

불균일계 액-액 접촉 계면을 통한 ester의 알카리 가수분해 반응

박상욱 · 문진복 · 고명숙 · 김건우

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 11월 18일 접수, 1991년 12월 21일 채택)

Alkaline Hydrolysis of Esters across the Heterogeneous Liquid-Liquid Interface

Sang-Wook Park, Jin-Bok Moon, Myung-Sook Ko and Gun-Woo Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University
(Received November 18, 1991; accepted December 21, 1991)

요 약 : Ethyl acetate와 n-butyl acetate의 25°C에서 알카리 가수분해 반응을 개량된 Lewis cell에서 행하여 화학반응을 수반한 물질전달 속도를 측정하였다. 측정된 물질전달 속도는 교반조의 교반속도에 무관하였고 이온강도 증가에 따라 감소하였으나 화학반응촉진 계수는 일정하였다. 측정된 화학반응 촉진계수를 경막설로부터 얻은 용질의 확산방정식의 근사해로부터 해석하여 ester의 알카리 가수분해반응의 2차 비가역 반응속도 정수를 얻을 수 있었으며, 그 값은 ethyl acetate의 경우 $0.041 \text{ m}^3/\text{kgmol} \cdot \text{s}$, n-butyl acetate의 경우 $0.338 \text{ m}^3/\text{kgmol} \cdot \text{s}$ 이었다.

Abstract : The rates of mass transfer with the alkaline hydrolysis of ethyl acetate and n-butyl acetate were measured by using a modified Lewis cell. The rates of mass transfer with chemical reaction were independent of the speed of agitation, and the reaction enhancement factors were independent of the ionic strength. The second order reaction rate constants of ethyl acetate and n-butyl acetate could be obtained from an approximate solution of a diffusion equation by film theory, and their values were $0.041 \text{ m}^3/\text{kg mol} \cdot \text{s}$ and $0.338 \text{ m}^3/\text{kgmol} \cdot \text{s}$, respectively.

1. 서 론

불균일계 접촉계면을 통하여 전달되는 용질에 대한 확산이론은 증류, 추출, 막분리, micelle에서의 화학반응, 슬러리에서의 화학반응, 유화중합 등 단순한 분리공정으로부터 화학제품의 합성공정에 이르기까지 산업적 응용 뿐만 아니라 물질전달 기구에 대한 기초공학적 측면

에서 매우 중요한 역할을 한다. 액-액 물질전달 기구를 고찰하기 위하여 사용되는 실험적 장치로서는 젖은벽탑, 충전탑, 교반조, 평면교반조 (Lewis cell) 등이 있으며, 이들 가운데 Lewis cell은 액-액 계면 부근에서의 유체학적 거동을 정확히 수식화할 수 없지만 내용물의 양을 적게 취급할 수 있고 접촉계면 면적을 쉽게 구할 수 있기 때문에 Gordon과 Sherwood[1]의 연구를

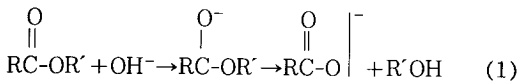
시작으로 현재까지 널리 사용되어 오고 있다.

그러나 Lewis cell에서 액-액 접촉계면 부근의 유동현상에 대한 유체학적 조건이 매우 복잡하여 이론적 해결은 불가능하여 물질전달 계수와 실험변수와의 상관관계를 실험치로부터 구하여 확산현상을 관찰하는 연구[2-12]가 대부분이다. 불균일계 액-액 접촉 계면을 통한 화학 반응을 수반한 물질전달에서 물질전달 기구의 해석에 대한 연구는 접촉방법, 반응차수 및 반응종류에 따라 폭넓게 진행되어 오고 있으나 [13-23], 이들 대부분의 연구는 반응을 촉진하는 조건 및 반응 생성물의 수율에 주안점을 둔 것에 불과하며, 화학반응을 수반한 상(phase) 사이의 물질전달 기구를 이용한 반응속도론적 총괄반응에 미치는 확산의 영향에 관한 이론적, 실험적 고찰은 미비한 상태이다.

본 연구는 불균일계 액-액 반응에서 반응속도를 증가시키기 위하여 첨가하는 상이동촉매(phase transfer catalyst)의 반응촉진 특성에 관한 연구의 기초 자료를 얻기 위하여 촉매가 존재하지 않는 경우 ester의 알카리 가수분해 반응을 평면 교반조에서 행하여 가수분해 반응속도를 측정하였다. 경막설을 사용한 반응성분의 확산이론을 물질전달 기구에 적용하여 산출된 반응속도를 해석하고, 측정치와 비교함으로써 반응속도 정수값을 구하며, 이온강도, 교반속도, 용해도등의 실험변수의 변화에 대한 반응속도 영향을 고찰하였다.

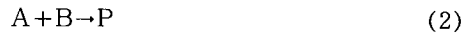
2. 이 론

수용액에 용해된 ester는 수용액에서 염기와 반응하여 가수분해되어 식 (1)과 같이 알콜과 염을 생성한다. 염기는 강한 구핵시제 OH⁻를 공급하여 ester의 가수분해를 촉진한다.



Ester의 NaOH에 의한 가수분해 반응은 식 (1)에서 중간체인 carbon산 이온이 공명 안정화되어 있기 때문에 비가역 반응이라고 할 수 있으며, OH⁻이온이 ester를 공격하여 OH⁻이온 농도와 ester농도에 의존하는 2차 비가역 반응

으로 알려져 있다[24]. 반응식 (1)에서 유기상 으로부터 수용액상과의 접촉계면을 통하여 수용액상으로 이동되는 ester(A)와 수용액상에 존재하는 OH⁻이온 (B)와의 반응을 식 (2)와 같이 간단하게 나타낼 수 있다면, 두 액체의 접촉계면(x=0)과 수용액상에서의 각 성분에 대한 농도 구배가 존재하는 액막 (x=δ)과의 범위에서 A, B 두 성분의 확산 방정식은 물질이동 속도가 정상상태인 경막설을 적용하여, 식 (3)과 (4)로 표현된다[25].



