

막반응기에서 Aliquat 336에 의한 n-butyl acetate의 알칼리 가수분해반응

I. 이론적 고찰

박상욱 · 문진복 · 정영훈 · 박대원 · 신정호

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 8월 31일 접수, 1993년 10월 26일 채택)

Alkaline Hydrolysis of n-Butyl Acetate with Aliquat 336 in a Membrane Reactor

I. Theoretical Study

Sang-Wook Park, Jin-Bok Moon, Young-Hoon Jung, Dae-Won Park and Jung-Ho Shin

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University
(Received 31 August 1993; accepted 26 October 1993)

요 약

막반응기를 사용하여 상이동촉매에 의한 유기상과 수용액상간 불균일 반응계에서 준1차 화학반응을 수반한 물질전달기구를 경막설에 적용한 확산방정식의 수치해로부터 막내의 각 성분에 대한 농도 분포와 전화를 산출하고, 막반응기의 특성치를 사용하여 액-액 접촉계면 저항이 상이동촉매 반응에 미치는 영향을 검토하여 막반응기의 성능을 모사하였다.

Abstract—A theoretical model about a phase transfer catalyzed liquid-liquid heterogeneous reaction system in a hydrophobic membrane reactor was developed by the chemical-diffusion equations from the mass transfer mechanism with the approximated pseudo 1st-order reaction, and the performance of the membrane reactor was analyzed with the interaction of mass transfer with chemical reaction from this simulation.

1. 서 론

액-액 불균일 접촉상간 반응에서 상이동촉매의 첨가는 반응조건의 효율적 처리에 많은 잇점이 있다. 그러나 상이동촉매의 사용으로 유기용매에 난용인 음이온 친핵체 또는 염기의 가용화 효과를 증가시켜 반응속도, 반응선택도 및 전화를 증가시키거나 반응조건을 상온, 대기압에서 행할 수 있는 장점이 있는 반면[1-10], 상이동촉매의 접촉계면에서의 불안정, 액-액 불균일계에 의한 반응물과 생성물과의 분리공정의 효율저하 등 해결해야 될 과제가 남아있다.

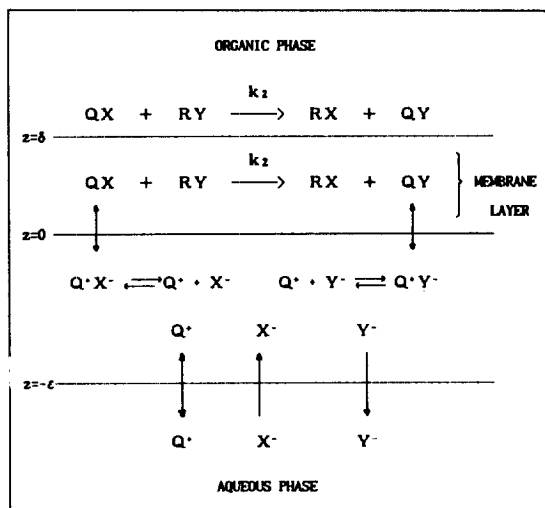
상이동촉매에 의한 불균일상간 반응계에서 두 상을 충분히 접촉시킨 분산상태에서 상간접촉 계면저항을 감소시킬 수 있으나, 수용액상에서 상이동촉매의 중간생성물의 이온반응이 매우 빠르게 진행되어 고속교반에도 불구하고 분자확산에 의한 계면저항의 영향을 무시할 수 없기 때문에 상이동촉매에 의한 물질전달 영향을 고찰할 필요가 있다. 또한 분산상태에서 진행되는 반응계에서 반응종료후 반응물, 생성물 및 상이동촉매의 분리공정이 별도로 필요하기 때문에 반응과 분리를 동시에 처리할 수 있는 반응기 선택이 공업적인 견지에서 매우 중요하다.

다공질 막은 촉매, 흡착제, 고체시약 등의 고정화 특성을 지니고 있어 혼합물의 분리, 화학반응의 선택적 제어 등 공업적 이용범위는 광범위하다. 상이동촉매를 다공질 막 세공내에 고정화시켜 화학반응이 일어나는 상이동촉매 반응계를 막반응기에 적용할 경우, 액-액 불균일상간 반응계의 특성을 고찰하기 위해서는 다공질 세공내에서 화학반응을 수반한 물질전달기구를 규명할 필요가 있다.

본 연구에서는 반응과 분리를 동시에 수행할 수 있는 막반응기를 사용하여 상이동촉매에 의한 액-액 불균일상간 반응계의 상간 접촉계면에서 물질전달 저항을 임의로 조절하여 계면에서의 확산과정이 반응속도에 미치는 영향을 해석함으로써 막반응기의 성능(performance)에 대한 수치모사(simulation)의 가능성을 제시하고자 한다.

2. 막반응기 수치모사를 위한 모형화

막을 이용한 액-액 불균일계 반응에서 상이동촉매에 의한 모델식을 세우기 위하여 Starks 모델[1]을 기초로하여 경막설을 사용한 확산-반응 모델을 아래 그림에 나타내고 다음과 같은 가정을 사용하여 반응기구를 고찰한다.



(1) 상이동촉매 Q^+Y^- 는 초기에 유기상에 존재하며 막을 통하여 수용액상으로 이동한다.

(2) 막과 수용액상의 접촉계면($z=0$)에서 Q^+Y^- 는 순간가역적으로 해리한다[11].

(3) 수용액상에서 Q^+ 는 이미 존재하는 X^- 와 순간적으로 반응하여 Q^+X^- 를 형성한다[12].

(4) 생성된 Q^+X^- 는 친유성 이온쌍으로서 막을 통

하여 유기상으로 이동한다.

(5) 주 반응은 유기상 막내에서 이루어지며 수용액상에서 막내로 이동되는 QX의 전달속도에 비하여 반응속도가 매우 작은 매우 느린 반응인 경우에는 유기상 본체에서도 반응이 일어난다. 막내에서 일어나는 주 반응의 반응속도는 다음과 같다.

$$-r = k_2[QX][RY] \quad (1)$$

(6) 반응에 의하여 생성된 QY는 다시 앞의 과정을 순환 반복한다.

(7) 유기상과 수용액상은 완전 혼합(perfect mixing)으로 농도구배는 막내에서만 일어난다.

