

UNIFAC method를 이용한 에스테르화 반응 속도식 계산

양정일, 손의락, 박종기, 이관영*, 조순행
한국에너지기술연구원 분리공정연구센터, 고려대학교 화학공학과*

Calculation of reaction rate in the esterification using UNIFAC method

Jung-Il Yang, Yui-Rak Son, Jongkee Park, Kwan-Young Lee*, Soon-Haeng Cho
Separation Process Research Center, Korea Institute of Energy Research
Department of Chemical Engineering, Korea University*

서론

에스테르는 향수, 약품, 가소제, 용제 등의 원료로 사용되고 있다. 최근에는 도료와 접착제의 원료인 2-EHA가 자동차 코팅용으로서 사용되고 있으며, 이보다 내광성, 내열성, 내마모성이 뛰어난 4-HBA에 대한 연구가 진행되고 있다. 에스테르화 반응은 산 촉매 반응이며, 반응 속도를 증가시키기 위해 균일상 촉매로서 액상 촉매가 사용되었다. 하지만, 이러한 황산, 염산, 불산, p-TSA 등의 균일상 촉매는 강한 촉매 작용에도 불구하고 부반응이 많고 장치 부식 문제와 반응 후 폐산 처리 문제 등으로 인해 최근에는 환경 친화적인 고체 산 촉매에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 고체 산 촉매의 사용은 장치 부식 절감, 생성물 회수의 용이, waste stream에서의 적은 오염 발생, 촉매 회수로 인한 재사용 등 많은 장점이 있으며, 더욱이 고체 산 촉매를 사용하면 생성물 선택성 또한 증가한다. 에스테르화 반응은 낮은 반응 속도와 가역 반응의 특성으로 평형 전환률이 제한되고 있으며, 더욱이 반응물과 생성물 사이에서 가능한 공비점(azeotrope) 존재로 인해 경제적으로 운전하기 어렵다. 이러한 에스테르화 반응의 효율을 증가시키기 위해 여러 가지 시도가 제안되고 있는데, 반응 증류(reactive distillation)는 반응기 내에서 반응물과 생성물의 분리가 일어나 공정 효율을 높이는데 효과적인 방법이다. 따라서 본 연구에서는 고체 산 촉매를 이용하여, 4-HBA를 제조하기 위한 아크릴산과 1,4-부탄디올의 에스테르화 반응에서 반응 증류 공정에 필요한 반응 속도식을 계산하고자 하였다. 특히 액상 혼합물에서 각 성분의 비이상성(nonideality)을 보정하기 위해 UNIFAC method의 group contribution을 이용하였다.

본론

1. 이론

일반적으로, 고체 산 촉매에 의한 비균일상 반응은 촉매의 외부/내부 확산(external/internal diffusion), 흡착/탈착(adsorption/desorption), 표면 반응(surface reaction), 그리고 반응물의 비이상성에 의해 반응 속도가 영향을 받는다. 따라서 여러 가지 반응 속도 모델(kinetic model)이 비균일상의 에스테르화 반응과 에테르 반응의 반응 거동을 나타내기 위해 사용된다. 먼저 Quasi-homogeneous 모델은 균일상 반응에서의 Power-law 모델과 동일한 형태로서, Langmuir-Hinshelwood 형식에서 표면 반응이 반응 속도 결정 단계이며 모든 성분들의 촉매 표면 흡착이 약하다는 가정하여 유도된 반응 속도식이다. 만약 반응물의 흡착이 중요하다면, 반응 속도식은 흡착 메카니즘에 크게 의존할 것이다. 반응 속도 결정 단계가 촉매 표면에 흡착된 분자들 간의 표면 반응일 경우에는 Langmuir-Hinshelwood 모델이 반응 속도식을 나타내기 위해서 사용된다. 반면에 Eley-Rideal 모델은 반응 속도 결정 단계가 촉매 표면에 흡착된 종과 액상에 존재하는 반응물 간의 표면 반응일 경우에 사용된다. 식 (1), (2), (3)에 각각의 반응 모델에 의해 유도된 반응 속도식을 나타내었다.

$$-r_A = k(a_A a_B - a_C a_D / K_{eq}) \quad ; \text{ Quasi-homogeneous model} \quad (1)$$

$$-r_A = \frac{k(a_A a_B - a_C a_D / K_{eq})}{(1 + K_B a_B + K_D a_D)^2} \quad ; \text{ Langmuir-Hinshelwood model} \quad (2)$$

$$-r_A = \frac{k(a_A a_B - a_C a_D / K_{eq})}{(1 + K_B a_B + K_D a_D)} \quad ; \text{ Eley -Rideal model} \quad (3)$$

