

Aliquat 336에 의한 액-액 불균일계에서 n-butyl acetate의 가수분해 및 상전이 촉매의 물질전달

박상욱 · 문진복 · 박대원 · 신정호

부산대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 8월 12일 접수, 1992년 12월 10일 채택)

Hydrolysis of n-Butyl Acetate Using Aliquat 336 in the Liquid-Liquid Interface and Mass Transfer of Phase Transfer Catalyst

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

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University
(Received 12 August 1992; accepted 10 December 1992)

요 약

개량된 Lewis cell을 사용하여 상전이 촉매 tricaprylmethyl ammonium chloride(Aliquat 336; Q^+Cl^-)의 화학반응을 수반한 물질전달속도의 촉진계수를 측정하여 경막설을 보정한 Leveque 모델로부터 구한 이론값과 비교하여 Q^+Cl^- 의 순간 가역 해리반응을 수반한 물질전달속도를 정량적으로 설명하였으며, n-butyl acetate 가수분해 반응에서 물질전달을 포함한 상전이 촉매에 의한 반응기구로서 확산-반응 모델을 제안하여 총괄반응속도의 측정치와 비교하였으며, 이로부터 구한 반응속도상수는 $25^\circ C$ 에서 $36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ 이며 촉매를 사용하지 않은 경우보다 100배 정도 큰 값이었다.

Abstract—Constants of the distribution and dissociation equilibria of tricaprylmethyl ammonium chloride (Aliquat 336; Q^+Cl^-) were measured for the organic phase(toluene, n-butyl acetate)-aqueous phase(water, NaCl, NaOH) system. The enhancement factors of Q^+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. A diffusion-reaction model was proposed to explain the mechanism of n-butyl acetate hydrolysis with a phase transfer catalyst(Aliquat 336), and the overall reaction rates observed were compared with those calculated by the proposed model. The reaction rate constant evaluated by fitting the rate data to model prediction was $36 \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$ at 298 K , which was about 100 times greater than that of alkaline hydrolysis in the aqueous phase without using a catalyst.

1. 서 론

불균일계 접촉 계면을 통하여 전달하는 용질에 대한 확산이론은 증류, 추출, 막분리, micelle에서의 화학반응, 슬러리에서의 화학반응, 유화중합 등 단순한 분리공정

으로부터 화학제품의 합성공정에 이르기까지 산업적 응용에 중요한 역할을 한다.

상전이 촉매(phase transfer catalyst)는 불균일계 접촉 계면을 통하여 화학반응이 일어나는 경우에 사용되어 상호 불용인 불균일계를 동시에 이동하여 유기용매에

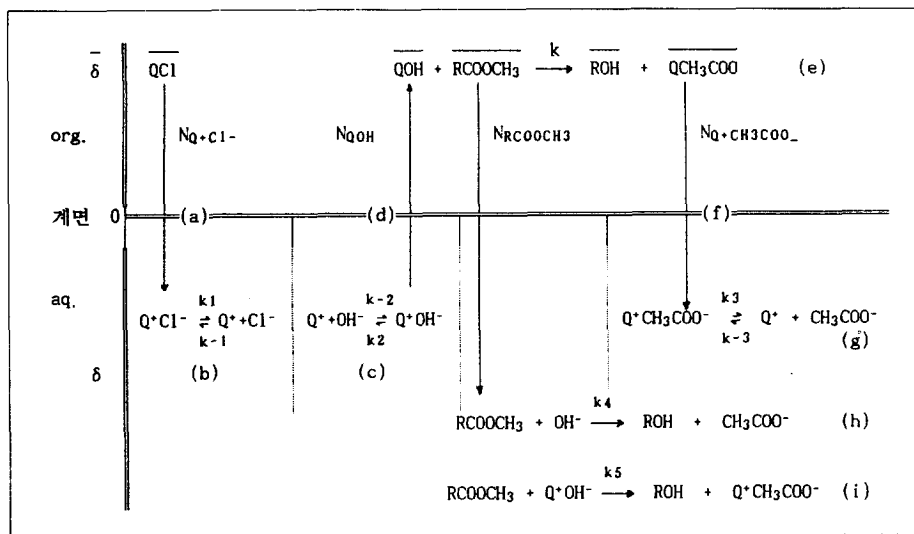
불용인 음이온 친핵체 또는 염기의 가용화 효과를 증가시켜 반응속도, 선택도를 증가시키고, 상온, 상압에서 반응을 진행시킬 수 있는 장점으로 이에 대한 많은 연구가 진행되어 오고 있다[1-12]. 그러나 이들 대부분의 연구는 상전이 촉매의 첨가에 의한 불균일 반응계에서의 생성물의 수율과 반응을 촉진하는 조건에 목적을 둔 반응율속 범위에서의 연구 뿐이고, 확산의 영향이 무시될 수 없는 반응계에 대한 실험적, 이론적 연구는 거의 행하지 않았다.

Park 등은 평면교반조를 사용하여 액-액 불균일계 접촉계면을 통하여 전달되는 용질의 물질전달계수를 측정하여 실험변수와 물질전달계수와와의 관계를 무차원 군으로 나타내었으며[13], 촉매를 사용하지 않은 n-butyl acetate의 알칼리 가수분해 반응에서 반응속도상수를 측정하고[14], 유기상과 수용액상간의 접촉계면을 통하여 전달되는 상전이 촉매의 분배계수와 수용액상에서의 해리상수를 측정하였다[15]. 본 연구에서는 이들 연구의 연속연구로서 상전이 촉매 tricaprylmethyl am-

monium chloride(Aliquat 336, QCl)를 사용한 n-butyl acetate의 액-액 불균일계 가수분해 반응을 반응계로 하여 수용액상에서 Q^+Cl^- 의 물질전달속도의 측정값으로부터 Q^+Cl^- 의 물질전달기구를 해석하고, n-butyl acetate의 가수분해 반응의 총괄반응속도를 측정하여 확산의 영향을 고려한 이론값과 비교한 반응기구의 해석으로부터 반응속도상수를 구하였다.

2. 이 론

상전이 촉매를 사용한 액-액 불균일 반응계에서 반응속도기구를 설명하기 위하여 Aliquat 336을 상전이 촉매로 하여 n-butyl acetate의 가수분해 반응을 대표적인 반응계로 설정하여 경막설을 사용한 확산-반응 모델을 Starks 모델[16]을 기초로 하여 아래의 그림에서와 같이 제시하고 다음과 같은 가정을 사용하여 반응기구를 고찰한다.



(1) Aliquat 336은 초기에 \overline{QCl} 로서 유기상에 존재하며, (a)로 나타낸 바와 같이 수용액상으로 이동한다.

(2) 초기에 수용액상에는 4급 암모늄 양이온 Q^+ 는 존재하지 않으며, Q^+Cl^- 는 해리하여 (b)와 같은 평형 반응이 성립한다.

(3) 수용액상에서는 미리 다량의 OH^- 가 존재하므로 Q^+ 는 OH^- 와 이온쌍 Q^+OH^- 를 형성하여 (c)와 같은 평형 반응이 성립한다.