막의 두께가 수용액상과 유기상의 각 본체의 깊이에 비해서 매우 작을 경우 막내에서 각 성분의 농도분포가 선형으로 나타낸 준정상상태(pseudo-steady state)이면 화학반응을 수반한 물질전달기구를 경막설에 적용하여 막내에 존재하는 각 성분에 대한 확산방정식은 식 (2)-(5)와 같이 나타낸다.

$$0 = D_{QX} \frac{d^2[QX]}{dz^2} - k_2[QX][RY] \quad (2)$$

$$0 = D_{QY} \frac{d^2[QY]}{dz^2} + k_2[QX][RY] \quad (3)$$

$$0 = D_{RX} \frac{d^2[RX]}{dz^2} + k_2[QX][RY] \quad (4)$$

$$0 = D_{RY} \frac{d^2[RY]}{dz^2} + D_{RX} \frac{d^2[RX]}{dz^2} \quad (5)$$

유기상에 존재하는 각 성분에 대한 물질수지식은 식 (6)-(9)와 같다.

$$V_{org} \frac{d[\overline{QX}]}{dt} = -A D_{QX} \frac{d[QX]}{dz} \Big|_{z=\delta} - V_{org} k_2[QX][RY] \quad (6)$$

$$V_{org} \frac{d[\overline{QY}]}{dt} = -A D_{QY} \frac{d[QY]}{dz} \Big|_{z=\delta} + V_{org} k_2[QX][RY] \quad (7)$$

$$V_{org} \frac{d[\overline{RX}]}{dt} = -A D_{RX} \frac{d[RX]}{dz} \Big|_{z=\delta} + V_{org} k_2[QX][RY] \quad (8)$$

$$V_{org} \frac{d[\overline{RY}]}{dt} = -V_{org} \frac{d[\overline{RX}]}{dt} \quad (9)$$

그리고 수용액상에 존재하는 각 성분에 대한 물질수지식은 식 (10)-(12)와 같다.

$$V_{aq} \frac{d[X^-]}{dt} = A D_{QX} \frac{d[QX]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (10)$$

$$V_{aq} \frac{d[Y^-]}{dt} = A D_{QY} \frac{d[QY]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (11)$$

$$V_{aq} \frac{d[Q^+]}{dt} = V_{aq} \frac{d}{dt} ([X^-] + [Y^-]) \quad (12)$$

기초방정식 (2)-(12)의 해를 구하기 위하여 필요한 경계조건은 다음과 같다.

$$z = \delta : [\overline{QX}] = [QX], [\overline{QY}] = [QY], \\ [\overline{RX}], [\overline{RY}] = [RY] \quad (13)$$

$$z = 0 : [QX]_i = K_{QX}[Q^+]_i[X^-]_i, \\ [QY]_i = K_{QY}[Q^+]_i[Y^-]_i \quad (14)$$

$$D_{QX} \frac{d[QX]}{dz} \Big|_{z=0} = -K_m([X^-] - [X^-]_i) \quad (15)$$

$$D_{QY} \frac{d[QY]}{dz} \Big|_{z=0} = -K_m([Y^-] - [Y^-]_i) \quad (16)$$

$$D_{RX} \frac{d[RX]}{dz} \Big|_{z=0} = D_{RY} \frac{d[RY]}{dz} \Big|_{z=0} = 0 \quad (17)$$

막과 수용액상의 접촉계면을 통하여 전달되는 성분 QX와 QY의 추출상수를 다음과 같이 정의한다.

$$K_{QY} = \frac{[QY]_i}{[Q^+]_i[Y^-]_i}, \quad K_{QX} = \frac{[QX]_i}{[Q^+]_i[X^-]_i} \quad (18)$$

막내의 유기상과 수용액상간 QY와 QX의 분배계수, α_1 과 α_2 를 식 (19)로 정의하고, 수용액상에서 Q^+Y^- 와 Q^+X^- 의 해리반응이 순간가역반응[12]일 경우 해리평형상수, K_1 과 K_2 를 식 (20)으로 정의하면, 식 (18)의 K_{QY} 와 K_{QX} 는 각각 식 (21)과 (22)로 나타낼 수 있다.

$$[Q^+Y^-]_i = \alpha_1[QY]_i, [Q^+X^-]_i = \alpha_2[QX]_i, \quad (19)$$

$$K_1 = \frac{[Q^+]_i[Y^-]_i}{[Q^+Y^-]_i}, \quad K_2 = \frac{[Q^+]_i[X^-]_i}{[Q^+X^-]_i} \quad (20)$$

$$K_{QY} = \frac{1}{\alpha_1 K_1} \quad (21)$$

$$K_{QX} = \frac{K_2}{\alpha_2} \quad (22)$$

미분방정식 (2)-(12)에서의 변수들을 무차원 형태로 식 (23)과 같이 정의한다.

$$[j]^* = \frac{[j]}{[RY]_0}, \quad \eta_j = \frac{D_j}{D_{RY}} \quad \Bigg]$$

$$\zeta = \frac{z}{\delta}, \quad \tau = k_2[\overline{RY}]_0 t \quad \Bigg| \\ N_D = \frac{k_2[\overline{RY}]_0 \delta^2}{D_{RY}}, \quad N_{Bt} = \frac{K_m \delta}{D_{RY}}, \quad N_A = \frac{A \delta}{V_{org}}, \\ V_R = \frac{V_{org}}{V_{aq}}, \quad N_{KY} = K_{QY}[\overline{RY}]_0, \quad N_{KX} = K_{QX}[\overline{RY}]_0 \quad (23)$$

여기서 j 는 유기상, 막내, 수용액상에 존재하는 각 성분을 나타내며, N_D 와 N_{Bt} 를 각각 Damkohler 수, Biot 수라 칭한다.

무차원변수 식 (23)을 사용하여 미분방정식 (2)-(12)를 무차원화하면 다음과 같은 식 (24)-(34)로 나타내어진다.

$$0 = \eta_{QX} \frac{d^2[QX]^*}{d\zeta^2} - N_D[QX]^*[RY]^* \quad (24)$$

$$0 = \eta_{QY} \frac{d^2[QY]^*}{d\zeta^2} + N_D[QX]^*[RY]^* \quad (25)$$

$$0 = \eta_{RX} \frac{d^2[RX]^*}{d\zeta^2} + N_D[QX]^*[RY]^* \quad (26)$$

$$0 = \eta_{RY} \frac{d^2[RY]^*}{d\zeta^2} + \frac{d^2[RX]^*}{d\zeta^2} \quad (27)$$

$$\frac{d[\overline{QX}]^*}{d\tau} = -\eta_{QX} \frac{N_A}{N_D} \frac{d[QX]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=1} - [\overline{QX}]^*[\overline{RY}]^* \quad (28)$$

$$\frac{d[\overline{QY}]^*}{d\tau} = -\eta_{QY} \frac{N_A}{N_D} \frac{d[QY]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=1} + [\overline{QX}]^*[\overline{RY}]^* \quad (29)$$

$$\frac{d[\overline{RX}]^*}{d\tau} = -\eta_{RX} \frac{N_A}{N_D} \frac{d[RX]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=1} + [\overline{QX}]^*[\overline{RY}]^* \quad (30)$$

$$\frac{d[\overline{RY}]^*}{d\tau} = -\frac{d[\overline{RX}]^*}{d\tau} \quad (31)$$

$$\frac{d[X^-]^*}{d\tau} = \eta_{QX} V_R \frac{N_A}{N_D} \frac{d[QX]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=0} \quad (32)$$

$$\frac{d[Y^-]^*}{d\tau} = \eta_{QY} V_R \frac{N_A}{N_D} \frac{d[QY]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=0} \quad (33)$$

$$\frac{d[Q^+]^*}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} ([X^-]^* + [Y^-]^*) \quad (34)$$

또한 경계조건, 식 (13)-(17)을 무차원화하면 다음과 같다.

$$\zeta=1; [QX]^*=[\overline{QX}]^*, [QY]^*=[\overline{QY}]^*, \\ [RX]^*=[\overline{RX}]^*, [RY]^*=[\overline{RY}]^* \quad (35)$$

$$\zeta=0; [QX]_i^*=N_{KX}[Q^+]_i^*[X^-]_i^*, \\ [QY]_i^*=N_{KY}[Q^+]_i^*[Y^-]_i^* \quad (36)$$

$$\eta_{QX} \frac{d[QX]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=0} = -N_{Bi}([X^-]^* - [X^-]_i^*) \quad (37)$$

$$\eta_{QY} \frac{d[QY]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=0} = -N_{Bi}([Y^-]^* - [Y^-]_i^*) \quad (38)$$

$$\frac{d[RX]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=0} = \frac{d[RY]^*}{d\zeta} \Big|_{\zeta=0} = 0 \quad (39)$$

막내에 존재하는 성분, RY, RX, QY 및 QX의 농도 분포는 식 (24)-(27)로부터 구할 수 있으나 이들 식에서 알 수 있는 바와 같이 비선형 미분방정식에 대한 해석 해는 불가능하다.

