

## 화학방법에 의한 액-액 계면 면적

박상욱 · 문진복 · 신정호 · 박대원 · 김종현\*

부산대학교 공과대학 화학공학과

\* 동서공과대학 화학공학과

(1992년 8월 30일 접수, 1992년 11월 9일 채택)

### Effective Interfacial Area in an Agitated Liquid-Liquid Contactor by a Chemical Method

Sang-Wook Park, Jin-Bok Moon, Jeung-Ho Shin, Dae-Won Park, and Jong-Hyeon Kim\*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University., Pusan 609-735, Korea

\* Dept. Chem. Eng., Dong Sae College of Eng., Pusan 610-010, Korea

(Received August 30, 1992, Accepted November 9, 1992)

**요 약 :** 교반기를 사용하여 n-butyl acetate의 알카리 가수분해반응의 액-액 불균일계에서 n-butyl acetate의 총괄물 질전달속도를 측정하여 실험변수와의 관계를 고찰하고, 화학반응을 수반한 물질전달기구를 경막설에 적용하여 용질에 대한 확산방정식의 근사해로부터 구한 n-butyl acetate의 반응촉진계수의 이론값과 측정값을 비교하여 물질전달계수를 구하였다. 이로부터 분산용액의 액적 면적을 산출할 수 있었다.

**Abstract:** The rates of overall mass transfer of n-butyl acetate in the alkaline hydrolysis of n-butyl acetate were measured by using a mechanically agitated vessel in order to get the relationship between the mass transfer rates and experimental variables. The interfacial area between liquid-liquid heterogeneous phases could be obtained by comparing the theoretical values of reaction enhancement factor from an approximated solution of a diffusion equation based on the film theory with the experimental data.

#### 1. 서 론

불균일계 액-액 접촉 계면을 통하여 이동되는 용질의 물질전달에 관한 현상은 물리적 또는 화학 반응이 수반된 추출, 증류, 발효의 미생물학적 공정, 슬러리에서의 화학반응, 상전이 촉매에 의한 화학반응, 현탁 중합반응 등 산업적 공정에서 중요한 역할을 하고 있으며, 이에 대한 연구가 광범위하게 진행되어 물리화학적(physicochemical)이론을 근거로 한 응용 범위가 매우 넓어졌다고 하겠다. 불균일계 접촉 계면에서의 용질에 대한 물질전달기구를 관찰하기 위해서는 계면에서의 접촉 면적과 계면 부근에서의 액체 거

동에 관한 수력학적 현상을 보다 정확히 해석하고 이에 적합한 실험적 액-액 접촉 방법이 필요하지만 현재까지 사용되고 있는 액-액 접촉 장치들은 이러한 조건들을 충분히 만족하고 있지 않다. 액-액 접촉계에서 접촉계면 단위면적당 물질전달속도를 쉽게 측정할 수 있는 장치들로서 주로 젖은 벽탑, Lewis cell, 분사 장치 등이 사용되고 있으며, 이들 장치들은 계면에서의 유체의 거동과 계면 접촉 방법에 따라 각각 장단점 및 특성을 지니고 있어 연구하고자 하는 목적에 따라 이들 장치의 사용이 제한된다[1-11]. 한편 고속 교반기, 충전탑, 유동층 등과 같은 장치에서 접촉계면 단위면적당 물질전달속도를 측정하기 위해

서는 정확한 계면 면적을 구하여야 한다. 이를 위해 주로 사용되고 있는 방법으로는 기포 또는 액적의 크기를 직접 측정된 통계적 자료를 사용하여 계면 면적을 구하거나[12], 불균일계에서 화학반응 영역에 따라 특정지어지는 분자확산에 의한 율속단계를 사용하여 간접적으로 계면 면적을 구하는 경우가 있다. 후자의 경우 화학반응계를 준 1차 빠른 반응(pseudo first order fast reaction)인 경우에만 Danckwerts 도시 방법을 사용하여 계면면적을 구할 수 있으나 [13-16] 반응계의 특징에 따라 준 1차 반응계가 아닌 경우에 접촉계면 면적을 구해야 될 경우가 있다. 화학반응을 수반한 액-액 불균일계에서 준 1차 빠른 화학반응을 물질전달기구에 적용하여 이미 알고 있는 계면면적을 사용하여 반응속도정수를 구하는 연구가 대부분[17-22]이나 준 1차 빠른 반응이 아닌 반응영역을 구분하여 반응속도정수를 사용한 분산상의 액적면적을 구하는 연구는 수행되어 있지 않다.

본 연구는 준 1차 화학반응이 아닌 n-butyl acetate의 알카리 가수분해 반응계를 예로하여 화학반응이 수반된 물질전달기구를 해석하여 고속 교반조를 사용하여 분산상에서 용질의 물질전달계수를 측정하고, 이 값으로부터 유기상-수용액상 계의 접촉계면 면적을 구할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

## 2. 이 론

n-Butyl acetate의 알카리 가수분해 반응속도는 NaOH 수용액으로 용해된 ester가 OH<sup>-</sup>이온과 반응하여 OH<sup>-</sup> 이온농도와 수용액에 용해된 ester의 농도에 의존하는 2차 비가역반응으로 알려져있다[23]. 따라서 유기상으로부터 수용액상과의 접촉 계면을 통하여 수용액상으로 전달되는 ester(A)와 수용액상에 존재하는 OH<sup>-</sup>이온(B)와의 반응을 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다면, 두 액체의 접촉 계면(x=0)과 수용액상에서의 A와 B의 농도구배가 존재하는 수용액막(x=δ)과의 영역에서 A, B 두 성분의 정상상태에서 물질수지식으로부터 얻어지는 확산방정식은 식 (2)와 (3)과 같이 나타내어 진다[24].



