

제 4 장 DMC 합성실험 2 - 불균일계 촉매

1. 불균일계 촉매의 제조 및 배경

디메틸카보네이트의 여러 가지 합성법들 중에서 에틸렌카보네이트와 메탄올을 반응물로 사용하는 에스테르교환반응은 잘 알려진 제조법으로서 경제적인 반응루트로 평가되고 있다. 따라서, 이에 적합한 여러 가지 우수한 촉매 및 촉매 공정들이 발표되고 있으나, 지금까지는 통상적으로 균일계촉매 공정이 적용되어 왔다. 그러나, 균일계 촉매공정을 적용할 경우 촉매 분리문제 이외에도, 실제 반응공정에서 균일계 촉매가 연속적으로 함유됨으로서 생길 수 있는 여러 가지 단점들이 발견되어 제기 되는 실정으로, 점차 불균일계 반응공정이 보다 현실성있는 반응시스템으로 인식되고 있다. 불균일계 반응공정을 위해서는 우선, 불균일계 촉매의 개발이 중요하며 실질적으로도 유용한 반응속도와 디메틸카보네이트 합성수율을 나타내어야 한다. 또한, 오랜 기간 지속되는 여러 가지 화학약품에 그 형상을 유지할 수 있는 내구성, 내약품성이 있는 견고한 촉매개발이 무엇보다도 절실히 요구된다.

따라서 불균일계 촉매의 사용가능성과 성능을 조사하기위하여, 아래 기술된 몇 가지 불균일계촉매의 활성을 조사하였다. 불균일계촉매로서 금속산화물과 제올라이트, 대표적인 이온교환수지인 Amberlite IRA 904를 사용하였다 (표 1-1). 문헌에서 발표된 바 있는 란탄계열의 산화물은 본 연구실험에서는 매우 저조한 결과를 보였다. La_2O_3 와 Y_2O_3 는 균일계촉매반응에서 일반적으로 적용된 반응온도인 100°C 에서 반응에 영향을 주지못했고 140°C 로 높인 경우에도 1.5% 정도의 극히 낮은 DMC수율을 나타내었다. CeO_4 는 100°C 에서 반응이 일어났지만 마찬가지로 DMC수율은 1%이하로 매우 저조하였다. 반응기압력도 약 120psig로 크게 증가하였다. 따라서 일단 란탄계열의 산화물은 modification되기 전의 순수한 성분으로는 에스테르교환반응에 대해서 전혀 활성을 기대할 수 없는 것으로 보인다. 4B족인 납의 산화물로서 PbO_2 또한 약 11%의 낮은 DMC수율을 나타내었다. 제올라이트 (3A, 4A, 5A, NaY, 13X) 역시 좋은 반응결과를 나타내지 못하였다. 특히, Zeolite NaY경우는 촉매활성이 전혀 나타나지 않았다. 언급된 제올라이트들 중에서 4A가 27.76%로서 가장 좋은 DMC수율을 보였으나 균일계 촉매의 결과에 비교하여 훨씬 못 미치는 수치이다. 이온교환수지인 Amberlite IRA 904경우, 100°C 반응온도에서는 DMC 수율은 낮았으나 반응온도상승에 따라 거의 균일계 촉매들의 결과에 도달하는 양상을 나타내었다. 그러나, 반응온도가 180°C 인 점과 autogeneous압력이 195 psig(13atm)까지 올라가는 점을 감안할 때, 반응속도와 에너지측면에서 일반적인 균일계촉매(KOH, K_2CO_3)들에 비하여 성능이 떨어지는 것으로 판단된다.

< 표 4-1 > 여러 가지 불균일계촉매를 사용한 경우 에스테르교환반응의 결과
 (촉매함량: 1.0wt%(초기반응물 기준), 반응시간: 반응평형도달까지)

Catalysts	Reaction Temperature (°C)	Autogeneous Pressure (psig)	EC Conversion (%)	DMC Yield (%)
La ₂ O ₃	100	40	-	-
	140	120	1.8	1.6
Y ₂ O ₃	100	30	-	-
	140	112	1.4	1.25
CeO ₄	100	44	1.2	0.98
PbO ₂	100	40	12.81	11.1
Zeolite 3A	100	80	15.59	15.42
Zeolite 4A	100	40	28.31	27.76
Zeolite 5A	100	40	-	-
Zeolite NaY	150	140	6.83	6.63
Zeolite 13X	100	45	17.90	17.40
Amberlite IRA 904	100	26	3.1	1.30
	140	100	7.44	6.55
	160	145	22.70	21.84
	180	195	34.58	32.43

현재까지 에스테르교환용 반응증류탑을 가동하여 디메틸카보네이트의 연속제조를 위해서 제안된 불균일계 촉매 등은 아직 크게 알려진 바 없으며, 단지 촉매성능의 관찰을 위한 기본적인 실험의 결과에 관한 극소수의 발표문헌만을 찾아 볼 수 있다. 더욱이, 구체적으로 실제로 반응탑 충전용으로 사용된 예는 없는 실정이다. 이와 같은 기술적 상황에 따라, 본 연구에서는 반응증류탑의 충전용 라쉬링의 기능을 대신 할 수 있음과 동시에, 우수한 촉매특성을 지닌 K/MgO 펠릿촉매를 제조하는 방법에 관한 연구를 병행하고자 하였다.

디메틸카보네이트의 제조용 불균일계 촉매로서 K/MgO 펠릿촉매를 목표로 하여, 그 촉매의 구성요소인 펠릿형 마그네슘옥사이드(MgO)의 성형법과 MgO에 칼륨(K)염을 담지시켜 최종적으로 펠릿형의 K/MgO를 제조하는 방법에 관하여 조사하였다. MgO 촉매는 분말 혹은 성형된 마그네슘옥사이드 (MgO)을 탄산칼륨(K_2CO_3)의 칼륨염 수용액에 함침시켜 적정량의 K염 성분을 MgO의 표면에 포함시킴으로써 제조할 수 있다. K/MgO 상에서 촉매로 작용하는 칼륨(K)염 성분은 반응물에 녹지 않으면서도 반응표면이 염기성이 되도록 유지하여 에스테르 교환반응을 촉진하는 것이다. 분말의 MgO의 펠릿으로의 성형에서는 제2의 첨가물질은 완전히 배제되어, 일단은 100%순도가 그대로 유지되었다. 촉매를 지지체인 마그네슘옥사이드(MgO)는 충분한 강도를 지님으로써, 반응 증류탑내의 고정층 충전물로서 사용이 가능하며, 충전된 후, 디메틸카보네이트의 합성용 고정층 촉매로서 우수한 성능을 나타낼 수 있도록 고안되었다. 따라서, K염이 담지된 마그네슘옥사이드 (K/MgO)는 불균일 촉매로서 에틸렌카보네이트과 메탄올의 반응탑에 고정층으로 투입됨으로 촉매분리공정이 필요가 없으며 앞서 시사된 바와 같이, 균일계 촉매에서 문제로 대두되고 있는 에틸렌카보네이트의 CO_2 와 에틸렌옥사이드로의 쪼개짐 반응 등 부반응을 배제할 수 있으므로 보다 높은 온도에서 신속한 반응을 기대할 수 있다.

