

## Aliquat 336의 분배, 해리 평형 및 물질전달

박상욱 · 문진복 · 박대원 · 신정호

부산대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 5월 25일 접수, 1992년 8월 8일 채택)

### The Distribution, Dissociation Equilibria and Mass Transfer of Aliquat 336

Sang-Wook Park, Jin-Bok Moon, Dae-Won Park and Jeung-Ho Shin

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University  
(Received 25 May 1992; accepted 8 August 1992)

#### 요 약

유기상(toluene, n-butyl acetate)과 전해질 수용액상(water, NaCl, NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) 계에서 상이동 촉매인 tricaprylmethyl ammonium chloride(Aliquat 336;  $\text{Q}^+\text{Cl}^-$ )의 분배계수와 해리평형상수를  $25^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 개량된 Lewis cell을 사용하여  $\text{Q}^+\text{Cl}^-$ 의 촉진계수를 측정하여 경막설을 보정한 Leveque 모델로부터 구한 이론값과 비교하였으며, 이로부터 toluene-물계와 toluene-NaOH 수용액계에서의  $\text{Q}^+\text{Cl}^-$ 의 순간 가역 해리반응을 수반한 물질전달속도를 정량적으로 설명할 수 있었다.

**Abstract**—The distribution and dissociation equilibria of tricaprylmethyl ammonium chloride(Aliquat 336;  $\text{Q}^+\text{Cl}^-$ ) were measured for the system of organic phase(toluene, n-butyl acetate)-aqueous phase(water, NaCl, NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). The enhancement factors of  $\text{Q}^+\text{Cl}^-$  were measured with a Lewis cell, and compared with those predicted from the theoretical model based on the film theory corrected by the Leveque model. The aqueous-phase mass transfer of  $\text{Q}^+\text{Cl}^-$  in the toluene-water system and toluene-NaOH aqueous solution system could be quantitatively explained as that with an instantaneous reversible dissociation reaction.

#### 1. 서 론

불균일계 접촉 계면을 통하여 전달되는 용질에 대한 확산이론은 증류, 추출, 막분리, micelle에서의 화학반응, 슬러리에서의 화학반응, 유화중합 등 단순한 분리공정으로부터 화학제품의 합성공정에 이르기까지 산업적 응용에 중요한 역할을 한다.

일반적으로 불균일계에서의 화학반응은 균일계 화학반응보다 반응속도 또는 전환율이 저조하고 반응조건이 복잡하여 불균일 반응계에서 반응물의 접촉 방법, 용

매의 선택 등 반응조건을 개선하기 위한 연구는 이론적 고찰 및 공업적 견지에서 매우 중요한 분야이다. 특히 액체-액체, 액체-고체 또는 기체-액체-고체간의 접촉을 통하여 화학반응이 일어나는 경우 서로 불용인 두 반응물을 동시에 용해할 수 있는 용제를 사용하거나, 고속교반기를 사용하여 두 반응물을 강제 접촉시켜 반응속도를 증가시킬 수 있다. 그러나 재래적으로 사용되고 있는 이들 방법은 용제 선택이 용이하지 않거나, 강제순환 접촉방법이 공업적인 견지에서 바람직하지 않기 때문에 상호 불용인 불균일계를 동시에 이동하여 유기

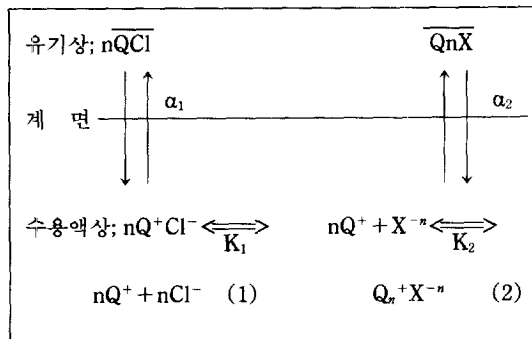
용매에 불용인 음이온 친핵체 또는 염기의 가용화 효과를 증가시킬 수 있는 상이동 촉매(phase transfer catalyst)를 사용하여 반응속도를 증가시킬 수 있으며, 이러한 상이동 과정에 대한 연구가 현재까지 진행되어 오고 있다[1-12]. 그러나 이들 대부분의 연구는 상이동 촉매의 첨가에 의한 불균일 반응계에서의 생성물의 수율과 반응을 촉진하는 조건에 목적을 둔 반응율속 범위에서의 연구 뿐이고, 확산의 영향이 무시될 수 없는 반응계에 대한 실험적, 이론적 연구는 거의 행하지 않았다.

본 연구는 toluene, n-butyl acetate와 같은 유기상과 물, NaOH, NaCl,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  수용액상의 액-액 불균일계에서 tricaprylmethyl ammonium chloride (Aliquat 336)을 상이동물질(QCI이라 칭함)로 하여 촉매반응의 해석에 필요한 상이동물질의 相間분배계수와 수용액상에서 용질과의 평형상수를 측정하여, 전해질 수용액에서 이온 강도가 이들 4급 암모늄염의 용해도에 미치는 영향을 검토하였고, 수용액에서 QCI의 물질전달속도를 측정하여 QCI의 물질전달기구를 해석하였다. 이와 같은 연구 결과는 추후 액-액 불균일 반응계에서 상이동촉매의 반응속도기구 해석의 기초자료로서 사용할 계획이다.

## 2. 이 론

### 2-1. QCI의 분배계수 및 평형상수

아래 그림과 같이 유기상에 용해한 Aliquat 336(QCI)이 수용액상( $\text{Q}^+\text{Cl}^-$ )에 분배되어  $\text{Q}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 로 해리된 후 수용액상에 용해된 용질( $\text{X}^{n-}$ )과 반응하여 형성된  $\text{Q}_n^+\text{X}^{n-}$ 이 유기상으로 분배될 경우 QCI과  $\text{Q}_n\text{X}$ 의 분배계수와 평형상수를 각각 식 (3)-(6)과 같이 정의한다. 여기에서 X는  $\text{OH}^-$  또는  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온을 나타내며 n값은  $\text{OH}^-$ 인 경우는 1,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 인 경우는 2를 가진다[13].



$$\alpha_1 = \frac{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]^n}{[\text{QCI}]^n} \quad (3)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Q}_n^+\text{X}^{n-}]}{[\text{Q}_n\text{X}]} \quad (4)$$

$$K_1 = \frac{[\text{Q}^+]^n[\text{Cl}^-]^n}{[\text{Q}^+\text{Cl}^-]^n} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Q}_n^+\text{X}^{n-}]}{[\text{Q}^+]^n[\text{X}^{n-}]} \quad (6)$$

수용액상이 물인 경우 반응식 (1)만을 고려하여야 하며, 이 때  $\text{Q}^+$ 의 물질수지식은 다음과 같다.

$$[\text{QCI}]_o = [\overline{\text{QCI}}] + [\text{Q}^+\text{Cl}^-] + [\text{Q}^+] \quad (7)$$