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

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

수용액상에 존재하는 OH<sup>-</sup> 이온은 유기상으로 전달되지 않는다고 가정하면 식 (2)와 (3)의 해를 구하기 위한 경계조건은 다음과 같다.

$$\left. \begin{aligned} x = 0; C_A = C_{A1}, \frac{dC_B}{dx} = 0 \\ x = \delta; C_A = 0, C_B = C_{B0} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

식 (2)와 (3)의 해석하는 불가능하고 수치해 또는 근사해에 의해서만 가능하다. Van krevelen과 Hoftijzer[25]가 제시한 근사해는 실험치와의 오차가 10%의 큰 차이가 있으며, Hikita와 Asai[26]는 불균일계 접촉계면을 통하여 용질 A가 반응물 B와 반응하여 식 (1)과 같은 화학반응이 일어날 경우 다음과 같은 근사해가 비교적 실험값과 잘 일치한다고 보고하였다.

$$\beta = \gamma \eta / \tanh \gamma \eta \quad (5)$$

여기서,  $\eta = [(\beta_\infty - \beta) / (\beta_\infty - 1)]^{1/2}$ ,  $\beta$ 는 화학반응을 수반한 A의 물질전달속도,  $N_A$ 와 수반하지 않은 경우의  $N_{A0}$ 와의 비로서 정의된 화학반응에 의해 증가되는 물질전달속도의 촉진계수,  $\beta_\infty$ 는 화학반응 영역이 순간반응인 경우의  $\beta$ 로서  $1 + r q$ 로 정의되고,  $r$ 는  $D_A / D_B$ ,  $q$ 는  $C_{B0} / C_{A1}$ ,  $\gamma$ 는  $(k_2 D_A C_{B0})^{1/2} / k_1$ 로 정의한다.  $\gamma$ 를 매개변수로하여  $\beta_\infty$ 에 대한  $\beta$ 의 이론치와 실험치와의 fitting으로부터 실험 오차가 최소가 되는  $\gamma$ 를 구하여  $k_1$ 을 구할 수 있으나 실험변수  $C_{B0}$ 가 매개변수,  $\gamma$ 와  $\beta_\infty$ 에 동시에 포함되어 있어 OH<sup>-</sup>이온의 농도변화 범위가 큰 경우에는  $C_{B0}$  항목을 배제한 매개변수가 필요하다[27]. 따라서 본 연구에서와 같이 NaOH 농도 변화가 0.1에서 0.7kmol/m<sup>3</sup>까지 큰 범위에 있어서  $C_{B0}$ 가 포함되지 않은 매개변수,  $\alpha$ 를 식 (6)과 같이 정의하고, 경막설에서 물질전달계수,  $k_1$  ( $= D_A / \delta$ )의 실험적 단점을 보정하여 성분 B와 A의 확산계수비  $r$ 를  $D_B / D_A$ 보다도 Levich 모델[28]에서 얻어진  $(D_B / D_A)^{2/3}$ 을 사용하면 식 (5)는 식 (7)과 같이 변형된다.

$$\alpha = \frac{\gamma^2}{(r^{2/3} q)} = \frac{k_2 D_A C_{A1}}{(D_B / D_A)^{2/3} \cdot k_1^2} \quad (6)$$

$$\beta = \sqrt{\alpha (r^{2/3} q)} \eta / \tanh \sqrt{\alpha (r^{2/3} q)} \eta \quad (7)$$

$$\text{여기서, } \eta = [(\beta_\infty - \beta) / (\beta_\infty - 1)]^{1/2} \quad (8)$$

$$\beta_\infty = 1 + r^{2/3} q \text{ 이다.} \quad (9)$$

$\alpha$ 를 매개변수로하여 실험변수  $r^{2/3} q$ 를 독립변수로하여  $\beta$ 의 이론치와 실험치가 일치되는  $\alpha$ 를 구하여

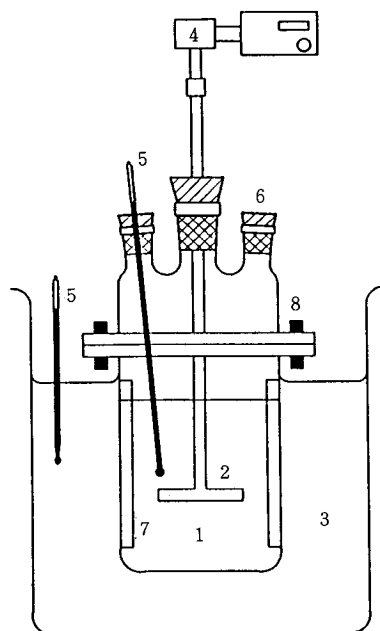
식 (6)을 사용하여 분산상에서 A의 물질전달계수,  $k_L$ 을 구할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 식 (7)을 적용하여 2차 반응속도정수를 알고 있는 2차 비가역반응을 수반한 불균일 액-액 분산상 계에서  $k_L$ 을 사용하여 액-액 접촉계면 면적을 구하고자 한다.

### 3. 실험 방법

본 실험에서 사용한 교반기(Fig. 1)는 내경 80mm, 높이 160mm의 파이렉스 원통형이며, 한 개의 임펠러(직경이 교반기 내경의 4/10, 높이가 교반기 내경의 1/10의 평면날개)를 기어모터에 부착시켜 유기상과 수용액상을 균일하게 분산시켰다. 액체의 농도를 균일하게 유지하기 위하여 네개의 방해판(두께 3.1mm, 폭 8mm의 stainless steel)을 균일한 간격으로 교반기 내면의 90° 방향으로 밀착시켰다. 임펠러의 회전속도는 회전 속도계를 사용하여 일정하게 조절하였으며, 용액의 온도를 25°C로 유지하였다. 수용액상의 부피에 대한 유기상의 부피비,  $V_o$ 는 3, 1, 7/13, 1/3, 1/4, 1/9로 하였으며, 액체전체의 부피는  $4.0 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 이었다. 수용액상의 NaOH 농도 범위는 0.1에서  $0.7 \text{kmol/m}^3$ 이며, 유기상은 n-butyl acetate이었다. 수용액상에 n-butyl acetate의 용해도와 확산계수 값을 일정하게 하기 위하여 NaOH 수용액에  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 을 첨가하여 이온강도를 일정하게 유지하였다. 실험에 사용된 NaOH,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , n-butyl acetate는 시약급을 사용하였다. 미리 소정의 농도로 조제한 NaOH수용액을 교반기에 주입한 후 소정의 부피의 n-butyl acetate를 첨가하여 일정한 회전속도로 교반시켜 수용액상과 유기상을 균일하게 분산시켰다. 분산된 액체의 회전을 중지시키면 5초 내에 액체는 유기상과 수용액상으로 분리되어 있음을 관찰할 수 있었기 때문에, 일정한 반응시간마다 교반을 중지시켜 액체가 두 상으로 분리된 후 수용액으로부터  $1.0 \times 10^{-5} \text{m}^3$ 의 시료를 채취하여 수용액 중의  $\text{OH}^-$ 이온 농도를 측정하였다.