(4) 생성된 이온쌍 Q^+OH^- 는 친유성 이온쌍으로서 (d)로 나타낸 바와 같이 유기상으로 이동한다.

(5) (e)의 반응은 유기상 액막내에서 이루어지며, $[RCOOCH_3] \gg [QOH]$ 이기 때문에 준 1차 반응(pseudo 1st-order reaction)으로 가정한다. 여기서 R은 C_4H_9 기이다.

(6) 반응에 의하여 생성되는 $\overline{QCH_3COO^-}$ 는 (f)로 나타낸 바와 같이 수용액상으로 이동되어 (g)와 같이 해리한다.

(7) 생성된 Q^+ 는 다시 이온쌍 Q^+OH^- 를 형성하여 (3)-(6)의 순환을 반복한다.

(8) 순환 반응과 평형되어 \overline{QCl} 는 수용액상으로 이

동이 계속된다.

(9) Q^+Cl^- 의 해리반응은 순간 가역반응이고 [18] Q^+OH^- 와 $Q^+CH_3COO^-$ 의 해리반응도 순간 가역반응으로 가정한다.

(10) 순환 과정과 평행하여 $\overline{RCOOCH_3}$ 는 수용액상으로 추출되며, OH^- 또는 Q^+OH^- 와 반응하여 (h), (i) 반응과정을 형성하며, (h), (i) 반응은 비가역 (1, 1)차 반응으로 수용액상 경막내에서 완결된다고 가정한다.

경막설에 의한 각 성분의 확산 방정식은 유기상에서는 $\overline{QCl^-}$, $\overline{QCH_3COO^-}$, $\overline{QOH^-}$ 에 관하여 수용액상에서는 Q^+Cl^- , Q^+OH^- , $Q^+CH_3COO^-$, Cl^- , OH^- , CH_3COO^- , Q^- , $RCOOCH_3$ 에 관하여 다음과 같이 나타내어 진다.

$$D_{\overline{QCl^-}} \frac{d^2[\overline{QCl^-}]}{dz^2} = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} D_{\overline{QOH^-}} \frac{d^2[\overline{QOH^-}]}{dz^2} &= -D_{\overline{QCH_3COO^-}} \frac{d^2[\overline{QCH_3COO^-}]}{dz^2} \\ &= -D_{RCOOCH_3} \frac{d^2[\overline{RCOOCH_3}]}{dz^2} = k'[\overline{QOH^-}] \end{aligned} \quad (2)$$

여기서, $k' = k[\overline{RCOOCH_3}]$ 이다.

$$\begin{aligned} D_{Q^+Cl^-} \frac{d^2[Q^+Cl^-]}{dz^2} &= -D_{Cl^-} \frac{d^2[Cl^-]}{dz^2} \\ &= k_1[Q^+Cl^-] - k_{-1}[Q^+][Cl^-] \end{aligned} \quad (3)$$

$$D_{Q^+OH^-} \frac{d^2[Q^+OH^-]}{dz^2} = k_2[Q^+OH^-] - k_{-2}[Q^+][OH^-] \quad (4)$$

$$\begin{aligned} D_{Q^+} \frac{d^2[Q^+]}{dz^2} &= -(k_1[Q^+Cl^-] - k_{-1}[Q^+][Cl^-]) \\ &\quad - (k_2[Q^+OH^-] - k_{-2}[Q^+][OH^-]) \\ &\quad - (k_3[Q^+CH_3COO^-] - k_{-3}[Q^+][CH_3COO^-]) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} D_{RCOOCH_3} \frac{d^2[\overline{RCOOCH_3}]}{dz^2} &= k_4[OH^-][\overline{RCOOCH_3}] \\ &\quad + k_5[Q^+OH^-][\overline{RCOOCH_3}] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} D_{OH^-} \frac{d^2[OH^-]}{dz^2} &= -(k_2[Q^+OH^-] - k_{-2}[Q^+][OH^-]) \\ &\quad + k_4[\overline{RCOOCH_3}][OH^-] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} D_{Q^+CH_3COO^-} \frac{d^2[Q^+CH_3COO^-]}{dz^2} &= k_3[Q^+CH_3COO^-] \\ &\quad - k_{-3}[Q^+][CH_3COO^-] \end{aligned} \quad (8)$$

$$D_{CH_3COO^-} \frac{d^2[CH_3COO^-]}{dz^2} = -(k_3[Q^+CH_3COO^-]$$

$$-k_{-3}[Q^+][CH_3COO^-]) - k_4[\overline{RCOOCH_3}][OH^-] \quad (9)$$

기초 방정식 (1)-(9)의 해를 구하기 위하여 필요한 경계 조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} z = \delta; [\overline{QOH^-}] &= 0, [\overline{QCl^-}] = [\overline{QCl^-}]_b, \\ [\overline{QCH_3COO^-}] &= [\overline{QCH_3COO^-}]_b, \\ [\overline{RCOOCH_3}] &= [\overline{RCOOCH_3}]_b, \\ [\overline{ROH}] &= [\overline{ROH}]_b \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} z = \delta; [Q^+OH^-] &= [Q^+OH^-]_b, [Q^+Cl^-] = [Q^+Cl^-]_b, \\ [Q^+] &= [Q^+]_b, [OH^-] = [OH^-]_b, \\ [Cl^-] &= [Cl^-]_b, [CH_3COO^-] = [CH_3COO^-]_b, \\ [Q^+CH_3COO^-] &= [Q^+CH_3COO^-]_b, \\ [ROH] &= [ROH]_b, [RCOOCH_3] = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} z = 0; [\overline{QOH^-}] &= [\overline{QOH^-}]_i, [\overline{QCl^-}] = [\overline{QCl^-}]_i, \\ [\overline{QCH_3COO^-}] &= [\overline{QCH_3COO^-}]_i, \\ [\overline{RCOOCH_3}] &= [\overline{RCOOCH_3}]_i, \\ [Q^+OH^-] &= [Q^+OH^-]_i, [Q^+Cl^-] = [Q^+Cl^-]_i, \\ [OH^-] &= [OH^-]_i, \\ [Q^+CH_3COO^-] &= [Q^+CH_3COO^-]_i, \\ [Cl^-] &= [Cl^-]_i, [CH_3COO^-] = [CH_3COO^-]_i, \\ [Q^-] &= [Q^-]_i \end{aligned} \quad (12)$$

유기상과 수용액상의 접촉 계면을 통하여 전달되는 성분의 분배 관계를 다음과 같이 정의한다.

$$\begin{aligned} [Q^+Cl^-]_i &= \alpha_1[\overline{QCl^-}]_i, [Q^+OH^-]_i = \alpha_2[\overline{QOH^-}]_i, \\ [Q^+CH_3COO^-]_i &= \alpha_3[\overline{QCH_3COO^-}]_i \end{aligned} \quad (14)$$

또한 수용액상에서 순간 가역반응의 평형관계를 다음과 같이 정의한다.