2. 불균일계 촉매의 제조

2.1. 마그네슘옥사이드(MgO)의 성형

K/MgO 펠릿형 촉매제조를 위한 담체로서 마그네슘옥사이드(MgO)는 다음과 같은 절차에 따라 성형될 수 있다.

첫째, MgO 펠릿을 성형하기 위하여 증류수와 MgO 분말 (시약용 99% 순도, 대정화금(주) 제품)을 사용하였다. 적정량의 MgO에 증류수를 첨가하여 혼합하는 방식으로 MgO분말을 증류수와 반죽한다. MgO와 증류수의 혼합용 Mixer에 MgO를 먼저 부어 놓고 증류수를 미량씩 첨가, 혼합하여 반죽이 육안으로 용이해질 때까지 혼합하며, 첨가하는 증류수의 비율은 증류수/MgO = 60g/100g이 가장 적당한 비율이며 최소한 증류수/MgO의 비율이 45g/100g 이하가 되지 않도록 유의한다. 증류수의 투입 비율을 최대한계 이상으로 할 경우, 사출된 MgO는 요구하는 모양을 유지하지 못하고 쉽게 변형이 되며, 증류수 투입량을 최소로 할 경우 MgO 반죽이 지나치게 경화되어 성형사출기(Extruder)의 회전축의 회전운동이 크게 부하를 받아 원활한 성형을 수행하기 매우 어렵게 된다.

둘째, 사출된 MgO 반죽을 다시 사출기에 투입하는 작업을 5 ~10회 정도 반복하면 MgO 반죽이 서서히 경화되고 성형된 모양이 유지될 정도로 적절히 경화되며 사출반복을 멈추고 10분 정도 경과한 후에 원통형의 긴 사출물을 단면의 직경길이(Φ) 만큼씩 절단해 낸다.

셋째, 절단된 펠릿 성형물을 24시간 동안 상온 건조시킨 후, 물뿌리기(Spraying)을 12시간 간격으로 약 2 회이상 반복해 주면 경우에 MgO 펠릿의 굳기도에 현저한 향상을 가져온다.

소성온도는 투입되고자 하는 컬럼내의 반응환경을 고려할 때 300°C 이하는 적절하지 못하므로 최저 소성온도는 300°C이며 승온속도는 1°C/min를 유지하였다. 약 800°C이상의 소성온도에서는 MgO 펠릿의 굳기(hardness)가 급격히 떨어져 손가락 인지력에 의해서도 형태가 무너지는 경향을 보였다.

보다 용이한 반죽을 목적으로 첨가액으로 증류수 대신 에틸렌글리콜을 사용하여 장단점을 비교 검토하였다. 에틸렌글리콜은 비점이 196°C로서 쉽게 증발되지 않는 점을 착안하여 시도되었다. 실제로 증류수 보다 적은 양이 첨가되어도, 반복, 사출되는 MgO는 쉽게 경화되지 않으므로 사출기에 의한 원하는 성형을 보다 원활히 수행할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 상온 건조를 위해서 상당히 긴 상온에서의 방치시간을 요구하였으며 다소 높은 온도의 전기오븐에서의 후속 건조는 에틸렌글리콜 증기의 발생으로 유발되는 매우 불쾌한 냄새를 수반한다. 약 70 Torr 정도의 진공오븐을 사용하더라도 건조시간의 감소 측면에서는 그다지 유용한 효과를 보여주지는 못했다. 궁극적으로 성형된 후 12시간 oven에서 건조된 후 300°C에서 소성기를 거친 MgO 펠릿의 굳기성능은 가벼운 충격에도 붕괴될 정도로 매우 저조하였다. 특히, 소성된 MgO 펠릿은 증류수, 일반 수도물 뿐만 아

나라, K염 성분담지를 위한 탄산칼륨수용액 등 여러 가지 액상에서 매우 쉽게 붕괴되는 현상을 나타내었다. 따라서, 본 사출법에 의한 MgO제조에서는 첨가액으로서 증류수가 보다 바람직한 것으로 최종 판단되었다.

2.2. K/MgO 펠릿촉매의 제조

성형된 MgO 펠릿상에 촉매성분으로서 칼륨염을 포함시키는 제조법은 다음과 같다. 촉매의 전구체인 탄산칼륨(K_2CO_3) 30g 을 정량하여 증류수 100g 에 녹인 후, 약 2.2 M 농도의 탄산칼륨수용액을 제조하였다. 지지체로 사용하는 MgO 펠릿을 탄산칼륨 수용액에 약 5시간 가량 침지시킨 후, 건져내어 상온에서 다시 1시간 가량 건조시킨 후, 100 °C 에서 1일 오븐 건조시킨다. K/MgO 펠릿형 촉매 전체 무게를 기준으로 칼륨성분의 담지는 0.05 ~ 10 wt.%의 범위에서 수행하였다. 최종적으로 담지된 촉매는 300 ~ 600 °C 온도범위에서 3 ~ 5 시간 소성시켜 촉매 제조를 완성하였다. 촉매가 제조된 후, 실제로 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer)을 이용한 습식분석법으로 분석하였다.

제조된 K/MgO 펠릿촉매는 전기로가 장착된 25 mL 연속흐름반응기에 충전되어 일련의 반응조건 상에서 촉매활성이 확인, 검토되었다. 정상상태까지 약 10-15시간 이상 지난 후, 가스크로마토그래피를 이용하여 생성물을 정량분석하고 수율을 계산하였다. 본 촉매는 약 52-53% 이상의 우수한 에틸렌카보네이트의 전환율을 나타내었으며, 디메틸카보네이트의 선택도 또한 거의 100%에 도달함을 확인하였다.

전체 촉매 무게를 기준으로 칼륨(K) 담지량을 변화시켜 제조한 K/MgO 펠릿촉매를 사용하여 에스테르 교환반응을 실시하였다. 각각의 반응온도, 반응시간, 반응촉매에서 K의 담지량과 소성온도에 따른 촉매의 내구성 및 반응 결과는 다음 표 4-2과 4-3에 나타내었다.