수용액상에서 측정되는  $\text{Q}^+$ 의 농도,  $[\text{Q}^+]_{\text{obs}}$ 는 식 (8)과 같이  $\text{Q}^+\text{Cl}^-$ 과  $\text{Q}^+$ 농도의 합이 된다.

$$[\text{Q}^+]_{\text{obs}} = [\text{Q}^+\text{Cl}^-] + [\text{Q}^+] \quad (8)$$

수용액상에서 해리된  $\text{Q}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 의 농도는 동일하기 때문에 식 (3), (5), (7) 및 (8)로부터 다음과 같은 식 (9)를 얻을 수 있으며, 식 (9)에서 측정값들로부터  $\alpha_1$ 과  $K_1$ 을 구할 수 있다.

$$\frac{[\text{Q}^+]_{\text{obs}}}{\sqrt{[\text{QCI}]_o - [\text{Q}^+]_{\text{obs}}}} = \alpha_1 \sqrt{[\text{QCI}]_o - [\text{Q}^+]_{\text{obs}}} + \sqrt{K_1 \alpha_1} \quad (9)$$

수용액상에  $\text{OH}^-$  또는  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  이온이 존재할 경우  $\text{Q}_n\text{X}$ 의 분배계수,  $\alpha_2$ 와 평형상수  $K_2$ 를 구하기 위하여 반응식 (1)에 (2)를 포함한 반응계를 고려하여야 하며, 이 때 수용액상에서  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{X}^{n-}$ 의 물질수지식은 식 (10)과 (11)로 주어진다.

$$[\text{QCI}]_o = [\overline{\text{QCI}}] + [\text{Q}^+\text{Cl}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (10)$$

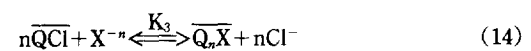
$$[\text{X}^{n-}]_o = [\text{Q}_n^+\text{X}^{n-}] + [\text{X}^{n-}] + [\overline{\text{Q}_n\text{X}}] \quad (11)$$

또한 수용액상에서 측정되는  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{X}^{n-}$ 의 농도,  $[\text{Cl}^-]_{\text{obs}}$ 와  $[\text{X}^{n-}]_{\text{obs}}$ 는 식 (12)와 (13)으로 주어진다.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{obs}} = [\text{Q}^+\text{Cl}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (12)$$

$$[\text{X}^{n-}]_{\text{obs}} = [\text{Q}_n^+\text{X}^{n-}] + [\text{X}^{n-}] \quad (13)$$

한편 유기상과 수용액상의 총괄반응식은 식 (14)와 같이 나타낼 수 있으며, 총괄반응 평형상수를 식 (15)로 정의한다.



$$K_3 = \frac{[\overline{\text{Q}_n\text{X}}][\text{Cl}^-]^n}{[\text{QCI}]^n[\text{X}^{n-}]} = K_1 K_2 \alpha_1 / \alpha_2 \quad (15)$$

식 (10)과 (12)로부터  $\overline{QCl}$  농도, 식 (11)과 (13)으로부터  $\overline{QX}$ 의 농도를 각각 식 (16)과 (17)로 나타낼 수 있다.

$$[\overline{QCl}] = [QCl]_o - [Cl^-]_{obs} \quad (16)$$

$$[\overline{QX}] = [X^{-n}]_o - [X^{-n}]_{obs} \quad (17)$$

식 (3), (12) 및 (16)으로부터  $Cl^-$ 의 농도를 식 (18)로부터 구할 수 있으며,

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{obs} - (\alpha_1)^{1/n} ([QCl]_o - [Cl^-]_{obs}) \quad (18)$$

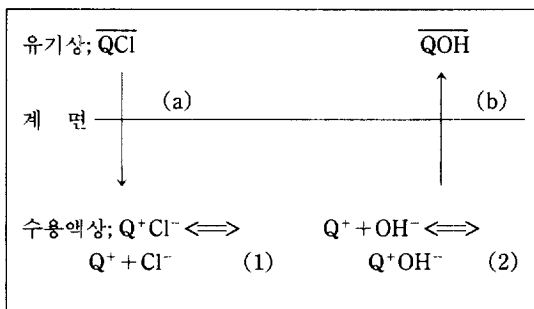
식 (4), (13) 및 (17)로부터  $X^{-n}$ 의 농도를 식 (19)로부터 구할 수 있다.

$$[X^{-n}] = [X^{-n}]_{obs} - \alpha_2 ([X^{-n}]_o - [X^{-n}]_{obs}) \quad (19)$$

식 (16)-(19)를 식 (15)에 대입하여 얻어진 식 (20)으로부터  $Cl^-$ 와  $X^{-n}$ 의 측정값,  $[Cl^-]_{obs}$ 와  $[X^{-n}]_{obs}$ 을 사용하여  $K_2$ 와  $\alpha_2$ 를 구할 수 있다.

$$\frac{([X^{-n}]_o - [X^{-n}]_{obs}) \{ [Cl^-]_{obs} - (\alpha_1)^{1/n} ([QCl]_o - [Cl^-]_{obs}) \}^n}{K_1 \alpha_1 ([QCl]_o - [Cl^-]_{obs})^n [X^{-n}]_o} = K_2 \left( \frac{1}{\alpha_2} + 1 \right) \frac{[X^{-n}]_{obs}}{[X^{-n}]_o} - K_2 \quad (20)$$

## 2-2. $Q^+Cl^-$ 의 물질전달



본 실험계에서 상기 그림과 같이 유기상에 용해한  $\overline{QCl}$ 이 수용액상으로 이동된  $Q^+Cl^-$ 이 해리된 후 생성된  $Q^+$ 와 수용액상에 존재하는  $OH^-$ 와 반응하며, 이 때 형성된  $Q^+OH^-$ 가 다시 유기상으로 이동될 경우 다음과 같은 가정을 사용하여  $QCl$ 의 수용액상에서 물질전달 기구를 고찰한다.

(1) Aliquat 336은 초기에  $\overline{QCl}$ 로서 유기상에 존재하고, 유기상에서  $\overline{QCl}$ 의 물질전달 저항은 무시하며, (a)로 나타낸 바와 같이 수용액상으로 이동한다.

(2) 초기에 수용액상에는 4급 암모늄 양이온  $Q^+$ 는 존재하지 않으며,  $Q^+Cl^-$ 는 해리하여 반응식 (1)과 같은

평형 반응이 성립한다.

(3) 수용액상에서는 미리 다량의  $OH^-$ 가 존재하여  $Q^+$ 는  $OH^-$ 와 이온쌍  $Q^+OH^-$ 를 형성하여 반응식 (2)와 같은 평형 반응이 성립한다.

(4) 생성된 이온쌍  $Q^+OH^-$ 는 친유성 이온쌍으로서 (b)로 나타낸 바와 같이 유기상으로 이동된다.