Phenolphthalein 지시약을 사용하여 HCl수용액으로  $\text{OH}^-$ 이온 농도를 적정하였다. 분산용액을 두 상으로 분리하는데 소요된 시간 동안 이루어진 n-butyl acetate와  $\text{OH}^-$ 의 반응은 무시하였다. 교반시간 변화에 대한 NaOH농도 변화로부터 액-액 접촉 초기에서 NaOH의 반응속도,  $R_{aq} = \left[ -\frac{dC_A}{dt} \right]_{t=0}$ 를 구하였다.



- |                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| 1. agitated contactor | 2. impeller       |
| 3. water jacket       | 4. motor          |
| 5. thermometer        | 6. sampling inlet |
| 7. baffle             | 8. clip           |

Fig. 1. Schematic diagram of an agitated contactor.

식 (2)와 식 (3)에서 n-butyl acetate가 수용액상으로 전달되는 총괄물질전달속도,  $R_A$ 는 수용액상에서 NaOH와 반응하는 반응속도,  $R_{Aq}$ 와 동일하다고 가정하여 액체 전체 부피에 대한 n-butyl acetate의 총괄물질전달속도,  $R_A$ 를 다음과 같은 식으로부터 구하였다.

$$R_A = \frac{R_{aq} \cdot V_{aq}}{(V_{aq} + V_{org})} \quad (10)$$

한편 분산계에서 화학반응을 수반하지 않은 경우 n-butyl acetate의 총괄물질전달속도,  $R_{A0}$ 는 유기상은 n-butyl acetate, 수용액상은 물로 이루어진 계에서 교반속도, 두 상의 부피비 및 이온강도가 n-butyl acetate-NaOH 계에서 행한 값과 동일한 조건에서 구하였다. 물에 용해된 n-butyl acetate의 농도는 gas chromatograph(Shimadzu 8A with TCD, Packing material: PEG-20M, 3m column, operating condition: flow rate of He, 50 ml/min, temperature of injection port, 180 °C detector temperature, 180 °C;

Table 1. Experimental Data of n-Butyl Acetate-NaOH System at 25°C

NaOH	I	Np	V <sub>D</sub>	C <sub>Ai</sub> x10 <sup>2</sup>	D <sub>AX</sub> x10 <sup>-9</sup>	D <sub>BX</sub> x10 <sup>-9</sup>	R <sub>A0</sub> x10 <sup>5</sup>	R <sub>A</sub> x10 <sup>4</sup>	β <sub>exp</sub>
$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{kg-ion}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{rev.}}{\text{min}}$	(-)	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	(-)
0.5	1.0	200	0.5	-	0.867	3.48	-	2.29	-
0.5	1.0	300	0.5	-	0.867	3.48	-	8.29	-
0.5	1.0	400	0.5	-	0.867	3.48	-	8.91	-
0.5	1.0	500	0.5	2.373	0.867	3.48	7.87	9.76	12.40
0.5	1.0	600	0.5	2.373	0.867	3.48	7.87	9.86	12.53
0.5	1.0	700	0.5	2.373	0.867	3.48	7.87	10.11	12.85
0.5	1.0	800	0.5	2.373	0.867	3.48	7.87	9.89	12.57
0.5	0.5	600	0.5	3.187	0.903	2.97	9.87	12.36	12.52
0.5	0.65	600	0.5	2.923	0.892	3.14	9.21	11.50	12.49
0.5	0.80	600	0.5	2.680	0.881	3.29	8.52	10.72	12.58
0.5	1.16	600	0.5	2.176	0.854	3.58	7.28	9.18	12.61
0.5	1.4	600	0.5	1.894	0.836	3.73	6.39	8.01	12.54
0.1	1.0	500	0.5	2.806	0.889	4.75	7.87	4.06	5.16
0.2	1.0	500	0.5	2.679	0.883	4.24	7.87	5.97	7.59
0.4	1.0	500	0.5	2.471	0.872	3.66	7.87	9.76	12.40
0.5	1.0	500	0.5	2.373	0.867	3.48	7.87	10.12	12.86
0.7	1.0	500	0.5	2.186	0.856	3.23	7.87	13.71	17.42
0.1	1.0	600	0.5	2.806	0.889	4.75	7.87	3.61	4.59
0.2	1.0	600	0.5	2.679	0.883	4.24	7.87	5.42	6.89
0.3	1.0	600	0.5	2.471	0.878	3.90	7.87	7.62	9.68
0.4	1.0	600	0.5	2.373	0.872	3.66	7.87	9.65	12.26
0.5	1.0	600	0.5	2.186	0.867	3.48	7.87	9.86	12.53
0.7	1.0	600	0.5	2.806	0.856	3.23	7.87	13.25	16.84
0.1	1.0	700	0.5	2.679	0.889	4.75	7.87	4.16	5.29
0.2	1.0	700	0.5	2.576	0.883	4.24	7.87	6.02	7.65
0.4	1.0	700	0.5	2.471	0.872	3.66	7.87	9.97	12.67
0.5	1.0	700	0.5	2.373	0.867	3.48	7.87	10.11	12.85
0.7	1.0	700	0.5	2.186	0.856	3.23	7.87	13.67	17.37

(to be continued)

column temperature, 150°C)를 사용하여 측정하였다. 화학반응이 수반된 물질전달촉진계수의 실험값, β<sub>exp</sub>는 일정한 교반속도에서 화학반응이 수반된 경우와 수반되지 않은 경우 다음식 (11)을 사용하여 구하였다.

$$\beta_{\text{exp}} = \frac{N_A}{N_{A0}} = \frac{N_{Aa}}{N_{A0a}} = \frac{R_A}{R_{A0}} \quad (11)$$

화학반응이 수반되지 않은 경우 n-butyl acetate가 수용액상으로 전달되는 물질전달기구를 경막설에 적용하면 R<sub>A0</sub>는 다음과 같이 나타내어진다.

$$R_{A0} = k_L a C_{A_i} \quad (12)$$

수용액상과 유기상의 부피비, 교반속도, 이온강도, NaOH의 농도를 변화시키면서 구한 R<sub>A0</sub>, R<sub>A</sub> 및 β<sub>exp</sub>

값을 Table 1에 나타내었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 물성치 측정

식 (6)의 매개변수 α에서 필요한 물성치를 다음과 같이 구하였다.

