(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0093904
(43) 공개일자 2016년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 19/12 (2006.01) *B01J 19/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 19/127 (2013.01)
B01J 19/0093 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0014805
(22) 출원일자 2015년01월30일
심사청구일자 2015년01월30일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
박찬필
대전광역시 유성구 온천북로33번길 36-26 305호
박찬이
충청남도 천안시 동남구 목천읍 목천안터2길 신도브래뉴 2차 205동 201호
(74) 대리인
김원준

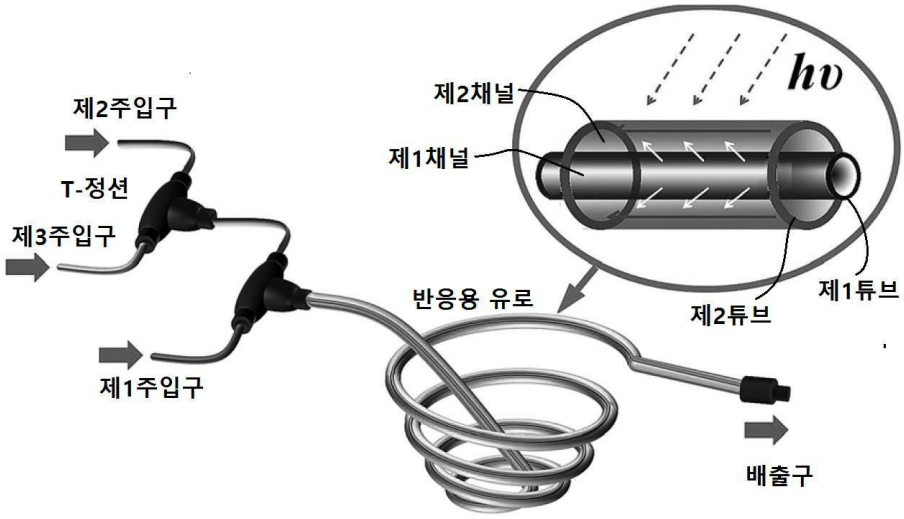
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **기체-액체 광반응을 위한 연속식 반응기 및 이를 이용한 광반응 방법**

(57) 요 약

본 발명은 기체와 액체 간 효율적 광반응에 의하여 생성물을 대량 생산할 수 있는 기체-액체 광반응용 연속식 반응기와 이를 이용한 광반응 방법에 관한 것으로 보다 상세하게는, 두 개의 주입구(제1주입구, 제2주입구); ; 기체 투과성 재질로 하기 제2튜브의 내부에 삽입되는 제1튜브의 내부 공간에 의해 형성되며 상기 제1주입구로 주입된 물질이 이동하는 제1채널과, 상기 제1튜브의 외경보다 내경이 큰 제2튜브와 제2튜브의 내부에 삽입된 제1튜브 사이의 공간에 의해 형성되며 제2주입구로 주입된 물질이 이동하는 제2채널로 이루어진 반응용 유로; 및 상기 제1채널 또는 제2채널과 각각 연결된 두 개의 배출구(제1배출구, 제2배출구);를 포함하여 이루어 진 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응용 연속식 반응기와 이를 이용한 광반응 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 2219/00781 (2013.01)
B01J 2219/00943 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013-0781-01
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 충남대학교
연구사업명 일반연구자(신진연구)지원사업
연구과제명 미세유체소자 기반 그래핀 연구
기 여 율 1/2
주관기관 한국연구재단
연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014-0681-01
부처명 교육부
연구관리전문기관 충남대학교 산학협력단
연구사업명 2014년 충남대학교 자체연구과제 지원 사업
연구과제명 그래핀 옥사이드를 활용한 화학반응
기 여 율 1/2
주관기관 충남대학교
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

두 개의 주입구(제1주입구, 제2주입구);

기체 투과성 재질로 하기 제2튜브의 내부에 삽입되는 제1튜브의 내부 공간에 의해 형성되며 상기 제1주입구로 주입된 물질이 이동하는 제1채널과, 상기 제1튜브의 외경보다 내경이 큰 제2튜브와 제2튜브의 내부에 삽입된 제1튜브 사이의 공간에 의해 형성되며 제2주입구로 주입된 물질이 이동하는 제2채널로 이루어진 반응용 유로; 및

상기 제1채널 또는 제2채널과 각각 연결된 두 개의 배출구(제1배출구, 제2배출구);

를 포함하여 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응용 연속식 반응기.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제1채널과 제2채널 중 적어도 하나의 채널의 두께는 0.1~10㎜인 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응용 연속식 반응기.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

광원이 반응용 유로의 외부에 위치하는 경우,

상기 제2튜브는 광투과율이 높은 재질인 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응용 연속식 반응기.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

광원이 반응용 유로의 제1채널 또는 제2채널의 내부에 위치하는 경우,

상기 제2튜브는 광반사율이 높은 재질인 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응용 연속식 반응기.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

제1채널 또는 제2채널에 LED 칩의 형태로 광원이 내장되어 있는 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응기.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

T-정션 및 제3주입구를 추가로 포함하며,

제3주입구는 제2주입구와 T-정션에 연결되고, T-정션은 제2채널에 연결되거나,

제3주입구는 제1주입구와 T-정션에 연결되고, T-정션은 제1채널에 연결된 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응

용 연속식 반응기.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 의한 연속식 반응기를 사용하며,

제1주입구와 제2주입구 중 하나의 주입구에 기체 상태의 반응물을 주입하고,

나머지 하나의 주입구로는 액체 상태의 반응물을 주입하며,

반응용 유로에 빛을 조사하여 광반응 시키는 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 액체 상태의 반응물에는 감광제가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 조사되는 빛은 태양광인 것을 특징으로 하는 기체-액체 광반응 방법.

청구항 10

제 6 항에 의한 연속식 반응기를 사용하며,

제1주입구와 제2주입구 중 T-정션에 연결된 주입구로는 액체 상태의 반응물을 주입하고,

다른 주입구로는 기체 상태의 반응물을 주입하고,

제3주입구로는 액체 상태의 감광제를 주입하며,

반응용 유로에 빛을 조사하여 광반응 시키는 것을 특징으로 하는 기체와 액체 간 광반응 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기체와 액체 간 효율적 광반응에 의하여 생성물을 대량 생산할 수 있는 기체-액체 광반응용 연속식 반응기와 이를 이용한 광반응 방법에 관한 것이다.