유기상에 주입되는 반응물, RY의 농도가 상이동 촉매의 농도에 비해 매우 크고, 상이동 촉매가 유기상에 잘 용해하며, 친유성 막을 사용할 경우, 막내에 존재하는 RY의 농도는 QX보다 매우 크기 때문에 막내에 존재하는 RY의 농도구배 변화가 크지 않아 식 (1)에서 반응속도를 다음 식과 같은 준1차반응으로 나타낼 수 있다.

$$-r = k_2[RY]_a[QX] = k_1[QX] \quad (40)$$

여기서, k_1 는 준1차 반응속도상수, $[RY]_a$ 는 RY의 초기 농도이다.

따라서 식 (40)의 반응속도를 무차원화 하여 경제조건 (35)와 (36)을 사용하여 식 (24)의 해석해로부터 다음과 같이 QX*의 농도분포를 구할 수 있다.

$$[QX]^* = B_1 \sinh(H\zeta) + B_2 \cosh(H\zeta) \quad (41)$$

여기서,

$$H = \frac{\sqrt{N_D[\overline{RY}]^*}}{\eta_{QX}}, B_1 = \frac{[QX]^*}{\sinh(H)} - \frac{N_{KX}[Q^+]_i^*[X^-]_i^*}{\tanh(H)} \\ B_2 = N_{KX}[Q^+]_i^*[X^-]_i^* \quad (42)$$

식 (41)로부터 구한 $[QX]^*$ 와 경제조건 (35), (36)을 사용하여 식 (25)와 (26)의 해석해를 얻을 수 있으며, 이로부터 QY와 RX의 농도 분포를 다음과 같이 나타내어 진다.

$$[QY]^* = -\frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}}[QX]^* + ([\overline{QY}]^* \\ + \frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}}[\overline{QX}]^*)\zeta - (N_{KY}[Q^+]_i^*[Y^-]_i^*$$

$$+ \frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}}N_{KX}[Q^+]_i^*[X^-]_i^*(\zeta-1) \quad (43)$$

$$[RX]^* = -\eta_{QX}[QX]^* + B_1(\sqrt{\eta_{QX}N_D[\overline{RY}]^*})(\zeta-1) \\ + [\overline{RX}]^* + \eta_{QX}[\overline{QX}]^* \quad (44)$$

전기적 중성원리(electroneutrality principle)를 사용하여 수용액상 경막에서의 이온수지식은 식 (45)와 같다.

$$[Q^+]^* - [Q^+]_i^* = [Y^-]^* - [Y^-]_i^* + [X^-]^* - [X^-]_i^* \quad (45)$$

식 (37)과 (38)의 좌변항을 식 (41), (42)와 (43)에 의하여 변형된 식과 식 (45)를 사용하여 구한 수용액상에서의 계면농도, $[Q^+]_i^*$, $[Y^-]_i^*$, $[X^-]_i^*$ 는 유기상과 수용액상의 본체농도로 표현된 식 (46), (48) 및 (49)로 각각 나타낼 수 있으며, 이들 농도는 식 (41), (43), (44)로부터 막내에서의 농도, QX*, QY*, RX*를 구하는데 사용된다.

$$C_1([Q^+]_i^*)^3 + C_2([Q^+]_i^*)^2 + C_3([Q^+]_i^*) + C_4 = 0 \quad (46)$$

여기서,

$$C_1 = \frac{N_{KX}}{N_{Bi}} \frac{\sqrt{N_D}}{\eta_{QX}} / \tanh \sqrt{\frac{N_D}{\eta_{QX}}} \\ C_2 = C_1 \left([Y^-]^* + [X^-]^* - [Q^+]^* + \frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}} \frac{N_{Bi}}{N_{KY}} \right) + 1 \\ C_3 = [Y^-]^* + [X^-]^* - [Q^+]^* + \frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}} \frac{N_{Bi}}{N_{KY}} \\ (1 - C_1[Q^+]^*) - \frac{C_1}{N_{KY}} \left([\overline{QY}]^* + \frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}}[\overline{QX}]^* \right) \\ C_4 = - \left(\frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}}[\overline{QX}]^* + [\overline{QY}]^* + \frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}}N_{Bi}[Q^+]_i^* \right) / N_{KY} \quad (47)$$

$$[X^-]_i^* = \left([X^-]^* + \frac{\sqrt{N_D/\eta_{QX}}}{N_{Bi}} + \frac{[\overline{QX}]^*}{\sinh \sqrt{N_D/\eta_{QX}}} \right) \\ / (1 + C_1[Q^+]_i^*) \quad (48)$$

$$[Y^-]_i^* = \frac{\eta_{QX}}{\eta_{QY}N_{KY}[Q^+]_i^*} \left[N_{Bi}([Q^+]^* - [Q^-]_i^*) \right. \\ \left. + \frac{\eta_{QY}}{\eta_{QX}}[\overline{QY}]^* + [\overline{QY}]^* - N_{KX}[Q^-]_i^*[X^-]_i^* \right] \quad (49)$$

이와 같이 하여 구한 경막내에서의 성분, QX*, QY*, RX*의 농도로부터 식 (27)-(33)의 7개 연립미분방정식을 수치해(4th-order Runge-Kutta method)로부터 반응시간 변화에 따라 유기상과 수용액상에서의 각 성

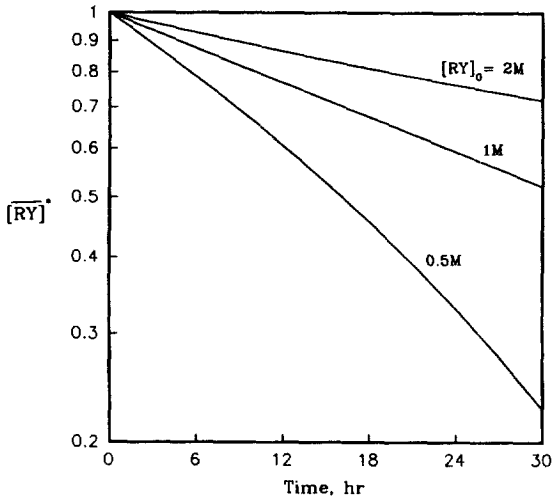


Fig. 1. $[RY]^*$ vs. time for various concentration of $[RY]_0$. ($[X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3$, $[QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3$, $k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$, $N_D = 335$, $N_A = 1.649 \times 10^{-3}$, $N_{Bi} = 0.2565$, $V_R = 1.0$, $\eta_1 = 0.4365$, $\eta_2 = 0.4306$, $\eta_3 = 1.0$, $N_{KY} = 78803$, $N_{KX} = 623$)