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[Q^+]_i[Cl^-]_i}{[Q^+Cl^-]_i} = \frac{[Q^+]_b[Cl^-]_b}{[Q^+Cl^-]_b} \\ K_2 &= \frac{[Q^+OH^-]_i}{[Q^+]_i[OH^-]_i} = \frac{[Q^+OH^-]_b}{[Q^+]_b[OH^-]_b} \\ K_3 &= \frac{[Q^+]_i[CH_3COO^-]_i}{[Q^+CH_3COO^-]_i} = \frac{[Q^+]_b[CH_3COO^-]_b}{[Q^+CH_3COO^-]_b} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

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

$$N_{Q^+Cl^-} = -D_{Q^+Cl^-} \frac{d[Q^+Cl^-]}{dz} \Big|_{z=0} + r_1 \quad (16)$$

$$N_{Q^+OH^-} = -D_{Q^+OH^-} \frac{d[Q^+OH^-]}{dz} \Big|_{z=0} + r_2 \quad (17)$$

$$N_{Q^+CH_3COO^-} = -D_{Q^+CH_3COO^-} \frac{d[Q^+CH_3COO^-]}{dz} \Big|_{z=0} + r_3 \quad (18)$$

$$0 = -D_{Cl^-} \frac{d[Cl^-]}{dz} \Big|_{z=0} + r_1 \quad (19)$$

$$0 = -D_{OH^-} \frac{d[OH^-]}{dz} \Big|_{z=0} - r_2 \quad (20)$$

$$0 = -D_{CH_3COO^-} \frac{d[CH_3COO^-]}{dz} \Big|_{z=0} - r_3 \quad (21)$$

$$0 = -D_{Q^+} \frac{d[Q^+]}{dz} \Big|_{z=0} - r_1 - r_2 + r_3 \quad (22)$$

$$N_{RCOOCH_3} = -D_{RCOOCH_3} \frac{d[RCOOCH_3]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (23)$$

여기서, r_1 은 $k_1[Q^+Cl^-] - k_{-1}[Q^+][Cl^-]$, r_2 는 $k_2[Q^+OH^-] - k_{-2}[Q^+][OH^-]$, r_3 는 $k_3[Q^+CH_3COO^-] - k_{-3}[Q^+][CH_3COO^-]$ 이다.

위의 확산 방정식과 물질 수지식으로부터 다음식을 얻는다.

$$\begin{aligned} N_{Q^+Cl^-} &= k_{QCl}([\overline{QCl}]_b - [\overline{QCl}]_i) \\ &= k_{Q^+Cl^-}([Q^+Cl^-]_i - [Q^+Cl^-]_b) \\ &\quad + k_{Cl^-}([Cl^-]_i - [Cl^-]_b) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} N_{Q^+OH^-} + N_{RCOOCH_3} &= k_{QOH}[\overline{QOH}]_i \\ &\quad + k_{RCOOCH_3}([\overline{RCOOCH_3}]_b \\ &\quad - [\overline{RCOOCH_3}]_i) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} N_{Q^+OH^-} + N_{Q^+CH_3COO^-} &= k_{Q^+OH^-}[Q^+OH^-]_i + k_{OH^-}([OH^-]_i - [OH^-]_b) \\ &\quad - k_{Q^+CH_3COO^-}([Q^+CH_3COO^-]_i - [Q^+CH_3COO^-]_b) \\ &\quad - k_{CH_3COO^-}([CH_3COO^-]_i - [CH_3COO^-]_b) \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} N_{Q^+Cl^-} + N_{Q^+OH^-} + N_{Q^+CH_3COO^-} &= k_{Q^+}([Q^+]_i \\ &\quad - [Q^+]_b) + k_{Q^+Cl^-}([Q^+Cl^-]_i - [Q^+Cl^-]_b) \\ &\quad + k_{Q^+OH^-}[Q^+OH^-]_i + k_{Q^+CH_3COO^-}([Q^+CH_3COO^-]_i \\ &\quad - [Q^+CH_3COO^-]_b) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} N_{RCOOCH_3} + N_{Q^+CH_3COO^-} &= k_{RCOOCH_3}[RCOOCH_3]_i \\ &\quad + k_{CH_3COO^-}([CH_3COO^-]_i - [CH_3COO^-]_b) \\ &\quad + k_{Q^+CH_3COO^-}([Q^+CH_3COO^-]_i \\ &\quad - [Q^+CH_3COO^-]_b) \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} N_{Q^+OH^-} - N_{RCOOCH_3} &= k_{Q^+OH^-}[Q^+OH^-]_i + k_{OH^-}([OH^-]_i \\ &\quad - [OH^-]_b) - k_{RCOOCH_3}[RCOOCH_3]_i \end{aligned} \quad (29)$$

$$k_{Q^+}([Q^+]_i - [Q^+]_b) - k_{Cl^-}([Cl^-]_i - [Cl^-]_b)$$

$$\begin{aligned} &-k_{OH^-}([OH^-]_i - [OH^-]_b) \\ &-k_{CH_3COO^-}([CH_3COO^-]_i - [CH_3COO^-]_b) = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

화학반응을 수반한 j 성분의 물질전달속도, N_j 와 화학반응을 수반하지 않은 물질전달속도, N_j^o 의 비를 j 성분의 반응촉진계수, β_j 라 정의하면 다음 식을 얻는다.

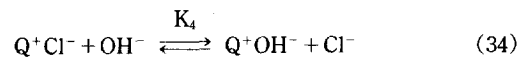
$$\beta_j = \frac{N_j}{N_j^o} = \frac{N_j}{\frac{D_j}{\delta}([j]_i - [j]_b)} = \frac{N_j}{k_j([j]_i - [j]_b)} \quad (31)$$

확산 방정식 (1)-(9)와 물질 수지식 (16)-(23)을 경계조건, 식 (10)-(13)과 분배 및 평형식 (14), (15)를 사용하여 $RCOOCH_3$ 와 Q^+Cl^- 의 각 성분에 대한 β 값을 식 (31)을 적용하여 구하고, 경막설에서 확산계수비를 Leveque 모델[17]을 적용하면 각 성분에 대한 반응촉진계수, β 는 각각 다음과 같다.

$$\beta_{RCOOCH_3} = \frac{N_{RCOOCH_3}}{k_{RCOOCH_3}[RCOOCH_3]_i} \quad (32)$$

$$\beta_{Q^+Cl^-} = 1 + \left(\frac{D_{Cl^-}}{D_{Q^+Cl^-}} \right)^{2/3} \frac{K_1[Q^+Cl^-]_i/[Q^+]_i - [Cl^-]_b}{[Q^+Cl^-]_i - [Q^+Cl^-]_b} \quad (33)$$

본 실험계에서 유기상에 용해한 QCl 이 수용액상으로 이동되어 Q^+Cl^- 이 해리된 후 생성된 Q^+ 와 수용액상에 존재하는 OH^- 와 반응하며, 이 때 형성된 Q^+OH^- 가 다시 유기상으로 이동될 경우와 유기상으로 이동되어 n-butyl acetate와 반응하는 경우의 각각에 대하여 Q^+Cl^- 의 수용액상에서 물질전달기구를 고찰하기 위하여 반응식 (b)와 (c)를 순간 가역반응이라고 가정하면 총괄반응식 (34)로 나타내며, 이에 대한 총괄평형상수, K_4 는 식 (35)로 나타내어 진다.