$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_2 C_A C_B \quad (3)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = k_2 C_A C_B \quad (4)$$

식 (3)과 (4)에 적용되는 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} x = 0; C_A &= C_{Ai}, C_B = C_{Bi} \\ x = \delta; C_A &= 0, C_B = C_{Bo} \end{aligned} \quad (5)$$

수용액상에 이미 용해된 반응물 B는 유기상에 용해되지 않아 액-액 계면을 통하여 유기상으로 확산되지 않는다고 가정하였다. 식 (3)과 (4)의 해석하는 불가능하고 수치해 또는 근사해에 의해서만 가능하다. Van Krevelen과 Hoftijzer[26]가 제시한 근사해는 실험치와의 오차가 10%의 큰 차이가 있으며[27], Hikita와 Asai[27]는 액-액 불균일계 접촉 계면을 통하여 유기상의 용질 A가 반응물 B가 용해된 수용액상으로 이동되어 화학 반응이 식(2)와 같이 일어날 경우 다음과 같은 근사해가 비교적 실험치에 잘 일치한다고 보고하였다.

$$\beta = \gamma\eta / \tanh \gamma\eta \quad (6)$$

$$\text{여기서, } \eta = [(\beta\infty - \beta) / (\beta\infty - 1)]^{1/2} \quad (7)$$

$$\beta\infty = 1 + r\eta \quad (8)$$

이며, β는 화학 반응을 수반한 경우의 A의 flux, N_A와 수반하지 않은 경우의 N_{A0}와의 비로 소 화학 반응에 의한 물질전달 속도의 촉진인자이다.

$$\text{즉, } \beta = N_A / N_{A0} = N_A / k_L C_{Ai} \quad (9)$$

$$\text{여기서, } r = D_B / D_A \quad (10)$$

$$q = C_{B0}/C_{A1} \quad (11)$$

$$\gamma = (k_2 D_A C_{B0})^{1/2} / k_L \quad (12)$$

이며, β_{∞} 는 순간반응에서의 β 이다. 여기서, rq 를 매개변수로 하여 γ 에 대한 β 의 이론치와 측정치로부터 반응속도정수, k_2 를 구할 수 있으나, C_{B0} 의 값이 매개변수 rq 와 독립변수 γ 에 동시에 포함되어 있어 실험치와의 정확한 fitting에 오차가 크기 때문에 C_{B0} 를 배제한 매개변수가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 다음식 (13)과 같이 α 를 정의하여 C_{B0} 가 포함되지 않은 매개변수를 사용하고, 경막설의 현실적 단점을 보정하기 위하여 A와 B의 확산계수비, r 를 D_A/D_B 보다 Levich model[28]에서 얻어진 $(D_A/D_B)^{2/3}$ 을 사용하였다.

$$\alpha = \gamma^2 / (r^{2/2} q) = \frac{k_2 \cdot D_A \cdot C_{A1}}{(D_B/D_A)^{1/2} \cdot k_L^2} \quad (13)$$

식 (13)의 γ 를 식 (6)에 대입하면 식 (8)의 β_{∞} 는 식 (15)와 같이 정의되며, β 는 식 (14)와 같이 나타냄으로써, α 를 매개변수로 하여 $r^{2/3}q$ 에 대해서 β 의 이론치와 측정치의 비교로부터 k_2 를 구할 수 있다.

$$\beta = \sqrt{\alpha(r^{2/3}q)\eta} / \tanh \sqrt{\alpha(r^{2/3}q)} \quad (14)$$

$$\beta_{\infty} = 1 + (r^{2/3}q) \quad (15)$$

따라서 본 연구에서는 식 (14)를 적용하여 화학반응이 수반된 액-액계의 물질전달기구에 대한 해석을 시도하고자 한다.

3. 실험 방법

본 실험에서 사용한 평면 교반조 (Fig. 1)는 전보[12]에서 사용된 동일한 교반조로서, 내경 80mm, 높이 160mm의 파이렉스 원통형으로 제작하였다. 교반조 내에는 두 개의 임펠라(직경이 교반조 내경의 4/10, 높이가 교반조 내경의 1/10의 평판날개)가 액-액 계면의 상부와 하부에 각각 위치하여 각 임펠라에 부착된 모터에 의하여 독립적으로 회전시켰다. 네 개의 방해판(두께 3.1mm, 폭 8mm의 평판)을 균일한 간격에서 교반조 내면의 90° 방향으로 부착시켜 각 상의 용액 농도를 균일하게 희석하는데 사용하였다. 상부에 위치한 임펠라 축이 계면을 통과하여 하부의 상의 중간 위치까지 확장시켜 임펠라가 회

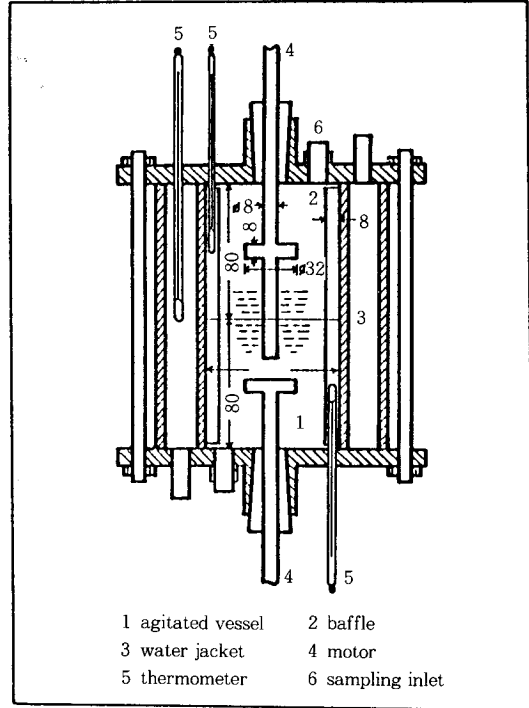


Fig. 1. Agitated vessel with a flat interface.