(5)  $Q^+Cl^-$ 와  $Q^+OH^-$ 의 해리반응은 이온반응으로 순간 가역반응으로 가정한다.

물질전달기구를 경막설에 적용하면, 각 성분의 확산 방정식은 수용액상에서  $Q^+Cl^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $Q^+$ 에 관하여 다음과 같이 나타내어진다.

$$0 = D_{Q^+Cl^-} \frac{d^2[Q^+Cl^-]}{dz^2} - r_1 \quad (21)$$

$$0 = D_{Cl^-} \frac{d^2[Cl^-]}{dz^2} + r_1 \quad (22)$$

$$0 = D_{Q^+} \frac{d^2[Q^+]}{dz^2} + r_1 - r_2 \quad (23)$$

여기서,  $r_1$ 은  $k_1[Q^+Cl^-] - k_{-1}[Q^+][Cl^-]$ 이며,  $r_2$ 는  $k_2[Q^+OH^-] - k_{-2}[Q^+][OH^-]$ 이다.

기초 방정식 (21)-(23)의 해를 구하기 위하여 필요한 경계 조건은 다음과 같다.

$$z = \delta; [Q^+Cl^-] = [Q^+Cl^-]_b, [Q^+] = [Q^+]_b, [Cl^-] = [Cl^-]_b \quad (24)$$

$$z = 0; [Q^+Cl^-] = [Q^+Cl^-]_i, [Q^+] = [Q^+]_i, [Cl^-] = [Cl^-]_i \quad (25)$$

수용액상에서  $Q^+Cl^-$ 와  $Q^+OH^-$ 의 해리반응은 순간가역반응으로 가정하였기 때문에 다음과 같은 평형관계식을 얻을 수 있다.

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[Q^+]_i [Cl^-]_i}{[Q^+Cl^-]_i} = \frac{[Q^+]_b [Cl^-]_b}{[Q^+Cl^-]_b} \\ K_2 &= \frac{[Q^+OH^-]_i}{[Q^+]_i [OH^-]_i} = \frac{[Q^+OH^-]_b}{[Q^+]_b [OH^-]_b} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

유기상과 수용액상의 접촉 계면,  $z=0$ 에서 각 성분의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$N_A = -D_{Q^+Cl^-} \frac{d[Q^+Cl^-]}{dz} \Big|_{z=0} + r_1 \quad (27)$$

$$0 = -D_{Cl^-} \frac{d[Cl^-]}{dz} \Big|_{z=0} - r_1 \quad (28)$$

$$0 = -D_{Q^+} \frac{d[Q^+]}{dz} \Big|_{z=0} - r_1 - r_2 \quad (29)$$

해리반응이 수반된  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달속도,  $N_A$ 와 반응이 수반되지 않은 경우의  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달속도,  $N_A^0$ 의 비를 반응촉진계수,  $\beta_{Q^+Cl^-}$ 라 정의하면  $\beta_{Q^+Cl^-}$ 는 식 (30)과 같다.

$$\beta_{Q^+Cl^-} = \frac{N_A}{K_L([Q^+Cl^-]_i - [Q^+Cl^-]_b)} \quad (30)$$

식 (30)에서  $N_A$ 는 식 (27)-(29)로부터 구하고, 경막설에서 확산계수 비,  $D_{Cl^-}/D_{Q^+Cl^-}$ 을 Leveque 모델[14]에 적용하여  $(D_{Cl^-}/D_{Q^+Cl^-})^{2/3}$ 로 변형하면 식 (30)을 식 (31)로 정리할 수 있다.

$$\beta_{Q^+Cl^-} = 1 + \left( \frac{D_{Q^+}}{D_{Q^+Cl^-}} \right)^{2/3} \frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{[Q^+Cl^-]_i} + \sqrt{[Q^+Cl^-]_b}} \quad (31)$$

### 3. 실험방법

#### 3-1. 분배 및 평형 실험

실험에서 시약 n-butyl acetate(Junsei Chem. Co. Ltd.), toluene(Junsei Chem. Co. Ltd.), NaCl(Tedia Co. Ltd.), NaOH(Tedia Co. Inc.),  $Na_2S_2O_4$ (Katayama Chem. Co. Ltd.)는 특급 시약 그대로 사용하였으며, Aliquat 336(Aldrich Chem. Co. Ltd.)은  $1.0 \text{ kmol/m}^3$  NaCl과 HCl 수용액과 증류수로 여러 번 세척한 후 건조하여 사용하였다. 유기상은 n-butyl acetate 또는 toluene에 Aliquat 336이 용해된 용액, 수용액은 물, NaCl, NaOH 또는  $Na_2S_2O_4$  수용액이다.

소정의 농도로 조제한 유기상과 수용액상의 용액 30 ml를 각각 취하여 100 ml 플라스크에 주입한 후 항온조에서 전자 교반기를 사용하여 내용물을 격렬하게 진탕하여 수용액상과 유기상에서의 각 성분의 농도가 일정한 값에 도달했을 경우 평형농도라고 가정하였다.

수용액상의  $Cl^-$ 의 농도는 발색시약  $[Hg(SCN)_2, (NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ 를 사용하여 spectrophotometer(Milton Roy, 460 nm)로서 측정하였고[15],  $Q^+$ 의 농도는  $Q^+$ 와 Orange II착화합물을 chloroform으로 원심분리기로부터 추출하여 자외선 분광광도계(Cecil 594, 482 nm)에 의해 측정하였고[16],  $OH^-$ 는 지시약 phenolphthalein을 사용해서 HCl로 적정하여 측정하였으며,  $S_2O_4^{2-}$ 는 ion chromatograph(Waters, Model 600E)에 의해 측정하였다. 유기상의 QCl의 농도는 자외선 분광광도계(n-butyl acetate; 260 nm, toluene; 280 nm)를 사용하여 측정하였다.

#### 3-2. QCl의 물질전달속도 측정

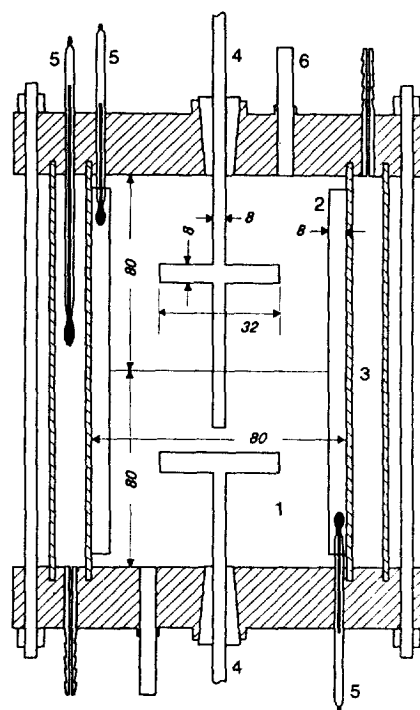


Fig. 1. Agitated vessel with a flat interface.

- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1. Agitated vessel | 4. Motor          |
| 2. Baffle          | 5. Thermometer    |
| 3. Water jacket    | 6. Sampling inlet |

본 실험에서 사용한 평면 교반조(Fig. 1)는 전보[17, 18]에서 사용된 동일한 교반조로서 내경 80 mm, 높이 160 mm의 파이렉스 원통형으로 제작하였다. 교반조 내에는 두 개의 임펠러(직경이 교반조 내경의 4/10, 높이가 교반조 내경의 1/10의 평판날개)가 액-액 계면의 상부와 하부에 각각 위치하여 각 임펠러에 부착된 모터에 의하여 독립적으로 회전시켰다. 네 개의 방패판(두께 3.1 mm, 폭 8 mm의 평판)을 균일한 간격에서 교반조 내면의 90°방향으로 부착시켜 각 상의 용액 농도를 균일하게 회석하는데 사용하였다. 상부에 위치한 임펠러 축이 계면을 통과하여 하부의 상의 중간 위치까지 확장시켜 임펠러가 회전할 때 발생할 수 있는 vortex를 방지하였다. 교반조 외부에 water jacket을 부착시켜 교반조 내의 온도를 일정하게 유지시켰다. 각 임펠러의 회전 속도는 회전 속도계를 사용하여 일정속도로 조절하였으며, 두 임펠러의 회전 방향은 동일하였고 두 임펠러의 회전속도는 150 rpm으로 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.

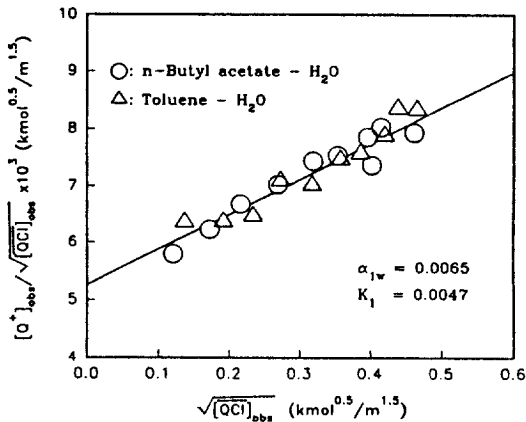


Fig. 2. Equilibria of  $Q^+Cl^-$  for n-butyl acetate and toluene-water system at 298 K.

유기상인 n-butyl acetate나 toluene에 용해한 QCl의 농도 범위는 0.04-0.24  $\text{kmol/m}^3$ 이며, 수용액상으로는 물, 3.0  $\text{kmol/m}^3$  NaCl 수용액, 0.5  $\text{kmol/m}^3$  NaOH 수용액으로 하였다. 미리 소정의 농도를 조정한 유기상과 수용액상을 교반조 내에 주입시킨 후 일정한 회전속도에서 일정한 시간 간격으로 수용액의 미량을 채취하여 전체의  $Q^+$  혹은  $Cl^-$ 의 농도를 측정하였으며, 시간 변화에 대한 농도 변화로부터  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달속도,  $N_A$ 를 구하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4-1. 분배계수 및 평형상수

수용액상이 물인 경우 QCl의 분배 및 해리반응평형은 반응식 (1)만을 고려하기 때문에 식 (3)과 (9)에서  $\alpha_1$ 는  $\alpha_{1w}$ 가 되며, 수용액상에 이미 존재하는 음이온이  $OH^-$ 인 경우 식 (9)의  $n$ 은 1,  $S_2O_4^{2-}$ 인 경우 2가 된다.

n-Butyl acetate와 toluene 용매에 QCl의 농도를 0.025  $\text{kmol/m}^3$ 에서 0.25  $\text{kmol/m}^3$ 의 범위까지 변화시키면서 수용액상에서  $Q^+$ 의 농도,  $[Q^+]_{obs}$ 와 유기상에서 QCl의 농도,  $[QCl]_{obs}$ 를 측정하여 식 (9)의 좌측을  $\sqrt{[QCl]_{obs}} - [Q^+]_{obs}$ 로 도시하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 직선으로 나타난 직선은 실험치의 최소자승법에 의해 구하였으며, 직선의 기울기와 절편으로부터 구한  $\alpha_{1w}$ 는 0.0065,  $K_1$ 는 0.0047  $\text{kmol/m}^3$ 이었다. Fig. 2에 도시된 실험치들은 95% 신뢰한계 범위에 속하였으며, 유기상에서 측정된  $[QCl]_{obs}$ 와 식 (7)로부터  $[Q^+Cl^-]$ 와  $[Q^+]$ 의 계산값과 측정된  $[Q^+]_{obs}$  값은 잘 일치하였다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 용매로서 사용된 n-butyl acetate와 toluene에서 농도 측정값에 의한 plot은 동일 직선상의

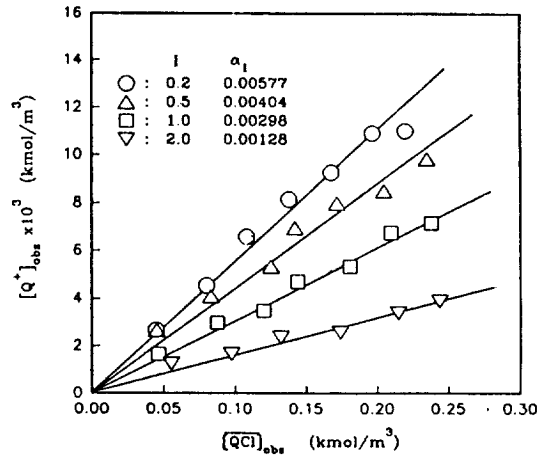


Fig. 3. Distribution equilibria of  $Q^+Cl^-$  for n-butyl acetate-aqueous NaCl solutions system at 298 K.

값으로 주어진 것으로 보아  $\alpha_{1w}$ 와  $K_1$ 은 두 용매의 종류에 관계없이 일정한 값으로 취급할 수 있다.