$$\begin{aligned} K_4 &= \frac{[Q^+OH^-]_i [Cl^-]_i}{[Q^+Cl^-]_i [OH^-]_i} = \frac{[Q^+OH^-]_b [Cl^-]_b}{[Q^+Cl^-]_b [OH^-]_b} \\ &= \frac{K_1 K_2 \alpha_1}{\alpha_2} \end{aligned} \quad (35)$$

여기서,

$$K_4' = K_4[OH^-]_i \quad (36)$$

한편 수용액상에서 OH^- 의 농도가 다른 성분의 농도에 비해 매우 클 경우 식 (36)은 다음과 같이 된다.

$$K_4' \cong K_4[OH^-]_b \quad (37)$$

해리된 Q^- 가 OH^- 와 반응하는 경우(반응 b, c)와 생성된 Q^+OH^- 가 유기상에서 n-butyl acetate와 반응하는 경우(반응 e), Q^+Cl^- 의 반응촉진계수, $\beta_{Q^+Cl^-}$ 는 식 (33)과 (35), (36)을 사용하여 다음과 같은 식 (38)과 (39)로 각각 변형된다.

$$\beta_{Q^+Cl^-} = 1 + \left(\frac{D_{Cl^-}}{D_{Q^+Cl^-}} \right)^{2/3} \frac{\sqrt{K_4'}}{\sqrt{[Q^+Cl^-]_i} + \sqrt{[Q^+Cl^-]_b}} \quad (38)$$

$$\beta_{Q^+Cl^-} = 1 + \left(\frac{D_{Cl^-}}{D_{Q^+Cl^-}} \right)^{2/3} \frac{\sqrt{K_4'/a_2}}{\sqrt{[Q^+Cl^-]_i} + \sqrt{[Q^+Cl^-]_b}} \quad (39)$$

유기상에서의 확산 방정식 (1)과 (2)를 경계조건을 사용하여 해를 구하면, $z=0$ 에서 \overline{QCl} , \overline{QOH} , $\overline{QCH_3COO}$ 의 물질전달속도는 각각 다음과 같다.

$$N_{\overline{QCl}} = k_{\overline{QCl}}([\overline{QCl}]_i - [\overline{QCl}]_b) \quad (40)$$

$$N_{\overline{QOH}} = k_{\overline{QOH}}[\overline{QOH}]_i \gamma / \tanh \gamma \quad (41)$$

$$N_{\overline{QCH_3COO}} = k_{\overline{QCH_3COO}}([\overline{QCH_3COO}]_i - [\overline{QCH_3COO}]_b) + \frac{D_{\overline{QOH}}}{D_{\overline{QCH_3COO}}} [\overline{QOH}]_i + k_{\overline{QCH_3COO}} [\overline{QOH}]_i \gamma / \tanh \gamma \quad (42)$$

따라서, \overline{QOH} 의 반응촉진계수, $\beta_{\overline{QOH}}$ 는 식 (31)과 (41)을 사용하여 식 (43)과 같이 나타내어진다.

$$\beta_{\overline{QOH}} = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \quad (43)$$

여기서,

$$\gamma = \delta \sqrt{\frac{k'}{D_{\overline{QOH}}}} = \frac{\sqrt{k' D_{\overline{QOH}}}}{k_{\overline{QOH}}} \quad (44)$$

이다.

그리고 식 (29), (30), (41)로부터 중간생성체인 Q^+OH^- 의 유기상 계면농도를 식 (45)와 같이 얻을 수 있다.

$$[\overline{QOH}]_i = \frac{[OH^-]_b + \left(\frac{D_{Q^+OH^-}}{D_{OH^-}} \right)^{2/3} [Q^+OH^-]_b - \left(\frac{D_{RCOOCH_3}}{D_{OH^-}} \right)^{2/3} (\beta_{RCOOCH_3} - 1) [RCOOCH_3]_i}{a_2 \left[\frac{1}{K_1 K_2} \frac{[Cl^-]_i}{[Q^+Cl^-]_i} + \left(\frac{D_{Q^+OH^-}}{D_{OH^-}} \right)^{2/3} \right] + \frac{k_{\overline{QOH}}}{k_{OH^-}} \gamma / \tanh \gamma} \quad (45)$$

식 (41)과 (45)에서 γ 이외의 항들은 실험치로 구할 수 있기 때문에 두 식을 동시에 만족하는 γ 를 구하여 반응 속도상수, k 를 구할 수 있다.

한편, 식 (41)과 (45)에서 $\gamma / \tanh \gamma$ 를 소거하여 $[\overline{QOH}]_i$ 에 대해서 정리하면 다음과 같다.

$$[\overline{QOH}]_i = \frac{[OH^-]_b + \left(\frac{D_{Q^+OH^-}}{D_{OH^-}} \right)^{2/3} [Q^+OH^-]_b - \left(\frac{D_{RCOOCH_3}}{D_{OH^-}} \right)^{2/3} (\beta_{RCOOCH_3} - 1) [RCOOCH_3]_i - \frac{N_{\overline{QOH}}}{k_{OH^-}}}{a_2 \left[\frac{1}{K_1 K_2} \frac{[Cl^-]_i}{[Q^+Cl^-]_i} + \left(\frac{D_{Q^+OH^-}}{D_{OH^-}} \right)^{2/3} \right]} \quad (46)$$

3. 실험

3-1. 실험방법

본 실험에서 사용한 평면 교반조(Fig. 1)와 실험방법은 전보[13-15]에서와 동일하며, 실험에서 사용한 시약 n-butyl acetate(Junsei Chem. Co. Ltd.), toluene(Junsei Chem. Co. Ltd.), NaCl(Tedia Co. Ltd.), NaOH(Tedia Co. Inc.) 등은 특급 시약 그대로 사용하였으며, Aliquat 336(Aldrich Chem. Co. Ltd.)은 1.0 kmol/m³ NaCl과 HCl 수용액과 증류수로 여러 번 세척한 후 건조하여 사용하였다.

Q^+Cl^- 의 물질전달 실험은 유기상은 n-butyl acetate

또는 toluene에 Aliquat 336이 용해된 용액, 수용액은 0.5 kmol/m³ NaOH 수용액으로하여 미리 소정의 농도로 조제한 유기상과 수용액을 교반조 내에 주입시킨 후 일정한 회전속도에서 일정한 시간 간격으로 수용액의 미량을 채취하여 Cl^- 와 OH^- 의 농도를 측정하였으며, 각 시간 변화에 대한 농도 변화로부터 Q^+Cl^- 의 물질전달속도, $N_{Q^+Cl^-}$ 를 구하였다.

n-Butyl acetate의 가수분해반응 실험은 n-butyl acetate를 유기상으로 하여 QCl의 농도 범위는 0.02-0.16 kmol/m³이며, 수용액상의 NaOH 농도 범위는 0.05-2.0 kmol/m³이며, 수용액상의 이온강도를 일정하게 유지하기 위하여 NaCl을 첨가하였으며, 일정한 시간 간격으로

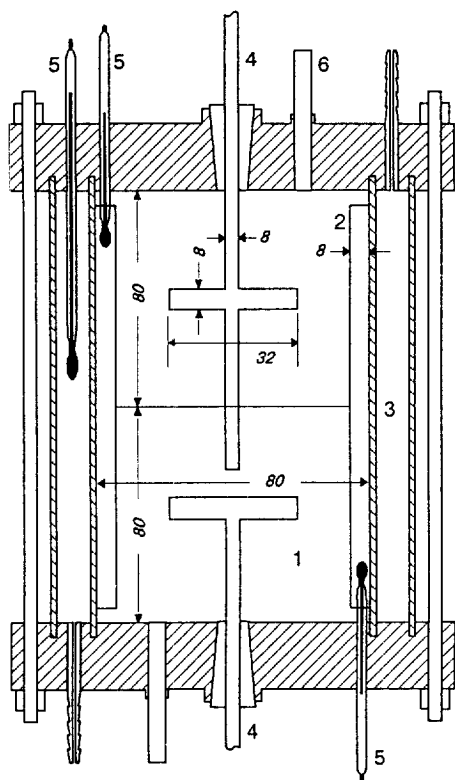


Fig. 1. Agitated vessel with a flat interface(Dimension: mm).