전할 때 발생될 수 있는 vortex를 방지하였다. 교반조 외부에 water jacket을 부착시켜 교반조 내의 온도를 일정하게 유지시켰다. 각 임펠라의 회전속도는 회전 속도계를 사용하여 일정한 속도로 조절하였으며, 두 임펠라의 회전 방향은 동일하였다. 두 임펠라의 회전속도는 액-액 접촉계면의 교란현상을 관찰할 수 없는 범위에서 조절하였다. 액-액 접촉계면의 면적은 $5.03 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이며, 각 상의 부피는 동일하게 $4.02 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 이었다.

NaOH의 농도 범위는 0.1에서 0.7 kgmol/m^3 이며, 본 실험에서 사용된 ester는 ethyl acetate(이하 EA라 칭함)와 n-butyl acetate(이하 BA라 칭함)이고, n-hexane에 용해시켜 사용하였다. 수용액의 이온강도를 일정하게 유지하기 위하여 Na_2SO_4 를 첨가하였으며, 실험에 사용된 NaOH, ester, Na_2SO_4 , n-hexane은 시약급을 사용하였다.

미리 소정의 농도를 조정된 NaOH 및 Na_2SO_4 수용액과 n-hexane에 희석한 ester용액을 교반조 내에 주입시킨 후 일정한 회전속도에서 일정한 시간 간격으로 수용액의 미량을 채취하여

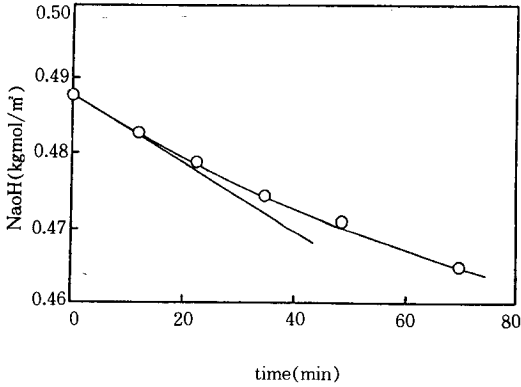


Fig. 2. Relation between contact time, t and concentration of NaOH at 25°C (0.5M-NaOH, 0.17M- Na_2SO_4 , 100vol.% BA, 70 RPM).

NaOH농도를 측정하였으며 시간변화에 대한 NaOH농도 변화로부터 초기에서의 ester의 flux, N_A 를 구하였다. Fig. 2에 시간변화에 대한 NaOH 농도 변화를 0.5kgmol/m^3 -NaOH, 0.17kgmol/m^3 - Na_2SO_4 , 100% BA, RPM 70인 경우를 대표적으로 plot하였으며, plot들을 잇는 원만한 곡선을 구하여 $t=0$ 에서 곡선의 기울기로부터 BA의 flux, N_A 를 구하였다. 여기서, 두 액체를 접촉시켜 초기 시료를 채취한 순간을 $t=0$ 로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 물질전달계수, 밀도, 점도 및 계면장력 측정

본 실험에서 사용된 전해질 수용액과 EA와 BA의 유기상에서 Reynold수, Schmidt수, Capillary수 및 점도 범위가 전보[12]의 결과에서 얻어진 액-액간 접촉계면에서 용질의 물질전달계수와 실험변수와의 상관관계식 (16)의 사용범위내에 속하고, 본 실험에서 사용된 Lewis Cell이 전보[12]의 실험 장치와 동일하기 때문에 다음 식 (16)으로부터 용질 EA와 BA의 물질전달계수, k_L 을 구하였다.

$$\text{Sh} = 0.0194 \text{ Sc}^{1/3} \text{ Ca}^{6/13} [\phi^4 \text{Re}_1^3 + \text{Re}_2^{8/3}]^{1/4} \quad (16)$$

수용액상과 유기상의 밀도와 점도는 비중법

과 Ostwald점도계를 사용하여 각각 측정하였으며, 액-액 계면장력은 모세관 오름법[29]으로 실측하였다. Table 1.1과 1.2에 본 실험에서 사용된 실험변수와 측정된 물성치를 나타내었다.

4. 2. 용해도 측정

EA와 BA의 n-hexane용액을 유기상, NaOH와 Na_2SO_4 의 수용액을 수용액상으로 하여 EA와 BA의 수용액상에서의 용해도를 온도 25°C에서 측정하였다. 전해질 수용액에서 ester의 용해도는 전해질 성분의 이온강도에 영향을 받기 때문에 [26, 30, 31, 32] 전해질 수용액에서 NaOH와 Na_2SO_4 의 염류계수(salting-out coefficient)를 측정하였으며, EA에서 NaOH와 Na_2SO_4 의 염류계수는 각각 0.2509, 0.5237이며, BA에서는 각각 0.4268 및 0.7536이었다. 이들 측정값을 사용하여 다음과 같은 식 (17)과 (18)로부터 EA와 BA의 용해도, C_{Ai} 를 각각 구하였다[33, 34].

$$\log\left(\frac{C_{Ai}}{C_{Aw}}\right) = -(0.2509[\text{NaOH}] + 0.5237[\text{Na}_2\text{SO}_4]) \quad (17)$$

$$\log\left(\frac{C_{Ai}}{C_{Aw}}\right) = -(0.4268[\text{NaOH}] + 0.7536[\text{Na}_2\text{SO}_4]) \quad (18)$$

여기서 C_{Aw} 는 물에서 EA와 BA의 용해도이며 재래적 방법을 사용하여 측정하였다.

식 (17)과 (18)에서 알 수 있는 바와같이 EA와 BA의 용해도는 이온 강도에 비례함을 알 수 있다.