액상 혼합물에서 각 성분의 비이상성을 나타내기 위해 활동도 계수(activity coefficient)가 사용되는데, 이러한 활동도 계수는 보통 상평형(phase equilibrium) 자료에서 결정된 binary 변수를 이용한 solution 모델에서 계산된다. 만약 문헌에 상평형 자료가 없을 경우에는 UNIFAC method와 같은 group-contribution 방법을 사용하기도 한다. 활동도 계수를 계산하기 위한 UNIFAC method에서는 액상 혼합물이 분자들 자체의 혼합(solution)이 아니라, 각 분자들을 형성하고 있는 구조 단위(structural units)의 혼합으로 생각된다. 그리고 이러한 구조 단위를 subgroups이라고 부른다. 식 (4), (5), (6)에 UNIFAC method에 의한 활동도 계산식을 나타내었다[1].

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5 q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \quad (5)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum (\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k})\right] \quad (6)$$

2. 실험

에스테르화 반응은 water-cooler 응축기와 온도계, 그리고 샘플링 부분으로 이루어진 three-neck 플라스크를 이용하여 수행하였다. 촉매는 고체 산 촉매인 헤테로폴리산의 산형 Cs 염을 사용하였고, 반응물은 아크릴산과 1,4-부탄디올을 사용하였다. 반응기에 반응물과 중합 방지제를 넣고, water bath를 이용하여 반응 온도까지 올린 후에 촉매를 넣고 반응을 시작하였다. 반응물은 magnetic stirrer를 이용하여 강하게 교반하였으며, 반응 중에 microsyringe를 이용하여 1 μ l의 반응 생성물을 분석하였다. 반응물과 생성물의 조성은 GC를 이용하여 분석하였는데, He를 carrier gas로 하고 FID를 이용하였다. 반응에서 생성되는 주생성물은 4-하이드록시부틸아크릴레이트(4-HBA)이다. 계산에 사용된 전환률과 선택도, 수율은 다음과 같다.

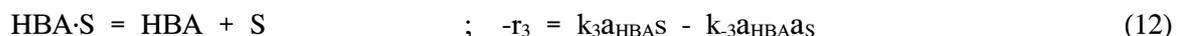
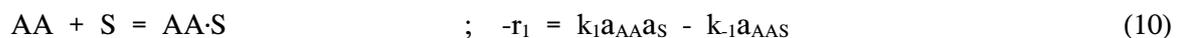
$$1,4\text{-BD 전환률 (\%)} = (\text{mol of reacted 1,4-BD}) / (\text{mol of 1,4-BD added initially}) * 100 \quad (7)$$

$$4\text{-HBA 선택도 (\%)} = (\text{mol of 4-HBA}) / (\text{mol of reacted 1,4-BD}) * 100 \quad (8)$$

$$4\text{-HBA 수율 (\%)} = (\text{mol of 4-HBA}) / (\text{mol of 1,4-BD added initially}) * 100 \quad (9)$$

3. 결과 및 토론

AA와 BD의 산 촉매 하에서 에스테르화 반응에 의한 주생성물 HBA 생성 반응을 단계별로 알아보면 다음과 같다.



여기서 촉매 산점에 흡착된 AA와 액상 BD의 반응(식 (11))을 반응 율속 단계로 예상하고 반응식을 계산하면,

$$-r = -r_2 = k_2 K_1 a / (1 + K_1 a_{AA} + K_3 a_{HBA}) * (a_{AA} a_{BD} - a_{HBA} a_{H_2O} / K_{eq}) \quad (13)$$

이다. 또한, 반응물 AA와 생성물 HBA가 촉매에 대한 흡착이 약하면, K_1 , K_3 값이 작고 이에 따라 반응식 오른쪽 항의 분모는 1이 된다. 따라서, 반응 속도 $-r$ 은

$$-r = k(a_{AA} a_{BD} - a_{HBA} a_{H_2O} / K_{eq}) \quad (14)$$

가 되며, 결국 quasi-homogeneous 모델의 반응 속도식(식 (1))이 된다.

반응 속도식, 식 (14)를 활동도 계수(activity coefficient)로 나타내면 식 (15)와 같다.

$$-r = k(\gamma_{AA} X_{AA} \gamma_{BD} X_{BD} - \gamma_{HBA} X_{HBA} \gamma_{H_2O} X_{H_2O} / K_{eq}) \quad (15)$$

여기서 평형 상수 K_{eq} 는 온도의 함수로서 다음과 같이 정의된다.

$$K_{eq} = (a_{HBA} a_{H_2O}) / (a_{AA} a_{BD}) = (X_{HBA} X_{H_2O}) / (X_{AA} X_{BD}) * (\gamma_{HBA} \gamma_{H_2O}) / (\gamma_{AA} \gamma_{BD}) = K_x K_\gamma \quad (16)$$

얻어진 반응 속도식에서 먼저, 활동도 계수(activity coefficient)를 구하기 위해 UNIFAC method를 이용하였다. <표 1>에 활동도 계수를 구하기 위한 subgroups과 identification numbers k , values of parameters R_k 와 Q_k , 그리고 각 분자에서 subgroup의 수 ν_k , 등 UNIFAC-VLE subgroup parameters를 나타내었다.