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

수용액상의 OH^- 의 농도, $[\text{OH}^-]_{\text{obs}}$ 를 측정하여 경시변화로 부터 초기에서의 총괄반응속도를 구하였다.

수용액상의 Cl^- 의 농도는 발색시약 $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$, $(\text{NH}_4)\text{-Fe}(\text{SO}_4)_2$ 를 사용하여 spectrophotometer(Milton Roy, 460 nm)로서 측정하였고[18], Q^+ 의 농도는 Q^+ 와 Orange II 착화합물을 chloroform으로 원심분리기로부터 추출하여 자외선 분광광도계(Cecil 594, 482 nm)에 의해 측정하였고[19], OH^- 의 농도는 지시약 phenolphthalein을 사용해서 HCl로 적정하여 측정하였다.

3-2. 물성치 측정

3-2-1. 물질전달계수 측정

본 실험조건에서 Reynolds 수, Schmidt 수, capillary 수 및 점도 범위가 전보[15]의 결과에서 얻어진 액-액간 접촉계면에서 용질의 물질전달계수와 실험변수와의 상관관계식 (47)의 적용 범위내에 있고, 본 실험에서 사용된 Lewis cell이 전보[15]의 실험장치와 동일하기

때문에 본 실험에서 필요한 각 성분의 물질전달계수, k_L 은 식 (47)로부터 구하였다. 식 (47)로부터 구한 k_L 값의 적용 가능성은 전보에서 확인하였다.

$$\text{Sh} = 0.0194 \text{ Sc}^{1/3} \text{ Ca}^{6/13} [\phi^4 \text{Re}_1^3 + \text{Re}_2'^{8/3}]^{1/4} \quad (47)$$

여기서,

$$\text{Sh} = k_L L/D, \text{ Sc} = \mu/\rho D, \text{ Ca} = g d^2 \rho/\sigma$$

$$\text{Re}_1 = d^2 N \rho/\mu, \text{ Re}_2' = d^2 N \rho/\mu$$

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

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

수용액상과 유기상의 밀도와 점도는 비중병과 Ostwald 점도계를 사용하여 각각 측정하였고, 계면장력은 계면장력 측정기(Landa RM6)로 측정하였다.

3-2-2. 확산계수 측정

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 일치하였으며[15], 물에서의 Q^+OH^- 와 $\text{Q}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ 의 확산계수는 Nernst-Planck식으로부터 각각 2.58×10^{-9} , $1.33 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다. n-Butyl acetate에서 측정한 QCl 의 확산계수($3.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)는 Wilke-Chang식[20]으로부터 구한 값보다 5배 정도 큰 값이었고, QOH , QCH_3COO 의 확산계수는 보정한 Wilke-Chang식으로부터 각각 3.56×10^{-9} , $3.42 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다.

전해질 수용액에서 n-butyl acetate의 확산계수, D_{RCOOCH_3} 는 Hikita[21]와 Ratchiff[22]가 제시한 방법에 따라 염류효과를 측정하여 구한 식 (48)로 구하였다.

$$\frac{D_{\text{RCOOCH}_3}}{D_{\text{RCOOCH}_3, w}} = 1 - (0.138[\text{NaOH}] + 0.078[\text{NaCl}]) \quad (48)$$

여기서, $D_{\text{RCOOCH}_3, w}$ 는 물에서 n-butyl acetate의 확산계수이며, Wilke-Chang식에서 계산하였으며, 그 값은 $0.97 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이었다.

전해질수용액에서 OH^- , Cl^- , CH_3COO^- 의 확산계수는 Vinograd와 McBain[23]이 제시한 식으로부터 산출하였다.

3-2-3. 용해도 측정

전해질 수용액에서의 n-butyl acetate의 용해도는 NaOH와 NaCl의 염류계수(salting-out coefficient)를 측정하여 구한 식 (49)로부터 구하였다.

$$\log \left(\frac{[\text{RCOOCH}_3]}{[\text{RCOOCH}_3]_w} \right) = -(0.298[\text{NaOH}] + 0.338[\text{NaCl}]) \quad (49)$$

여기서 $[RCOOCH_3]_w$ 는 25°C , 물에서 n-butyl acetate의 용해도($5.21 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$)이며, 재래적 방법을 사용하여 측정하였다.

Q^+Cl^- , Q^+OH^- , $Q^+CH_3COO^-$ 의 해리평형상수, K_1 , K_2 , K_3 는 각각 0.0047 kmol/m^3 , $219 \text{ m}^3/\text{kmol}$, 0.0051 kmol/m^3 이며, Q^+Cl^- , Q^+OH^- , $Q^+CH_3COO^-$ 의 분배계수, α_1 , α_2 , α_3 는 전보[15]의 연구 결과에서 얻어진 식 (50), (51), (52)로부터 구하였다.

$$\log\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_{1w}}\right) = -(0.298[\text{NaOH}] + 0.338[\text{NaCl}]) \quad (50)$$

$$\log\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_{2w}}\right) = -(0.198[\text{NaOH}] + 0.243[\text{NaCl}]) \quad (51)$$

$$\log\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_{3w}}\right) = -(0.374[\text{NaOH}] + 0.334[\text{NaCl}]) \quad (52)$$

여기서, 25°C , 물에서의 Q^+Cl^- , Q^+OH^- , $Q^+CH_3COO^-$ 의 분배계수, α_{1w} , α_{2w} , α_{3w} 는 각각 0.0065, 0.5382, 0.044이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. QCl의 물질전달

Q^+Cl^- 가 유기상에서 수용액상으로 이동될 때 반응 (b), (c), (e), (g), (h), (i)와 같은 화학반응이 수반될 경우의 Q^+Cl^- 의 반응촉진계수, $\beta_{Q^+Cl^-}$ 를 구하기 위하여 toluene-QCl-NaOH 수용액 계와 n-butyl acetate-QCl-NaOH 수용액계에서 각각의 실험을 행하였다.