4. 3. 확산계수 측정

전해질 수용액에서 ester의 확산계수, D_A 는 Ratchiff와 Holdcroft[35]와 Hikita등 [36]이 제시한 방법으로부터 염류계수를 측정하였으며, EA에서 NaOH와 Na_2SO_4 의 염류계수는 각각 0.138과 0.232이었으며, BA의 경우도 동일한 값을 얻었다. 이들 염류계수를 사용하여 EA와 BA의 확산계수를 식 (19)로부터 구하였다[33, 34].

$$\frac{D_A}{D_{Aw}} = 1 - (0.138[\text{NaOH}] + 0.232[\text{Na}_2\text{SO}_4]) \quad (19)$$

Table 1.1. Experimental Conditions and Physical Properties of Ethyl Acetate-NaOH System at 25°C

Run Number	EA (vol.%)	NaOH (M)	Na ₂ SO ₄ (M)	ρ_1 (kg/m ³)	$\mu_1 \times 10^3$ (Pa · s)	ρ_2 (kg/m ³)	$\mu_2 \times 10^3$ (Pa · s)	$\sigma \times 10^3$ (N/m)
EA-1	5	0.1	0.3000	1038	1.010	672	0.347	29.41
EA-2	5	0.2	0.2700	1039	1.024	672	0.347	29.49
EA-3	5	0.4	0.2033	1040	1.059	672	0.347	29.62
EA-4	5	0.5	0.1700	1040	1.063	672	0.347	29.74
EA-5	5	0.7	0.1041	1040	1.070	672	0.347	29.83
EA-6	5	1.0	0	1040	1.082	672	0.347	29.97
EA-7	10	0.1	0.3000	1038	1.010	687	0.358	22.84
EA-8	10	0.2	0.2700	1039	1.024	687	0.358	22.93
EA-9	10	0.4	0.2033	1040	1.059	687	0.358	23.30
EA-10	10	0.5	0.1700	1040	1.063	687	0.358	23.49
EA-11	10	0.7	0.1041	1040	1.070	687	0.358	23.52
EA-12	10	1.0	0	1040	1.082	687	0.358	23.67
EA-13	15	0.1	0.3000	1038	1.010	699	0.366	21.63
EA-14	15	0.2	0.2700	1039	1.024	699	0.366	21.72
EA-15	15	0.4	0.2033	1040	1.059	699	0.366	21.87
EA-16	15	0.5	0.1700	1040	1.063	699	0.366	21.98
EA-17	15	0.7	0.1041	1040	1.070	699	0.366	22.17
EA-18	15	1.0	0	1040	1.082	699	0.366	22.29
EA-19	10	0.5	0.30	1019	1.013	687	0.358	22.87
EA-20	10	0.5	0.10	1021	1.021	687	0.358	23.02
EA-21	10	0.5	0.05	1026	1.029	687	0.358	23.21
EA-22	10	0.5	0	1055	1.052	687	0.358	23.29

Table 1.2. Experimental Conditions and Physical Properties of n-Butyl Acetate-NaOH System at 25°C

Run Number	BA (vol.%)	NaOH (kgmol/m ³)	Na ₂ SO ₄ (kgmol/m ³)	ρ_1 (kg/m ³)	$\mu_1 \times 10^3$ (Pa · s)	ρ_2 (kg/m ³)	$\mu_2 \times 10^3$ (Pa · s)	$\sigma \times 10^3$ (N/m)
BA-1	100	0.1	0.3000	1038	1.010	876	0.693	14.82
BA-2	100	0.2	0.2700	1039	1.024	876	0.693	15.02
BA-3	100	0.3	0.2360	1040	1.055	876	0.693	15.45
BA-4	100	0.4	0.2033	1040	1.059	876	0.693	15.73
BA-5	100	0.5	0.1700	1040	1.063	876	0.693	15.90
BA-6	100	0.7	0.1041	1040	1.070	876	0.693	16.40
BA-7	60	0.1	0.3000	1038	1.010	792	0.521	18.94
BA-8	60	0.2	0.2700	1039	1.024	792	0.521	19.27
BA-9	60	0.3	0.2360	1040	1.055	792	0.521	19.61
BA-10	60	0.4	0.2033	1040	1.059	792	0.521	20.00
BA-11	60	0.5	0.1700	1040	1.063	792	0.521	20.35
BA-12	60	0.7	0.1041	1040	1.070	792	0.521	20.68
BA-13	40	0.1	0.3000	1038	1.010	750	0.442	20.66
BA-14	40	0.2	0.2700	1039	1.024	750	0.442	21.26
BA-15	40	0.3	0.2360	1040	1.055	750	0.442	21.89
BA-16	40	0.4	0.2033	1040	1.059	750	0.442	22.50
BA-17	40	0.5	0.1700	1040	1.063	750	0.442	23.10
BA-18	40	0.7	0.1041	1040	1.070	750	0.442	23.82
BA-19	100	0.1	0.50	1049	1.015	876	0.693	14.05
BA-20	100	0.1	0.25	1036	1.009	876	0.693	14.83
BA-21	100	0.1	0.15	1031	1.006	876	0.693	15.31
BA-22	100	0.1	0.10	1027	1.005	876	0.693	15.51
BA-22	100	0.1	0.05	1022	1.004	876	0.693	16.26
BA-23	100	0.1	0	1009	1.003	876	0.693	16.40

