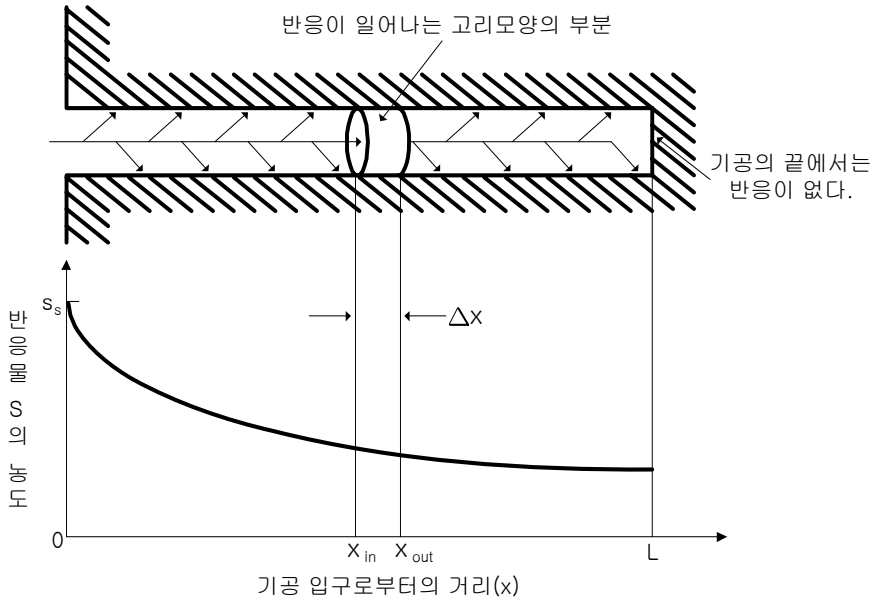


그림 10.3 원통형 촉매기공의 표시

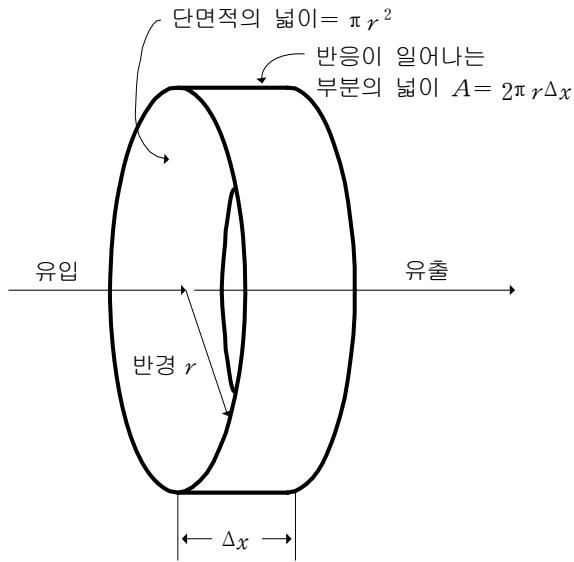


그림 10.4 촉매기공의 미분체에 대한 물질수지 설정

유출 - 유입 + 기공 내벽에서의 표면반응에 의한 소모 = 0

$$-\pi r^2 D_e \left( \frac{ds}{dx} \right)_{out} + \pi r^2 D_e \left( \frac{ds}{dx} \right)_{in} + k_A \cdot s (2\pi r \Delta x) = 0 \quad (10.2)$$

이다.  $-\pi r^2 D_e$ 로 양변을 나누어주면

$$\frac{\left(\frac{ds}{dx}\right)_{out} - \left(\frac{ds}{dx}\right)_{in}}{\Delta x} - \frac{2k_A}{D_e \cdot r} s = 0 \quad (10.3)$$

$\Delta x$ 가 0이 되는 극한을 취하면 정상 상태에서 다음과 같은 미분방정식이 구해진다.

$$\boxed{\frac{d^2s}{dx^2} - \frac{2k_A}{D_e \cdot r} s = 0} \quad (10.4)$$

식 (10.4)는 화학반응이 촉매기공의 단위표면적을 기준으로 하여 표시된 것이며  $k_A$ 의 단위는 시간당의 길이이다. 이 식을 단위 부피당 반응속도를 고려한 식으로 바꾸기 위해서 다음과 같은 면적기준과 부피기준의 속도상수 간의 관계를 이용한다.

$$k \cdot V \left[ \frac{1}{hr} \cdot m^3 \right] = k_A \cdot A \left[ \frac{m}{hr} \cdot m^2 \right] \quad (10.5)$$

여기서,  $k$ 는 부피기준 반응속도 상수,  $k_A$ 는 면적기준 반응속도상수,  $V$ 는 부피,  $A$ 는 표면적이다.