Toluene 계와 n-butyl acetate 계에서 QCl 의 농도는 0.04, 0.08, 0.16, 0.24 kmol/m^3 로 변화시키고, NaOH 농도는 0.5 kmol/m^3 으로 하였다. 두 상의 접촉시간에 따라 수용액상으로 전달된 Q^+Cl^- 의 농도는 수용액상에서 측정된 Cl^- 의 전체농도, $[Cl^-]_{obs}$ 이기 때문에 접촉시간과 $[Cl^-]_{obs}$ 의 plot에서 구한 기울기로부터 $N_{Q^+Cl^-}$ 을 구하였다. 화학반응이 수반되지 않을 경우, $N_{Q^+Cl^-}$ 에서 필요한 $k_{Q^+Cl^-}$ 은 식 (47)을 사용하여 구하였다. 반응 (b), (c)만이 수반된 toluene-QCl-NaOH 수용액계에서 $k_4'/[Q^+Cl^-]_w$ 을 매개변수로 하여 실험에서 구한 $\beta_{Q^+Cl^-}$ 과 $\sqrt{[Q^+Cl^-]_b/[Q^+Cl^-]_i}$ 을 Fig. 2에 도시하였으며, Fig. 2에서 나타난 실선은 식 (38)로부터 계산한 이론치이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 측정치는 이론치에 잘 일치하고, $\sqrt{[Q^+Cl^-]_b/[Q^+Cl^-]_i}$ 가 증가함에 따라 β 값이 감소하였다. 이는 접촉시간이 경과함에 따라 $[Q^+Cl^-]_b$ 값이 증가하여 수용액상의 경막에서 Q^+Cl^- 의 구동력(driving force)이 감소하여 β 가 감소한 것으로 생각된다. 따라서 toluene-QCl-NaOH수용액계

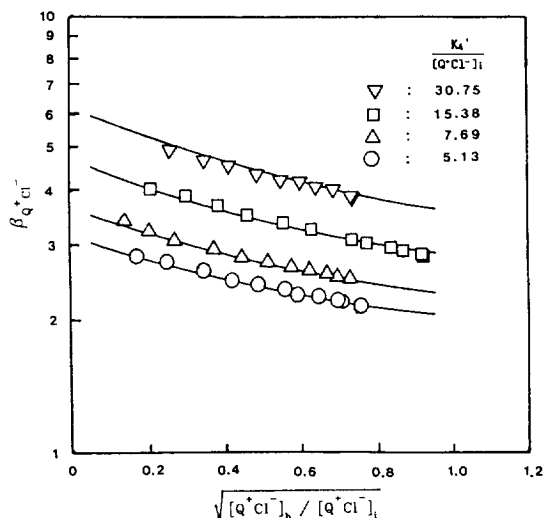


Fig. 2. Reaction enhancement factor of Q^+Cl^- in toluene into aqueous NaOH solution.

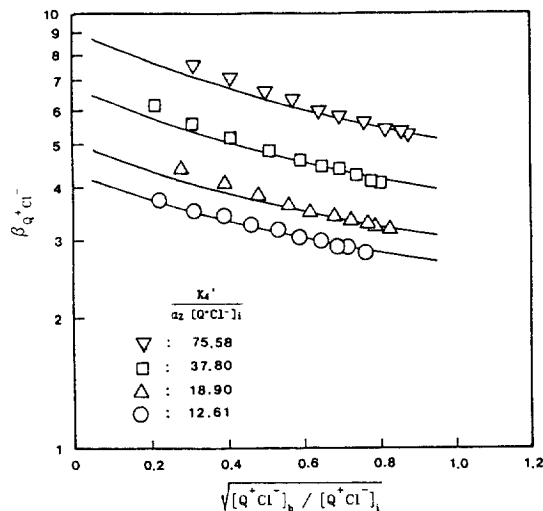


Fig. 3. Reaction enhancement factor of Q^+Cl^- in n-butyl acetate into NaOH solution.

서 Q^+Cl^- 의 물질전달기구는 반응 (b)와 (c)가 수반되며, 전보[15]에서 확인된 반응 (b)와 같이 반응(c)도 순간 가역반응임을 추측할 수 있다. 한편 n-butyl acetate-QCl-NaOH 수용액계의 실험에서 $k_4'/\alpha_2[Q^+Cl^-]_w$ 을 매개변수로 하여 접촉시간마다 측정된 $\beta_{Q^+Cl^-}$ 을 $\sqrt{[Q^+Cl^-]_b/[Q^+Cl^-]_i}$ 에 대하여 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에 나타난 실선은 식 (39)로부터 계산한 $\beta_{Q^+Cl^-}$ 의 이론치이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 측정값은 이론치에 잘 일치하였다. 따라서 n-butyl acetate-QCl-

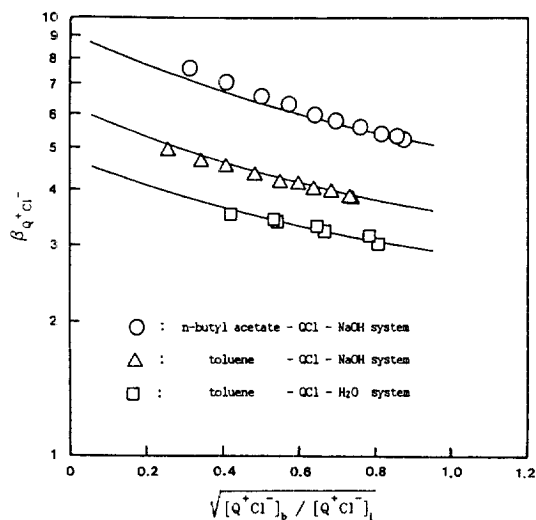


Fig. 4. Reaction enhancement factor of Q^+Cl^- for the extraction into aqueous solution.

NaOH 수용액에서 Q^+Cl^- 의 물질전달기구를 반응 (b), (c), (e), (g), (h), (i)와 같은 화학반응이 수반된 물질전달로서 설명할 수 있으며, 사용한 두 계에서 물질전달기구를 Leveque 모델이 결부된 경막설로 나타낼 수 있었다. Fig. 4에서 toluene-QCl-물, toluene-QCl-NaOH 수용액상, n-butyl acetate-QCl-NaOH 수용액상 계에서 \overline{QCl} 의 농도, 0.04 kmol/m^3 를 대표적으로 하여 Q^+Cl^- 의 화학반응이 촉진된 $\beta_{Q^+Cl^-}$ 을 도출하였다. Fig. 4의 toluene-QCl-물 계에서 실선은 전보[15]에서 나타낸 식 (53)으로부터 구한 이론값이다.

$$\beta_{Q^+Cl^-} = 1 + \left(\frac{D_{Q^+}}{D_{Q^+Cl^-}} \right)^{2/3} \frac{\sqrt{K_1}}{\sqrt{[Q^+Cl^-]_i} + \sqrt{[Q^+Cl^-]_b}} \quad (53)$$

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Q^+Cl^- 의 물질전달속도의 촉진계수는 수반된 화학반응의 수가 증가할수록 증가하며, 아울러 측정된 Q^+Cl^- , Q^+OH^- 의 분배계수와 평형상수값이 타당함을 알 수 있다.