용해도 측정: 전해질 수용액에서 n-butyl acetate의 용해도, C<sub>Ai</sub>는 전해질 성분의 이온강도에 영향을 받기 때문에[25] 전해질 수용액에서 염류효과를 가미한 전해질 각 성분에 대한 가성식[29,30]을 적용한 NaOH와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 염류계수(salting-out coefficient)를 측정하여 다음과 같은 식 (13)으로부터 C<sub>Ai</sub>

NaOH	I	Np	V <sub>D</sub>	C <sub>A</sub> ×10 <sup>2</sup>	D <sub>A</sub> ×10 <sup>-9</sup>	D <sub>B</sub> ×10 <sup>-9</sup>	R <sub>A0</sub> ×10 <sup>5</sup>	R <sub>A</sub> ×10 <sup>4</sup>	β <sub>exp</sub>
$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{kg-ion}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{rev.}}{\text{min}}$	(-)	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	(-)
0.1	1.0	800	0.5	2.806	0.889	4.75	7.87	4.06	5.16
0.2	1.0	800	0.5	2.679	0.883	4.24	7.87	6.08	7.73
0.4	1.0	800	0.5	2.471	0.872	3.66	7.87	8.91	11.32
0.5	1.0	800	0.5	2.373	0.867	3.48	7.87	9.89	12.57
0.7	1.0	800	0.5	2.186	0.856	3.23	7.87	13.37	16.99
0.1	1.0	700	0.75	2.806	0.889	4.75	7.87	3.66	4.65
0.2	1.0	700	0.75	2.679	0.883	4.24	7.87	5.20	6.61
0.4	1.0	700	0.75	2.471	0.872	3.66	7.87	8.35	10.61
0.5	1.0	700	0.75	2.373	0.867	3.48	7.87	9.01	11.45
0.7	1.0	700	0.75	2.186	0.856	3.23	7.87	11.30	14.36
0.1	1.0	700	0.35	2.806	0.889	4.75	7.87	4.54	5.77
0.2	1.0	700	0.35	2.679	0.883	4.24	7.87	6.72	8.54
0.4	1.0	700	0.35	2.471	0.872	3.66	7.87	10.23	13.00
0.5	1.0	700	0.35	2.373	0.867	3.48	7.87	11.85	15.06
0.7	1.0	700	0.35	2.186	0.856	3.23	7.87	15.17	19.28
0.1	1.0	700	0.25	2.806	0.889	4.75	7.87	4.92	6.25
0.2	1.0	700	0.25	2.679	0.883	4.24	7.87	6.98	8.87
0.4	1.0	700	0.25	2.471	0.872	3.66	7.87	11.62	14.76
0.5	1.0	700	0.25	2.373	0.867	3.48	7.87	13.23	16.81
0.7	1.0	700	0.25	2.186	0.856	3.23	7.87	16.31	20.72
0.1	1.0	700	0.20	2.806	0.889	4.75	7.87	4.89	6.21
0.2	1.0	700	0.20	2.679	0.883	4.24	7.87	7.78	9.89
0.4	1.0	700	0.20	2.471	0.872	3.66	7.87	12.46	15.83
0.5	1.0	700	0.20	2.373	0.867	3.48	7.87	13.46	17.10
0.7	1.0	700	0.20	2.186	0.856	3.23	7.87	16.95	21.54
0.1	1.0	700	0.10	2.806	0.889	4.75	7.87	5.78	7.34
0.2	1.0	700	0.10	2.679	0.883	4.24	7.87	8.53	10.84
0.4	1.0	700	0.10	2.471	0.872	3.66	7.87	13.89	17.65
0.5	1.0	700	0.10	2.373	0.867	3.48	7.87	14.67	18.64
0.7	1.0	700	0.10	2.186	0.856	3.23	7.87	18.12	23.02

를 구하였다[31].

$$\log \left[ \frac{C_{A1}}{C_{AW}} \right] = -(0.4268 [\text{NaOH}] + 0.7536 [\text{Na}_2\text{SO}_4]) \quad (13)$$

물에서 n-butyl acetate의 용해도, C<sub>AW</sub>는 재래식 방법으로 측정하였으며, 측정값은 5.21×10<sup>-2</sup>kmol/m<sup>3</sup>이었다.

확산계수: 전해질 수용액에서 n-butyl acetate의 확산계수, D<sub>A</sub>는 Ratcliff와 Holdcroft[32]가 제시한 염류계수와와의 상관관계 방법을 사용하여 구하였으며, NaOH와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 염류계수를 측정하여 다음과 같은 식 (14)로부터 D<sub>A</sub>를 구하였다[31].

$$\frac{D_A}{D_{AW}} = 1 - (0.138[\text{NaOH}] + 0.232[\text{Na}_2\text{SO}_4]) \quad (14)$$

물에서 n-butyl acetate의 확산계수, D<sub>AW</sub>는 Wilke-Chang 식[33]으로부터 구하였으며, 그 값은 0.97×10<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>/s이었다. 전해질 수용액에서 OH<sup>-</sup>의 확산계수, D<sub>B</sub>는 Vinograd와 McBain[34]이 제시한 식으로부터 산출하여 구하였다[31].

반응속도 정수: 25°C에서 n-butyl acetate의 알카리 가수분해반응의 반응속도정수, k<sub>2</sub>는 전보[31]에서 평면 교반조를 사용하여 구한 0.338m<sup>3</sup>/kmol·s을 사용하였다.