수용액상이 NaCl수용액인 경우, NaCl에 의한 수용액의  $Cl^-$ 농도가 수용액에 추출된  $Q^+Cl^-$ 의  $Cl^-$  농도보다 매우 클 경우 반응식 (1)의  $Q^+Cl^-$  해리반응은 좌측으로 이전되며  $Q^+$ 의 생성을 억제하여  $[Q^+] \approx 0$ 가 되기 때문에 수용액에서 측정된  $[Q^+]_{obs}$  값은 식 (8)에서  $[Q^+Cl^-]$ 로 간주할 수 있어 수용액상이 NaCl수용액인 경우 다음과 같은 분배식이 얻어진다.

$$[Q^+]_{obs} \approx \alpha_1 [QCl] \quad (32)$$

수용액에서 NaCl의 농도를 0.2, 0.5, 1.0, 2.0  $\text{kmol/m}^3$ 로 변화시키고 각 NaCl농도에서 n-butyl acetate 용매에 용해한 QCl의 농도가 0.05에서 0.25  $\text{kmol/m}^3$  범위로 변화시키면서 평형농도  $[Q^+]_{obs}$ 와  $[QCl]_{obs}$ 를 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 NaCl 각 농도에 대한 실험치들은 직선관계가 성립되었으며, 직선의 기울기로부터  $\alpha_1$  값들을 구하였다. NaCl농도 0.2, 0.5, 1.0, 2.0  $\text{kmol/m}^3$ 에서  $\alpha_1$  값은 각각 0.00577, 0.00404, 0.00298, 0.00128이었다.  $\alpha_1$  값과  $\alpha_{1w}$  값의 비율이온강도에 따라 도시하면 Fig. 4와 같은 직선관계가 성립되었다. Van Krevelen과 Hoftijzer[19]의 전해질 수용액에서 이온강도와 기체용해도에 대한 상관관계식과 같은 형태로 나타내면 Fig. 4의 직선식은 식 (33)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log(\alpha_1/0.0065) = -0.296[NaCl] \quad (33)$$

여기서 NaCl의 염류효과계수(salting-out parameter),  $K_{Q^+Cl^-, NaCl}$ 는 0.296이다. 수용액상이 NaOH와  $Na_2S_2O_4$

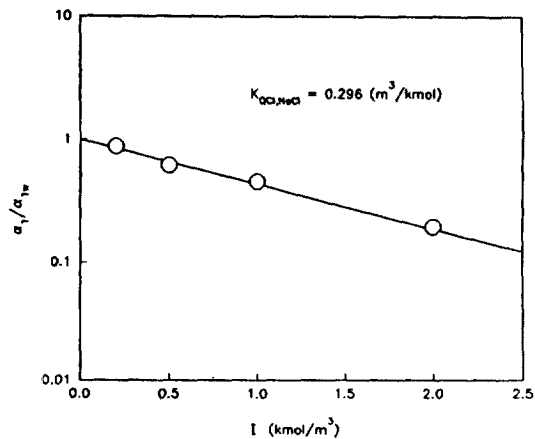


Fig. 4. Correlation of distribution coefficient of  $Q^+Cl^-$  between n-butyl acetate and aqueous NaCl solution at 298 K.

수용액인 경우 QCl의 분배계수와 평형상수,  $\alpha_1$ 과  $K_1$ 는 반응식 (1)만 고려하여야 하나 실제 QCl의  $Q^+$ 와  $X^-$ 가 반응하므로 반응식 (2)를 함께 취급해야 한다. 따라서  $[Q^+]_{obs}$ 의 측정값은 반응식 (2)를 고려한 경우이기 때문에 식 (9)로부터  $\alpha_1$ 과  $K_1$ 을 구할 수 없다. 전해질 용액에서 이온의 염류효과계수와 이온강도에 기여되는 이온의 기여도(partition coefficient)와의 관계식으로부터 NaOH나  $Na_2S_2O_4$  수용액에서  $Q^+Cl^-$ 의 염류효과계수를 산출한다. 식 (33)에서  $Q^+Cl^-$ -NaCl계에서 NaCl의 염류효과계수,  $K_{Q^+Cl^-,NaCl}$ 와  $Q^+Cl^-$ -NaOH계에서 NaOH의 염류효과계수,  $K_{Q^+Cl^-,NaOH}$ 와  $Q^+Cl^-$ - $Na_2S_2O_4$ 계에서  $Na_2S_2O_4$ 의 염류효과계수,  $K_{Q^+Cl^-,Na_2S_2O_4}$ 는 식 (34), (35)와 (36)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{Q^+Cl^-,NaCl} = i_{Q^+Cl^-} + i_{Na^+} + i_{Cl^-} \quad (34)$$

$$K_{Q^+Cl^-,NaOH} = i_{Q^+Cl^-} + i_{Na^+} + i_{OH^-} \quad (35)$$

$$K_{Q^+Cl^-,Na_2S_2O_4} = i_{Q^+Cl^-} + 2i_{Na^+} + i_{S_2O_4^{2-}} \quad (36)$$

액-액 평형에서 얻어진  $Cl^-$ 와  $OH^-$ 의 기여도,  $i_{Cl^-}$ 와  $i_{OH^-}$  값을 문헌치[20], 0.021과 0.066을 사용하면 식 (34), (35)와 (36)으로부터  $K_{Q^+Cl^-,NaOH}$ 는 0.341,  $K_{Q^+Cl^-,Na_2S_2O_4}$ 는 0.383을 얻을 수 있다. 따라서 NaCl, NaOH와  $Na_2S_2O_4$  수용액에서 QCl의 분배계수는 다음과 같은 실험식으로 나타낼 수 있다.

$$\log\left(\frac{\alpha_1}{0.0065}\right) = -(0.296[NaCl] + 0.341[NaOH] + 0.383[Na_2S_2O_4]) \quad (37)$$

QCl-NaOH계에서 QOH의 분배계수,  $\alpha_2$ 와 평형상수

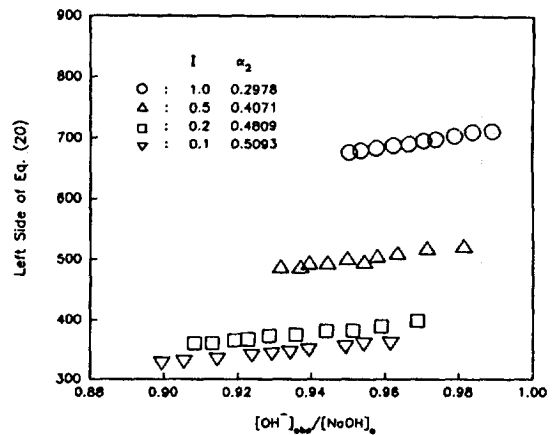


Fig. 5. Equilibria of  $Q^+OH^-$  for toluene-aqueous NaOH solution system at 298 K.

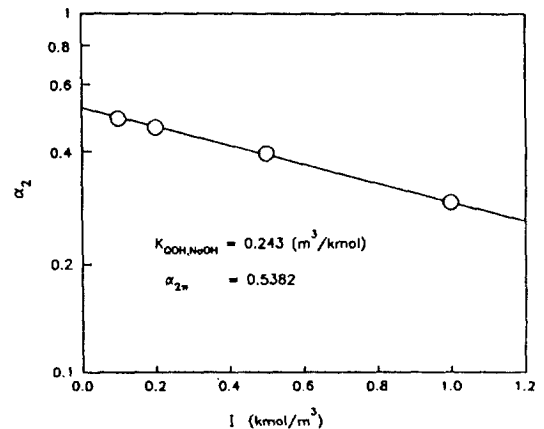


Fig. 6. Correlation of distribution of  $Q^+OH^-$  between toluene and aqueous NaOH solutions at 298 K.