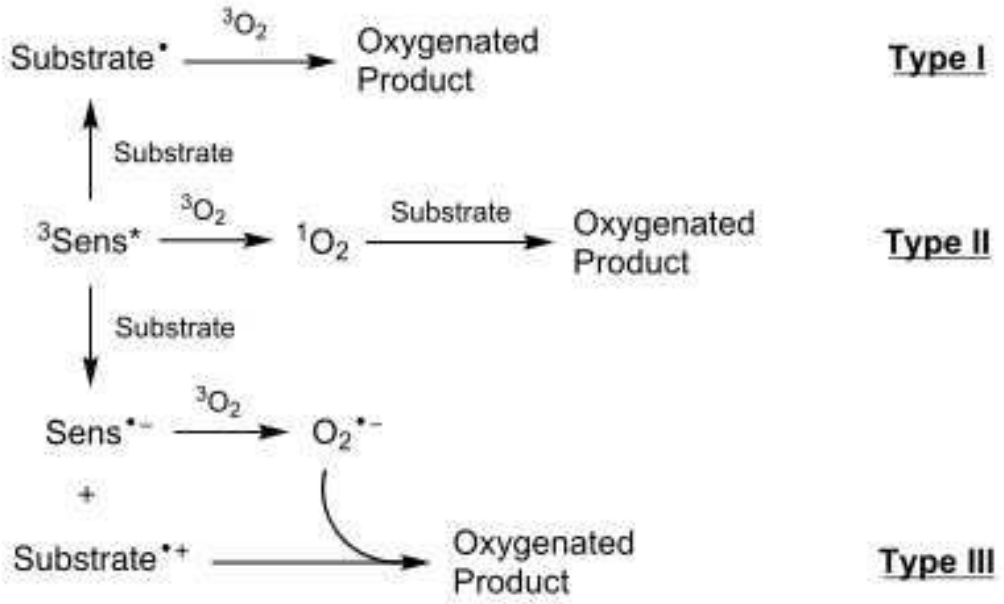
배 경 기 술

[0002] 광반응은 반응에 필요한 에너지가 빛에 의해 제공되어 야기되는 반응의 총칭이다. 광반응은 반응물과 빛(과 감광제)만을 필요로 하며 부수적인 공정이나 공해물질의 배출이 없어 친환경적인 반응이다. 그러나 액상 물질의 광반응 시에는 조사된 빛이 액체 내부에 효율적으로 전달되기 어렵고, 여러 가지 활성 물질의 생성에 의하여 다양한 산물이 생성되는 등의 문제가 있다. 특히, 기체와 액체의 광반응 시에는 여기에 부가적으로 기체가 액체에 용해되는 정도와 활성 물질의 반감기 등이 반응에 중대한 영향을 미친다. 이중결합을 가진 물질과 일중항산소(singlet oxygen)와의 광산소화반응의 경우와 같이 액체 매질에 대한 기체의 용해도가 낮고, 활성물질의 수명(lifetime)이 짧은 경우, 반응에 많은 시간이 소요되고 반응의 선택성이 낮아 대량생산에 적용하는 데에는 적합하지 않다. 광산소화 반응의 활성물질인 일중항산소는 수명이 MeOH에서는 9.5μs, 아세토니트릴(acetonitril

e)에서는 77.1μs에 불과하다.

[0003] 기체와 액체 간의 광반응에서는 활성물질이 얼마나 빠르게 생성되는지, 반응이 에너지 전달 과정에 의해 진행되는지, 이온 전달 과정에 의해 진행되는지에 따라 서로 다른 산물이 생성될 수 있다. 따라서 감광제와 기체 또는 액체의 접촉 빈도는 특정 반응 생성물을 효율적으로 합성하는 데 주요한 요인이 된다.

[0004] 예를 들어, 광산소화 반응은 활성물질에 따라 하기 도식과 같이 세 가지 형태로 분류된다. 여기에서 substrate는 액상에 존재하는 반응물을, Sens는 감광제를 나타낸다. 빛의 조사에 의해 활성화된 감광제가 액체 반응물과 직접적으로 접촉하면, 반응물의 라디칼을 형성하여 타입 I 반응을 진행하게 된다. 하기 도식에서는 기저상태와 라디칼의 반응에 의해 광산소화물이 생성되는 것만을 기재하였으나, 라디칼은 반응성이 크기 때문에 부수적으로 많은 부산물이 생성된다. 이에 반해 활성화된 감광제가 산소와 주로 반응하는 경우에는 기저상태의 산소를 일중항산소로 여기시켜, 일중항산소가 활성물질로 작용하는 타입 II 반응이 일어나게 된다. 에너지 전달과정에 의한 타입 I 또는 타입 II 반응과 달리 활성화된 감광제와의 사이에 전자 전달이 일어나게 되면, 수퍼옥사이드 음이온이 생성되어 활성물질로 작용하는 타입 III 반응이 진행되게 된다. 따라서 원하는 과정에 의해 반응이 우세하게 진행되도록 하기 위해서는 상기 반응요소를 제어하는 것이 필요하지만, 통상적으로 광산소화 반응에 사용되고 있는 회분식 반응(batch reaction)의 경우 이를 효과적으로 제어하는 것이 불가능하다.



[0005]

[0006] Sakeda 등(J. Photochem. Photobiol. 2007, 192, 166)은 광화학반응에서 부산물의 생성을 최소화할 수 있는 미세유체장비를 활용한 연속식 반응(continuous reaction)을 위한 광반응기를 개시하였으나 대량생산에 의한 산업화에 적용하기에는 원천적으로 불가능하였다. 최근 미세 반응기 기술의 발달에 따라 다양한 실험 조건들의 통제가 가능하게 되었으며, 이들을 병렬 연결한 미세반응 소자를 사용하면 대량 생산에 이용할 가능성이 열리게 되었다. 미세반응기를 사용하는 경우 기체-액체 간 반응에서 기체-액체의 접촉면적비가 크게 증가함에 따라 반응시간이 크게 감소하는 효과가 있음을 보고한 바 있다(Lab Chip, 2011, 11, 1941). 또한 기체-액체 간의 광반응을 위한 다양한 미세 광반응기가 고안되었으나, 이들의 제조가 복잡하고 반응 부피가 매우 제한적이기 때문에 연속 반응을 적용한다고 하더라도 대량생산을 목적으로 산업화에 적용하는 데에는 어려움이 있다. 따라서 미세반응기와 유사한 정도로 기체-액체 간 광반응을 효율적으로 조절할 수 있으면서도, 반응 용량의 확장이 대량 생산 수준까지 가능한 경제적이고 환경 친화적인 방법의 개발이 여전히 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) J. Photochem. Photobiol. 2007, 192, 166

(비특허문헌 0002) Lab Chip, 2011, 11, 1941

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기체와 액체 간 광반응에 대해 반응 선택성을 증가시키는 한편, 반응시간을 단축할 수 있으며, 생산 효율성이 높고 대량생산에 적합한 광반응용 연속식 반응기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 반응기를 이용한 광반응 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 기체-액체 간 광반응을 위한 연속식 반응기는 두 개의 주입구(제1주입구, 제2주입구); ; 기체 투과성 재질로 하기 제2튜브의 내부에 삽입되는 제1튜브의 내부 공간에 의해 형성되며 상기 제1주입구로 주입된 물질이 이동하는 제1채널과, 상기 제1튜브의 외경보다 내경이 큰 제2튜브와 제2튜브의 내부에 삽입된 제1튜브 사이의 공간에 의해 형성되며 제2주입구로 주입된 물질이 이동하는 제2채널로 이루어진 반응용 유로; 및 상기 제1채널 또는 제2채널과 각각 연결된 두 개의 배출구(제1배출구, 제2배출구);를 포함하여 이루어 진 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 명세서에서 "튜브"라 함은 몸체에 관통구가 형성되어 있는 물질을 통칭하여, 둘레의 모양이 둥글다거나, 관통구의 형상이 둘레의 형상과 동일한 것에 한정되는 것은 아니다. 제1튜브가 제2튜브에 삽입되어 있다는 것 또한 도 1에 예시된 것과 같이 제1채널과 제2채널이 평행하게 형성된 것에 한정되는 것이 아니라, 도 2의 예시를 포함하여 제2튜브의 내부에 제1튜브가 삽입된 것은 어떤 형태라도 모두 포함한다.