#### 4.2. 교반속도의 영향

교반기내에서 유기상과 수용액상의 부피비에 따라 연속상과 분산상으로 존재할 경우 혼합용액의 교반속도가 n-butyl acetate의 물질전달속도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 NaOH 0.5kmol/m<sup>3</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.17kmol/m<sup>3</sup> 수용액과 n-butyl acetate를 동일 부피로 한 접촉계를 대표적으로 하여 교반속도 200에서 800rpm까지 변화시켜 R<sub>A</sub>를 측정하였으며, 교반속도 변화에 대한 R<sub>A</sub>의 변화량을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 나타낸 바와같이 교반속도가 200, 300, 400rpm으로 증가함에 따라 R<sub>A</sub>는 급격히 증가한 반면, 교반속도 500에서 800rpm까지는 일정한 값을 나타내었다. 교반속도가 400rpm 이하에서는 유기상이 수용액상에 완전 분산되지 않은 상태로 관찰되었으며, 500rpm 이상에서는 완전 분산상이 형성되었다. 따라서 완전 분산상으로 형성되지 않은 상태에서 유기상의 액적의 크기가 완전 분산상에서의 크기보다 큼에 따라 액-액 계면면적이 보다 감소하여 R<sub>A</sub> 값이 작은 값으로 나타난 것으로 생각된다. 또한 완전한 분산상이 형성된 교반속도 범위에서 R<sub>A</sub> 값은 교반속도 변화에 무관하게 일정하므로 n-butyl acetate의 확산속도가 반응속도보다 빨라 화학반응이 율속 단계로 간주할 수 있다.

액-액 불균일계 접촉계면을 통하여 화학반응이 수반된 물질전달에서 경막설을 적용한 A, B의 확산방정식 (2), (3)을 기준으로 한 Sharma와 Danckwerts[35]의 화학 반응 영역의 분류에 의하면, 화학반응영역이 매우 느린 반응과 순간 반응일 경우 R<sub>A</sub>는 교반속도의 변화에 무관하다. Fig. 2의 결과에서와 같이 교반속도가 500~800rpm에서 R<sub>A</sub>는 일정하기 때문에 n-butyl acetate의 알카리 가수분해반응은 매우 느린 반응 또는 순간 반응에 속한다고 할 수 있다.

#### 4.3. NaOH 농도의 영향

NaOH 농도변화에 따라 R<sub>A</sub>의 영향을 검토하기 위하여 이온강도 1.0kg-ion/m<sup>3</sup>, 유기상과 수용액상의 부피가 동일한 경우 교반속도를 매개변수로 하여 NaOH의 농도를 0.1에서 0.7kmol/m<sup>3</sup>까지 변화시키면서 R<sub>A</sub> 값을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 R<sub>A</sub> 값은 NaOH 농도 증가에 따라 증가하고, 교반속도의 변화에 무관하게 일정한 값을 나타내었다. Sharma와 Danckwerts [35]는 R<sub>A</sub>가 C<sub>B0</sub>의 증가에 따라 증가할 경우 매우

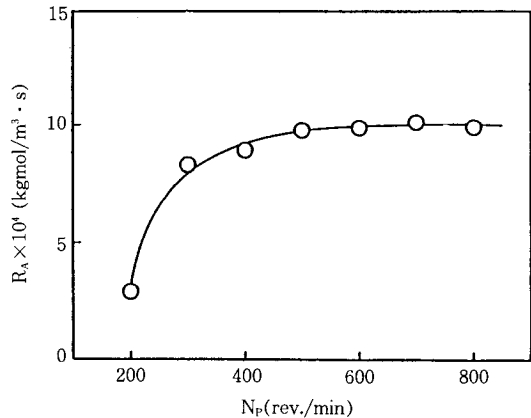


Fig. 2. Effect of speed of agitation on the initial overall mass transfer rate (NaOH; 0.5M, I; 1.0kg-ion/m<sup>3</sup>, V<sub>D</sub>; 0.5).

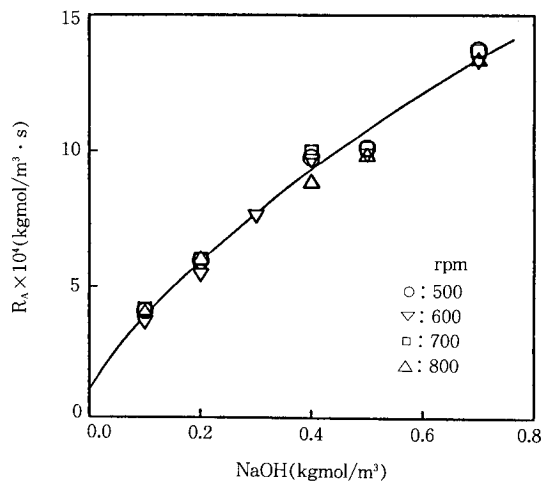


Fig. 3. Effect of concentration of NaOH on the initial overall mass transfer rate (V<sub>D</sub>; 0.5, I; 1.0 kg-ion/m<sup>3</sup>).

느린반응 영역으로 분류한 것과 같이 본 실험에서 n-butyl acetate의 알카리 가수분해반응은 매우 느린 반응 영역에 해당되며, 확산속도가 반응속도보다 빨라 n-butyl acetate가 유기상에서 수용액상으로 전달되는 전달속도는 화학반응에 의해 지배를 받는다고 할 수 있다.

#### 4.4. 수용액상의 이온강도 영향

전해질 수용액에서 용질의 확산계수와 용해도는 식

(13)과 (14)와 같이 전해질 이온강도의 크기에 의존하여 화학반응을 수반한 물질전달기구의 해석에 있어서 이온강도는 매우 중요한 인자로 취급된다. 이온강도가 물질전달속도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 교반속도와 600rpm과 NaOH의 농도를 0.5kmol/m<sup>3</sup>로 각각 고정하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도를 0에서 0.3kmol/m<sup>3</sup>의 범위까지 변화시켜 수용액의 이온강도를 0.5kg-ion/m<sup>3</sup>에서 1.4kg-ion/m<sup>3</sup>의 범위에서 n-butyl acetate의 총괄물질전달속도, R<sub>A</sub>를 Fig. 4에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 이온강도가 증가함에 따라 n-butyl acetate의 물질전달속도는 감소하였다. 한편, n-butyl acetate-물 계에서 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 수용액의 이온강도를 조절하여 교반속도 600rpm에서 n-butyl acetate의 화학반응을 수반하지 않은 경우의 총괄물질전달속도, R<sub>A0</sub>를 측정하여 Fig. 4에 도시하였으며, 식 (11)로부터 촉진계수, β<sub>exp</sub>을 구하여 이온강도 변화에 대한 β<sub>exp</sub>을 Fig. 4에 동시에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 이온강도 변화에 대한 측정치 β<sub>exp</sub>는 평균변화 6.2% 범위에서 거의 일정한 값을 나타내었다.