$K_2$ 는 유기상의 용매를 n-butyl acetate로 사용할 경우 NaOH와의 반응으로 직접 구할 수가 없지만 Fig. 2에서와 같이 순수한 물에서의 QCl의 분배계수,  $\alpha_{1w}$ 와 평형상수  $K_1$ 은 n-butyl acetate나 toluene용매에 대해 동일한 값을 나타내기 때문에 toluene에 용해한 QCl의 유기상과 NaOH수용액상에서 QOH의  $\alpha_2$ 와  $K_2$ 를 구하였다.

Toluene 용매에 NaOH 농도,  $[NaOH]_0$ 를 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 kmol/m<sup>3</sup>로 변화시키고 각 NaOH 농도에 대하여 QCl의 농도,  $[QCl]_0$ 를 0.015 kmol/m<sup>3</sup>에서 0.3 kmol/m<sup>3</sup>의 범위까지 변화하여 수용액상에서의  $[Cl^-]_{obs}$ 와  $[OH^-]_{obs}$ 의 측정값으로부터 식 (20)의 좌측을  $[OH^-]_{obs}/[NaOH]_0$ 에 대해 도시하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 직선의 기울기와 절편으로부터  $\alpha_2$ 와  $K_2$ 를 구하였으며,  $[NaOH]_0$

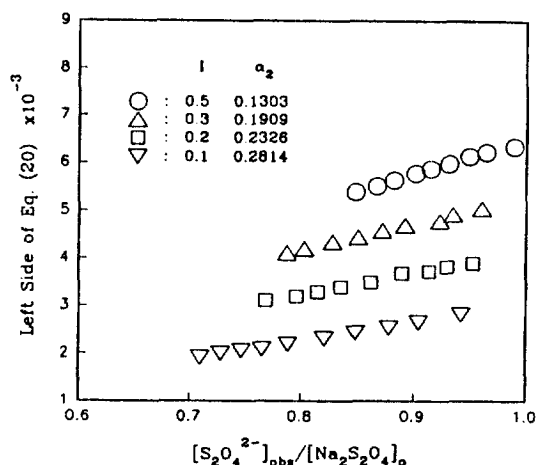


Fig. 7. Equilibria of  $Q_2+S_2O_4^{-2}$  for toluene-aqueous  $Na_2S_2O_4$  solution system at 298 K.

각 농도에 대한  $\alpha_2$ 는 0.5093, 0.4809, 0.4071, 0.2978이며  $K_2$ 는  $219 \text{ m}^3/\text{kmol}$ 이었고, 측정된  $K_2$ 는 이온강도에 무관함을 알 수 있었다. Fig. 6에  $[NaOH]$  0.1, 0.2, 0.5, 1.0  $\text{kmol/m}^3$  각 농도에 대하여  $\alpha_2$  값을 도식하였으며, 직선의 절편으로부터 구한  $\alpha_{2w}$ 는 0.5382, 기울기로부터 구한  $NaOH$ 의 염류효과계수,  $K_{Q^+OH^-, NaOH}$ 는 0.243이었다.

$NaCl$  전해질 수용액에서  $Q^+OH^-$ 의 분배계수가 이온강도에 영향을 미치는 염류효과 계수,  $K_{Q^+OH^-, NaCl}$ 를 구하기 위하여 이온의 기여도에 관한 식 (38)과 (39)를 사용하였으며 이로부터 구한  $K_{Q^+OH^-, NaCl}$ 는 0.198이었다.

$$K_{Q^+OH^-, NaCl} = i_{Q^+OH^-} + i_{Na^+} + i_{Cl^-} \quad (38)$$

$$K_{Q^+OH^-, NaOH} = i_{Q^+OH^-} + i_{Na^+} + i_{OH^-} \quad (39)$$

따라서  $NaCl$ 과  $NaOH$ 수용액에서  $QOH$ 의 분배계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log\left(\frac{\alpha_2}{0.5382}\right) = -(0.198[NaCl] + 0.243[NaOH]) \quad (40)$$

$QCl-Na_2S_2O_4$ 계에서  $Q_2S_2O_4$ 의 분배계수,  $\alpha_2$ 와 평형상수,  $K_2$ 를 구하기 위해 toluene 용매에  $Na_2S_2O_4$ 의 농도,  $[Na_2S_2O_4]_0$ 를 0.1, 0.2, 0.3, 0.5  $\text{kmol/m}^3$ 의 범위까지 변화시켜 수용액상에서의  $[Cl^-]_{obs}$ 와  $[S_2O_4^{2-}]_{obs}$ 의 측정값으로부터 식 (20)을 도식하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 직선의 기울기와 절편으로부터  $Na_2S_2O_4$  각 농도에 대한  $Q_2S_2O_4$ 의 분배계수,  $\alpha_2$ 는 0.2814, 0.2326, 0.1909, 0.1303이며, 평형상수,  $K_2$ 는  $848(\text{m}^3/\text{kmol})^2$ 이었다. Fig. 8에  $Na_2S_2O_4$ , 0.1, 0.2, 0.3, 0.5  $\text{kmol/m}^3$  각 농도에 대하여  $\alpha_2$  값을 도식하였으며, 직선의 절편으로부터  $\alpha_{2w}$ 는

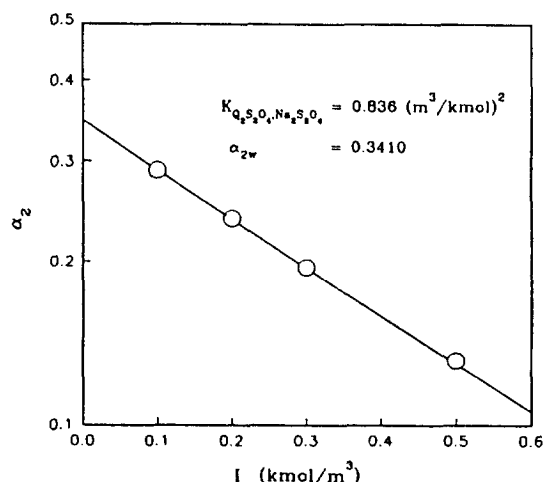


Fig. 8. Correlation of distribution of  $Q_2+S_2O_4^{-2}$  between toluene and aqueous  $Na_2S_2O_4$  solutions at 298 K.

0.341, 기울기로부터  $Na_2S_2O_4$ 의 염류효과계수,  $K_{Q_2+S_2O_4^{-2}, Na_2S_2O_4}$ 는 0.836이었다.