Table 2.1. Experimental Data of Ethyl Acetate-NaOH System at 70 RPM and 25°C

Run Number	Ethyl acetate (vol.%)	NaOH (C_{B0}) (kmol/m ³)	Na ₂ SO ₄ (kmol/m ³)	C_{A1} (kmo/m ³)	$k_L \times 10^6$ (m/s)	$D_A \times 10^9$ (m ² /s)	$D_B \times 10^9$ (m ² /s)	$N_A \times 10^7$ (kmol/m ² · s)	β [-]
EA-1	5	0.0940	0.3000	1.139	4.76	1.021	4.76	6.68	1.01
EA-2	5	0.1921	0.2700	0.138	4.71	1.013	4.23	7.02	1.08
EA-3	5	0.3929	0.2033	0.136	4.60	0.999	3.65	7.37	1.18
EA-4	5	0.4919	0.1700	0.135	4.56	0.993	3.47	8.04	1.31
EA-5	5	0.6808	0.1041	0.133	4.50	0.979	3.22	9.31	1.55
EA-6	5	1.9731	0.0000	0.131	4.11	0.960	2.96	11.12	2.06
EA-7	10	0.0951	0.3000	1.199	5.35	1.021	4.75	10.84	1.02
EA-8	10	0.1943	0.2700	0.197	5.29	1.013	4.23	11.15	1.07
EA-9	10	0.3965	0.2033	0.194	5.14	0.999	3.65	11.33	1.14
EA-10	10	0.4871	0.1700	0.193	5.09	0.993	3.48	11.84	1.21
EA-11	10	0.6871	0.1041	0.190	5.02	0.979	3.22	13.21	1.38
EA-12	10	1.9870	0.0000	0.187	4.92	0.960	2.96	15.88	1.72
EA-13	15	0.0936	0.3000	0.281	5.49	1.021	4.76	15.44	1.00
EA-14	15	0.1940	0.2700	0.278	5.42	1.013	4.23	15.51	1.03
EA-15	15	0.3880	0.2033	0.274	5.29	0.999	3.66	15.63	1.08
EA-16	15	0.4873	0.1700	0.272	5.24	0.993	3.48	14.65	1.03
EA-17	15	0.6903	0.1041	0.268	5.16	0.979	3.22	16.98	1.23
EA-18	15	1.9760	0.0000	0.265	5.06	0.960	2.96	19.36	1.45

Table 2.2. Experimental Data of n-Butyl Acetate-NaOH System at 70 RPM and 25°C

Run Number	Butyl acetate (vol.%)	NaOH (C_{B0}) (kmol/m ³)	Na ₂ SO ₄ (kmol/m ³)	$C_{A1} \times 10^2$ (kmo/m ³)	$k_L \times 10^6$ (m/s)	$D_A \times 10^9$ (m ² /s)	$D_B \times 10^9$ (m ² /s)	$N_A \times 10^7$ (kmol/m ² · s)	β [-]
BA-1	100	0.0967	0.3000	2.815	3.93	0.889	4.75	1.310	1.18
BA-2	100	0.1935	0.2700	2.696	3.87	0.883	4.24	1.570	1.50
BA-3	100	0.2918	0.2360	2.597	3.76	0.878	3.90	1.600	1.64
BA-4	100	0.3914	0.2033	2.492	3.71	0.872	3.66	2.360	2.56
BA-5	100	0.4876	0.1700	2.407	3.67	0.867	3.48	2.180	2.47
BA-6	100	0.6762	0.1041	2.227	3.57	0.856	3.23	3.050	3.82
BA-7	60	0.0976	0.3000	1.841	3.51	0.889	4.74	1.147	1.78
BA-8	60	0.1990	0.2700	1.755	3.45	0.883	4.22	1.369	2.26
BA-9	60	0.2923	0.2360	1.699	3.37	0.878	3.90	1.489	2.60
BA-10	60	0.3936	0.2033	1.628	3.32	0.872	3.66	1.519	2.81
BA-11	60	0.4922	0.1700	1.565	3.27	0.866	3.48	1.786	3.49
BA-12	60	1.6890	0.1041	1.445	3.21	0.854	3.17	2.790	6.02
BA-13	40	0.0969	0.3000	1.340	3.37	0.890	4.75	0.982	2.18
BA-14	40	0.1980	0.2700	1.278	3.30	0.883	4.22	1.043	2.47
BA-15	40	0.2946	0.2360	1.233	3.20	0.877	3.89	1.183	3.00
BA-16	40	0.3871	0.2033	1.191	3.14	0.872	3.66	1.360	3.64
BA-17	40	0.4919	0.1700	1.139	3.09	0.866	3.48	1.451	4.12
BA-18	40	0.6935	0.1041	1.047	3.01	0.854	3.22	1.530	4.85

여기서 D_{AW} 는 물에서 EA 또는 BA의 확산계수이며, Wilke-Chang[37]이 제시한 식으로부터 계산하였으며, EA의 D_{AW} 는 $1.114 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, BA의 D_{AW} 는 $0.970 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다.

전해질 수용액에서 OH^- 이온의 확산계수, D_B 는 Vinograd와 McBain[38]이 제시한 식으로부터 산출하였다.

실험 변수의 변화에 대해서 측정된 용해도, 확산계수, 물질전달계수 및 N_A 를 Table 2.1과 2.2에 나타내었다.

4. 4. 이온강도 영향

Table 2.1과 2.2에 나타난 바와 같이 전해질 수용액의 이온강도가 ester의 용해도, 확산계수 및 물질전달계수에 영향을 미치기 때문에 ester의 알카리 가수분해 반응에서 N_A 또는 β 가 이온강도, I 의 변화에 대한 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 3과 4에 0.5M NaOH-10%EA 계와 0.1M NaOH-BA계에서 I 의 변화에 대한 N_A 와 β 의 측정값을 대표적으로 각각 도시하였다. Fig. 3과 4에서 알 수 있는 바와같이 I 가 0.1부터 1.6 $\text{kg-ion}/\text{m}^3$ 범위에서 I 가 증가할수록 N_A 는 감소하였으나 β 는 거의 일정한 값을 유지하였다.

