

마이크로 플랜트 모듈

서정현*(LG 화학기술연구원), 손정민(LG 화학기술연구원), 조준연(LG 화학기술연구원), 권영운(LG 화학기술연구원), 최재훈 (LG 화학기술연구원)

Microplant Module

J.H.Seo*(LG Chem.Research Park), J.M.Shon(LG Chem.Research Park), J.Y.Cho(LG Chem.Research Park),
Y.W.Kwon(LG Chem.Research Park), J.Cho(LG Chem.Research Park)

ABSTRACT

Microsystems combine several microcomponents, optimized an entire system, to provide several specific technical functions by the shape of the microstructure. Microfabrication and micromachining techniques have played the key role in the fast development and commercialization of microsystems. Microreaction technology based on microsystems is a powerful tool for the evaluating new process and reaction pathways in chemical engineering. Because of the small characteristic dimensions of microreaction devices, mass and heat transfer processes are enhanced and, in addition, reaction conditions can be precisely controlled for optimizing yield and selectivity. The paper will report on the mixer design principle and explore several application fields of microreaction technology in the chemical synthesis.

Key Words : Microfabrication(미세가공기술), Micro-module(마이크로모듈), Microsystem(마이크로시스템)

1. 서론

초소형 미세공정 시스템 (MEMS: Micro Electro Mechanical System)기술, 즉 반도체 공정기술과 미세 정밀 가공 기술을 조합해 마이크로미터 수준의 미세 구조물이나 장치 등을 제작하고 시스템화 하는 기술의 발전은 최근 화학 공정 장치 산업에까지 큰 영향을 주고 있다. 화학 공정 장치에 마이크로 구조물을 사용할 경우, 특히 물질 개발 단계에서부터 상업 생산에 이르는 기간 동안 동일한 장치를 사용함으로써 scale-up 을 위한 공정 개발에 소요되는 시간 및 비용을 대폭 절감 하는 큰 장점을 가지고 있으며 짧아지는 첨단 화학 제품의 life-cycle 에 기민하게 대처할 수 있다. 또한 환경 저해 요소 및 위험성을 근원적 제거한 친환경적 공정이며 단품종 생산에도 적합한 새로운 개념의 화학반응 시스템이다.

2. 연구동향

2.1 유럽의 연구동향

독일의 경우를 예로 들면 지난 1990 년부터 3 차례의 육성 프로그램을 통해 13 년 이상 마이크로 시스템기술의 발전을 집중 지원했으며 최근 연방 교육 연구부는 총 2 억 6000 만 유로를 투입하는 제 4 차 마이크로 시스템 기술육성 프로그램 (2004-2009 년)을 발표하였다 독일이 마이크로 시스템 분야에 20 년 동안 집중 지원하는 것은 이 기술이 첨단 핵심 기술로서 기술적, 경제적, 산업적 파급효과가 크다고 보고 있기 때문이다. 세부 중점지원 분야로는 자동차용 마이크로 시스템 기술, 물류 시스템용 스마트 라벨, 화학 산업에서의 마이크로 화학 공정기술, 설계 및 시뮬레이션, 제작기술을 바탕으로 한 시스템 통합 기술의 4 분야이다.

화학공정기술과 관련된 Industrial Network 는 Fig. 1 과 같이 구성되어 있으며 관련 기업 및 연구소는 Fig. 2 와 같다.

유럽은 Industrial Network 를 형성하여 부품의 표준화를 이루었으며 이로써 다양한 마이크로 장치를 원하는 화학합성에 적합한 형태로 쉽게 연결하면 이 마이크로 장치를 이용하여 곧바로 제품을 생산



할 수 있다.

마이크로 시스템은 장치는 그 크기에 있어서 대부분 한 손안에 들어오는 크기로서 정밀화학 분야의 생산규모를 연속으로 생산할 수 있다. 뿐만 아니라 대규모 장치의 핵심 부품으로 사용됨으로 대량생산에도 이용되고 있다.