경막설을 사용하여 화학반응이 수반되지 않은 계에서 물질전달속도 R<sub>A0</sub>는 식 (12)와 같이 k<sub>L</sub>a와 C<sub>A1</sub>의 곱이 되며, k<sub>L</sub>a는 수용액상과 유기상의 물성치 (밀도, 점도, 용질의 확산계수, 계면장력) 및 교반속도에 영향을 받게되지만 교반속도가 일정한 경우 이들 물성치들의 변화는 본 실험조건의 이온강도 범위에서 크게 변하지 않기 때문에 [31], 이온강도 변화에 대한 k<sub>L</sub>a는 크게 변하지 않는다. 따라서 R<sub>A0</sub>는 C<sub>A1</sub>의 영향을 받게되며, 식 (13)에서 알 수 있는 바와같이 C<sub>A1</sub>는 이온강도 증가에 따라 감소하며 따라서 R<sub>A0</sub>는 이온강도 증가에 따라 감소한다. Fig. 4에서와 같이 이온강도 증가에 따라 R<sub>A0</sub>가 감소하는 실험결과는 이를 잘 나타낸다고 할 수 있다. 또한 Fig. 4에서 이온강도의 증가에 따라 β<sub>exp</sub>의 실험결과로부터 R<sub>A</sub> 역시 C<sub>A1</sub>에 영향을 받는다고 할 수 있다.

4.5. 액-액 접촉계면 면적

기포탑이나 교반기에서 기-액 또는 액-액 접촉계면의 면적을 구하기 위한 방법으로 액체중의 기포 또는 액적의 크기를 직접 측정하거나 화학반응을 수반한 불균일계에서 용질의 접촉계면에서의 물질전달속도를 측정하여 Danckwerts[36]의 도시 방법을 사용하여 크기를 산출한다. 전자의 방법은 기포 또는

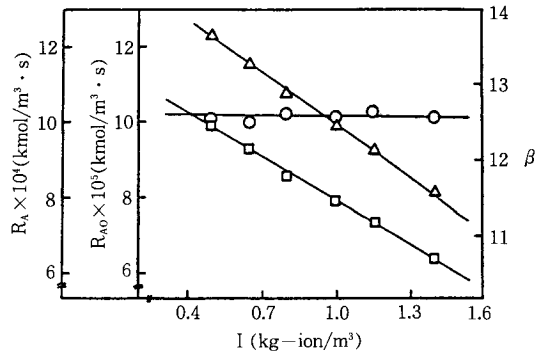


Fig. 4. Effect of ionic strength on the initial overall mass transfer rate and the reaction enhancement factor(NaOH; 0.5M, N<sub>p</sub>; 600rpm. □; R<sub>A0</sub> vs. I, △; R<sub>A</sub> vs. I, ○; β vs. I).

액적의 크기와 분포도를 동시에 알 수 있는 장점이 있는 반면 측정장치가 고가이며 측정방법에 어려움이 수반되며, 후자는 화학반응의 영역이 준 1차 빠른 반응(pseudo-1st order fast reaction)영역인 경우에 사용이 가능하기 때문에 본 실험에서 추정된 영역이 이 반응영역에 속하지 않는 느린 반응이기 때문에 Danckwerts 도시방법은 부적당하다.

Danckwerts 도시방법 이외의 화학방법을 사용하여 액-액 접촉계면의 면적을 구하기 위하여 수용액상의 부피에 대한 유기상의 부피비를 3, 1, 7/13, 1/3, 1/4, 1/9을 매개변수로 하여 NaOH의 농도를 0.1kmol/m<sup>3</sup>에서 0.7kmol/m<sup>3</sup>로 변화시키면서 n-butyl acetate의 총괄물질전달속도, R<sub>A</sub>와 n-butyl acetate-물 계에서 R<sub>A0</sub>를 측정하였다. 분산상의 부피비를 매개변수로 하여 이온강도 1.0kg-ion/m<sup>3</sup>로 고정하고, Fig. 2에서 교반속도 범위 500에서 800rpm 까지에서 R<sub>A</sub>가 일정하기 때문에 교반속도를 700rpm으로 고정하고 NaOH 농도변화에 따라 R<sub>A</sub> 측정값을 대표적으로 Fig. 5에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 NaOH 농도가 증가할수록, 유기상의 부피비가 감소할수록, R<sub>A</sub> 값은 증가하였다. NaOH 농도가 0인 경우, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 이온강도 1.0kg-ion/m<sup>3</sup>인 수용액에서 n-butyl acetate의 R<sub>A0</sub> 값이다.

Fig. 5로부터 수용액상의 부피에 대한 유기상의 부피비를 매개로 하여 r<sup>2/3</sup> q의 변화에 대한 촉진계수, β<sub>exp</sub>을 교반속도 700rpm인 경우를 대표적으로하여 Fig. 6에 도시하였다. 이 그림으로부터 곡선 맞추기 (curve fitting)를 위하여 비선형 최소자승법을 사용

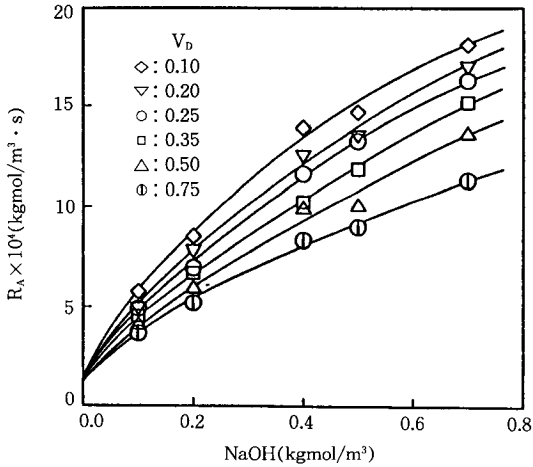


Fig. 5. Effect of concentration of NaOH on the initial overall mass transfer rate ( $N_p$ ; 700rpm, 1; 1.0kg-ion/m<sup>3</sup>).