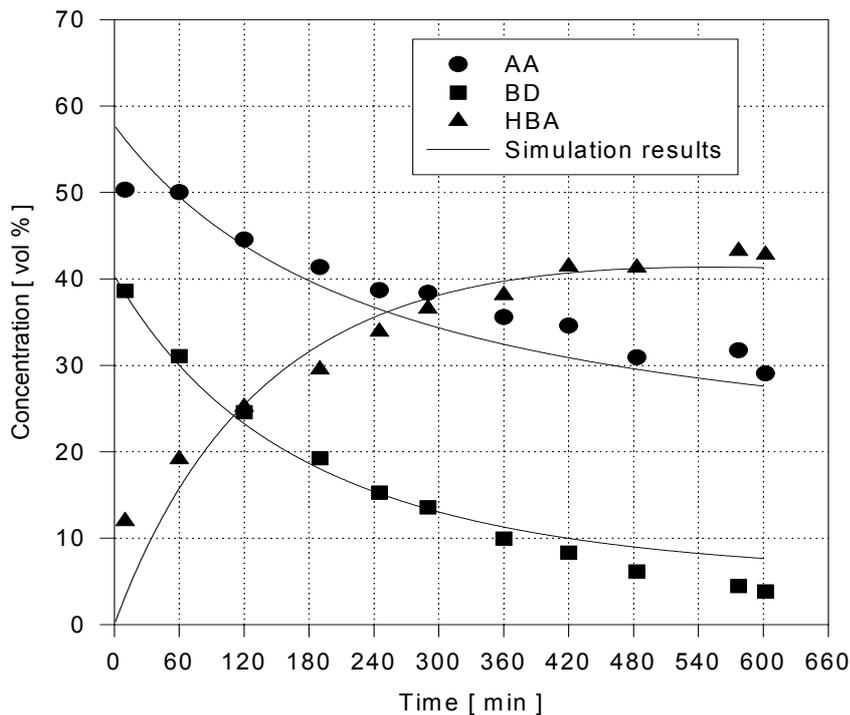
<표 1> UNIFAC-VLE subgroup parameters

Subgroup	k	R_k	Q_k	$\nu_k(AA)$	$\nu_k(BD)$	$\nu_k(HBA)$	$\nu_k(H_2O)$
CH ₂ =CH	5	1.3454	1.176	1	0	1	0
COOH	43	1.3013	1.224	1	0	0	0
CH ₂	2	0.6744	0.540	0	4	4	0
OH	15	1.0000	1.200	0	2	1	0
COO	77	1.3800	1.200	0	0	1	0
H ₂ O	17	0.9200	1.400	0	0	0	0

반응 시간에 따른 반응 활성과 UNIFAC method를 이용한 활동도 계수 값, 그리고 반응 온도 100 °C에서의 평형 상수를 이용하여 반응 속도 상수 k 를 계산하였다. 계산된 k 는 식 (17)과 같다.

$$k = 1.0924 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ ml min}^{-1} \quad (17)$$

[그림 1]에 반응 시간에 따른 AA와 BD의 에스테르화 반응 활성을 나타내었다. 또한 quasi-homogeneous 모델로 구해진 반응 속도식을 이용하여, 계산된 반응 모사(simulation) 결과도 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 활동도를 이용한 quasi-homogeneous 모델의 반응 속도식은 반응 결과를 잘 예측하였다.



[그림 1] Results of the AA and BD esterification reaction and simulation results using UNIFAC method($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, AA=98.14 mmol, BD=53.10 mmol, Inhibitor=17.5 mg).

결론

고체 산 촉매를 이용하여 AA와 BD의 에스테르화 반응에서 HBA를 제조하였다. 촉매 산점에 흡착한 AA와 액상 BD의 표면 반응이 반응 속도 결정 단계였으며, 반응물 AA와 생성물 HBA의 흡착이 약하다는 가정하에 Quasi-homogeneous 모델의 반응 속도식을 유도하였다. UNIFAC method의 group contribution을 이용하여 반응물과 생성물의 활동도 계수를 계산하였으며, 이를 통한 반응 모사 결과는 실험 결과를 잘 예측하였다.

참고문헌

- [1] Smith J. M., Van Ness H. C., and Abbott M. M.: *INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1996, p. 741.