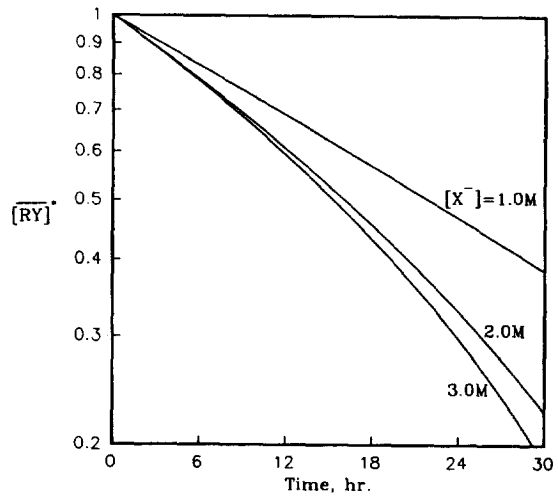


Fig. 2. $[RY]^*$ vs. time for various concentration of $[X^-]_0$. ($[RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3$, $[QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3$, $k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$, $N_D = 335$, $N_A = 1.649 \times 10^{-3}$, $N_{Bi} = 0.2565$, $V_R = 1.0$, $\eta_1 = 0.4365$, $\eta_2 = 0.4306$, $\eta_3 = 1.0$, $N_{KY} = 78803$, $N_{KX} = 623$)

분의 농도변화를 산출할 수 있다.

따라서 상이동촉매 반응에 대한 막반응기에서의 수학적 모델로부터 구한 수치해로부터 반응전환율에 대한 무차원변수의 영향을 고찰함으로써 반응기의 성능(performance)을 해석할 수 있다.

3. 수치모사 결과 및 해석

상이동촉매 반응에 대한 막반응기에서 수학적 모델로부터 반응기의 성능을 해석하기 위하여 N_D , N_{Bi} , N_A , N_{KY} 및 N_{KX} 등의 무차원군의 변화에 대한 전환율의 영향을 Fig. 1-18에 나타내었다.

Fig. 1에 유기상의 반응물 RY의 농도, $[RY]_0$ 를 0.5, 1.0, 2.0 kmol/m³로 변화시키면서 반응시간 t에서 남아 있는 반응물 RY의 농도, $[RY]^*$ 를 각각 나타내었으며 유기상 반응물의 농도가 증가할수록 전환율이 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 분산교반조를 사용한 유기상과 수용액상을 분산시킨 실험결과[13]와 일치하는 현상으로서, RY의 증가로서는 전환율을 증가시킬 수 없음을 알 수 있다.

Fig. 2는 수용액상에 존재하는 반응물 X⁻의 농도, $[X^-]_0$ 를 1.0, 2.0, 3.0 kmol/m³로 변화시키면서 $[RY]^*$ 를 각각 나타내었으며 X⁻의 농도, $[X^-]_0$ 가 증가할수록 전환율이 증가하였으며, 이는 X⁻의 농도가 클수록 해리된 Q⁺가 쉽게 X⁻와 반응하여 QX의 농도가 증가하기

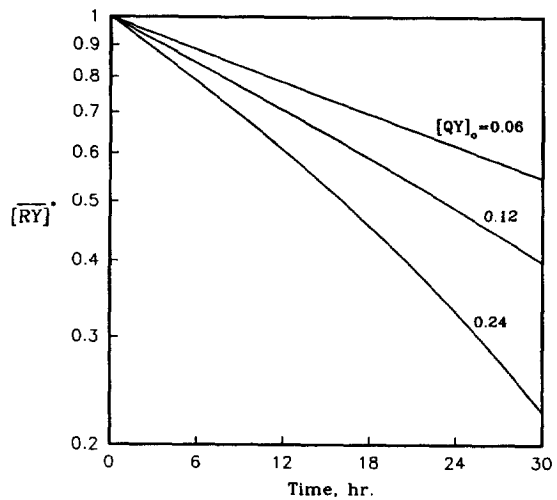


Fig. 3. $[RY]^*$ vs. time for various concentration of $[QY]_0$. ($[RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3$, $[X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3$, $k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$, $N_D = 335$, $N_A = 1.649 \times 10^{-3}$, $N_{Bi} = 0.2565$, $V_R = 1.0$, $\eta_1 = 0.4365$, $\eta_2 = 0.4306$, $\eta_3 = 1.0$, $N_{KY} = 78803$, $N_{KX} = 623$)

때문임을 알 수 있다.

Fig. 3은 상이동촉매의 농도 $[QY]_0$ 를 0.06, 0.12, 0.24 kmol/m³로 변화시키면서 $[RY]^*$ 를 각각 나타내었으며 촉매의 농도가 증가할수록 전환율이 증가함을 알 수

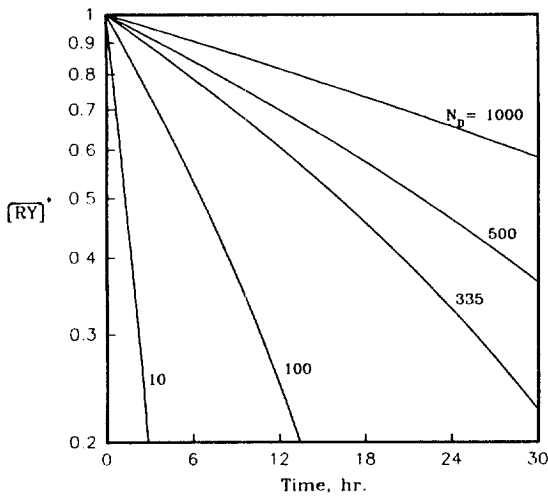


Fig. 4. $[RY]^*$ vs. time for various Damkohler number, N_D .
 $([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}, N_A = 1.649 \times 10^{-3}, N_{Bt} = 0.2565, V_R = 1.0, \eta_1 = 0.4365, \eta_2 = 0.4306, \eta_3 = 1.0, N_{KY} = 78803, N_{KX} = 623)$

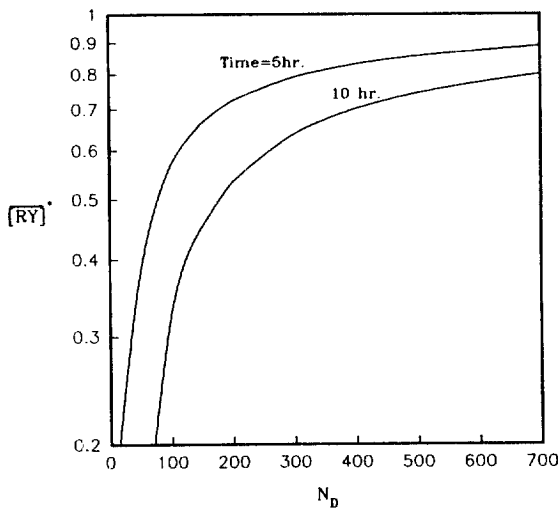


Fig. 5. Effect of Damkohler number on $[RY]^*$ at reaction time, 5 hours and 10 hours

있다. 이 결과 역시 상이동축매 농도의 증가가 QX의 증가 요인으로 생각할 수 있다.