[0012] 본 발명에 의한 반응기는 반응용 유로에서 광반응 시 제1주입구(또는 제2주입구)로 주입된 기체가 기체 투과성 재질의 제1튜브를 통하여 제1채널에서 제2채널로(또는 제2채널에서 제1채널로) 확산되어 보다 넓은 면적에서 액체 반응물과 기체 반응물이 접촉하도록 하므로, 반응 선택성을 증가시키고 반응 시간을 단축할 수 있다. 이때 액체 반응물이 주입되는 채널의 두께가 두꺼울수록, 액체 반응물과 기체 반응물의 접촉 효율성이 낮아지므로 가능한 한 액체반응물이 주입되는 채널의 두께는 얇은 것이 좋다 (여기서 채널의 두께란 채널에 주입된 물질의 이동방향에 대한 수직 단면에서 채널의 두께를 의미하며, 예를 들어 도 1에서 제2채널의 두께는 (제2튜브의 내경-제1튜브의 외경)/2이다). 따라서 본 발명에 의한 반응기에서 적어도 하나의 채널의 두께는 0.1~10㎜인 것이 바람직하며, 0.3~4.0㎜인 것이 더욱 바람직하다. 해당 채널로는 액체 상태의 반응물이 이동하며 타 채널로 이동하는 기체 상태의 반응물이 해당 채널로 확산되어 액체 상태의 반응물과 광반응하게 된다.

[0013] 제1채널과 제2채널 중 기체 상태의 반응물이 이동하는 채널은 두께에 제한이 있는 것은 아니나 직경이 증가하면 반응에 소요되는 기체의 부피가 직경의 세제곱에 비례하여 증가하게 되므로 생산 단가가 증가하는 요인이 된다. 따라서 이 경우에는 일정한 유속으로 기체를 주입하며 배출시키기 보다는 일정한 압력을 유지하도록 해당 채널에 기체를 채우고 반응 시 소요되는 분량만큼만 추가로 주입하며 반응시킬 수 있다.

[0014] 또는 본 발명의 반응기는 도 3에 예시된 바와 같이 기체투과성 제1튜브와 제2튜브를 적층하여 제1채널과 제2채널이 교호적으로 형성되도록 할 수도 있다. 도 3에서 실선은 제2튜브를 점선은 기체투과성 제1튜브를 나타낸다. 이 경우, 기체의 접촉 효율성을 유지하면서도 유효 반응 부피를 크게 증가시킬 수 있다. 제1채널과 제2채널의 수는 반응기의 직경에 따라 적절히 설계할 수 있을 것이다.

[0015] 상기 제1튜브는 기체 투과성 재질로, 액체 반응물에 대해서는 제1채널과 제2채널 간 이동을 못하게 하는 한편, 기체 반응물은 제1채널과 제2채널 간 이동이 가능하게 한다. 기체 투과성 재질의 소재는 종래기술에 다양한 소재가 개발되어 있고, 본 발명은 상기 소재를 활용하는 것이므로 본 명세서에서는 자세한 설명은 생략한다. 기체 반응물의 종류에 따라 투과성이 높은 소재를 선택하여 사용하는 것은 당업자에게는 용이할 것이다.

[0016] 상기 반응용 유로는 빛이 조사되어 광반응이 일어나는 구간으로, 조사된 빛을 광반응에 효율적으로 사용할 수

있도록 광원의 위치와 액체 상태의 반응물이 이동하는 채널이 어떤 것인가에 따라 제1튜브 및 제2튜브의 광투과성과, 광반사성을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 즉, 빛을 반응용 유로의 외부에서 조사하는 경우에는 적어도 제2튜브는 광투과율이 높은 재질로 이루어지는 것이 바람직하다. 제1튜브 역시 광투과율이 높은 재질인 경우 제1튜브를 통과한 빛이 제2채널로 전달되어 광반응에 다시 사용될 수 있으므로 보다 효율적인 광반응이 가능하여 더욱 바람직하다. 반면, 빛을 제2채널 또는 제1채널 중에서 조사하는 경우에는 빛의 이용 효율을 증가시킬 수 있도록 제2튜브는 반사율이 높은 재질로 이루어지는 것이 바람직하다. 이때, 광원이 위치한 채널과 액체 상태의 반응물이 이동하는 채널이 상이하다면, 제1튜브는 광투과율이 높은 재질을 사용하는 것이 좋다. 본 명세서에서 '광투과율이 높다'고 하는 것은 광반응을 위해 조사되는 파장의 빛에 대하여 투과율이 높은 것을 의미하며, 바람직하게는 광투과율이 80% 이상, 더욱 바람직하게는 85% 이상인 것이 좋다. '반사율이 높다'고 하는 것은 조사되는 빛의 재이용이 가능하도록 하기 위한 것으로, 바람직하게는 반사율이 80% 이상, 더욱 바람직하게는 85% 이상인 것이 좋다. 재질은 광투과율이나 반사율의 조건을 만족시킬 수 있는 것이라면 어떤 것이든 사용할 수 있다.

[0017] 본 발명의 반응기에서 광원은 전술한 바와 같이 반응용 유로의 외부에 위치하거나, 제1채널 또는 제2채널의 내부에 위치할 수 있다. 이중 광원이 제1채널 또는 제2채널의 내부에 위치하는 경우에는 LED 칩의 형태로 튜브에 내장시킬 수 있을 것이다.

[0018] 본 발명의 다른 일양태는 상기 연속식 반응기를 사용하여, 제1주입구와 제2주입구 중 하나의 주입구로는 기체 상태의 반응물을 주입하고, 다른 주입구로는 액체 상태의 반응물을 주입하며, 반응용 유로에 빛을 조사하여 광반응 시키는 것을 특징으로 하는 기체와 액체 간 광반응 방법에 관한 것이다. 기체 반응물은 기체 투과성 제1튜브의 특성으로 인하여 반응용 유로에서 액체 상태의 반응물이 이동하는 채널로 확산되어, 액체 상태의 반응물과 조사된 빛에 의해 광반응이 일어난다.

[0019] 본 발명에 의한 광반응에서는 광원은 반응용 유로의 외부에서 조사될 수도 있으며, 제1채널 또는 제2채널 내부에서 조사될 수도 있다. 이 경우, 조사되는 광원의 위치와 제1채널과 제2채널의 두께를 고려하여 기체 반응물과 액체 반응물이 이동하는 채널을 선택할 수 있다. 즉, 반응용 유로의 외부에서 빛이 조사되는 경우에는 제2채널을 통하여 제1채널에 빛이 도달하기 때문에 빛의 사용 효율을 높이기 위해서는 제2주입구를 통하여 제2채널에 액체 상태의 반응물을 주입하고, 제1주입구를 통하여 제1채널에 기체 상태의 반응물을 주입하는 것이 바람직하다. 그러나 반대의 경우를 제외하는 것은 아니다.

[0020] 예를 들어, 도 2에 도시된 반응기의 경우에는 광원을 제2채널에 위치시키고 제2채널에 기체 상태의 반응물을 주입하고, 제1채널에 액체 상태의 반응물을 주입하여 제2채널에서 제1채널로 기체가 확산되도록 하여 광반응을 시킬 수도 있다. 이와 같은 반응기에서는 제2채널의 부피가 크기 때문에 소요되는 기체의 양이 증가하므로, 전술한 바와 같이 기체를 연속적으로 배출하면서 주입하는 것이 아니라, 제2배출구를 잠근 상태에서 일정한 압력을 유지하도록 기체를 공급하면서 반응시킬 수 있다.