$NaCl$  전해질 수용액에서  $Q_2S_2O_4$ 가 이온강도에 영향을 미치는 염류효과계수,  $K_{Q_2S_2O_4, NaCl}$ 는 식 (38)과 (39)와 같이  $NaCl-Na_2S_2O_4$ 계에서 이온의 기여도에 관한 식으로부터 구할 수 있으며, 그 값은 0.744이었다. 따라서  $NaCl$ 과  $Na_2S_2O_4$  수용액에서  $Q_2S_2O_4$ 의 분배계수는 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\log\left(\frac{\alpha_2}{0.341}\right) = -(0.744[NaCl] + 0.836[Na_2S_2O_4]) \quad (41)$$

#### 4-2. $QCl$ 의 물질전달

Toluene( $QCl$ )-물 계에서 수용액상으로 이동한  $Q^+Cl^-$ 이  $Q^+$ 와  $Cl^-$ 로 해리될 경우  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달기구를 관찰하기 위하여 toluene에  $QCl$ 을 0.04, 0.08, 0.16, 0.24  $\text{kmol/m}^3$  농도로 변화시키면서 접촉시간의 변화에 따라 수용액에  $Q^+$ 의 농도,  $[Q^+]_{obs}$ 를 측정하였다. 수용액상으로 전달되는  $Q^+Cl^-$ 의 농도는 식 (8)에서 수용액에  $[Q^+]_{obs}$ 이기 때문에 접촉시간에 대한  $[Q^+]_{obs}$ 의 plot의 기울기로부터  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달속도,  $N_4$ 를 구하였다. 또한 해리반응이 수반되지 않은 경우의  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달속도,  $N_{4^0}$ 은  $k_L([Q^+Cl^-]_i - [Q^+Cl^-]_b)$ 로 구하였다.

본 실험조건에서 Reynolds 수, Schmidt 수, capillary 수 및 점도 범위가 전보[18]의 결과에 얻어진 액-액간 접촉계면에서 용질의 물질전달계수와 실험변수와의 상관관계식 (42)의 적용 범위 내에 있고, 본 실험에서 사

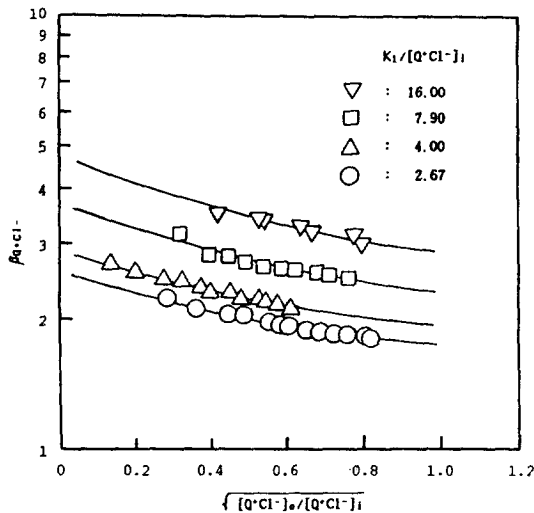


Fig. 9. Reaction factor of  $Q^+Cl^-$  for the extraction into water.

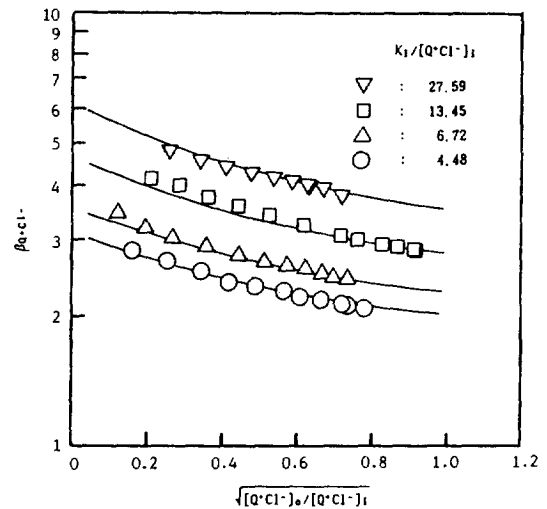


Fig. 10. Reaction factor of  $Q^+Cl^-$  for the extraction into aqueous NaOH solution.

용된 Lewis cell이 전보[18]의 실험장치와 동일하기 때문에 본 실험에서 필요한  $k_L$ 은 식 (42)로부터  $k_L$ 을 구하였다.

$$Sh = 0.0194 Sc^{1/3} Ca^{6/13} [\phi^4 Re_1^3 + Re_2'^{8/3}]^{1/4} \quad (42)$$

여기서,  $Sh = k_L L/D$ ,  $Sc = \mu/\rho D$ ,  $Ca = gd^2\rho/\sigma$

$$Re_1 = d^2 N_p / \mu, \quad Re_2' = d^2 N_p / \mu$$

$$\phi = 1 \quad \text{for } \mu_2/\mu_1 \leq 7.0$$

$$\phi = (\mu_2/\mu_1)^{-1/5} \quad \text{for } \mu_2/\mu_1 > 7.0$$

수용액상과 유기상의 밀도와 점도는 비중병과 Oswald 점도계를 사용하여 측정하였고, 계면장력은 계면장력 측정기(Landa RM6)로 측정하였다. 물에서의  $Q^+Cl^-$ 의 확산계수는 diaphragm cell을 이용하여 측정하였으며,  $Q^+$ 의 확산계수( $1.71 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )를 이용하여 Nernst-Planck식으로부터 구한 값( $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )과 일치하였다. 유기상에서 측정한 QCl의 확산계수( $3.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ )는 Wilke-Chang식[21]으로부터 구한 값보다 5배정도 큰 값이었다.

식 (42)로부터 구한  $k_L$  값의 적용 가능성을 확인하기 위하여 대표적으로 평면교반조로부터  $3.0 \text{ kmol/m}^3$  NaCl 수용액과 QCl을 용해한 toluene계에서 시간의 변화에 대한  $Cl^-$ 의 농도를 측정하여 물질전달계수,  $k_L$ 을 전보[18]의 방법에 따라 실험적으로 구하였고, 이 때 수용액상의 NaCl의 농도가 높아  $Q^+Cl^-$ 의 해리가 어렵기 때문에 측정한  $[Cl^-]_{obs}$ 는  $Q^+Cl^-$ 의 전체 농도와 같다고 볼 수 있다. 실험적으로 구한 물질전달계수와 상관관계식 (42)로부터 구한 값과 비교하였을 때 6%의 오차로

잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 본 실험조건에서 필요한  $k_L$  값들은 식 (42)로부터 구한 값을 사용하였다.

이와 같이 구한  $\beta_{Q^+Cl^-}$ 을  $K_1/[Q^+Cl^-]_i$ 을 매개변수로 하여  $\sqrt{[Q^+Cl^-]_o/[Q^+Cl^-]_i}$ 에 대해서 도시하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 측정치는 이론치와 잘 일치하였다. 따라서  $Q^+Cl^-$ 의 해리 반응은 순간 가역반응이며, 물질전달기구를 Leveque 모델로서 설명할 수 있었다.