4-2. Aliquat 336에 의한 n-butyl acetate의 가수분해

Aliquat 336 상전이 촉매를 사용하여 n-butyl acetate의 가수분해 반응의 반응기구를 알아보기 위하여 QCl과 NaOH의 농도를 변화시켜 가수분해 총괄반응속도를 측정하였다. 즉 NaCl을 수용액에 첨가하여 수용액의 이온강도를 1.0 kmol/m^3 로 일정하게 유지하면서 QCl의 농도범위를 0.02 에서 0.16 kmol/m^3 , NaOH를 0.1

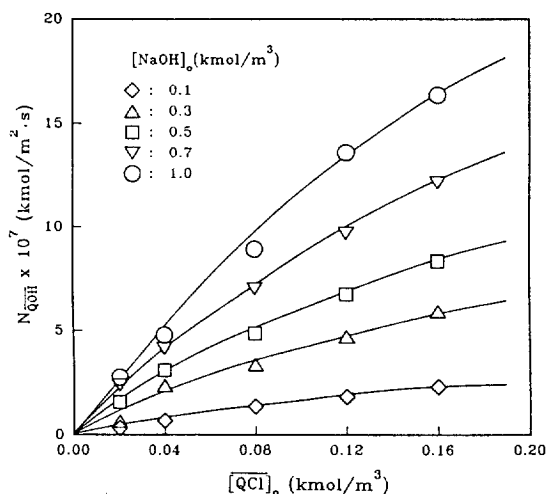


Fig. 5. Effects of initial concentration of QCl in organic phase and initial concentration of NaOH in aqueous phase on observed overall reaction at 298 K and ionic strength of 1.0 kmol/m^3 .

에서 1.0 kmol/m^3 까지 변화시켜, 주어진 QCl과 NaOH 농도에서 일정시간 간격으로 수용액에서의 OH^- 의 농도, $[OH^-]_{obs}$ 를 측정하였다. 한편 수용액상에서 $[OH^-]_{obs}$ 는 $[Q^+OH^-]_b$ 와 $[OH^-]_b$ 로 이루어지고, 확산-반응 모델에서 나타난 바와 같이 유기상과 수용액상에서 OH^- 의 물질수지식을 사용하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$[NaOH]_0 - [OH^-]_{obs} = [ROH]_b + [ROH]_o \quad (54)$$

확산-반응 모델에서 $[Q^+OH^-]$ 가 $[OH^-]$ 에 비하여 매우 작고 (h)와 (i) 반응에서 반응속도상수 k_4 와 k_5 의 크기가 서로 큰 차이가 없다면 (i) 반응은 (h) 반응에 비하여 무시할 수 있다. 따라서 수용액상에서 OH^- 의 감소는 Q^+OH^- 의 이동량과 $RCOOCH_3$ 의 이동량에 기인하기 때문에 반응시간이 경과함에 따라 OH^- 의 농도 감소, $[NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}$ 는 수용액상에서 Q^+OH^- 의 형태로 유기상으로 이동될 때 OH^- 의 감소와 수용액상으로 이동된 $RCOOCH_3$ 가 촉매없이 가수분해로 인한 OH^- 의 감소의 합으로 나타냄으로 접촉시간의 변화에 대한 $[OH^-]_{obs}$ 의 변화로부터 얻어진 초기에서의 기울기 값, $d([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs})/dt|_{t=0}$ 과 촉매없이 행한 $[OH^-]_{obs}$ 의 시간 변화에 대한 기울기 값[14]과의 차이로부터 QOH의 물질전달속도, N_{QOH} 를 구하였다. Fig. 5에 NaOH 농도를 매개변수로 하여 $[QCl]_0$ 의 농도 변화에 따라 측정한 N_{QOH} 를 도출하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 QCl과 NaOH의 농도가 증가함에 따라 N_{QOH} 가 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이는 QCl 또는 NaOH가

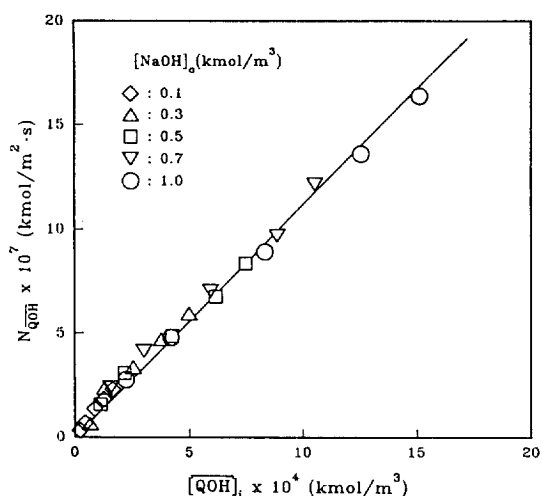


Fig. 6. Effect of initial concentration of Q^+OH^- in organic phase on observed overall reaction rates at 298 K and ionic strength of 1.0 kmol/m³.

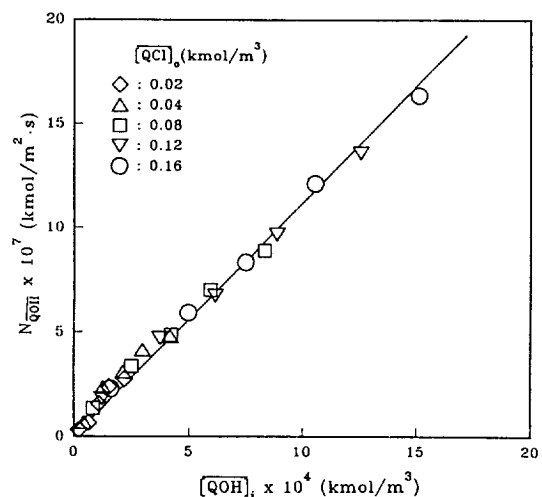


Fig. 7. Effect of interfacial concentration of Q^+OH^- in organic phase on observed overall reaction rates at 298 K and ionic strength of 1.0 kmol/m³.

증가함에 따라 액-액 계면에서의 QOH의 농도, $[QOH]_i$, 가 증가하기 때문인 것으로 추측된다.

n-Butyl acetate의 가수분해 주반응(main reaction)인 반응 (e)가 빠른 반응(fast reaction) 영역($\gamma > 3$) [24]에서는 $\tanh \gamma$ 의 값이 1에 가깝기 때문에 식 (41)은 다음 식으로 변형된다.

$$N_{QOH} = \sqrt{k' D_{QOH}} \cdot [QOH]_i \quad (55)$$

여기서 $k' = k[RCOOCH_3]_0$ 이다.

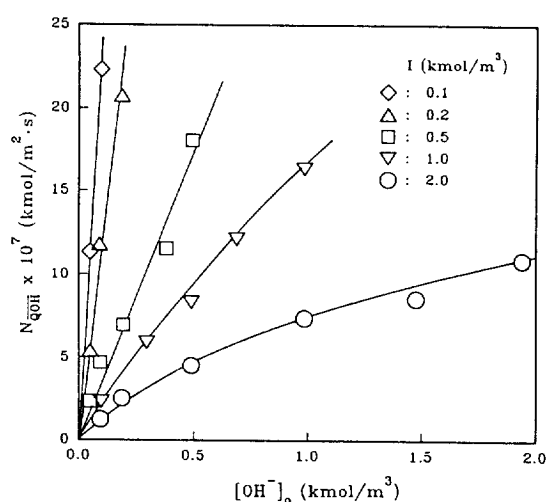


Fig. 8. Effect of initial concentration of OH^- in aqueous phase and ionic strength on observed overall reaction rates at 298 K and initial catalyst concentration of 0.16 kmol/m³.