Fig. 4는 막내에서 반응속도와 물질전달속도가 전화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 무차원변수 Damkohler 수, N_D 를 매개변수로하여 반응시간, t 에 대해 $[RY]^*$ 를 나타내었으며, N_D 가 감소할수록 전화율이 증

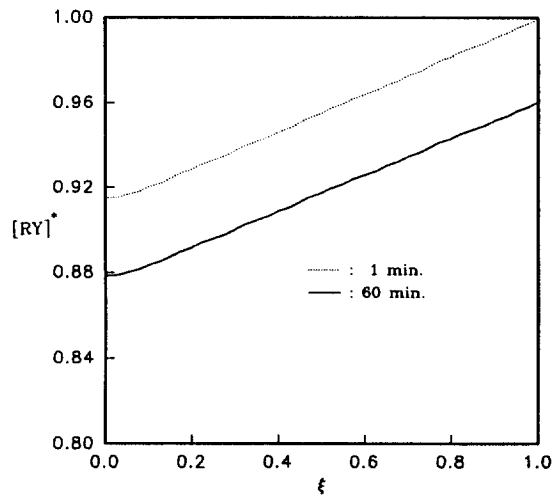


Fig. 6. Concentration profile of RY^* in membrane layer
 $([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}, N_D = 335, N_{Bt} = 0.2565, N_A = 1.649 \times 10^{-3}, V_R = 1.0, \eta_1 = 0.4365, \eta_2 = 0.4306, \eta_3 = 1.0, N_{KY} = 78803, N_{KX} = 623)$

가함을 알 수 있다. 이는 N_D 가 막내에서의 물질전달속도에 대한 반응속도의 비를 나타내므로, N_D 의 감소는 수용액상에서 막으로 이동되는 QX의 전달속도가 증가함에 따라 막내에 생성되는 QX의 농도가 증가하기 때문임을 알 수 있다. 또한 N_D 가 0에 가까울수록 막내에서 물질전달속도가 증가하여 물질전달저항이 매우 작으므로 완전 분산된 반응으로 접근함으로써 최대의 전화율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 반응시간 5, 10 hr에 대해 N_D 에 대한 $[RY]^*$ 를 나타내었으며 N_D 가 200보다 작을 때는 전화율이 크게 영향을 받지만 200보다 큰 범위에서는 N_D 변화가 전화율에 미치는 영향이 매우 적음을 알 수 있다. N_D 가 200보다 큰 범위에서는 막내에서의 물질전달속도보다 반응속도가 상대적으로 매우 크므로 즉, 반응이 막내부에서 완결되기 때문에 N_D 변화가 전화율에 미치는 영향이 적지만 N_D 가 200보다 작은 범위에서는 N_D 가 200보다 큰 범위에 비해 물질전달속도의 영향을 많이 받기 때문에 N_D 변화가 전화율에 미치는 영향이 큼을 알 수 있다. 따라서 곡선의 기울기가 급격한 N_D 에서 완만한 곡선의 N_D 로 증가함에 따라 반응율속단계로부터 확산율속단계로 율속단계가 변화함을 알 수 있으며, N_D 가 매우 클 경우($\gg 1$) 반응속도가 QX의 전달속도보다 크기 때문에 막과 수용액상의 계면 부근에서 반응이 진행됨을 추측할 수 있다.

n-Butyl acetate의 농도, 0.5, NaOH, 2.0, Aliquat 336,

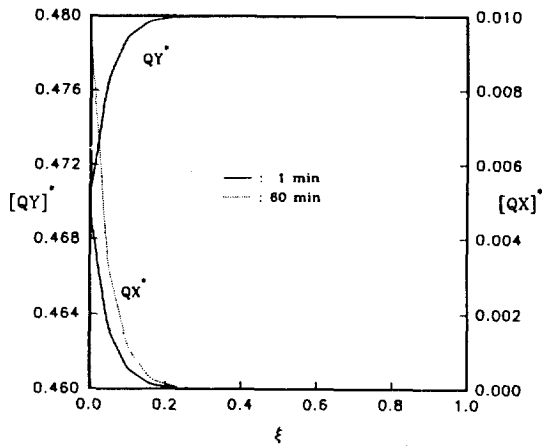


Fig. 7. Concentration profile of QY* and QX* in membrane layer

($[RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3$, $[X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3$, $[QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3$, $k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$, $N_D = 335$, $N_{Bi} = 0.2565$, $N_A = 1.649 \times 10^{-3}$, $V_R = 1.0$, $\eta_1 = 0.4365$, $\eta_2 = 0.4306$, $\eta_3 = 1.0$, $N_{KY} = 78803$, $N_{KX} = 623$)

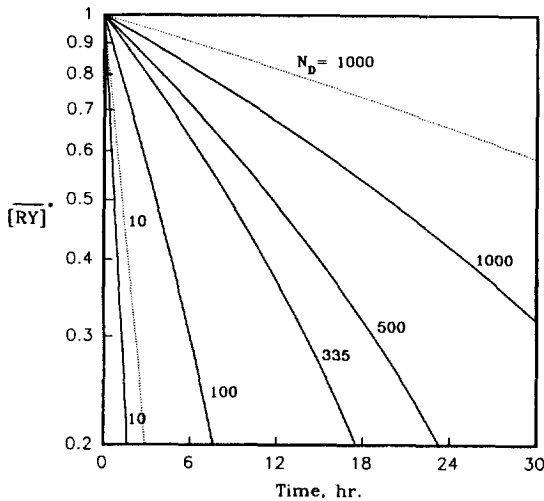


Fig. 8. $[RY]^*$ vs. time for various Damkohler number, N_D .
(—: $\eta_1 = \eta_2 = 1.0$, ---: $\eta_1 = 0.4365$, $\eta_2 = 0.4306$)

0.24 kmol/m^3 농도에서 반응시간 변화에 대한 막내에 n-butyl acetate, RY*, 촉매의 중간생성물, QY* 및 QX*의 농도분포를 반응시간 1분과 60분을 대표적으로 Fig. 6, 7에 각각 도시하였다. Fig. 6에서 RY*의 농도는 수용액상과 유기상의 접촉계면($z=0$)으로부터 멀어짐에 따라 증가하였으며, Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 $z=0$ 부근에서 QY*와 QX*의 농도구배가 존재하는 것으로 보아, 빠른 반응($k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$)인 경우 대부분의

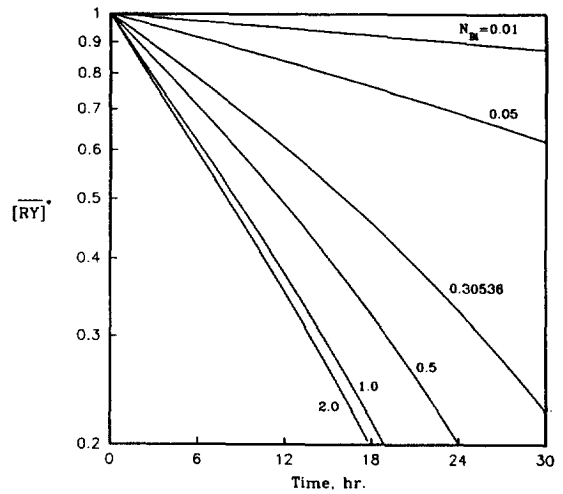


Fig. 9. $[RY]^*$ vs. time for various Biot number, N_{Bi} .