식 (10.5)를 단일 원통형의 촉매기공에 관해서 적용하면  $V = \pi r^2 L$ ,  $A = 2\pi r L$ 이므로

$$k = k_A \left( \frac{\text{표면적}}{\text{부피}} \right) = k_A \left( \frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \right) = \frac{2k_A}{r} \quad (10.6)$$

이다. 식 (10.6)을 식 (10.4)에 대입하면 속도식이 부피단위로 나타내 지고 다음과 같이 된다.

$$\frac{d^2s}{dx^2} - \frac{k}{D_e} s = 0 \quad (10.7)$$

또는

$$\boxed{D_e \frac{d^2s}{dx^2} = k \cdot s} \quad (10.8)$$

이 식의 좌변은 확산에 의한 물질전달량을 나타내고 우변은 1차 반응에 의해 소모되는 반응물질(기질)의 양을 나타내며 정상상태에서는 이 두 값이 동일함을 나타낸다.

우리는 이 미분방정식을 풀어 반응물질의 농도  $s$ 가 기공 입구로부터의 거리  $x$ 에 대하여 어떤 식으로 의존해 있는지를 알고 싶어한다. 이 식은 analytical solution이 존재하며 이 식의 일반해는 다음과 같이 주어진다.

$$s = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \tag{10.9}$$

여기서,  $m$  은 다음과 같이 반응속도 상수와 확산계수의 비에 의존한다.

$$m = \sqrt{\frac{k}{D}} \tag{10.10}$$

$M_1$  과  $M_2$  는 상수이고, 이 두 상수를 구하기 위해 경계조건으로서 표면조건과 기공 내측 끝의 조건을 사용한다. 즉, 기공 입구( $x=0$ )에서 반응물질의 농도는 표면농도( $s_0$ )와 같다는 다음 조건을 사용하고

$$s = s_0, \quad x = 0 \tag{경계조건 1}$$

기공의 내측 끝에서는 반응물질 농도의 거리에 대한 1차 도함수가 0이 된다는 조건을 사용한다.

$$\frac{ds}{dx} = 0, \quad x = L \tag{경계조건 2}$$

위 두 조건을 이용하여 적분상수  $M_1, M_2$  를 구하면

$$M_1 = \frac{s_0 e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}}, \quad M_2 = \frac{s_0 e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \tag{10.11}$$

따라서 기공 내의 반응물의 농도구배는 다음 식을 따른다.

$$\frac{s}{s_0} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \tag{10.12}$$

여기서,  $mL$  은 무차원 수로서 Thiele Modulus라 한다. 즉,

$$\text{Thiele Modulus} = mL = L\sqrt{\frac{k}{D}} \tag{10.13}$$

식 (10.12)를 도시하면 그림 10.5와 같다.

그림 10.5에 의하면 반응물 A의 농도( $s$ )는 기공 내부로 들어감에 따라(즉, 식에서  $x$  값이 커짐에 따라) 점차 떨어지는데 이는 식 (10.1)에 의해 기공 안으로 들어갈수록 반응속도가 표면에서의 반응속도보다 작아짐을 의미한다. 이 식은 또한 기공 내 같은 위치라 할지라도 Thiele modulus 라고 부르는 무차원 수인  $mL$ 이 커질수록 반응물의 농도가 더 작음을 보여준다.