[0021]

[0022] 본 발명에 의한 반응기를 사용하여 광반응시킨 경우, 하기 실시예에서도 확인할 수 있는 바와 같이 유효반응부피가 크게 증가하였고 회분식 반응에 비해 반응선택성은 증가하고 반응시간은 크게 단축되었다. 기존 미세반응기에서의 광반응의 경우에는 일일생산량이 회분식 반응의 수십%에 불과하였으나, 본 발명의 반응기를 사용한 광반응의 경우 미세반응기에서의 반응선택성을 유지하면서도 일일생산량은 회분식 반응의 수십~수백배로 증가하였다.

[0023] 통상 광반응 시에는 조사된 빛의 흡수에 의해 여기되어 에너지 또는 전자를 반응물에 전달하는 것에 의해 반응을 촉진하는 감광제가 반응 시 추가된다. 본 발명에 의한 반응 시에 상기 감광제는 액체 상태의 반응물에 미리 혼합된 상태로 제2주입구를 통하여 주입될 수 있다. 다양한 광반응 및 조사되는 파장에 효율적인 감광제의 종류나 사용량 등은 종래기술에 의해 널리 알려져 있으므로, 당업자라면 각 광반응에 적절한 감광제를 선택하여 사용하는 것은 용이할 것이다. 따라서 본 명세서에서는 감광제에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0024] 또는 상기 감광제를 별도의 주입구를 통하여 액체 반응물과 별도로 주입할 수도 있다. 이 경우, 본 발명에 의한 반응기는 T-정션 및 제3주입구를 추가로 포함하고, 제2주입구와 제3주입구가 T-정션에 연결되며, T-정션과 제2채널이 연결되거나, 제1주입구와 제3주입구가 T-정션에 연결되며, T-정션과 제1채널이 연결되도록 변형하여 사용할 수 있다. 변형된 구조의 상기 반응기를 사용하는 경우에는 제1주입구와 제2주입구 중 T-정션에 연결된

주입구로는 액체 상태의 반응물을 주입하고, 다른 주입구로는 기체 상태의 반응물을 주입하는 한편, 제3주입구로 별도로 액체 상태의 감광제를 주입하며 반응용 유로에 빛을 조사하여 광반응을 시킬 수 있다.

[0025] 광반응의 장점 중 하나는 에너지원으로 광원을 사용하기 때문에 친환경적이라는 것이다. 광원으로 태양광과 같은 자연광을 사용하면 친환경적인 반응으로서의 유용성이 극대화될 수 있으나, 자연광은 조도가 낮아 광반응 효율이 낮기 때문에 텅스텐 램프나 자외선 램프, LED와 같은 인공광원이 광반응의 효율성 향상을 위해 주로 사용된다. 그러나 본 발명의 연속식 반응기를 사용한 경우 광반응 효율성이 높기 때문에 자연광을 광원으로 사용하는 경우에도 짧은 시간에 높은 수율로 반응을 진행시킬 수 있었다.

발명의 효과

[0026] 이상과 같이 본 발명의 기체와 액체의 광반응을 위한 연속식 반응기에 의하면 반응기 내부에서 기체 반응물이 액체 반응물 및 액체 상태의 감광제와 효율적으로 접촉하여 광반응의 선택성이 증가하고, 반응시간이 단축되므로 광반응에 의한 생산성을 크게 증가시킬 수 있다.

[0027] 또한 본 발명의 반응기에 의한 광반응은 광반응이 빠르고 효율적으로 진행되기 때문에 자연광을 광원으로 사용한 경우에도 높은 수율로 광반응이 진행되어 더욱 환경친화적인 공정에 의해 기체와 액체 간 광반응을 진행시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 기체와 액체의 광반응용 연속식 반응기의 모식도.

도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 의한 기체와 액체의 광반응용 연속식 반응기의 모식도.

도 3은 본 발명의 다른 일 실시예에 의한 기체와 액체의 광반응용 연속식 반응기의 반응용 유로의 단면도.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 반응기와의 효율 비교를 위한 미세반응기의 모식도.

도 5는 각 반응 조건에서 광원에 따른 광반응 효율을 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 첨부된 도면과 사전실험 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0030] **실시예**

[0031] **실시예 1 : 반응기의 제작**

[0032] **1) 반응기의 제작**

[0033] 제1주입구와 제2주입구, 이중 채널로 형성된 반응용 유로 및 배출구를 포함하며, 감광제를 별도로 주입할 수 있도록 제3주입구를 갖는 도 1의 반응기를 제작하였다. 제1튜브는 가스 투과성 튜브 (Advanced fiber technology, Biogeneral, TEFLON Tubing, 0.8 mm OD × 0.6 mm ID ×3 m, Nominal, AF-2400)를 사용하였으며 제2튜브는 투명 튜브(UPCHURCH, USA, 1540 PEA 2.4 mm OD × 2.0 mm ID × 3 m)를 사용하였다. 제1주입구로 유입되는 물질은 반응용 유로의 이중 튜브 중 제1튜브의 내부 공간인 제1채널로, 제2주입구 및 제3주입구로 유입되는 물질은 T-정션을 통해 제2튜브의 내부와 제1튜브의 외부에 형성된 공간인 제2채널로 유입되도록 하였다. 본 실시예에서 제작된 반응기의 반응용 유로의 부피, 즉 유효 반응 부피는 7.92mL였다.

[0034] **2) 미세반응기의 제작**

[0035] 1)의 반응기를 사용한 반응과의 비교를 위하여 미세반응기를 제작하였다. 보다 상세하게는, 제2주입구 및 제3주입구가 연결된 제2T-정션, 제2T-정션에 연결된 유로 및 제1주입구가 연결된 제1T-정션, 제1T-정션에 연결된 반응용 유로 및 배출구로 이루어진 도 4의 미세반응기를 제작하였다. 반응기 제작을 위해 유로는 튜브(UPCHURCH. USA. 1512 FEP Nat. 1/16 x 0.020 x 10ft)를 사용하였으며, 외경이 1/16"이고 관통홀의 직경이 0.040"인 제2T-정션(UPCHURCH. USA. PEEK)과 외경이 1/16"이고 관통홀의 직경이 0.020"인 제1T-정션(UPCHURCH. USA. PEEK Cross)을 사용하였다. 본 실시예에서 제작된 광반응기의 반응용 유로의 부피, 즉 working volume은 0.026mL였다.

[0036] **실시예 2 : 미세반응기를 사용한 광반응 효율 검정**

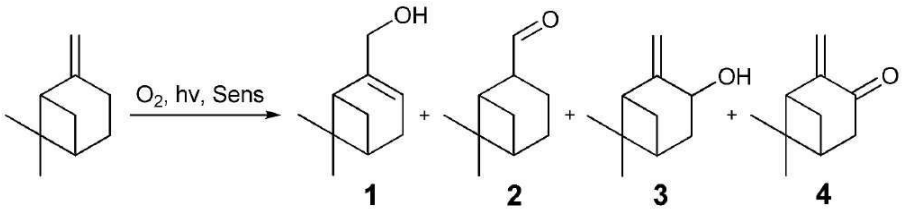
[0037] 실시예 1의 2)에서 제조한 미세반응기를 사용하여 회분식 반응과의 효율을 비교하였다. 하기 반응에 사용한 모든 시료들은 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

[0038] 먼저, 반응온도가 5℃가 유지되도록 하는 한편, 광반응 시 조사된 빛이 효율적으로 활용되도록 단일 채널 광반응기의 반응용 유로를 벽면에 거울처리가 된 보온수조에 넣었다.