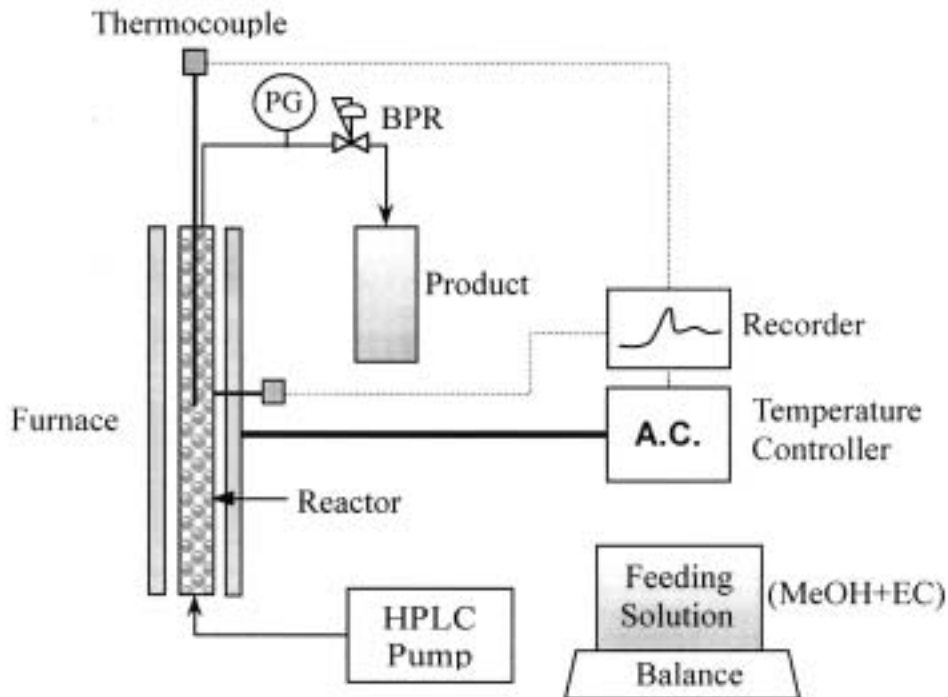
< 표 4-2 > K/MgO 소성온도에 따른 펠릿의 내구성

K 담지량 (wt.%)	소성온도 (°C)	내구성 (반응물 내)	DMC 선택도(%)	DMC 수율(%)
5.03	550	불량	-	-
5.13	400	불량	-	-
5.08	300	양호	98.97	52.51
4.98	800	매우불량	-	-

표 4-2에서 보는 바와 같이, K/MgO의 담지량은 약 5 wt.%를 기준으로 제조되었다. 각각의 소성온도를 변화시켜 제조하여 펠릿촉매의 형태 유지여부 및 굳기(hardness)에 관하여 기초실험을 수행하였다. 소성온도가 높을수록 촉매의 굳기가 급격히 약해짐을 확인하였다. 본 촉매의 사출성형을 위한 적정 소성온도는 300°C정도가 적합하였다.

3. 실험 방법 및 장치

제조된 K/MgO분말촉매와 펠릿촉매를 25cc 연속흐름 반응기에 충전하여, 실험을 수행하였다. 반응기의 위와 아래부분은 촉매층이 빠져나오지 않도록 glass wool로 막아놓았다. 촉매가 충전된 반응기는 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 까지 조절되는 온도컨트롤러가 연결된 재킷형 전기로에 장착되었다. 반응물인 MeOH와 EC의 혼합물은 2.0에서부터 9.0까지의 몰비로 다양하게 변화시키면서 HPLC펌프(Gilson Medical Electronics, Model 305)에 의해서 주입하였다. 반응물의 공급유량은 2.5-25 ml/h으로서 LHSV=0.1-1.0의 범위에서 조절되었다. 반응온도는 60 - 150 $^{\circ}\text{C}$ 까지 비교적 넓은 범위에서 변화시켜 실험하였다. 또한, 반응압력은 반응물의 흐름이 기상으로 존재하지 않는 충분한 조건으로서, 압력을 유지하였다. 압력을 유지하기 위하여 BRP(Back Pressure Regulator)장치를 사용하였다. 실험 후, 반응 생성물들은 Carbowax 컬럼(1/8 in. \times 2m, Chrom W-HP, 80/100)과 TCD 검출기가 장착된 가스크로마토 그래프(Gow-Mac GC, 550P)를 사용하여 분석 및 해석되었다. 자세한 실험장치의 구성은 그림 4-1 과 4-2에 나타내었다.



[그림 4-1] 불균일계 촉매에 의한 디메틸카보네이트의 합성실험장치 개략도



[그림 4-2] 불균일계 촉매에 의한 디메틸카보네이트의 합성실험장치

4. 반응결과 및 고찰

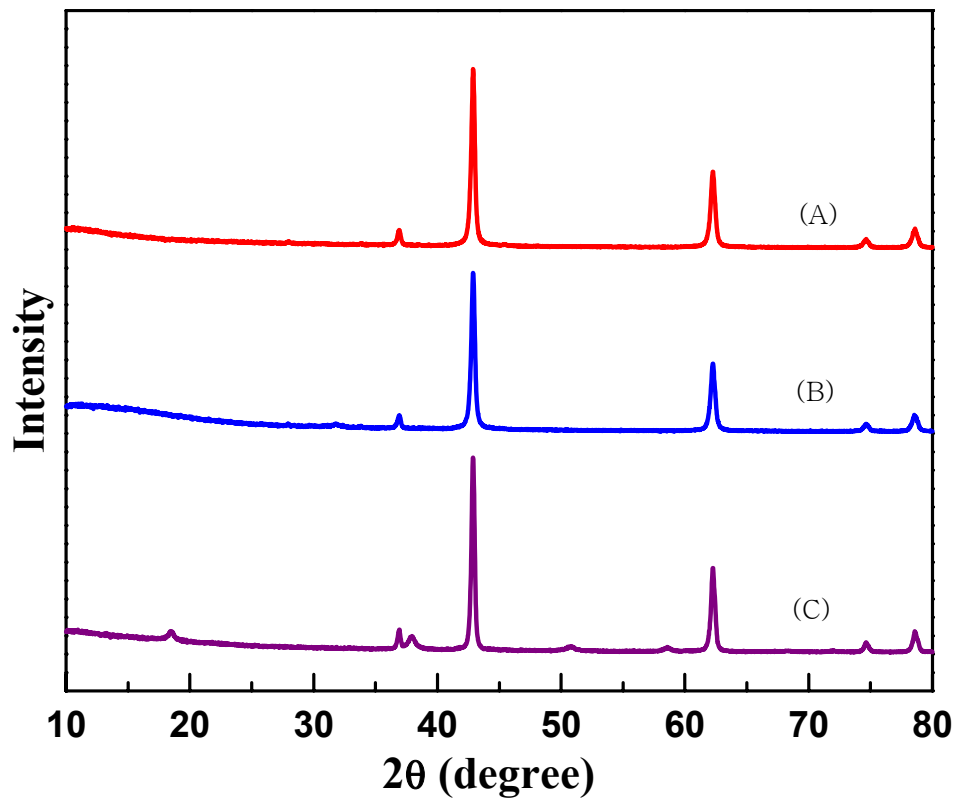
순수한 MgO 와 반응 후의 K/MgO 촉매에 대한 특성분석을 하였다. 그림 4-3에서 나타난 것과 같은 3가지 물질 모두 유사한 XRD 형태를 나타내었다. 이것은 순수한 MgO 위에 담지된 K의 양이 XRD의 분석에 명백히 측정되기에는 너무나 미량이기 때문으로 생각된다. 또한 반응물들도 K/MgO촉매의 표면에 거의 남아있지 않는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 SEM 분석결과와도 일치하는 것으로 나타났다. 그림 4-4, 5, 6에 나타나 있는 것같이, K의 담지 전후나, 반응전후에 촉매의 형태에 변화가 없음이 관찰되었다.