Table 2.1과 2.2에서 I 가 증가함에 따라 k_L 은 거의 일정한 값을 나타낸 반면, 식 (17)과 (18)에서 EA와 BA의 용해도도 감소하여 반응을 수반하지 않는 ester의 물질전달속도, N_{A0} 는 감소하며, 반응을 수반한 경우의 N_A 의 감소와

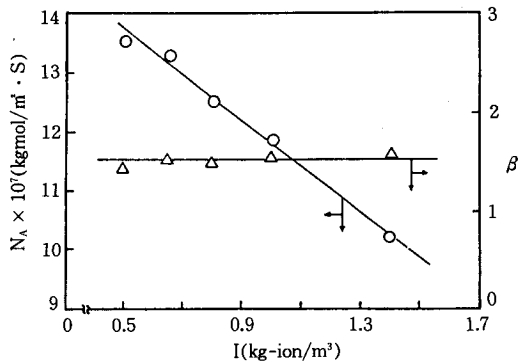


Fig. 3. Effect of ionic strength on N_A and β for the alkaline hydrolysis of ethyl acetate at 25°C (0.5M-NaOH, 10 vol.% EA).

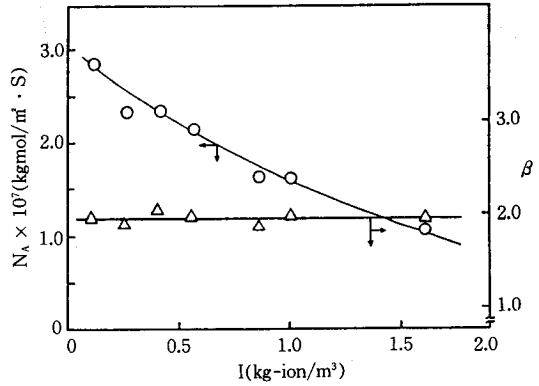


Fig. 4. Effect of ionic strength on N_A and β for the alkaline hydrolysis of n-butyl acetate at 25°C (0.1M-NaOH, 100 vol.% BA).

함께 화학반응이 수반한 경우와 수반하지 아니한 경우의 flux, N_A 와 N_{A0} 에 이온 강도가 미치는 영향이 같아 β 가 일정한 값을 나타낸 것으로 추측할 수 있다. 따라서 ester의 알카리 가수분해 반응속도를 구하기 위하여 행한 실험에서 이온강도는 $1.0 \text{ kg-ion}/\text{m}^3$ 로 고정하여 N_A 를 측정하였다.

4. 5. 교반속도 영향

본 실험에서 사용한 평면 교반조에서 EA와 BA의 알카리 가수분해 반응의 반응영역을 정하기 위해 계면이 육안으로 흐트러지지 않는 범위에서 교반속도를 20에서 90 RPM까지 변화시키면서 측정된 N_A 를 Fig. 5와 6에 도시하였다.

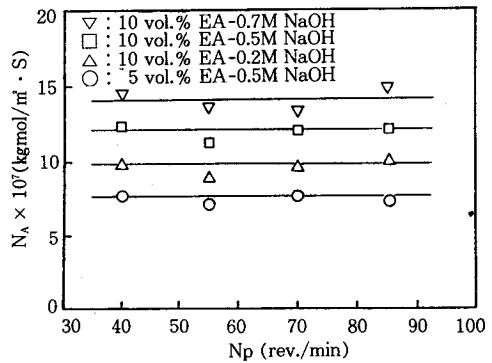


Fig. 5. Effect of speed of agitation, N_p on the initial specific reaction rates, N_A .

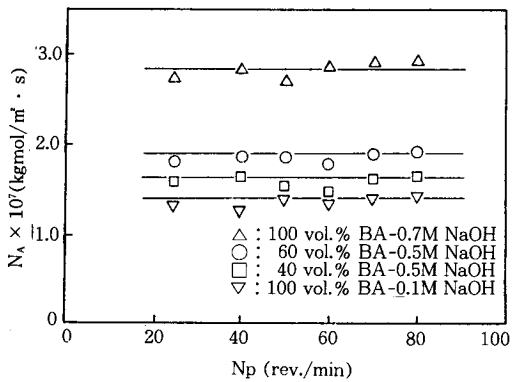


Fig. 6. Effect of speed of agitation, N_p on the initial specific reaction rates, N_A .

N_A 는 교반속도의 변화에 무관하게 일정한 값을 나타내었다. Sankholkar와 Sharma[39]는 Lewis cell을 사용하여 황산 수용액에서 diisobutylene의 추출반응을 행하여, 추출반응 기구는 수용액에 용해된 diisobutylene에 대하여 준1차 빠른반응(pseudo 1st order fast reaction)이며, 반응속도는 교반속도에 무관하다고 보고하였다. Lewis cell에서 액-액 불균일계 반응이 느린반응 (slow reaction)영역 또는 순간반응(instantaneous reaction)영역이 아닌 경우에 반응을 수반한 물질전달속도는 교반속도에 무관하기 때문에 [40], 본 실험에서 EA와 BA의 알카리 가수분해 반응은 매우 느린반응(very slow reaction) 또는 빠른반응(fast reaction)영역에 속하는 것으로 사료된다. 따라서 주어진 교반속도 20에서 90 RPM까지의 범위에서 N_A 가 일정하게 나타났기 때문에 교반속도를 70 RPM으로 고정하고 NaOH농도와 ester의 용해도를 변화시켜 ester의 N_A 를 측정하여 ester의 알카리 가수분해 반응속도 정수를 다음 절 4.6에서와 같이 구하였다.

4. 6. 반응속도정수

2절에서 서술한 바와 같이 ester의 알카리 가수분해 반응은 일반적으로 수용액에 용해된 ester와 NaOH에 대하여 각각 1차인 총괄 2차 비가역반응으로 알려져 있다[24]. 본 실험에서 NaOH농도 범위, 0.1kmol/m³부터 0.7kmol/m³, 이온강도 1.0kg-ion/m³의 전해질 수용액에서

EA의 용해도, 0.139kmol/m³에서 0.265kmol/m³, BA의 용해도는 1.047 × 10⁻² kmol/m³에서 2.815 × 10⁻²kmol/m³ 범위에서 ester의 화학반응을 수반한 물질전달속도, N_A 을 측정하였다.