($[RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3$, $[X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3$, $[QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3$, $k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$, $N_D = 335$, $N_A = 1.649 \times 10^{-3}$, $V_R = 1.0$, $\eta_1 = 0.4365$, $\eta_2 = 0.4306$, $\eta_3 = 1.0$, $N_{KY} = 78803$, $N_{KX} = 623$)

반응이 $z=0$ 부근에서 이루어진다고 할 수 있다.

Fig. 8은 상이동촉매의 확산계수의 영향을 고찰하기 위하여 확산계수를 2배 정도 증가시켰을 때의 결과를 N_D 를 매개변수로 하여 나타내었다. N_D 가 작은 경우에는 상이동촉매의 확산계수가 증가할수록 전화율이 증가함을 알 수 있다. 그러므로 상이동촉매반응에서 확산을 촉진 경우 촉매의 크기가 작을수록 더욱 효과적인 촉매임을 추측할 수 있다.

Fig. 9는 수용액상의 물질전달저항의 영향을 고찰하기 위하여 N_{Bi} 를 매개변수로 t 에 대한 $[RY]^*$ 를 나타낸 그림으로서, N_{Bi} 가 증가할수록 전화율이 증가하였다.

Biot 수, N_{Bi} 는 막내에서의 물질전달속도에 대한 수용액상의 물질전달속도의 비를 나타내므로 N_{Bi} 가 증가할수록 즉, 수용액상의 물질전달저항이 감소하므로 전화율이 증가함을 알 수 있고 N_{Bi} 가 1.0 이하에서는 전화율이 N_{Bi} 에 영향을 많이 받으므로 수용액상의 저항에 매우 예민함을 알 수 있다. 또한 N_{Bi} 가 매우 큰 경우에는 완전분산된 반응처럼 최대의 전화율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 N_D 를 매개변수로 N_{Bi} 변화에 대해 $[RY]^*$ 를 나타낸 그림으로 N_{Bi} 가 큰 값에서는 각 N_D 에 대해 전화율이 받는 영향은 적지만 N_{Bi} 가 작은 값에서는 즉, 수용액상의 물질전달 저항이 큰 경우에는 막내에서의 영향을 무시할 수 없음을 알 수 있다.

Fig. 11은 무차원변수 N_A 를 매개변수로 반응시간에

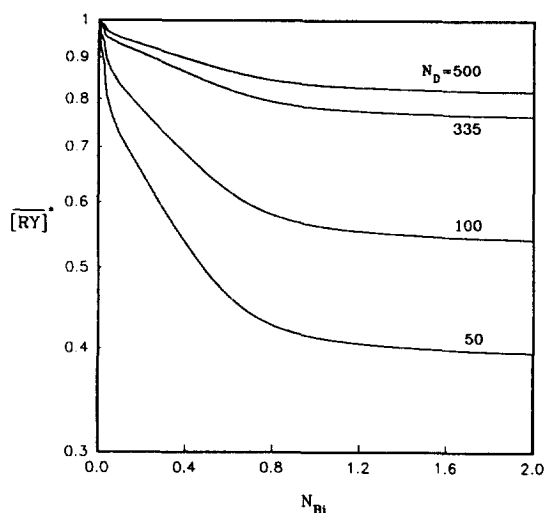


Fig. 10. Effect of N_{Bi} on $[RY]^*$ for various N_D at reaction time, 3 hours

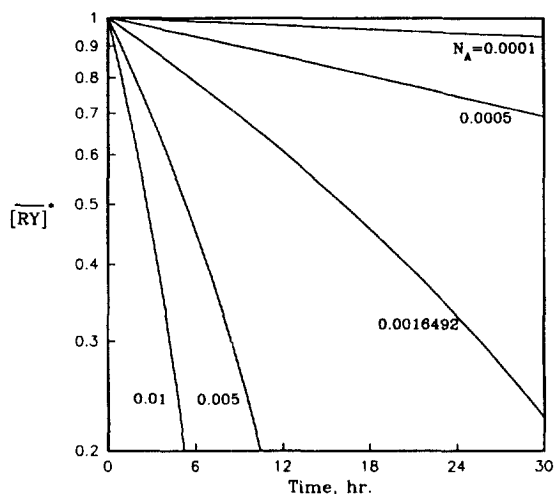


Fig. 11. $[RY]^*$ vs. time for various N_A
 $([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}, N_D = 335, N_{Bi} = 0.2565, V_R = 1.0, \eta_1 = 0.4365, \eta_2 = 0.4306, \eta_3 = 1.0, N_{KY} = 78803, N_{KX} = 623)$

대한 $[RY]^*$ 를 나타낸 그림으로 N_A 가 증가할수록 전화율은 증가하는데 이는 무차원변수 N_A 는 유기상의 부피에 대한 막의 면적을 나타내므로 N_A 값이 증가하면 막의 면적이 증가하므로 전화율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 12와 13은 추출상수에 대한 영향을 고찰하기 위하여 N_{KY} , N_{KX} 의 영향을 각각 나타내었다. Fig. 12에서 N_{KY} 가 감소할수록 전화율이 증가하는데 식 (18)에서 K_{QY}

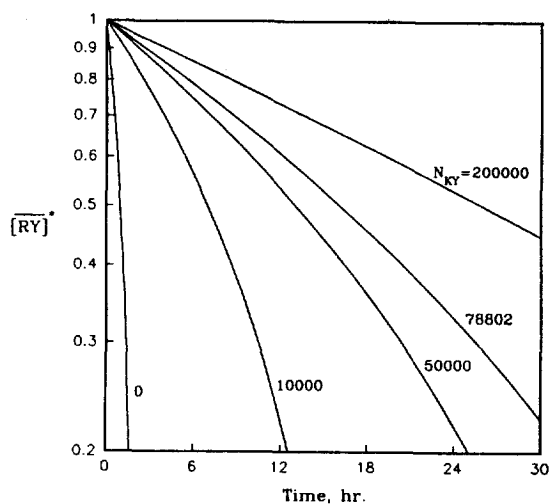


Fig. 12. $[RY]^*$ vs. time for various N_{KY}
 $([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}, N_D = 335, N_{Bi} = 0.2565, N_A = 1.649 \times 10^{-3}, V_R = 1.0, \eta_1 = 0.4365, \eta_2 = 0.4306, \eta_3 = 1.0, N_{KX} = 623)$