[0039] 제1주입구에 1bar 또는 3bar의 압력으로 산소를 주입하였다. 제2주입구에는 α-pinene, β-pinene 또는 δ-limonene을 MeOH에 5mM의 농도로 용해시킨 후 제2주입구에 연결된 시린지 펌프(PH 2000 Harvard Apparatus, USA)를 사용하여 주입하였다. 제3주입구에는 별도의 시린지 펌프를 연결하고, MeOH에 감광제인 methylene blue를 5wt%의 농도로 용해시킨 후 주입하였다. 제2주입구와 제3주입구로 주입되는 액체의 유속을 조절하여 액상 이동체(slug)의 길이가 0.5mm가 되도록 하였다. 이때 제2주입구로의 주입속도와 제3주입구로의 주입속도는 동일하게 하였다. 이동체의 길이가 안정되면 반응용 유로에 백색광의 16 W LED 램프(FAWOO-Tech. Korea, LH16-AFE39S-White)를 조사하여 광반응이 일어나도록 하였다. 배출구로 배출되는 반응액을 GC(Agilent 5975C GC/MSD System, Agilent Tech., USA/Germany)로 분석하였다. 반응물과 생성물들은 authentic 시료를 사용하여 머무름시간(retention time)으로 확인하였다.

[0040] 한편 미세반응기를 사용한 광반응 효율의 비교를 위하여, 하기 공정에 의해 회분식 광산소화반응을 진행하였다. 먼저, 5mM의 시료(β-pinene, α-pinene 또는 δ-limonene)과 5wt%의 메틸렌 블루를 50mL 둥근 플라스크에 넣고, 10mL MeOH에 용해시켰다. 반응액을 교반하면서 1분간 산소를 버블링하였다. 이후, 플라스크를 밀봉하여 벽면에 거울처리가 된 보온수조에 넣고, 5℃에서 백색광의 16 W LED 램프(FAWOO-Tech. Korea, LH16-AFE39S-White)를 조사하여 광반응이 일어나도록 하였다. 반응액은 단일 채널 반응기를 사용한 반응에서와 마찬가지로 GC로 분석하고 그 결과를 표 1~표 3에 기재하였다. 하기 표에서 Batch는 회분식 반응기에서의 광산소화 반응의 결과를, MC-MR은 미세반응기에서의 광산소화 반응의 결과를 의미한다.

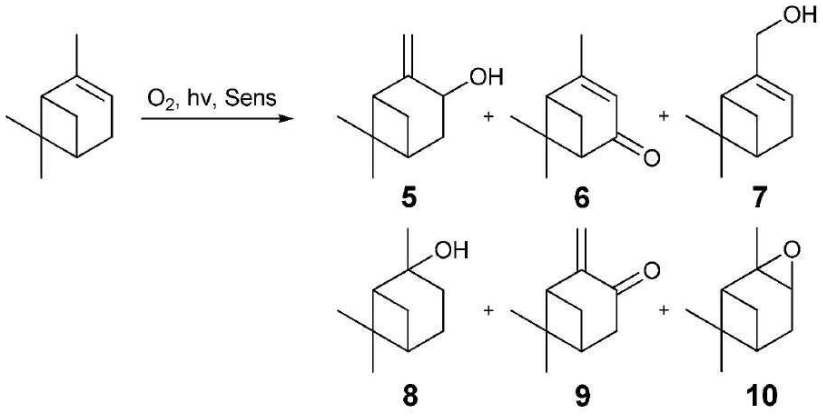
표 1



	Time	1	2	3	4	other
Batch	24 h	51.4	20.5	8.1	2.7	17.4
MC-MR	30 min	48.1[b]	—	—	—	—
		99.9[c]	—	—	—	—

[0041]

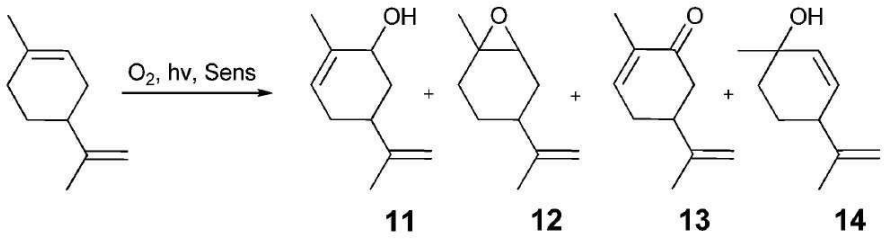
표 2



	Time	5	6	7	8	9	10	other
Batch	24 h	45.2	16.1	8.7	4.7	2.0	1.6	21.8
MC-MR	30 min	76.5[b]	6.11[b]	—	—	—	—	—
		83.4[c]	6.12[c]	—	—	—	—	—

[0042]

표 3



	Time	11	12	13	14	other
Batch	18 h	16.6	17.2	17.2	12.3	36.8
MC-MR	20 min	46.9[b]	—	—	—	—
		99.9[c]	—	—	—	—

[0043]

[0044] β-pinene과 δ-limonene의 광산소화 반응에 대해 표 1~표 3은 회분식 반응에서는 다수의 산물이 생성되었으나, 미세반응기를 사용하여 반응한 경우에는 단하나의 산물만이 생성됨을 보여준다. α-pinene의 광산소화 반응의 경우에도 회분식 반응에 비해 부산물이 크게 감소하였다. 1기압의 산소압력에서 slug 길이가 0.5㎜인 반응조건에서 slug가 반응용 유로에 체류하는 시간은 15분이다. 상기 표 2에는 기재하지 않았으나, 반응용 유로의 길이를 줄여 체류시간을 8분으로 단축시킨 경우에는 화합물 6이 부산물로 생성되지 않아 화합물 5만을 단일 생성물로 얻을 수 있었다. 다만 화합물 5는 수율은 47.66%로 다소 감소하였다. 이로부터 본 발명에 의한 반응기는 활성화된 감광제와 산소가 효율적으로 접촉하도록 하는 것에 의해 기체-액체 간 광반응 효율을 크게 증가시킬

수 있음을 확인할 수 있었다.

[0045] **실시예 3 : 각 반응기를 사용한 생산 효율 검정**

[0046] 미세반응기는 회분식 반응기에 비해 반응 시간이 크게 단축되고 반응 선택성이 우수한 효과가 있음을 실시예 2에서 확인하였으나, 생산단위가 실험실 규모에 적합하였다. 따라서, 생산단위를 더 확대할 수 있는 본 발명의 반응기에서의 반응 효율을 일일 생산량으로 함께 비교하였다.

[0047] 회분식 반응기와, 실시에 1에서 제조한 미세반응기 및 본 발명의 반응기를 사용하여 다양한 광산소화 반응에 대하여 반응물의 농도, 반응시간, 주입속도 등의 최적 반응 조건을 설정하고, 각 최적 조건에서의 일일 생산량을 계산하여 각 반응기를 사용한 생산의 효율을 비교하였다.

[0048] 각 반응기에서의 일반적인 공정은 다음과 같다. 하기 회분식 반응기와 미세반응기의 반응용 유로 및 본 발명의 반응기의 반응용 유로는 모두 벽면에 거울처리가 된 보온수조에 넣어 광반응 시 반응액의 온도가 5℃를 유지하도록 하였다.