NaOH의 농도가 수용액에 용해된 ester의 농도보다 큰 범위에서 OH⁻와 반응하는 EA 및 BA의 이동과정을 경막설에 적용하여, 경막내의 OH⁻의 농도가 일정할 경우 ester의 가수분해 반응이 준 1차 빠른 반응(pseudo 1st order fast reaction)으로 되기 위한 조건으로서 식 (20)과 (21)을 만족해야 하며, 이때 가수분해 반응이 수반된 ester의 물질전달속도식은 식 (22)으로 나타낼 수 있다[41].

$$\left(\frac{D_A k_2 C_{BO}}{k_L^2} \right) \ll \frac{C_{BD}^2}{C_{Ai}} \quad (20)$$

$$\frac{D_A k_2 C_{BO}}{k_L^2} > 10 \quad (21)$$

$$N_A = C_{Ai} \sqrt{D_A k_2 C_{BO}} \quad (22)$$

주어진 NaOH농도와 EA 및 BA의 용해도에서 측정된 N_A 값과 식 (22)를 사용하여 식 (20)과 (21)의 조건을 확인한 결과, EA의 경우 NaOH농도가 0.1과 0.2kmol/m³과 같이 EA의 용해도보다 작은 경우는 식 (20)을 만족하지 못하며, BA의 경우는 주어진 NaOH농도와 용해도 범위에서 식 (20)은 만족하나, NaOH농도가 0.5 kmol/m³이상의 농도를 제외한 경우는 식 (21)을 만족하지 않는다. 따라서 본 실험에서 사용한 NaOH농도와 ester의 용해도 범위에서 EA와 BA의 알카리 가수분해 반응은 준1차 빠른 반응 영역에 속하지 않음을 알 수 있다. 즉, 본 실험의 NaOH농도의 전 범위에서 ester의 2차 비가역 반응으로 설명되어야 하며, 식 (14)를 이용하여 $r^{2/3}q$ 의 변화에 대한 실험치 β 의 관계로부터 α 를 구하여 반응속도정수, k_2 를 구할 수 있다. Fig. 7과 8에 EA와 BA의 β 와 $r^{2/3}$ 의 관계를 도시하였으며, 이들 그림의 plot로부터 EA의 경우 0.13, BA의 경우 0.16의 α 값을 평균편차 7.5%와 9.9%이내에서 각각 구하였으며, 이들 α 값으로부터 식 (13)을 사용하여 k_2 를 산출한 결과, 25°C에서 EA의 경우 0.041 m³/kgmol · s, BA의 경우 0.338 m³/kgmol · s의 k_2 값을 각각 얻을 수 있었다. 이들 값들은 Nanda

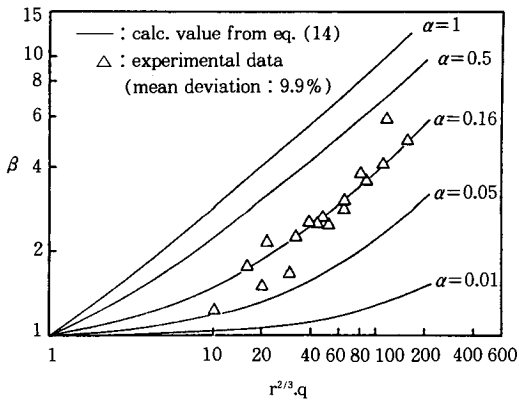


Fig. 7. Reaction factors for extraction with an irreversible (1,1)th-order chemical reaction for n-butyl acetate-NaOH system.

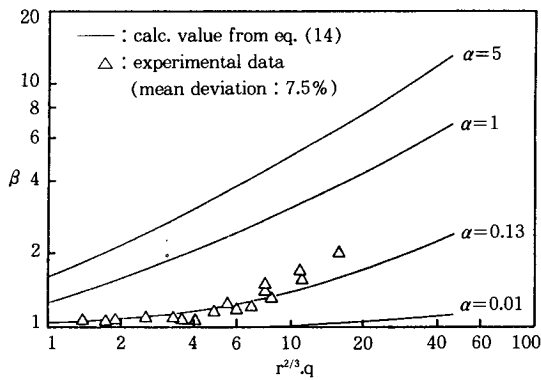


Fig. 8. Reaction factors for extraction with an irreversible (1, 1)th-order chemical reaction for ethyl acetate-NaOH system.

와 Sharma[14]가 보고한 25°C에서 ester의 알카리 가수분해 반응의 반응속도정수값 1×10^{-2} 에서 $100 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ 의 범위에 속하였다.

5. 결 론

혼합 전해질 수용액에서 ethyl acetate와 n-butyl acetate의 용해도와 확산계수 값을 염류계수를 사용하여 측정할 수 있었으며, 용해도는 이온 강도에 비례하였다.

Ethyl acetate와 n-butyl acetate의 25°C에서 알카리 가수분해 반응을 개량된 Lewis cell에서 행하여 화학반응을 수반한 물질전달속도를 측정하였다. 측정된 물질전달속도는 교반조의 교반속도에 무관하였고, 이온강도 증가에 따라 감소하였으나, 화학반응 촉진계수는 일정하였다. 측정된 화학반응 촉진계수를 경막설로부터 얻은 용질의 확산 방정식의 근사해로부터 ester의 2차 비가역 반응속도정수를 얻을 수 있으며, 그 값은 EA의 경우 $0.041 \text{ m}^3/\text{kgmol} \cdot \text{s}$, BA의 경우 $0.338 \text{ m}^3/\text{kgmol} \cdot \text{s}$ 이었다.