그림 4-7는 디메틸카보네이트의 합성에 미치는 반응온도의 영향을 살펴보았다. 반응온도는 60-150°C의 범위에서 조사되었다. 반응온도가 증가함에 따라 일반적으로 반응성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그림에서 보듯이 반응물의 체류시간이 증가함에 따라, 또한 수율이 증가함을 확인할 수 있다. 특히, 반응온도 150°C와 LHSV=0.1의 반응조건에서 약 50%이상의 디메틸카보네이트 수율을 나타내었다. 그러나, 150°C의 조건에서는 LHSV=0.1과 0.5에서 미지의 부생성물이 출현하기 시작했다. 따라서, 약 150°C이상의 높은 온도에서는 디메틸카보네이트의 생성반응이 바람직하지 못한 것을 알 수 있다. 이에 반해 125°C의 조건에서는 부생성물이 생기지 않으므로, 현재까지는 반응온도는 125°C가 가장 효과적인 반응온도 조건임을 알 수 있다. 100°C, LHSV=1.0의 조건에서는 수율이 매우 저조하여 15%를 넘지 못하는 것을 볼 수 있다.

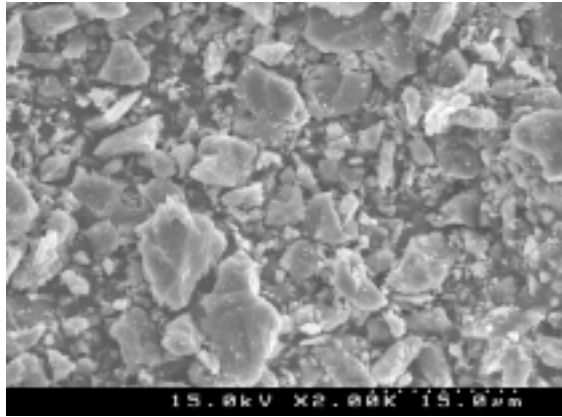
그림 4-8은 디메틸카보네이트의 합성에 미치는 촉매중의 K함량의 영향을 살펴보았다. 촉매중의 포함된 K함량은 AAS에 의한 분석결과 0.69, 5.03, 9.77wt.%이었다. 촉매중의 K함량이 증가할수록 디메틸카보네이트의 합성 수율은 향상되었다. 이러한 결과는 촉매가 갖는 표면적의 정보를 제공하는 BET 분석결과와 비교 검토하였다. BET결과는 K의 담지함량이 증가할수록 작아지는 경향을 나타내었다. 각 K의 담지량에서의 비표면적은 다음 표에 나타내었다.

< 표 4-3 > 각 K담지량에 따른 K/MgO (550°C 소성) 촉매의 비표면적

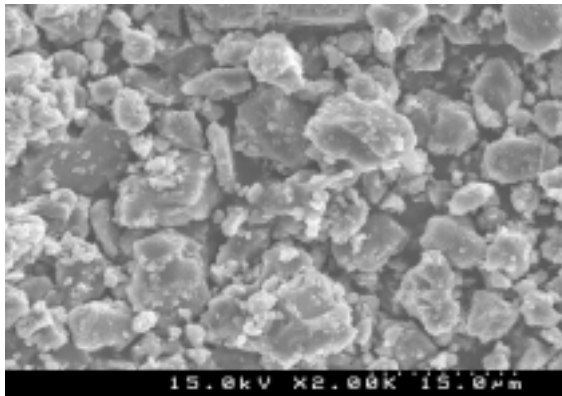
소 성	무	550°C 소성			
담지량(wt.%)	0	0	0.69	5.03	9.77
비표면적(m ² /g)	58.4	10.56	7.49	4.67	3.97



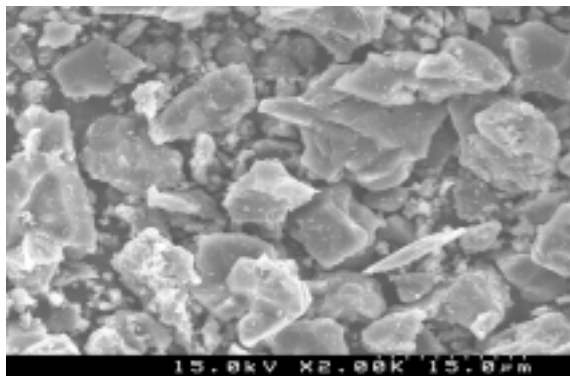
[그림 4-3] XRD 분석결과 (A) 순수한 MgO (B) K/MgO (C) 반응후의 K/MgO