[0049] **1) 비교예 1 : 회분식 반응기(Batch)**

[0050] 먼저, 시료와 메틸렌 블루를 50mL 둥근 플라스크에 넣고, 10mL MeOH에 용해시켰다. 반응액을 교반하면서 1분간 산소를 버블링하였다. 이후, 플라스크를 밀봉하고 벽면에 거울처리가 된 보온수조에 넣은 후, 5℃에서 백색광의 16 W LED 램프(FAWOO-Tech. Korea, LH16-AFE39S-White)를 조사하여 광반응이 일어나도록 하였다.

[0051] **2) 비교예 2 : 미세반응기(MC-MR)**

[0052] 제2주입구와 제3주입구에 각각 시린지 펌프를 연결하였다. 제1주입구를 통하여 산소를 주입하고, 제2주입구와 제3주입구는 각각 시린지 펌프를 통하여 시료의 메탄올 용액과 메틸렌블루의 메탄올 용액을 주입하였다. 제2주입구와 제3주입구로 주입되는 액체의 유속을 조절하여 액상 이동체(slug)의 길이가 0.5㎜가 되도록 하였다. 이때 제2주입구로의 주입속도와 제3주입구로의 주입속도는 동일하게 하였다. 이동체의 길이가 안정되면 반응용 유로에 백색광의 16 W LED 램프(FAWOO-Tech. Korea, LH16-AFE39S-White)를 조사하여 광반응이 일어나도록 하였다.

[0053]

[0054] **3) 실시예 : 반응기(TIT-R)**

[0055] 제2주입구와 제3주입구에는 각각 시린지 펌프를 연결하였다. 이중 채널 중 제1튜브에 연결된 제1주입구를 통하여 산소를 주입하고, 제1주입구와 제2주입구는 각각 시린지 펌프를 통하여 시료의 메탄올 용액과 메틸렌블루의 메탄올 용액을 주입하였다. 이때 제2주입구로의 주입속도와 제3주입구로의 주입속도는 동일하게 하였다. 이동체의 길이가 안정되면 반응용 유로에 백색광의 16 W LED 램프(FAWOO-Tech. Korea, LH16-AFE39S-White)를 조사하여 광반응이 일어나도록 하였다.

[0056] 각 시료에 대한 각 반응기에서의 최적 농도와 최적 유속(시료 용액의 유속+감광제 용액의 유속)에서의 수율과 그로부터 계산된 일일 생산량(daily outputs, DOP)는 하기 표 4~표 8과 같다. 회분식 반응기의 DOP(mM)는 다음 수식에 의해 계산하였다.

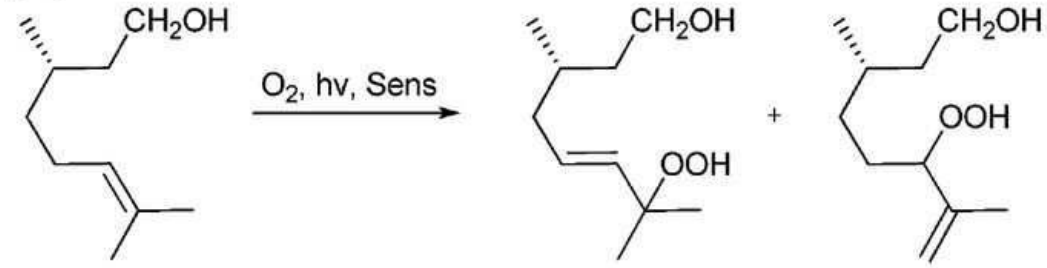
[0057] DOP=시료농도(mM/mL)×반응부피(mL)×(수율(%)/100)ㅅ1440(분)/반응시간(분)

[0058] 연속식 반응기에서 반응시간(분)=반응부피(mL)/유속(mL/분)으로 계산되므로, 연속식 반응에서의 DOP는 다음과 같다.

[0059] DOP(mM)=시료농도(mM/mL)×유속(mL/분)×(수율(%)/100)×1440(분)

표 4

(−)-Citronellol

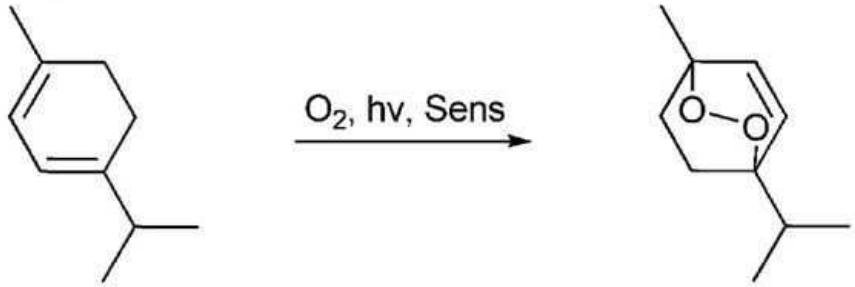


	Citronellol 농도 (mM/mL)	반응시간 (분)	수율 (%)	DOP (mM)
Batch	0.35	180	92.0	25.8
MC-MR	0.35	2	99.9	6.5
TIT-R	0.35	2	87.8	1752.3

[0060]

표 5

α-Terpinene

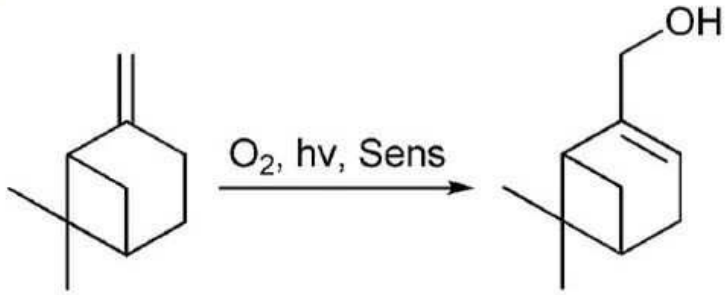


	α-Terpinene 농도 (mM/mL)	반응시간 (분)	수율 (%)	DOP (mM)
Batch	0.25	180	92.0	18.4
MC-MR	0.25	4	90.1	2.1
TIT-R	0.25	4	87.4	623.0

[0061]

표 6

β-Pinene

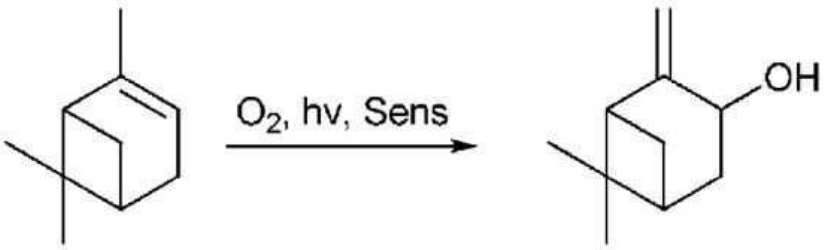


	β-Pinene 농도 (mM/mL)	반응시간 (분)	수율 (%)	DOP (mM)
Batch	1.0	1440	51.4	5.1
MC-MR	1.0	60	89.9	0.5
TIT-R	1.0	58	87.5	172.1

[0062]

표 7

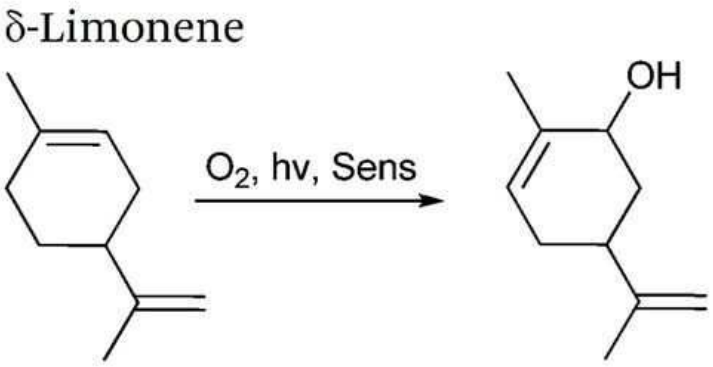
α-Pinene



	α-Pinene 농도 (mM/mL)	반응시간 (분)	수율 (%)	DOP (mM)
Batch	0.25	1440	45.2	2.5
MC-MR	0.25	30	76.5	0.5
TIT-R	0.25	30	73.2	104.3