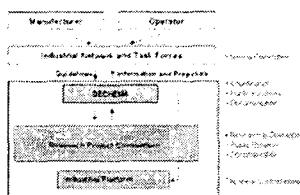


Fig. 1. The Industrial Network for Modular Micro-Chemical Engineering

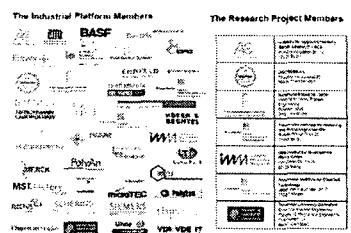


Fig. 2. Companies and institutes related to microreaction technology

2.2 일본의 연구동향

일본은 2002년에 MCPT (Research Association of Micro Chemical Process Technology)라는 기구를 설립하였으며 현재 29개의 대기업이 참여하여 여러 분야에서 R&D 연구를 공동으로 수행하고 있다. MCPT는 정부의 경제산업성(Ministry of Economy, Trade and Industry)과 신에너지 산업기술종합개발기구(NEDO)의 지원 하에 마이크로 화학 프로세스 기술의 핵심이 되는 마이크로 화학 플랜트 기술 및 마이크로 칩 기술의 핵심에 주력하고 있으며, 또한 마이크로 화학 공정기술을 산업계의 공통 기반기술로 체계화하는 데 목표를 두고 있다. 주요 연구분야는 다음과 같다.

- (1) 마이크로 반응기, 혼합기, 분리기, 열교환기 등의 단위조작 장치 개발 및 생산공정 연구
- (2) 마이크로 칩 위에서의 반응연구 및 혼합, 반응, 농축, 추출, 분리 등의 단위 화학 작용 텁기판상에 집적화·고도화하는 멀티 화학 프로세스 요소 기술의 개발
- (3) 펌프, 밸브, 센서 등의 마이크로 유체 소자 및 미소 유체 해석에 필요한 실험적·이론적 기법의 개발

(4) 마이크로 화학 프로세스 기술의 체계화 연구

2.3 미국의 연구동향

먼저 국립연구소인 PNNL (Pacific Northwest National Laboratory)내의 Micro Chemical and Thermal Systems (MICRO-CATSTM) 그룹에서는 아래와 같은 다양한 적용 예를 잘 보여주고 있으며 화학반응과 열이 관련된 시스템에 마이크로 시스템의 장점을 부각시켰다.

- (1) 화학산업분야: Syngas Production, 위험물질의 Point-of-Use Production
- (2) 군수산업분야: 휴대용 Heating and Cooling 장치, Distributed Power and Cooling
- (3) 우주산업분야: Sky Laboratories, 우주복, 탐사선 연료공급장치 (달 및 화성)
- (4) 빌딩 냉난방 및 공기정화: Micro-heat pump, Microchannel combustors
- (5) 자동차 관련 분야: Fuel Cells, Heat Pumps and Exhaust Control, Automotive Air Conditioner Concept Cycle, Fuel Processor for Automotive Fuel Cell, Cooling of Shipping Containers
- (6) 환경 정화 분야
in situ decarbonization of hydrocarbon fuels 분야

이외에도 Oak Ridge National Laboratory 와 Massachusetts Institute of Technology 를 비롯하여 Oregon State University, Louisiana Tech University, Stanford University 등의 대학에서 MEMS 의 구현 방법으로 화학반응 시스템의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다.

3. Microreactor의 혼합원리

Microreactor의 종류는 매우 많지만, 그 혼합방식에 따라 몇 가지로 분류된다. 가장 많이 응용되는 혼합원리로 interdigital channel, split recombine, contactor 방식 등이 있다.

3.1 Interdigital channel 방식

선형 Microchannel 내에서 유체는 laminar flow 를 형성하기 때문에 두 유체가 혼합되기 어렵다. Interdigital channel 방식은 각 유체를 여러 개의 흐름으로 나눈 후 두 유체를 번갈아 배열하여 혼합이 되도록 한 방식이다. 두 유체의 접촉면적이 넓어지기 때문에 diffusion mixing 이 많아져 혼합이 잘 된다. Fig.3 은 IMM 사의 SIMM(Slit-interdigital micromixer)의 혼합원리를 나타낸 것으로 interdigital channel 방식의 대표적인 예이다. 혼합능력을



microchannel의 폭과 출구 slit의 폭이 작을 수록 더 뛰어나다. Fig.4는 이 원리를 이용한 다른 종류의 micromixer들이다.