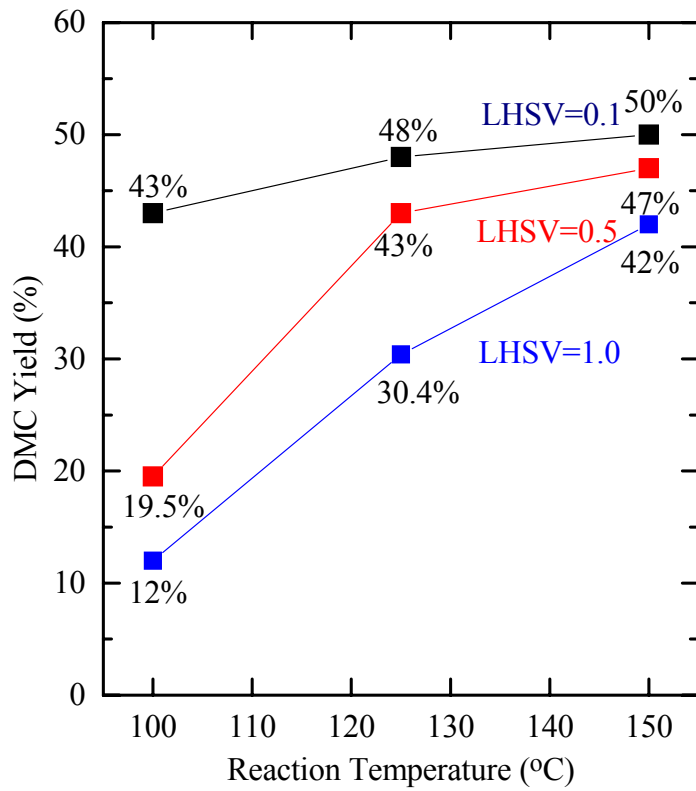
[그림 4-4] MgO 의 SEM 분석결과



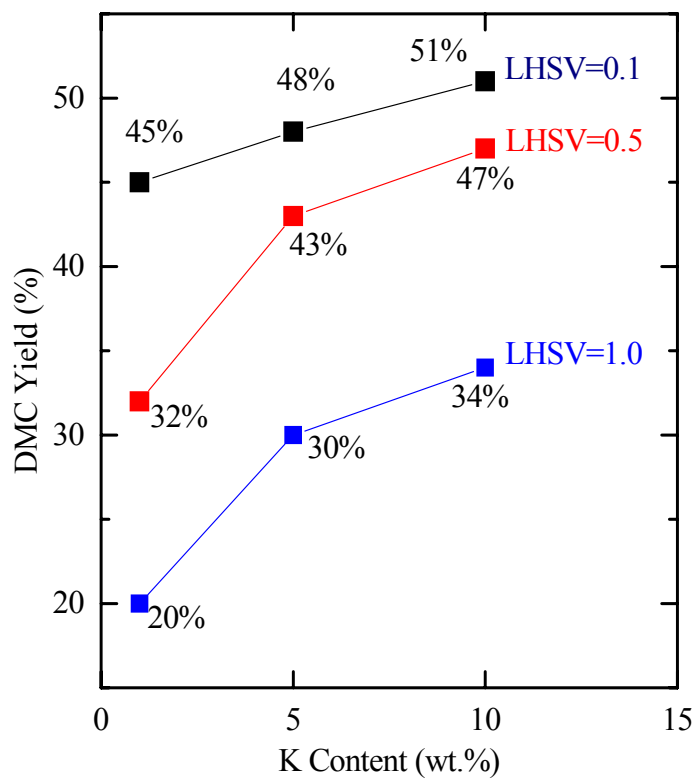
[그림 4-5] 반응전 K/MgO 의 SEM 분석결과



[그림 4-6] 반응후 K/MgO 의 SEM 분석결과



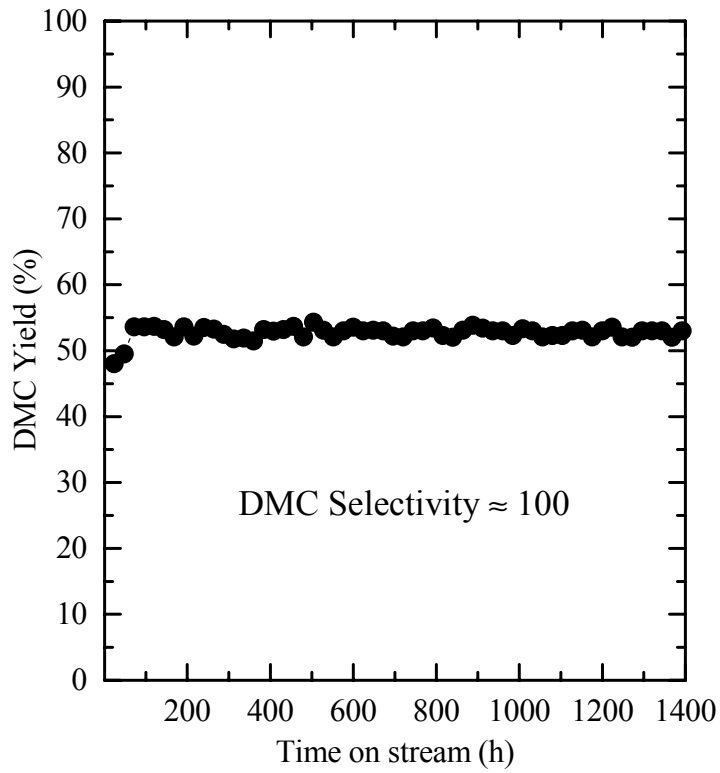
[그림 4-7] 디메틸카보네이트의 수율에 미치는 반응온도의 영향. (LHSV: 0.1 - 1.0, 반응물의 유량: 2.5-25 ml/h, 반응원료 몰비 (MeOH/EC)= 4.0, MgO 출처: Nakarai Chem. Co., 촉매: 550°C에서 소성된 K/MgO 분말, K 함량: 5 wt.%)



[그림 4-8] 디메틸카보네이트의 수율에 미치는 반응온도의 영향. (LHSV: 0.1 - 1.0, 반응물의 유량: 2.5-25 ml/h, 반응원료 몰비 (MeOH/EC)= 4.0, MgO 출처: Nakarai Chem. Co., 촉매: 550°C에서 소성된 K/MgO 분말, K 함량: 5 wt.%)

처음 소성전의 MgO분말은 $58.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서, 비표면적이 비교적 큰 것을 알 수 있다. 그러나, 담지될 경우 550°C 소성을 거치게 되므로 이와 비교하기 위해서 550°C 에서 소성된 경우의 비표면적도 확인하였다. 결과, 약 10%정도로 1/6정도로 소성자체만으로도 비표면적이 감소함을 알 수 있었다. 각각의 비표면적은 담지된 K함량에 따라 반비례하여 감소하였다. 각 촉매표면이 반응물과 반응할 수 있는 면적이 줄어들어 의미하나, 반응결과에서는 촉매함량이 늘어남에 따라 실제로 유효촉매 표면적의 증가로 디메틸카보네이트의 수율에 따른 촉매활성은 증가함을 볼 수 있다. 실제 반응에 참여하는 촉매가 차지하는 표면적은 BET분석결과 그다지 높은 값을 보여주지 못하였다. 그러나, 실제 실험에서는 거의 평형수율값에 도달하는 성능을 보여주었다. 따라서, 촉매의 표면적이 디메틸카보네이트의 합성에 미치는 영향이 지배적이지는 못한 것으로 판단된다. 즉, 촉매활성 성분인 K염이 MgO표면상에 최적의 담지조건으로 배열된다면, 담체나 담지 후의 촉매에 있어서 비교적 작은 표면적이라도 디메틸카보네이트의 합성에 크게 영향받지 않을 것으로 보인다.

그림 4-7는 K/MgO 펠릿촉매의 디메틸카보네이트합성을 위한 장기 활성실험결과를 보여준다. 반응조건은 $\text{LHSV}=0.1$, 125°C , 100psig 으로서 반응의 정상상태도달을 위해서 실험조건상, 약 10-15시간 정도의 시간이 필요하였다. 그림에서 보듯이, 약 30내지 50시간(1-2일)의 반응 이후에는 충분히 정상상태에 도달하였고, 그 결과, 우수한 활성을 지속적으로 보여주었다. 약 1440시간 (약 2달)의 경과동안 관찰된 결과 활성저하 현상은 나타나지 않았으며, 약 52-53%의 반응성(디메틸카보네이트의 수율)을 꾸준히 보여주었다.