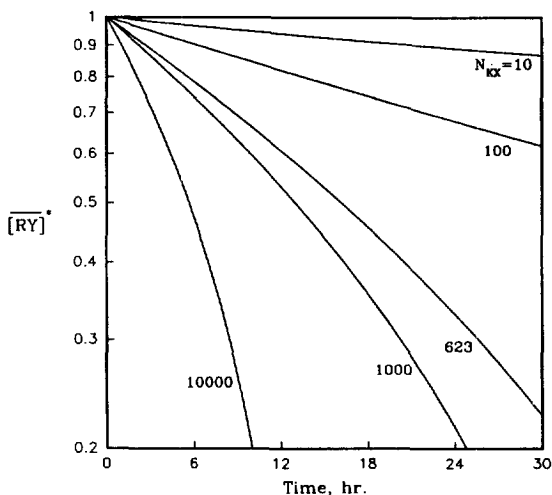


Fig. 13. $[RY]^*$ vs. time for various N_{KX} .
 $([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}, N_D = 335, N_{Bi} = 0.2565, N_A = 1.649 \times 10^{-3}, V_R = 1.0, \eta_1 = 0.4365, \eta_2 = 0.4306, \eta_3 = 1.0, N_{KY} = 78803)$

가 감소할수록 QY 가 Q^+ 로 쉽게 분배, 해리되어 반응에 참여하는 QX 를 생성하므로 전화율이 증가함을 알 수 있다. Fig. 13에서는 N_{KX} 가 증가할수록 전화율이 증가하는데 식 (18)에서 K_{QX} 가 증가할수록 분배, 해리된

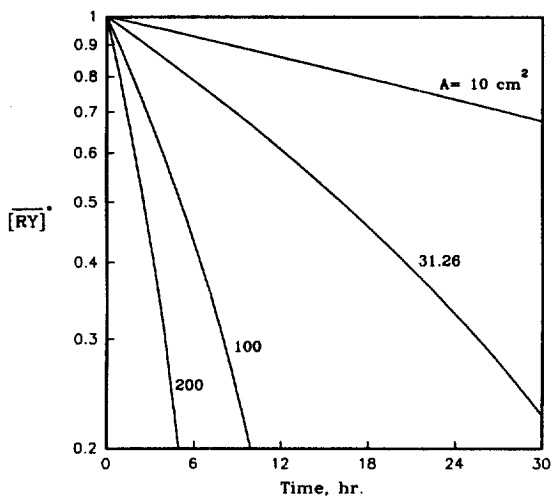


Fig. 14. $[RY]^*$ vs. time for various contact area.

$([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}, \delta = 9.76 \times 10^{-3} \text{ cm}, K_m = 1.3452 \times 10^{-4} \text{ cm/s}, D_{RY} = 5.1184 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{QY} = 2.2342 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{QX} = 2.204 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, K_{QY} = 157606 \text{ m}^3/\text{kmol}, K_{QX} = 1246 \text{ m}^3/\text{kmol}, V_{org} = V_{aq} = 185 \text{ cm}^3)$

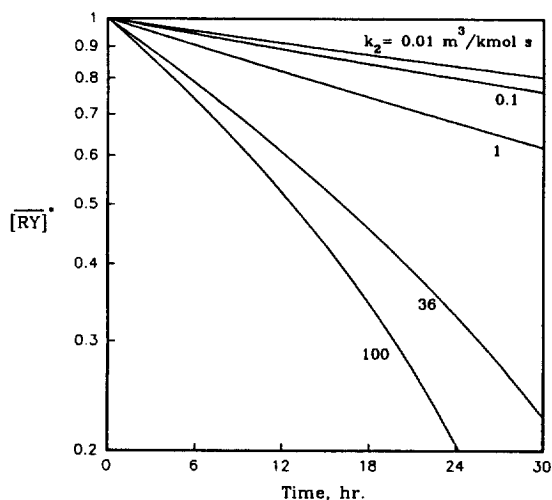


Fig. 16. $[RY]^*$ vs. time for various reaction rate constant.

$([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, \delta = 9.76 \times 10^{-3} \text{ cm}, A = 31.26 \text{ cm}^2, K_m = 1.3452 \times 10^{-4} \text{ cm/s}, D_{RY} = 5.1184 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{QY} = 2.2342 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{QX} = 2.204 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, K_{QY} = 157606 \text{ m}^3/\text{kmol}, K_{QX} = 1246 \text{ m}^3/\text{kmol}, V_{org} = V_{aq} = 185 \text{ cm}^3)$

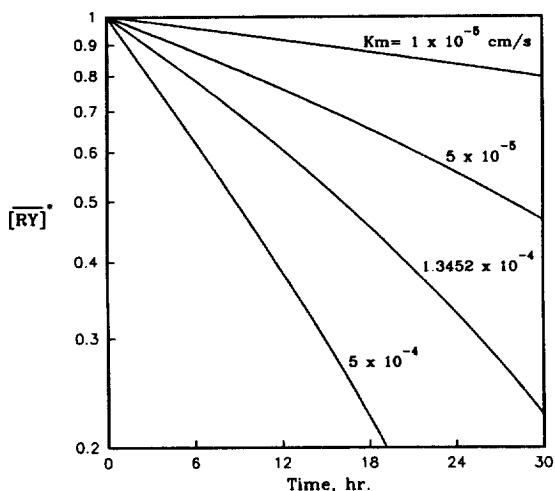


Fig. 15. $[RY]^*$ vs. time for various mass transfer coefficient.

$([RY]_0 = 0.5 \text{ kmol/m}^3, [X^-]_0 = 2.0 \text{ kmol/m}^3, [QY]_0 = 0.24 \text{ kmol/m}^3, k_2 = 36 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}, \delta = 9.76 \times 10^{-3} \text{ cm}, A = 31.26 \text{ cm}^2, D_{RY} = 5.1184 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{QY} = 2.2342 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{QX} = 2.204 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, K_{QY} = 157606 \text{ m}^3/\text{kmol}, K_{QX} = 1246 \text{ m}^3/\text{kmol}, V_{org} = V_{aq} = 185 \text{ cm}^3)$

Q^+ 가 쉽게 QX 로 결합, 분배되므로 전화율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 14는 각각의 변수들이 반응계에 미치는 영향을 고찰하기 위해 막과의 접촉면적, A 의 영향을 나타낸 그림으로 막의 면적이 증가할수록 전화율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 15는 막에서의 물질전달계수의 영향을 나타낸 그림으로 물질전달속도에 영향을 받으며 K_m 이 증가할수록 즉, 물질전달 저항이 감소하여 막내의 QX 농도가 증가하여 전화율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 16은 반응속도상수, k_2 의 영향을 나타낸 그림으로 k_2 가 증가할수록 즉, 빠른 반응일수록 전화율이 증가함을 알 수 있다.