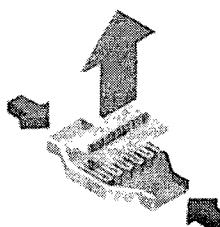


Fig.3.Mixing principles of interdigital microchannels³

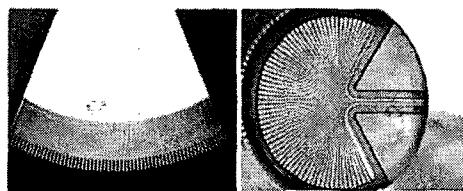


Fig.4. Interdigital micromixers at IMM. (left: triangular shaped, right: slit shaped)³

3.2 Split recombine 방식

Split recombine 방식은 Fig.5처럼 유체를 나눈 후 다시 재결합하는 방법이다. Microreactor 내부 구조의 특징상 양쪽에서 들어온 유체의 흐름이 꺾이면서 상하 혹은 좌우로 흐름이 나누어진다. 나뉘어진 흐름은 서로 교차, 배열되기 때문에, microchannel의 출구쪽으로 가면서 혼합이 된다.

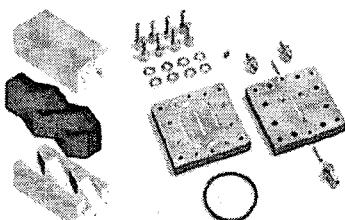


Fig.5. Caterpillar micromixer³

3.3 Contactor 방식

Contactor 방식은 기체와 고체, 기체와 액체, 액체와 고체 등 heterogeneous 유체의 혼합에 적절한 방식으로, 두 유체의 접촉면에서 혼합이 되는 원리를 이용한 것이다(Fig.6). 반응기 내벽에 촉매를 코팅한 후 기체나 액체를 흘려 반응하는 경우에 이용할 수

있는 방식이다.

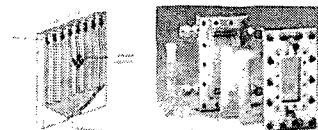


Fig. 6. Example of contact type micromixer³

4. Microreaction의 적용

4.1 OLED 중간체

OLED(organic light emitting diode)는 저분자 또는 고분자의 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 재결합하여 여기자를 형성하고 형성된 여기자로부터 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생되는 현상을 말한다. 유기 LED 소자의 구조는 정공주입층 (HIL), 정공전달층 (HTL), 발광층 (EML), 전자전달층 (ETL), 전자주입층 (EIL)로 구성된다. 여기서 전자주입층은 전자주입의 에너지 장벽을 줄여 발광효율을 증가시키고 구동전압을 낮추는 역할을 한다.

이중 전자주입층에 쓰이는 물질을 만들기 위한 중간체 합성은 수분을 최대한 제거한 상태에서 이루어지며, 극저온(-80°C) 조건의 반응이다(Fig.7)

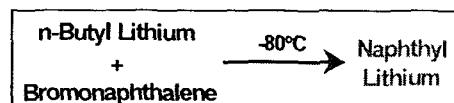


Fig.7. Synthesis of naphthyl-lithium

이 반응을 IMM 사의 caterpillar micromixer를 이용하여 수행하였다. 우선, 반응온도를 높이기 위한 실험을 수행하였다. Micromixer의 경우, Batch reactor에 비해 혼합능력이 뛰어나기 때문에, n-butyllithium을 빠르게 소모시킬 수 있어 반응온도를 높일 수 있다. N-butyllithium은 반응성이 뛰어나 반응기 속에 잔류할 경우, 불순물을 형성하거나 스스로 분해되기 쉬우므로, 2-bromonaphthalene 보다 적게 넣어 모두 소모되도록 하였다. 그 결과(Fig.8), 0°C에서도 반응이 90%이상의 수율로 진행됨을 확인할 수 있었다. 0°C반응의 경우, 일부 n-butyllithium에 의해 생긴 불순물이 후속공정에서 제거되지 않는 경우가 있기 때문에, 이 반응은 -20°C에서 진행하는 것이 안정적이다.



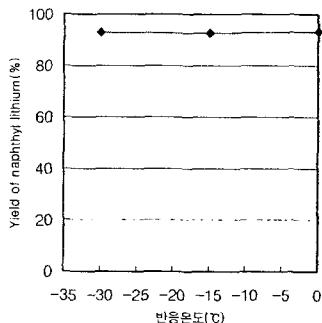


Fig.8. The effect of temperature in synthesis of naphthyl lithium using caterpillar micromixer

Caterpillar micromixer의 경우 양쪽 유량이 클수록 혼합이 잘 되기 때문에, solvent의 양과 유속에 대한 조건 최적화에 대한 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig.9에 나타내었다. 2-bromonaphthalene의 유량이 20ml/min 보다 작을 경우 수율이 떨어짐을 확인할 수 있었다. 반대로 유량이 20ml/min 보다 커지면, 그 이상에서는 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있었다.