[그림 4-9] K/MgO 펠릿촉매의 디메틸카보네이트합성을 위한 장기 활성실험.
 (LHSV: 0.1 h^{-1} , 반응물의 유량: 2.5 ml/h , 반응원료의 반응몰비
 (MeOH/EC): 4.0, 촉매: 300°C 에서 소성된 펠릿형 촉매, 반응온도:
 125°C , 총 실험가동시간:약 1400 h ≃ 2 달)

5. 반응속도론의 고찰

불균일계 촉매중 KMgO를 이용한 에스테르교환반응에 대한 반응속도론적 연구는 전무한 실정이다. 특히 본 반응에서 사용된 packed bed 반응기의 경우, 복잡한 반응식으로 인하여 정량적인 연구가 거의 이루어지지 않은 실정이다.

에스테르교환반응은 정반응과 역반응에 공존하는 가역반응이다. 그중에서 전체적인 반응을 조절하는 에틸렌카보네이트(EC)에 대한 전체적인 반응속도 식은 $EC + 2MeOH \rightleftharpoons EG + DMC$ 이며 기본반응(Elementary reaction)으로 가정하면 반응속도식은 다음과 같다. 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_{EC} = k_1 C_{EC} C_{MeOH}^2 - k_2 C_{DMC} C_{EG} \quad (1)$$

일반적으로 메탄올이 과량으로 첨가되기 때문에 C_M^2 항은 상수가 된다. 따라서 식 (1)은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$-r_{EC} = k_1 C_{EC} - k_2 C_{DMC} C_{EG} \quad (2)$$

식 (2)를 EC에 관한 전환율의 항으로 치환하여 정리하면

$$-r_{EC} = k_1 C_{EC0} [1 - X_{EC} - \frac{C_{EC0}}{K_e} X_{EC}^2] \quad (3)$$

여기서 K_e 는 평형상수이고

$$K_e = \frac{k_1}{k_2}$$

로 나타낼 수 있다.

구해진 반응식 식(3)을 packed bed 반응기의 물질평형식에 대입하여 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau = \frac{W}{F_{EC0}} = \int_0^{X_{EC}} \frac{dX_{EC}}{-r_{EC}} = \int_0^{X_{EC}} \frac{dX_{EC}}{\alpha[1 - X_{EC} - \beta X_{EC}^2]} \quad (4)$$

여기서 표현된 상수는 다음과 같다.

$$\alpha = k_1 C_{A_0},$$

$$\beta = \frac{C_{A_0} k_2}{k_1}$$

식(4)의 적분항의 해를 수치해석 program으로 구한 후 양변을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{W\alpha\beta\gamma}{F_o} = \log\left[\frac{(2\beta\gamma + 2\beta^2 X_{EC} + 1)(2\beta\gamma - 1)}{(2\beta\gamma - 2\beta^2 X_{EC} - 1)(2\beta\gamma + 1)}\right] \quad (5)$$

여기서 표현된 상수는 다음과 같다.

$$\gamma = \left(\frac{\sqrt{4\beta^2 + 1}}{2\beta}\right)$$

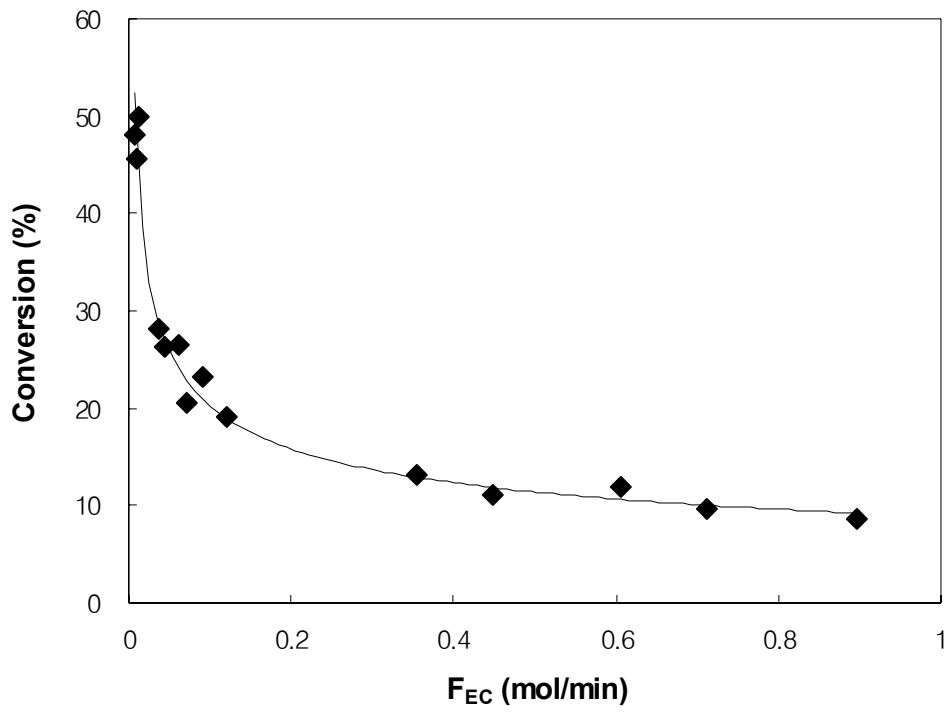
정리된 식(5)에서와 같이 EC의 전환율 (X_{EC})은 공급되는 EC의 몰유속에 의해서 결정된다. 그림 4-10에서와 같이 공급되는 EC가 촉매와 접촉되는 시간이 클수록, 즉 몰유속 F_{EC} 가 적을수록 높은 전환율을 나타내고 있다. 또한 그림 4-11에서와 같이 반응온도가 높을수록 높은 전환율을 보이고 있다. 하지만, 반응온도가 높을수록 몰유속에 대한 전환율의 영향이 작아지는 것을 알 수 있다.