[0063]

표 8



	α-Pinene 농도 (mM/mL)	반응시간 (분)	수율 (%)	DOP (mM)
Batch	0.5	1080	16.6	1.1
MC-MR	0.5	20	46.9	0.4
TIT-R	0.5	20	46.1	131.4

[0064]

[0065] 상기 표 4~표 8에서 확인할 수 있듯이, 이중 채널 반응기에서의 반응 선택성은 단일 채널 반응기에서와 유사하였으며, (반응용 유로의 부피/유속)으로 계산되는 반응 시간 역시 회분식 반응기에서의 반응에 비해 매우 짧았다. 이는 본 발명에 의한 반응기에서 산소가 액체상으로 효율적으로 전달됨을 나타낸다.

[0066] 또한, 이중 채널 반응기에서의 광산소화 반응에 의하면 회분식 반응기에서의 광반응에 비해 일일 생산량이 크게 증가하여, 생산량 확대를 위한 공정에 용이하게 적용할 수 있음을 보여주었다.

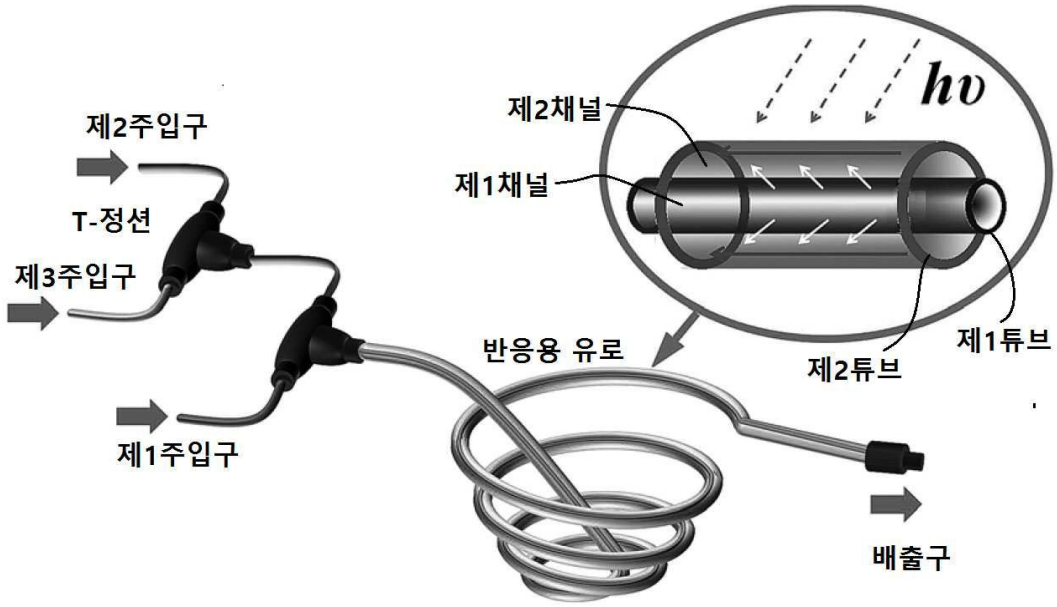
[0067] **실시예 4 : 광원의 종류에 따른 광반응 효율 비교**

[0068] 실시예 3에서 본 발명에 의한 연속식 반응기(TIT-R)의 경우 광반응의 선택성(수율)과 반응시간이 미세반응기(MC-MR)와 유사하게 매우 효율적임을 확인할 수 있었다. 이에 본 발명의 반응기에서 인공광이 아닌 자연광을 광원으로 사용한 경우에도 광반응이 효율적으로 일어날 수 있는지 확인하였다. 액체 시료로는 β-pinene을 사용하였으며, 광원으로 LED 램프가 아닌 태양광을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 조건에서 반응하였다. 태양광이 보다 효율적으로 조사되면서도 반응액의 온도가 상승하는 것을 방지하기 위하여 볼록렌즈(Kenis japan No. 115-552. 5RT1-114, magnification x 2.2, focal distance 200 mm, diameter 270 mm)를 반응용 유로로부터 18cm 상단에 위치시켜 반응용 유로에 조사되는 빛이 모아지도록 하였다. 반응온도는 평균 28.5℃로 유지하였다. 반응은 유사한 조건에서 진행될 수 있도록 맑은 날 오전 11시에서 오후 1시 30분(태양 입사각 >22.5°) 사이에 수행하였다.

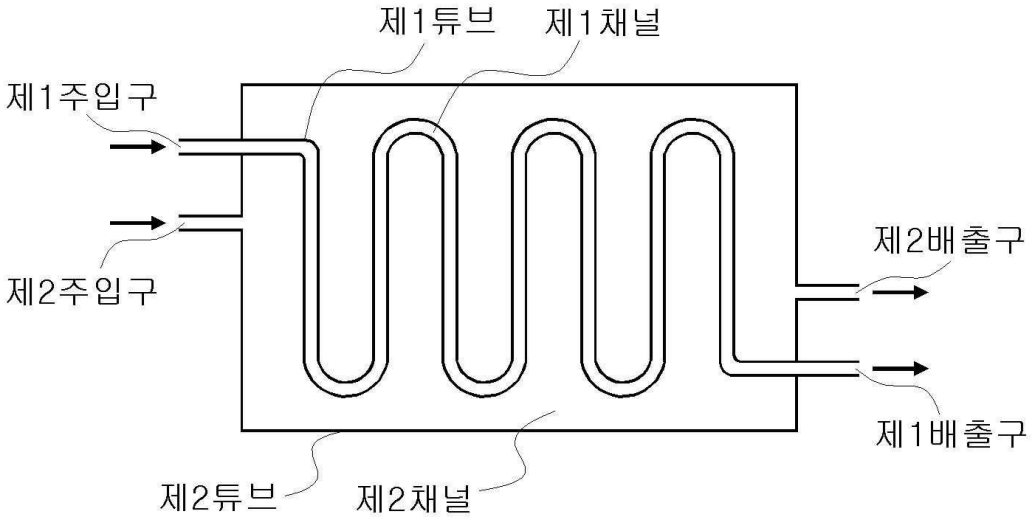
[0069] 도 5는 동일한 조건에서 LED 램프와 태양광을 사용하였을 때의 수율을 보여주는 그래프이다. 도 3으로부터 태양광을 광원으로 사용한 경우 LED 램프를 광원으로 사용하였을 때보다 수율이 다소 낮기는 하지만, 80% 이상의 높은 수율로 광반응이 진행함을 확인할 수 있었다.