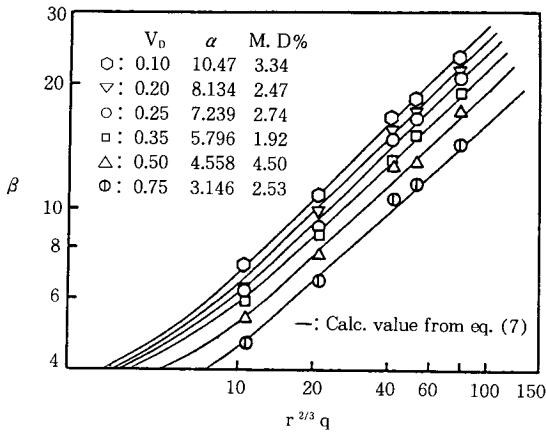


Fig. 6. Comparison of the reaction enhancement factor calculated that measured at  $N_p$ ; 700rpm.

하여  $r^{2/3} q$  변화에 대한  $\beta_{exp}$ 와 식 (7)의  $\beta$ 와 일치하는  $\alpha$ 를 구하였으며, 실선은 비선형 최소자승법으로 얻어진  $\beta$ 의 계산값이며, 곡선에서의 평균편차는 5% 이내로 잘 일치하였다. 식 (6)을 사용하여  $\alpha$ 로부터  $k_L$  값을 구하였으며, 이때  $k_2$ 는 전보[31]에서 얻어진 값 0.338m<sup>3</sup>/kmol·s를 사용하였다. 교반속도와 수용액상의 부피에 대한 유기상의 부피비,  $V_D$ 의 변화에 따라 구한  $k_L$  값과 식 (12)을 사용하여 액체부피에 대한 액-액 접촉계면 면적,  $a$ 를 구하여 교반속도 변화 및  $V_D$  변화에 대한  $a$ 를 Fig. 7과 8에 각각 도시

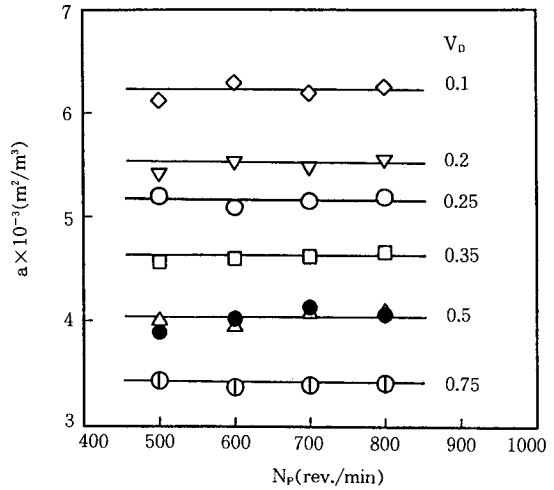


Fig. 7. Effect of speed of agitation on the interface area (NaOH; 0.5kgmol/m<sup>3</sup>, I; 1 kg-ion/m<sup>3</sup>, ●: a measured from a cathetometer).

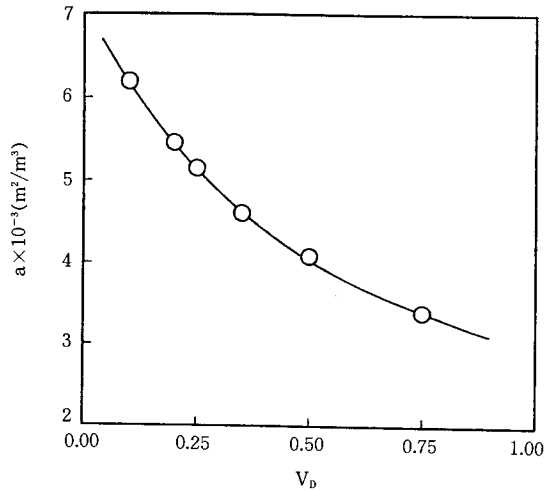


Fig. 8. Effect of the volume fraction of dispersed phase on the interfacial area ( $N_p$ ; 700, I; 1.0 kg-ion/m<sup>3</sup>).

하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이  $a$ 는 본 실험조건에서 교반속도 변화의 범위내에서 일정한 값을 나타내어 교반속도 변화에 대해 무관하였으며,  $V_D$ 의 감소에 따라 증가하였다. Sankholkar와 Sharma[37]와 Laddah와 Sharma[38]는 고속교반기를 사용하여 toluene에 용해된 diisobutylene과 같은 olefine이 황산수용액과 접촉하여 준 1차 화학반응 영역 조건에



서 분산상의 액적 면적을 구하였으며, 계면면적은 교반속도 증가에 따라 직선적으로 증가함을 나타내었다. 본 실험에서는 반응 영역이 느린 반응영역으로서 물질전달 속도의 영향보다는 반응속도에 영향을 많이 받기 때문에 액-액 계면면적은 교반속도의 영향보다도 수용액상과 유기상의 부피비에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. Fig. 7에서  $V_D$ 가 0.5인 경우 액적의 크기를 cathetometer로 실측하여 구한 값을 나타내었으며, 화학반응이 수반된 총괄물질전달속도를 사용하여 산출한  $a$ 값과 매우 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 화학반응을 수반한 물질전달 기구를 사용하여 액-액 접촉 계면면적을 구할 수 있었다.