정반응상수 k_1 과 역반응상수 k_2 를 구하기 위하여 비선형 최소자승법 (nonlinear least squares method)를 이용하였다. 식(5)를 다시 정리하면

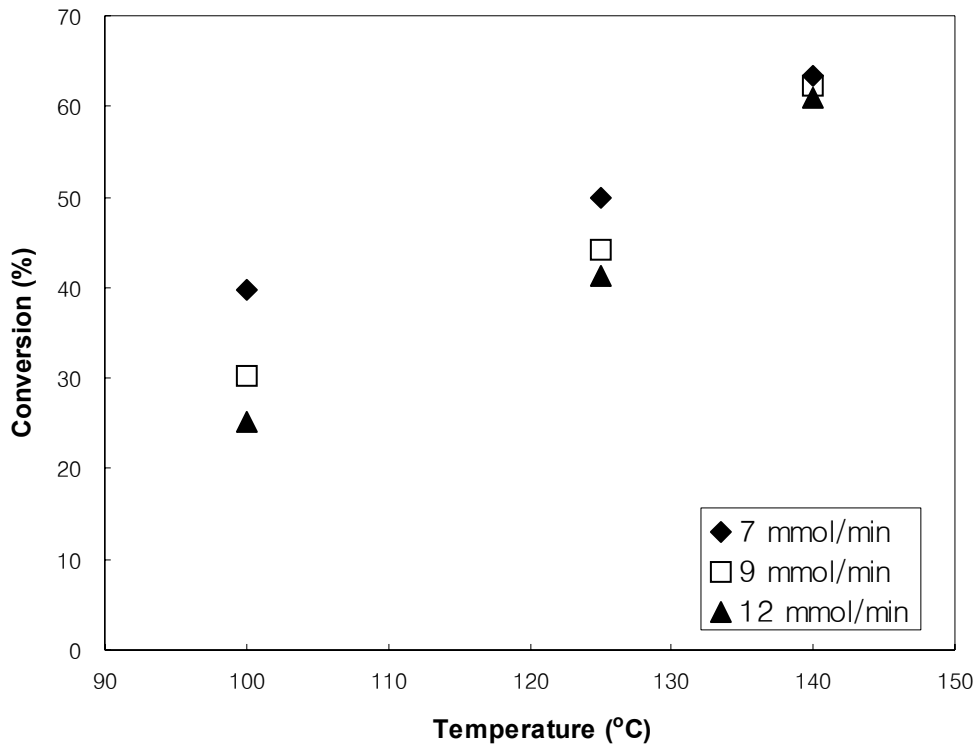
$$(2\beta\gamma + 2\beta^2 X_{EC} + 1)(2\beta\gamma - 1) \exp\left(\frac{W\alpha\beta\gamma}{F_o}\right) = (2\beta\gamma - 2\beta^2 X_{EC} - 1)(2\beta\gamma + 1) \quad (6)$$

과 같고 전환율에 대하여 나타내면

$$X_A = \frac{(4\beta^2\gamma^2 - 1)(\exp(\frac{W\alpha\beta\gamma}{F_o}) - 1)}{2\beta^2[(2\beta\gamma - 1) + (2\beta\gamma + 1)\exp(\frac{W\alpha\beta\gamma}{F_o})]} \quad (7)$$



[그림 4-10] EC의 몰유속이 전환율에 미치는 영향



[그림 4-11] 여러 가지 몰유속조건에서 반응온도가 전환율에 미치는 영향

식 (7)에 각각의 상수항을 대입하여 정리하면 다음과 같다.

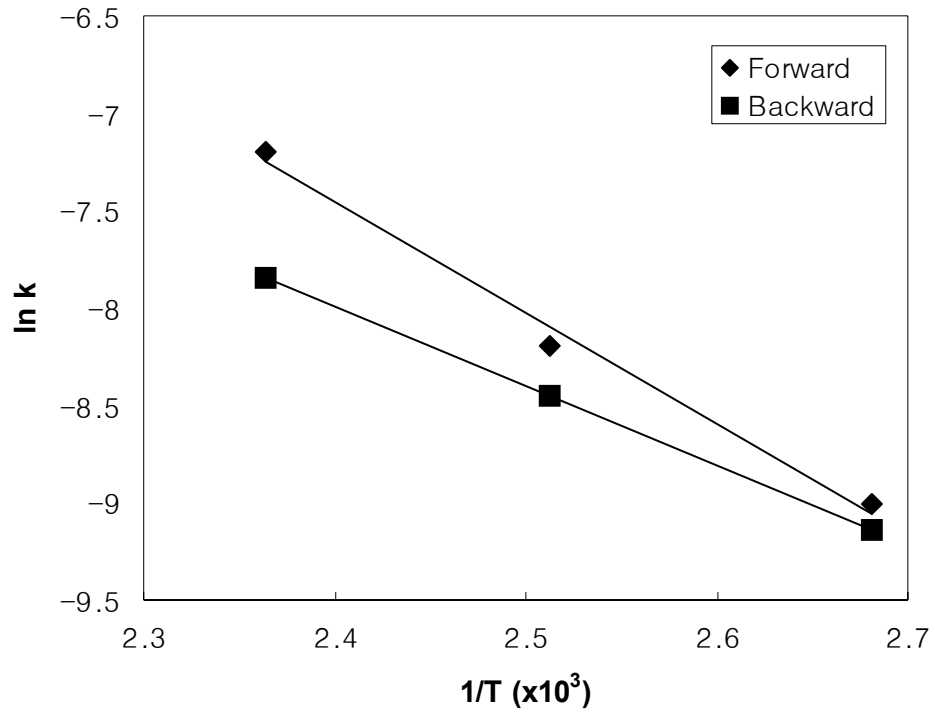
$$X_A = \frac{\exp\left(\frac{Wk_1 C_{A_0}}{F_0} \sqrt{\frac{4C_{A_0}^2 k_2^2}{2k_1^2}}\right) - 1}{2 \left(\sqrt{\frac{C_{A_0}^2 k_2^2}{k_1^2} + \frac{1}{4}} - 1 \right) \left(\sqrt{\frac{C_{A_0}^2 k_2^2}{k_1^2} + \frac{1}{4}} + 1 \right)} = f(W, F_0, C_{A_0}; k_1, k_2) \quad (8)$$

구해진 모델식을 이용하여 k1과 k2를 구하기 위해서 Splus 에 있는 "nls" 함수를 이용하였다 (참고문헌: Venables, W.N. and Ripley, B.D. (2002). *Modern Applied Statistics with S. Springer, New York*) 최소자승법에 의해 실험치와 모델과에 오차가 가장 적을 경우에서의 각각의 온도에서 반응속도상수를 구하였다. 온도에 따른 반응속도 값을 이용하여 각각반응에 대한 활성화 에너지와 속도상수를 구하였다. 온도에 따른 반응속도 식은 Arrhenius 법칙을 이용하여 나타낼 수 있으며 그림 4-12에 나타내었고, 각 반응에 대한 활성화 에너지와 반응상수는 표 4-5 에 나타내었다.