이 Thiele modulus는 기공의 길이에 비례하고 반응속도 상수의 제곱근에 비례하며 확

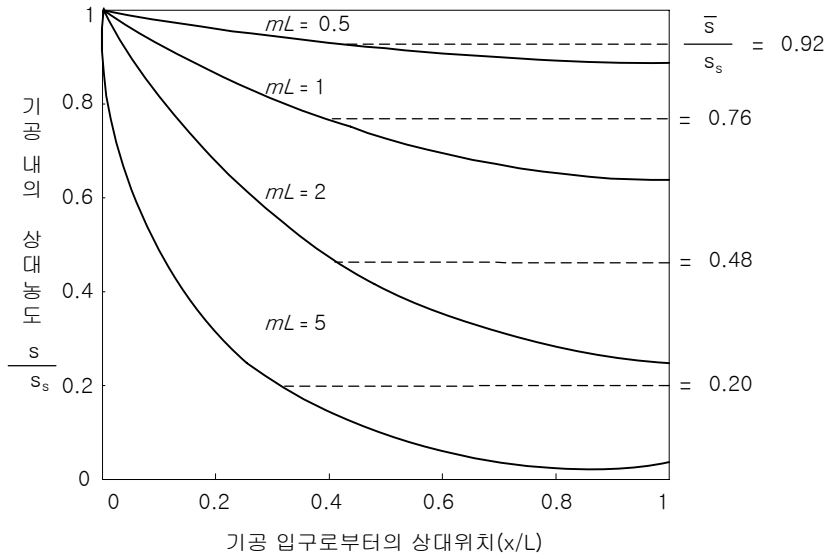


그림 10.5 Thiele Modulus  $mL$ 의 값에 따른 촉매기공 내에서의 반응물의 농도분포와 그 평균값

산계수의 제곱근에 반비례한다. 즉, Thiele modulus가 크다는 것은 기공이 길거나 반응물이 소모되는 속도가 빠르거나 반응물이 확산되어 공급되는 양이 작은 경우이기 때문에 기공 내 반응물의 농도가 감소되는 것은 당연히 예상할 수 있는 일이다.

이와 같이 기공 확산저항 때문에 반응속도가 저하되는 것을 기공의 각 위치마다 고려하는 일은 너무 복잡하기 때문에 기공 내의 평균치를 구하는 일이 필요하다.

식 (10.12)로부터 기공 내에서의 평균농도를 구하면 다음 관계식이 얻어진다.

$$\frac{s_{avg}}{s_0} = \frac{\tanh mL}{mL} \tag{10.14}$$

예를 들어,  $mL=2$ 일 때 그림 10.5에 기공 내의 반응물질 농도  $s$ 가 감소하는 경향을 보여 주었는데 그 곡선의 평균치가  $\frac{\tanh 2}{2}$ 로서 약 0.48이라는 의미이다.

1차 반응에서는 속도는 농도에 비례하므로 농도비는 반응속도비로 나타낼 수 있다. 즉,

$$\frac{s_{avg}}{s_0} = \frac{r_{A,avg}}{r_A} = \frac{\text{확산이 있을 때 기공 내의 실제 반응속도 평균치}}{\text{기공확산 영향이 없는 표면에서의 반응속도}} \tag{10.15}$$

이 반응속도의 비를 유효인자(effectiveness factor)라 한다. 이 유효인자( $\eta$ )는 다음 식과 같이 정의되며 0과 1 사이의 값을 갖는다.

즉,



$$\eta = \frac{\text{확산이 있을 때 기공 내의 실제 반응속도 평균치}}{\text{기공확산 영향이 없는 표면에서의 반응속도}} \quad (10.16)$$

유효인자( $\eta$ )를 Thiele modulus의 함수로 표현하면 그림 10.6과 같다. 그림 10.6의 의미는 Thiele modulus가 작을 때(즉, 반응속도 상수가 작거나 확산계수가 크거나 기공이 짧을 때에는) 유효인자는 1에 가까우며 반응속도는 물질전달에 의한 영향을 받지 않음을 뜻한다. 반면에 Thiele modulus가 커지면 유효인자는 거의 반비례 관계에 따라 감소한다는 것이다.

고체촉매 반응속도에서 기공 확산저항 때문에 생기는 반응속도의 저하를 반영하기 위하여 반응속도식에  $\eta$ 를 곱해 준다. 즉, 1차 반응의 경우는 다음과 같다.

$$-r_s = \eta k \cdot s \quad (10.17)$$