5. 결 론

25°C에서 n-butyl acetate의 알카리 가수분해반응을 분산상이 형성되는 교반기에서 행하여 화학반응을 수반한 n-butyl acetate의 물질전달속도를 측정하였다. 측정된 총괄물질전달속도는 교반기의 교반속도에 무관하였고, 전해질 수용액의 이온강도 증가에 따라 감소하였으나 n-butyl acetate의 화학반응 촉진계수는 이온강도에 무관하였다. 측정된 화학반응 촉진계수와 경막설로부터 얻은 용질의 확산방정식의 근사해로부터 구한 값과 비교하여 n-butyl acetate의 물질전달계수를 구하였으며, 이로부터 액적의 계면면적을 산출할 수 있었다. 액적의 계면면적은 일정 교반속도 이상에서 교반속도에 무관하고, 수용액상과 유기상의 부피비의 증가에 따라 감소하였다.

감 사

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

사용기호

- $a$  : Interfacial contact area per unit volume [ $m^2/m^3$ ]
- $C_A, C_B$  : Concentration of A and B, respectively [ $kmol/m^3$ ]
- $C_{A_i}$  : Solubility of A in aqueous solution [ $kmol/m^3$ ]
- $C_{A_w}$  : Concentration of A in water [ $kmol/m^3$ ]

- $D_A, D_B$  : Diffusivity of A and B in solution [ $m^2/s$ ]
- $D_{A_w}$  : Diffusivity of A in water [ $m^2/s$ ]
- $I$  : Ionic strength of solution [ $kg-ion/m^3$ ]
- $k_2$  : 2nd-order reaction rate constant [ $m^3/kmol \cdot s$ ]
- $k_L$  : Mass transfer coefficient [ $m/s$ ]
- $N_A, N_{A_0}$  : Initial mass transfer flux of A with and without chemical reaction, respectively [ $kmol/m^2 \cdot s$ ]
- $R_A, R_{A_0}$  : Initial overall mass transfer rate of A with and without chemical reaction, respectively [ $kmol/m^3 \cdot s$ ]
- $N_p$  : Speed of agitation [ $rev./min$ ]
- $q$  : Ratio of  $C_{B_0}/C_{A_i}$  [ - ]
- $r$  : Ratio of  $D_B$  to  $D_A$  [ - ]
- $t$  : Time [sec]
- $V_C$  : Volume fraction of aqueous solution in dispersion [ - ]
- $V_D$  : Volume fraction of organic phase in dispersion [ - ]
- $x$  : Distance beneath liquid-liquid interface [m]

그리이스 문자

- $\alpha$  : Parameter defined by eq. (6)
- $\beta$  : Reaction enhancement factor defined by eq. (5)~(7)
- $\beta_{\infty}$  : Reaction enhancement factor with instantaneous reaction defined by eq. (9)
- $\gamma$  : Parameter defined by eq. (6)
- $\delta$  : Film thickness in the film model [m]
- $\eta$  : Parameter defined by eq. (8)

참 고 문 헌

1. K. F. Gordon, and T. K. Sherwood, *Chem. Eng. Prog. Symposium Series*, **50**, 15 (1954).
2. N. G. Maroudas, and H. Sawistowski, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 919 (1964).
3. G. R. A. Mayers, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 69 (1961).
4. W. J. McManamey, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 251 (1961).
5. W. J. McManamey, J. T. Davies, J. M. Woolen, and J. R. Coe, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1061 (1973).

6. W. J., McManamey, S. K. S. Multani, and J. T. Davies, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1536 (1975).
7. J. Bulicka, and J. Prochazka, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 137 (1976).
8. S., Asai, J. Hatanaka, and Y. J. Auekawa, *Chem. Eng. Japan*, **16**, 463 (1983).
9. S., Asai, J., Hatanaka, T. Kimura, and H. Yoshizawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 483 (1987).
10. Y. G., Seo, S. B. Park, and W. K. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **4**, 120 (1987).
11. S. W., Park, S. S., Yang, J. H. Kim, and Asai, Satoru, *Hwahak Konghak*, **27**, 744 (1989).
12. J. S. Lagisetty, and P. K. Das, and R. Kumar, *Chem. Eng. Sci.*, **41** 65 (1986).
13. A. K. Nanda, and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 707 (1966).
14. A. K. Nanda, and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 769 (1967).
15. M. M. Sharma, and A. K. Nanda, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **46**, T44 (1968).
16. S. A. Puranik, and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 257 (1970).
17. P. R. Cox, and A. N. Strachan, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 457 (1972).
18. V. Rod, *Chem. Eng. J.*, **7**, 137 (1974).
19. E., Sada, H. Kumazawa, and M. A. Butt, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 475 (1977).
20. P. R. L. Grosjean, and H. Sawistowski, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **58**, 59 (1980).
21. B. Janakiraman, and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1497 (1982).
22. S., Asai, Y. Konishi, and H., Yamaguchi, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 452 (1986).
23. R. T. Morrison, and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", 4th Ed. 832 Allyn and Bacon, Inc., London (1983).
24. P. V. Danckwrtz, "Gas-Liquid Reactions", 115 McGraw-Hill Book Co., New York (1970).
25. D. W. Van Krevelen, and P. J. Hoftijzer, *Chem. Trans. Chim.*, **67**, 563 (1948).
26. H. Hikita, and S. Asai, *Kagaku Kogaku*, **27**, 823 (1963).
27. H. Hikita, and H. Ishikawa, *Kagaku Kogaku*, **37**, 1054 (1973).
28. J. T. Davies, "Turbulence Phenomena", 51 Academic Press, New York, (1972).
29. P. V. Danckwerts, and A. J. Gillham, *Trans. Inst. Chem.* **44**, T42 (1966).
30. H. Hikita, and S. Asai, and T. Takatsuka, *Chem. Eng. J.*, **11**, 131 (1976).
31. S. W., Park, J. B., Moon, M. S. Ko, and G. W. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 119 (1992).
32. G. A. Ratcliff, and S. G. Holdcroft, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 315 (1963).
33. C. R. Wilke, and P. Chang, *AIChE. J.*, **1**, 264 (1955).
34. J. R. Vinograd, and J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2008 (1941).
35. M. M. Sharma, and P. V. Danckwerts, *British Chem. Eng.*, **15**, 522 (1970).
36. M. M. Sharma, and A. K. Nanda, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **46**, T44 (1968).
37. D. S. Sankholkar, and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 2089 (1973).
38. S. S. Laddha, and M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 843 (1976).