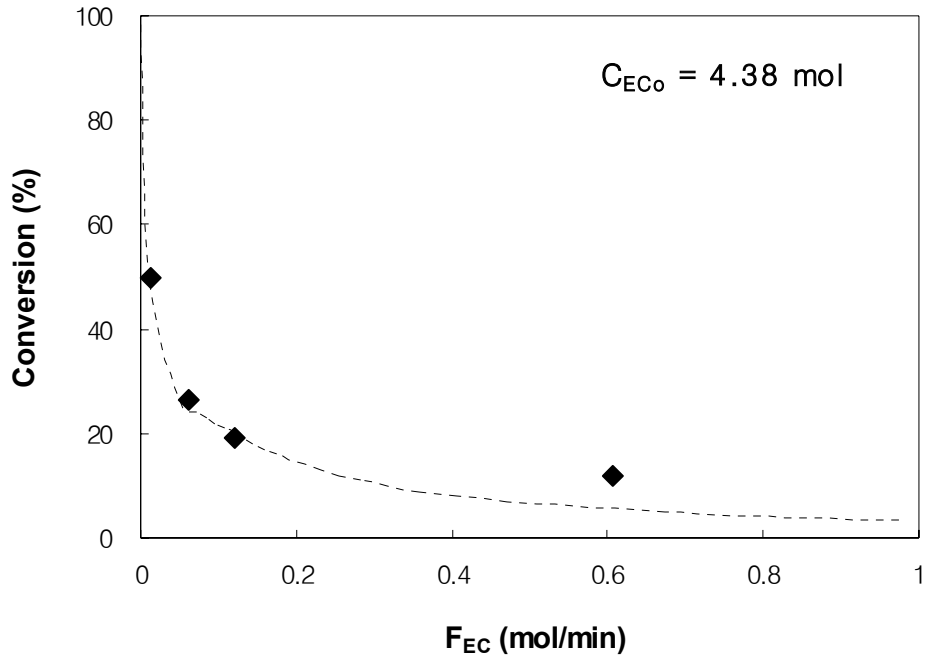
< 표 4-4 > 에스테르 교환반응에서 반응차수와 속도상수

반응방향	활성화 에너지 (kJ/mol)	반응 상수
정반응	47.23	507.1 e ^{-47232/RT}
역반응	34.07	6.5 e ^{-34069/RT}

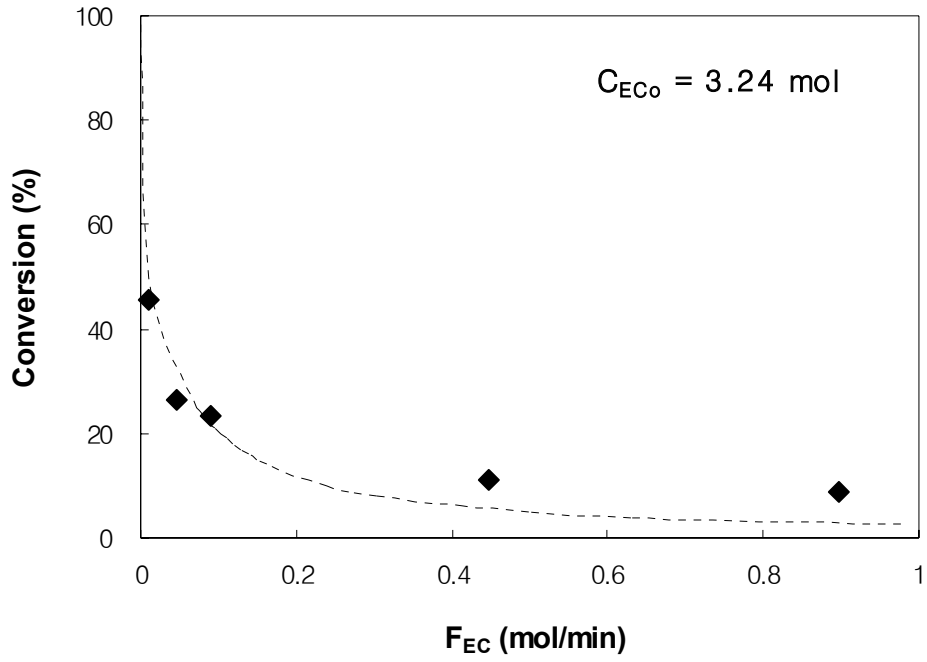
본 연구에서 구해진 반응상수를 이용해서 이론적인 값과 실제실험값을 비교해 보았다. 다양한 초기농도의 조건에서 비교하였는데 구해진 이론값이 비교적 잘 맞는 것으로 관찰되었다. 각각의 결과는 그림 4-13, 14 그리고 15에 나타내었다.



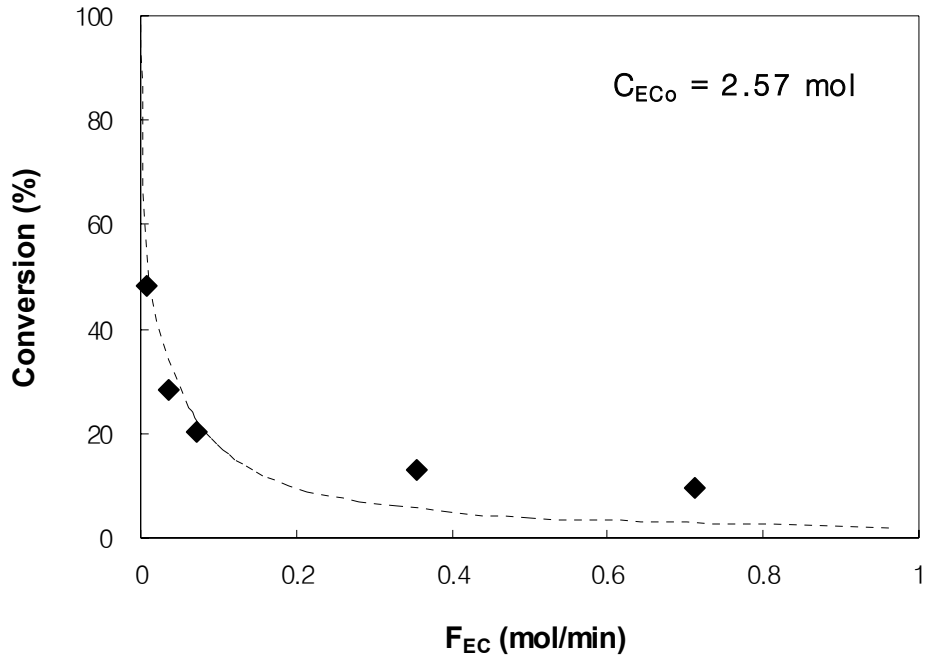
[그림 4-12] 반응속도상수 와 반응온도에 대한 상관관계



[그림 4-13] 초기농도 4.38 mol 조건하에서 실험값(도형)과 이론값(점선)의 비교



[그림 4-14] 초기농도 3.24 mol 조건하에서 실험값(도형)과 이론값(점선)의 비교



[그림 4-15] 초기농도 2.57 mol 조건하에서 실험값(도형)과 이론값(점선)의 비교