감 사

이 논문은 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 지방대육성 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

Nomenclature

- Ca : Capillary number, $gd^2\rho/\sigma[-]$
- C_A, C_B : concentration of A and B, respectively [kmol/m^3]
- C_{A1} : solubility of A in aqueous solution [kmol/m^3]
- C_{B0} : concentration of B in bulk solution, respectively [kmol/m^3]
- C_{AW} : concentration of A in water [kmol/m^3]
- C_{Bi} : concentration of B at the interface [kmol/m^3]
- d : diameter of stirrer blade [m]
- D_A, D_B : diffusivity of A and B in solution [m^2/s]
- D_{AW} : diffusivity of A in water [m^2/s]
- g : gravitational constant [-]
- I : ionic strength of electrolyte aqueous solution [$\text{kg-ion}/\text{m}^3$]
- k_2 : 2nd-order reaction constant [$\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$]
- k_L : mass transfer coefficient [m/s]
- L : diameter of vessel [m]
- N_A, N_{A0} : initial mass transfer rate of A with and without chemical reaction, respectively [$\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

[NaOH]	: concentration of NaOH [kmol/m ³]
[Na ₂ SO ₄]	: concentration of Na ₂ SO ₄ [kmol/m ³]
Np	: speed of agitation [1/s]
q	: ratio of C _{B0} /C _{Ai} [-]
r	: ratio of D _B to D _A [-]
R	: gas constant [kg/kgmol · K]
Re	: Reynolds number, d ² n/ν [-]
Sc	: Schmidt number, ν/D _{AB} [-]
Sh	: Sherwood number, K _L L/D _{AB} [-]
t	: reaction time [sec]
T	: absolute temperature [K]
x	: distance beneath liquid-liquid interface [m]

Greek letters

α	: parameter defined by eq.(13)
β	: reaction enhancement factor defined by eq.(6)
β_{∞}	: reaction enhancement factor with instantaneous reaction
γ	: parameter defined by eq.(12)
δ	: film thickness in the film model [m]
η	: parameter defined by eq.(7)
ϕ	: ratio of viscosity of 1 phase to that of 2 phase
μ	: viscosity [Pa · s]
ν	: kinetic viscosity [m ² /s]
ρ	: density [kg/m ³]
σ	: interface tension [N/m]

References

- Gordon, K.F. and Sherwood, T. K. : *Chem. Eng. Prog. Symposium Series*, **50**, 15 (1954).
- Maroudas, N. G. and Sawistowski, H. : *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 919 (1964).
- Mayers, G. R. A. : *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 69 (1961).
- McManamey, W. J. : *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 251 (1961).
- McManamey, W. J., Davies, J.T., Woolen, J.M. and Coe, J.R. : *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1061 (1973).
- McManamey, W. J., S.K.S. Multani and Davies, J.T. : *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1536 (1975).
- Bulicka, J. and Prochazka, J. : *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 137 (1976).
- Asai, S., Hatanaka, J. and Auekawa, Y. : *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 463 (1983).
- Asai, S., Hatanaka, J., Kimura, T. and Yoshizawa, H. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 483 (1987).
- Seo, Y. G., Park, S.B. and Lee, W. K. : *Korean J. Chem. Eng.*, **4**, 120 (1987).
- Park, S. W. : *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 744 (1989).
- Park, S. W., Chun, B. S. and Lim, G. T. : *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 594 (1990).
- Nanda, A. K. and Sharma, M. M. : *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 707 (1966).
- Nanda, A. K. and Sharma, M. M. : *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 769 (1967).
- Sharma, M.M. and Nanda, A. K. : *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **46**, T44 (1968).
- Puranik, S. A and Sharma, M. M. : *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 257 (1970).
- Cox, P. R. and Strachan, A. N. : *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 457 (1972).
- Rod, V. : *Chem. Eng. J.*, **7**, 137 (1974).
- Sada, E., Kumazawa, H. and Butt, M. A. : *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 475 (1977).
- Grosjean, P. R. L. and Sawistowski, H. : *Trans. IChemE.*, **58**, 59 (1980).
- Janakiraman, B. and Sharma, M. M. : *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1497 (1982).
- Asai, S., Konishi, Y. and Yamaguchi, H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* : **25**, 452 (1986).
- Hiraoka, S., Tada, Y., Suzuki, H., Mori, H., Aragaki, T. and Yamada, I. : *Chem. Eng. Japan*, **23**, 468 (1990).
- Morrison, R. T. and R. N. Boyd : "Organic Chemistry", 4th Ed., Allyn and Bacon, Inc., London, p.832 (1983).

25. Danckwerts, P. V. : "Gas-Liquid Reaction", McGraw-Hill Book Co., New York, p.115 (1970).
26. Van Krevelen, D. W. and P. J. Hofstijzer : *Chem. Trans. Chim.*, **67**, 563 (1948).
27. Hikita, H. and Asai, S. : *Kagaku Kogaku*, **27**, 823 (1963).
28. Davies, J. T. : "Turbulence Phenomena", Academic Press, New York, p.51 (1972).
29. Marilyn Kay and McClure, D.W. : *J. Chem. Educa.*, **47**, 541 (1970).
30. Danckwerts, P. V. and Gillham, A. J. : *Trans. Inst. Chem.*, **44**, T42 (1966).
31. Hikita, H. and Asai, S., Ishikawa, H. and Esaka, N. : *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 89 (1974).
32. Hikita, H. and Asai, S. and Takatsuka, T. : *Chem. Eng. J.*, **11**, 131 (1976).
33. Kim, G.W., Master Thesis, Pusan National University (1991).
34. Ko, M.S., Master Thesis, Pusan National University (1991).
35. Ratcliff, G. A. and Holdcroft. : *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 315 (1963).
36. Hikita, H. and Asai, S., ishikawa, H., Seko, M. and Kitajima : *Chem. Eng. J.*, **17**, 77 (1979).
37. Wilke, C. R. and Chang, P. : *AIChE. J.*, **1**, 264 (1955).
38. Vinograd, J. R. and J. W. McBain : *J. A. C. S.*, **63**, 2008 (1941).
39. Sankholkar, D. S. and Sharma, M. M. : *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 2089 (1973).
40. Doraiswamy, L. K. and Sharma, M. M. : "Heterogeneous Reactions" Vol. 2 John Wiley and Sons, New York, p.41 (1984).
41. *Ibid.* p.22 (1984).