막의 두께, δ 는 무차원군, N_D, N_{Bi}, N_A 에 영향을 미치기 때문에 전화율에 δ 의 의존성을 직접 고찰할 수는 없다. 즉 δ 가 증가하면 상기의 세 무차원군이 동시에 증가하여 앞의 그림들에서와 같이 N_{Bi}, N_A 의 증가로 전화율이 증가, N_D 증가로 전화율이 감소하는 상반되는 결과를 얻었다. 따라서 반응속도상수, k_2 와 막 두께의 크기에 따라 화학반응과 확산전달과의 율속단계 범위에 따라 δ 가 전화율의 영향을 검토하기 위하여 느린 반응과 빠른 반응에서 k_2 를 각각 0.01과 $36 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ 을 대표적으로 하여 Fig. 17에 δ 를 매개변수로 하여 반응물의 농도변화를 도식하였다. δ 를 $3.25 \times 10^{-7} \text{ m}$ 에서 $9.76 \times 10^{-7} \text{ m}$

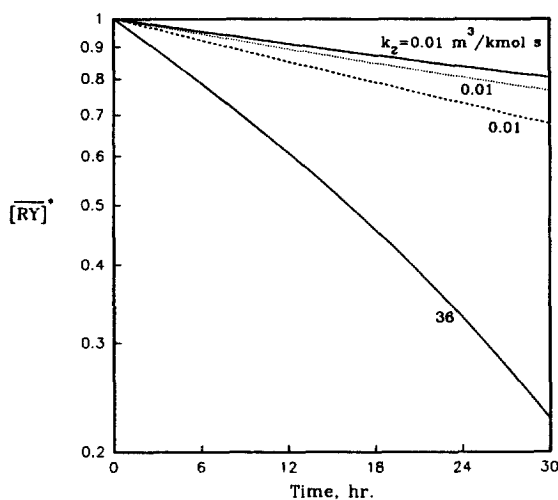


Fig. 17. $[RY]^*$ vs. time for various membrane thickness at reaction rate constant, k_2 , 0.01 and $36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$.

(—; 0.00976, ···; 0.00651, ---; 0.00325 cm)

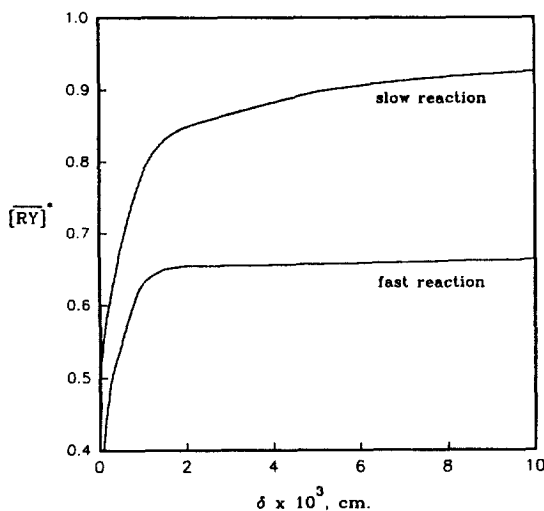


Fig. 18. $[RY]^*$ vs. δ for slow ($k_2=0.01 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$) and fast ($k_2=36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$) reaction at time = 10 hours.

로 증가함에 따라 느린 반응 영역에서는 전환율이 감소하여 막 두께의 영향을 받고 있지만, 빠른 반응 영역에서는 이 범위의 두께는 영향이 없었다. 한편 Fig. 18에 반응시간 10 hrs를 대표적으로 하여 δ 변화에 대한 전환율 변화를 두 반응 영역에서 각각 나타내었으며, 빠른 반응 영역에서 전환율이 느린 반응 영역보다 크며, 반응속도상수의 크기에 관계없이 δ 변화에 전환율이 예민하게 영향을 받는 막의 두께 범위가 존재하고 있

음을 알 수 있다.

4. 결 론

상이동촉매 반응에 의한 친유성 막반응기에서 막을 사이로 한 유기상과 수용액상이 완전혼합일 경우 주반응을 준1차 비가역 반응으로 근사시킨 경막설을 사용하여 얻어진 확산방정식의 수치해로부터 막내의 각 성분에 대한 농도 분포를 산출하여 반응물의 전환율을 구할 수 있었다.

이들 모사로부터 반응속도상수, 확산계수, 막두께, 막면적, 추출상수 등과 같은 막반응기의 특성치를 매개변수로 하여 유기상과 수용액상간 접촉계면 저항을 임의로 변화시켜 계면현상을 고찰하고, 반응과정과 확산과정에서의 율속단계의 분류로부터 막반응기의 성능을 예측할 수 있었다.

감 사

본 연구는 1990년도 한국과학재단 연구비 지원(과제번호: 90-03-00-09)으로 수행한 연구 결과의 일부입니다.

사용기호

- A : membrane area [cm^2]
- D_j : diffusivity of j component [cm^2/s]
- k_1 : pseudo 1st-order reaction rate constant [$1/\text{s}$]
- k_2 : 2nd-order reaction rate constant [$\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$]
- K_1, K_2 : dissociation constant of Q^+Y^- and Q^+X^- [$\text{kmol}/\text{m}^3, \text{m}^3/\text{kmol}$]
- K_m : mass transfer coefficient [cm/s]
- K_{QX}, K_{QY} : extraction constant defined by eq. (18) [m^3/kmol]
- N_D : Damkohler number defined by eq. (23)
- N_{Bi} : Biot number defined by eq. (23)
- N_A : dimensionless parameter defined by eq. (23)
- N_{KX}, N_{KY} : dimensionless parameter defined by eq. (23)
- Q^+ : active catalyst
- QX : intermediate combined with Q^+ and X^-
- QY : intermediate combined with Q^+ and Y^-
- RX : product of organic phase
- RY : reactant of organic phase
- r : reaction rate [$\text{kmol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$]
- t : reaction time [s]
- V^{aq}, V^{org} : volume of aqueous phase and organic phase [cm^3]

V_R : volume ratio of V^{org} to V^{aq}
 X^- : reactant of aqueous phase [kmol/m³]
 Y^- : species of aqueous phase [kmol/m³]
 z : distance above interface [cm]
 $[j]$: concentration of j component [kmol/m³]

그리스 문자

ε : distance beneath interface [cm]
 α : distribution coefficient [-]
 ζ : dimensionless distance defined by eq. (23)
 δ : membrane thickness [cm]
 τ : dimensionless time defined by eq. (23)
 η : diffusivity ratio defined by eq. (23)

상첨자

* : dimensionless
 — : organic phase

하첨자

o : initial
 i : interface

참고문헌

1. Starks, C. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195(1971).
2. Weber, W. P. and Gokel, G. W.: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York(1977).
3. Starks, C. M.: "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York, 37(1978).
4. Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.: "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie GmbH, Weinheim(1983).
5. Freedman, H. H.: *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 857(1986).
6. Starks, C. M.: "Phase Transfer Catalysis-New Chemistry, Catalysts, and Applications", Symp. Am. Chem. Soc.(1987).
7. Wang, D. and Weng, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2019(1988).
8. Wang, M. and Yang, H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 522(1990).
9. Do, J. and Chou, T.: *ibid.*, **29**, 1095(1990).
10. Wang, M. and Wu, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 509(1991).
11. Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *Hwahak Konghak*, **30**, 612(1992).
12. Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *Hwahak Konghak*, **31**, 107(1993).
13. Park, S. W., Moon, J. B. and Hwang, K. S.: *J. Korean Ind. and Eng. Chemistry*, (1993)(to be submitted).