도면

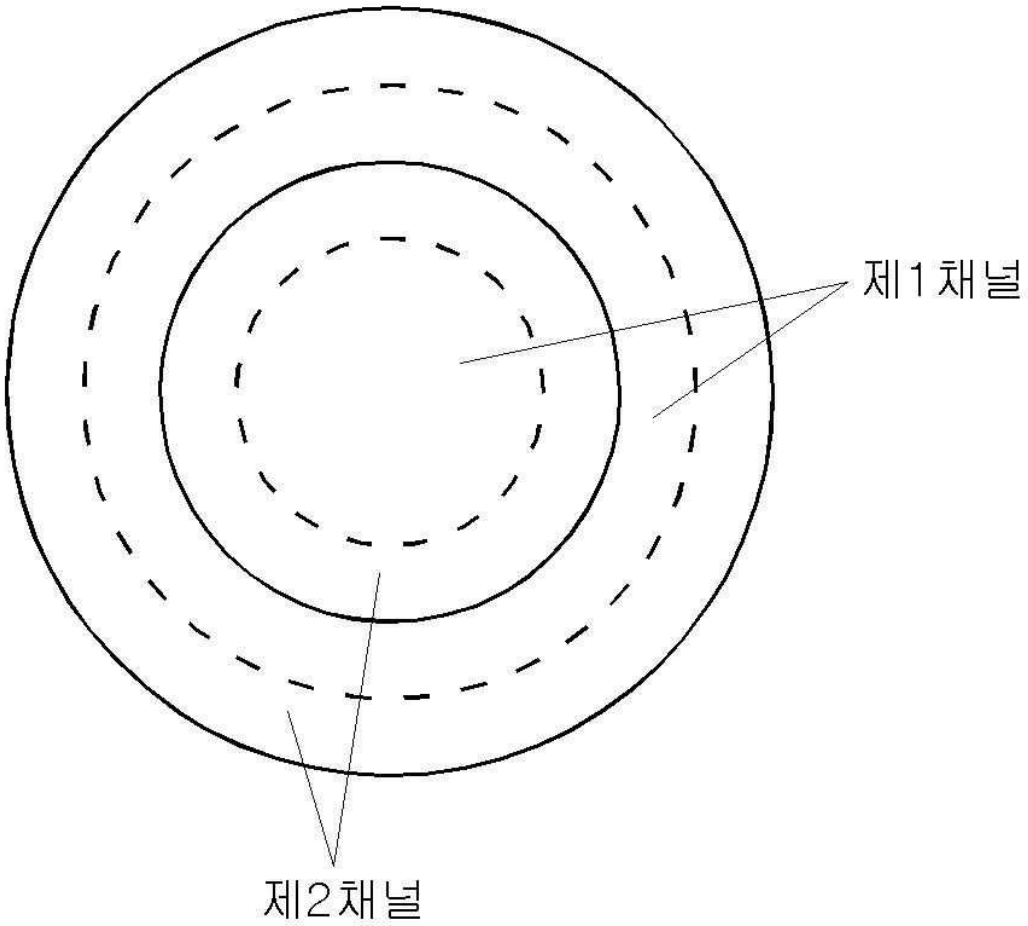
도면1


hv
제2주입구
제2채널
제1채널
T-정션
제3주입구
반응용 유로
제1튜브
제2튜브
제1주입구
배출구

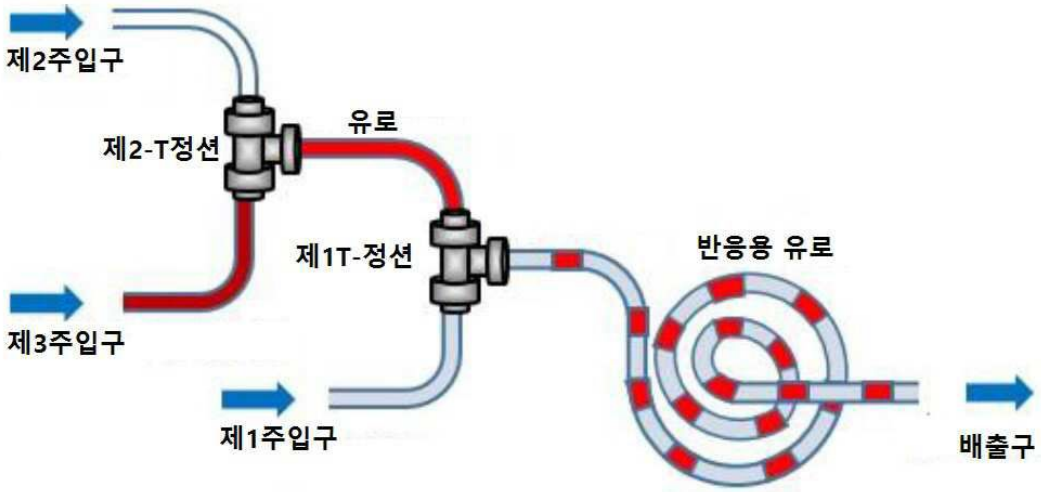
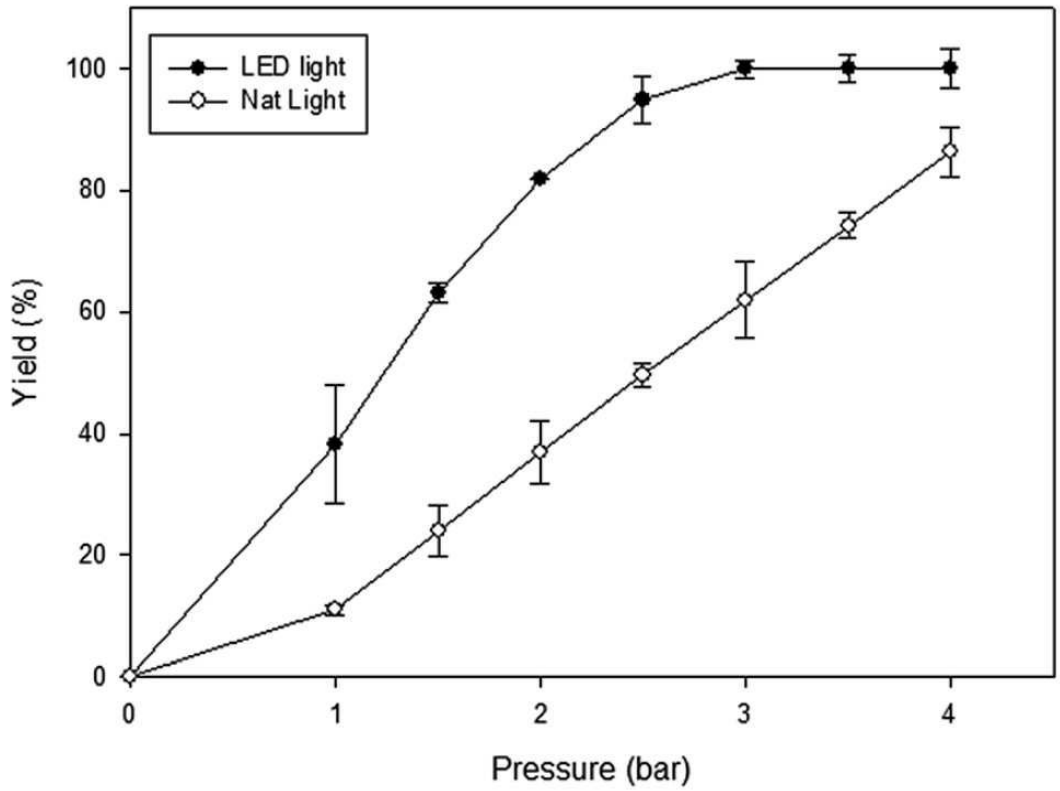
도면2


제1튜브
제1채널
제1주입구
제2주입구
제2배출구
제1배출구
제2튜브
제2채널

도면3



도면4



도면5