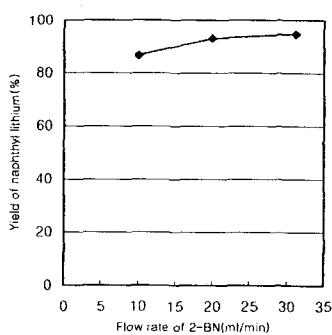


Fig.9. The effect of 2-BN flow rate in caterpillar micromixer

4.2 퀴놀론계 항생제 중간체

퀴놀론계 항생제는 퀴놀이라는 공통 분자구조를 가진 항생제를 총칭하는 말이다. 일반적으로 항생제는 페니실린계, 세파계, 퀴놀론계 등 3 가지로 나뉜다. 페니실린계와 세파계 항생제가 세균의 세포벽

합성을 막아 살균하는 반면 퀴놀론계 항생제는 세균의 DNA 합성을 막아 살균하는 작용을 한다. 기존 퀴놀론계 항생제는 요로 감염에 효과적이었으나 LG 생명과학이 개발한 AM19는 요로감염 외에도 호흡기 질환 등 광범위한 항균 효과를 갖고 있다.

Microreactor technology를 적용한 공정은 AM19을 합성하는 공정 중에서 중간체인 AM11을 제조하는 단계이다. AM11은 AM10의 en-amine 기를 t-BOC group을 이용하여 protection 시킴으로써 제조된다 (Fig.10). 이 반응은 급격한 발열반응으로 회분식 반응기를 사용할 경우 온도제어가 어려워서 통상적인 반응온도인 5 °C이하의 저온을 유지하기 힘들다. 또한 생성된 AM11은 반응물 중의 하나인 강염기 하에서 다른 물질로 분해되거나 dimer로 전환되는 부반응이 일어남으로써 AM11의 수율이 저하된다. 제조된 AM11에 이러한 부산물이 다량 포함될 경우 다음 공정인 AM11의 결정화에서 수율의 저하가 수반된다.

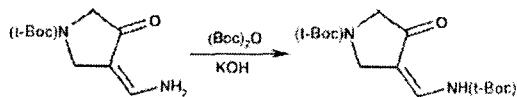


Fig.10. Synthesis of AM11

이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로 기존의 회분식 반응이 아닌 연속공정이 효율적이라 판단되어 micromixer에 이 반응을 적용하였다. 연속반응기로 micromixer를 이용하면 반응물과 KOH 용액의 접촉시간을 최소화할 수 있으며 반응 온도를 회분식 반응기 보다 효율적으로 제어할 수 있다.

반응에 사용한 micromixer는 IMM사의 SIMM이며, 반응온도는 25 °C로, micromixer를 항온 circulator에 넣어 반응온도를 유지하도록 하였다. 반응물은 2개의 용액으로 나뉘어져 micromixer에 주입되는데, 첫번째 용액(A 용액)은 isopropyl alcohol(IPA)수용액에 4-(N-(tert-butox carbonyl)-4-aminomethylene-pyrrolidine-3-one), di-tert-butyl dicarbonate(t-(BOC)₂O)가 포함된 것이며, 또다른 용액은 KOH 수용액이다.

반응조건 최적화를 위해 실험계획법을 이용한 response surface methodology를 적용하였다. 공정변수로 A 용액의 유속과 KOH의 당량이 있으며, 2-level로 실험을 수행하였다. 그 결과는 Fig.11이다.



결과를 보면, KOH의 농도가 일정할 때, A 용액의 유속이 증가할수록, 수율이 높아짐을 확인할 수 있다. 이것은 서로 섞이지 않는 두 유체의 경우, 전체 유속이 빠를수록 분산이 더 잘되어 혼합성능이 좋았기 때문이다⁴. Micromixer의 경우, 단위 부피당 에너지가 유속이 커질수록 증가하기 때문에, 혼합력이 높아지는 것이다.