Toluene(QCl)-물(NaOH)계에서 수용액상으로 이동된  $Q^+Cl^-$ 가  $Q^+$ 와  $Cl^-$ 로 해리되고(반응 1),  $OH^-$ 와 반응하여  $Q^+OH^-$ 가 형성될 경우(반응 2),  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달기구를 관찰하기 위하여 NaOH 농도,  $0.5 \text{ kmol/m}^3$ 에 대하여 QCl의 농도를  $0.04, 0.08, 0.16, 0.24 \text{ kmol/m}^3$ 로 변화시키면서 접촉시간 변화에 따라 수용액상에서  $Cl^-$ 의 농도,  $[Cl^-]_{obs}$ 를 측정하였다. 수용액상으로 이동된  $Q^+Cl^-$ 의 농도는 식 (12)와 같이  $Cl^-$ 의 물질수지식으로부터 구할 수 있기 때문에 접촉시간 변화에 대한  $[Cl^-]_{obs}$ 의 plot의 기울기로부터  $Q^+Cl^-$ 의 물질전달속도,  $N_A$ 를 구하였다. Toluene(QCl)-물 계에서와 같이 toluene(QCl)-물(NaOH)계에서의  $k_L$ 은 식 (42)로부터 구하였다. 이로부터 구한  $\beta_{Q^+Cl^-}$ 을  $k_1/[Q^+Cl^-]_i$ 을 매개변수로 하여  $([Q^+Cl^-]_o/[Q^+Cl^-]_i)^{1/2}$ 에 대해서 도시하여 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10의 실선은 식 (31)로부터 계산한 이론치이며, 측정치는 이론치와 잘 일치하였다. 따라서  $Q^+OH^-$ 의 해리반응은 순간 가역반응이며, 물질전달기구를 Leveque 모델로서 설명할 수 있고, 측정한 분배계수 및 평형상수 값이 타당함을 알 수



있었다. Fig. 9와 10의 비교에서 NaOH 수용액에서 QCl의  $\beta_{Q^+Cl^-}$ 은 물에서의  $\beta_{Q^+Cl^-}$ 보다 크게 나타났으며, 이것은 수용액에 해리된  $Q^+$ 가 다시  $OH^-$ 와 반응하고,  $Q^+OH^-$ 가 유기상으로 이동되기 때문에 반응촉진계수가 더 증가한다고 추측할 수 있다.

## 5. 결 론

Toluene과 n-butyl acetate 유기상과 물, NaCl, NaOH 및  $Na_2S_2O_4$  전해질 수용액상간 Aliquot 336(QCl)의 평형 실험과 Lewis cell에서 물질전달 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 유기용매-물 계에서 QCl의 평형상수, 유기용매-NaOH 수용액 계에서 QOH의 평형상수 및 유기용매- $Na_2S_2O_4$  수용액 계에서  $Q_2S_2O_4$ 의 평형상수는 각각 0.0047 kmol/m<sup>3</sup>, 219 m<sup>3</sup>/kmol, 848(m<sup>3</sup>/kmol)<sup>2</sup>이었다.

(2) 유기용매-전해질 수용액 계에서 QCl, QOH,  $Q_2S_2O_4$ 의 분배계수는 각각 실험식 (37), (40), (41)과 같이 염류효과 매개변수로 나타낼 수 있었다.

(3) 유기용매-물 계와 유기용매-NaOH 수용액 계 각각에서 QCl의 촉진계수의 측정값은 이론식 (31)로부터 구한 계산값과 일치하여 QCl의 해리반응은 순간 가역 반응으로 추측할 수 있으며, QCl의 액-액간 물질전달은 Leveque 모델이 결부된 경막설로 설명할 수 있었다.

## 감 사

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

## 사용기호

Ca	: Capillary number [-]
D	: diffusivity [m <sup>2</sup> /s]
d	: diameter of stirrer blade [m]
g	: gravitational constant [m/s <sup>2</sup> ]
i	: partition coefficient [m <sup>3</sup> /kmol]
K	: dissociation constant
$K_{Q^+Cl^-, NaCl}$	: salting out parameter of the electrolyte [m <sup>3</sup> /kmol]
k	: reaction rate constant
$k_L$	: aqueous phase side mass transfer coefficient [m/s]
L	: diameter of vessel [m]
N	: agitation speed [1/s]
$N_A$	: mass transfer rate of $Q^+Cl^-$ [kmol/m <sup>2</sup> ·s]

$Re_1$	: Reynolds number [-]
$Re'_2$	: modified Reynolds number [-]
r	: reaction rate [kmol/m <sup>3</sup> ·s]
Sc	: Schmidt number [-]
Sh	: Sherwood number [-]
z	: distance beneath interface [m]
[ ]	: concentration [kmol/m <sup>3</sup> ]

## 그리스 문자

$\alpha$	: distribution coefficient [-]
$\beta$	: reaction factor [-]
$\delta$	: film thickness [m]
$\phi$	: correction factor [-]
$\mu$	: viscosity [Pa·s]
$\rho$	: density [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	: interfacial tension [N/m]

## 상첨자

—	: organic phase
---	-----------------

## 하첨자

b	: bulk
i	: interface
o	: initial
obs	: observed
w	: water
1	: $Q^+Cl^-$
2	: $Q^+OH^-$ or $Q_2^+S_2O_4^{2-}$
3	: overall

## 참고문헌

1. Starks, C. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195(1971).
2. Starks, C. M. and Owens, R. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3613(1973).
3. Herriott, A. W. and Picker, D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2345(1975).
4. Weber, W. P. and Gokel, G. W.: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York(1977).
5. Gordon, J. E. and Kutina, R. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3903(1977).
6. Starks, C. M.: "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York, 37(1978).
7. Yadav, G. D. and Sharma, M. M.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **20**, 385(1981).
8. Reuben, B. and Sjoberg, K.: *CHEMTECH*, 315 (1981).
9. Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.: "Phase Trans-

- fer Catalysis", Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1983).
10. Freedman, H. H.: *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 857 (1986).
  11. Starks, C. M.: "Phase Transfer Catalysis-New Chemistry, Catalysts, and Applications", Symp. Am. Chem. Soc.(1987).
  12. Wang, M. L. and Wu, H. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 509(1991).
  13. Shimada, S., Obata, Y., Nakagawa, K. and Tabuchi, K.: *Polymer J.*, **23**, 305(1991).
  14. Davies, J. T.: "Turbulence Phenomena", Academic Press, New York, 51(1972).
  15. JIS Comm.: *J. I. S.*, **K 0101**, 107(1986).
  16. Scott, G. V.: *Anal. Chem.*, **40**, 768(1968).
  17. Park, S. W., Moon, J. B., Ko, M. S. and Kim, G. W.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 119(1992).
  18. Park, S. W., Chun, B. S. and Lim, G. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 594(1990).
  19. Van Krevelen, D. W. and Hoftijzer, P. J.: *Chem. Trans. Chem.*, **67**, 563(1948).
  20. Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reaction", McGraw-Hill Book Co., New York, 19(1970).
  21. Wilke, C. R. and Chang, P.: *AIChE J.*, **1**, 264(1955).