그런데, A 용액의 유속이 9.7ml/min 보다 큰 경우, 수율이 떨어지는 것도 볼 수 있다. 이것은 유속이 너무 빨라 체류시간이 부족하였기 때문으로 분석된다.

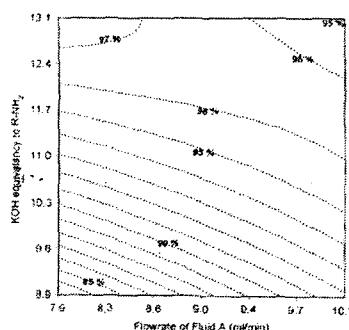


Fig.11. Contour plot of production yield versus flow rate and KOH equivalency

다음으로, A 용액의 유속이 적고, KOH의 당량이 12를 넘을 경우 수율이 97%로 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 KOH의 당량이 12를 넘어서면서 두 용액이 2개의 상에서 하나로 섞였기 때문에 혼합력이 증가한 것으로 분석된다. 이것을 확인하기 위해, KOH 용액의 농도를 변화시켜 가며 단일 상으로 섞이는 실험 조건을 찾아보았다. 그 결과(Fig.12) KOH의 당량이 12 이상일 경우, 두 용액에 단일상으로 섞였다. 즉, 두 용액이 서로 miscible 할 때, micromixer의 혼합력도 최대가 됨을 확인할 수 있었다. 따라서 KOH의 당량이 12 이상, A 용액의 유속이 8.6ml/min 이하 일 때, 수율을 최대화할 수 있다.

5. 결론

Microsystem의 장점으로는 열 전달 효율이 높아서 적은 열로 원하는 온도까지 쉽게 올릴 수 있다는 것과 유체의 혼합력이 Batch 반응기에 비교할 수 없을 정도로 뛰어나가는 것, 반응기 내부에서의 체류시간과 반응온도의 편차를 최소화할 수 있다는 것을 들 수 있다. 따라서 정밀한 온도제어나 균일

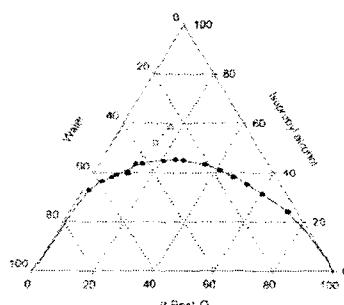


Fig.12. Phase diagram for the ternary system of $(t\text{-Boc})_2\text{O}$, IPA and water. ●: measured solubility, △: 9 equivalency of KOH, □: 10 equivalency of KOH, ○: 11 equivalency of KOH, ▲: 12 equivalency of KOH, ■: 13 equivalency of KOH.

한 온도분포가 요구되는 공정에 효과적으로 적용될 수 있다. 유럽과 미국, 일본 등지에서 생산된 micromixer는 그 형태와 크기, 혼합원리에 따라 다양한 분야에 적용될 수 있다. 반응의 특징을 분석한 결과, OLED 중간체와 퀴놀론계 중간체 합성에 필요한 마이크로 반응기를 적용하여 Batch 공정으로는 불가능했던 공정조건으로 물질을 합성할 수 있었다.

참고문헌

- Choe,J., Kwon,Y., Kim,Y., Song,H., and Song,K., "Micromixer as a Continuous Flow Reactor for the Synthesis of a Pharmaceutical Intermediate", *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(2), 268-272 (2003)
- Choe,J., Kim,Y., and Song,K. "Continuous Synthesis of an Intermediate of Quinolone Antibiotic Drug Using Static Mixers", *Organic Process Research & Development*, **7**, 187-190 (2003)
- "IMM Process technology of tomorrow", IMM, 2004
- Haverkamp,V., Ehrfeld,W., Gebauer,K., Hessel,V., Love,H., Richter,T., and Wille,C.F., "The Potential of Micromixers for Contacting of Disperse Liquid Phases", *Fresenius J.Anal.Chem.*, **364**, 617 (1999)
- Kusakabe,K., Morooka,S. and Maeda,H., "Development of a Microchannel Catalytic Reactor System", *Korean J.Chem.Eng.*, **18**, 271(2001)
- Ehrfeld,W., Hessel,V., and Schiewe,J., "Method and Micromixer for Producing Dispersion", PCT/EP00/02655(International patent number WO 00/62913)