주어진 NaOH와 QCl의 농도에서 식 (46)을 사용하여 $[QOH]_i$ 를 구하여 NaOH와 QCl을 매개변수로 하여 $[QOH]_i$ 변화에 대한 N_{QOH} 를 Fig. 6과 7에 각각 도시하였다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 직선관계가 잘 성립하므로 N_{QOH} 의 실험치는 식 (55)에 대한 이론식을 만족함을 알 수 있으며, Fig. 6과 7의 직선의 기울기로부터 촉매반응에서의 반응속도상수, k 를 구하면 그 값은 $36.0 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$ 이며, 두 그림에서 기울기가 동일한 값을 나타내는 것으로 보아 k 는 NaOH와 QCl의 농도에 무관한 값을 알 수 있다. 또한 유기상에서의 (e) 반응은 빠른 반응 영역에 분류된다고 할 수 있다.

이온강도가 반응속도상수에 미치는 영향을 검토하기 위하여 수용액상에서의 이온강도를 0.1-2.0 kmol/m³로 매개변수로 하여 QCl의 농도, 0.16 kmol/m³을 대표적으로 정하여 NaOH 농도 변화에 대한 N_{QOH} 변화량을 Fig. 8에 도시하였다. 이 그림에서 동일한 NaOH 농도에서 이온강도가 증가함에 따라 N_{QOH} 는 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 식 (49)에서 n-butyl acetate의 용해도는 이온강도의 증가에 따라 감소하여 중간생성물인 Q^+OH^- 의 계면농도, $[QOH]_i$,가 감소하기 때문인 것으로 추측된다.

QCl 0.16 kmol/m³ 농도에서 이온강도 변화에 따라 식 (46)에서 구한 $[QOH]_i$ 를 N_{QOH} 에 대하여 Fig. 9에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 $[QOH]_i$ 에 대한 N_{QOH} 는 이온강도 변화에 무관한 직선관계가 성립

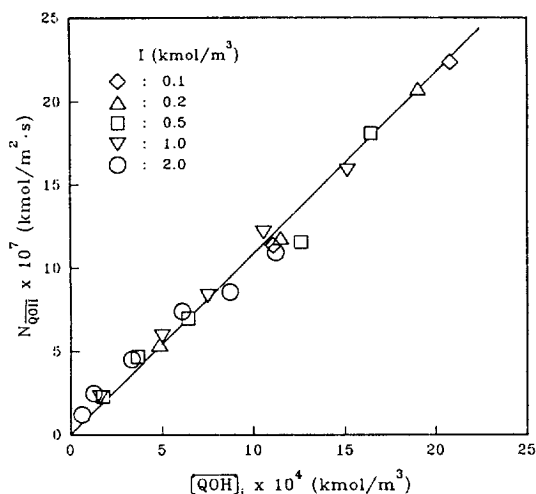


Fig. 9. Effect of interfacial concentration of Q^+OH^- in organic phase on observed overall reaction rates at 298 K and initial catalyst concentration of 0.16 kmol/m³.

하였으며, 식 (55)를 사용하여 직선의 기울기로부터 구한 k 는 Fig. 6과 7에서와 동일하게 36.0 m³/kmol·s이었다. 한편 촉매없이 행한 n-butyl acetate의 가수분해 반응에서 얻어진 반응속도상수 k_0 (0.338 m³/kmol·s)[14]와 비교하면 촉매를 사용하였을 경우 반응속도상수는 약 100배 정도 증가하게 되어 Aliquat 336 촉매가 n-butyl acetate의 액-액 불균일계 가수분해 반응속도상수를 증가시키는데 매우 효과적인 것을 알 수 있다.

따라서 유기상의 (e) 반응을 율속으로 하여 계면농도, $[QOH]_i$ 를 사용하여 물질전달을 포함한 확산의 영향을 고려한 상전이 촉매 반응기구를 해석할 수 있었다.

5. 결 론

Toluene과 n-butyl acetate 유기상과 NaOH와 NaCl 전해질 수용액상간 Aliquat 336(QCl)의 물질전달 실험과 n-butyl acetate 가수분해 반응실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 유기용매(toluene, n-butyl acetate)-NaOH 수용액계 각각에서 QCl의 촉진계수의 측정값은 이론식으로부터 구한 계산값과 잘 일치하여 Q^+Cl^- 의 해리반응과 Q^+OH^- 의 생성반응은 순간 가역반응으로 추측할 수 있으며, Q^+Cl^- 의 액-액간 물질전달은 Leveque모델이 결부된 경막설로 설명할 수 있었다.

(2) 유기상에서의 n-butyl acetate의 분해반응은 빠른 반응 영역에 속하며, 측정된 총괄반응속도는 유기상의

촉매의 농도, 수용액상의 NaOH 농도와 이온강도의 함수인 Q^+OH^- 의 계면농도에는 비례하지만, 측정된 반응속도상수, k (36 m³/kmol·s)는 NaOH와 QCl의 농도와 이온강도에는 무관함을 알 수 있고, 촉매를 사용하지 않았을 때보다 반응속도상수가 100배 정도 큰 값이었다.

감 사

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

사용기호

- Ca : capillary number [-]
- D_j : diffusivity of component j [m²/s]
- d : diameter of stirrer blade [m]
- g : gravitational constant [m/s²]
- K : equilibrium constant [kmol/m³ or m³/kmol]
- k' : pseudo-first-order reaction rate constant [s⁻¹]
- k : second-order reaction rate constant [m³/kmol·s]
- K_L, k_j : mass transfer coefficient [m/s]
- L : diameter of vessel [m]
- N : agitation speed [1/s]
- N_j : mass transfer rate of component j [kmol/m²·s]
- Re_1 : Reynolds number [-]
- Re_2' : modified Reynolds number [-]
- r : reaction rate [kmol/m³·s]
- Sc : Schmidt number [-]
- Sh : Sherwood number [-]
- z : distance beneath interface [m]
- [] : concentration [kmol/m³]

그리스 문자

- α : distribution coefficient [-]
- β : reaction enhancement factor defined by eq. (31) [-]
- γ : dimensionless number defined by eq. (44) [-]
- δ : film thickness [m]
- ϕ : correction factor [-]
- μ : viscosity [Pa·s]
- ρ : density [kg/m³]
- σ : interfacial tension [N/m]

상첨자

- : organic phase

하첨자

- b : bulk
 i_l : interface
 o : initial
 obs : observed
 w : water
 1 : Q^+Cl^-
 2 : Q^+OH^-
 3 : $Q^+CH_3COO^-$

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 Transfer 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. Park, S. W., Chun, B. S. and Lim, G. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 594(1990).
14. Park, S. W., Moon, J. B., Ko, M. S. and Kim, G. W.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 119(1992).
15. Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, (1992)(to be submitted).
16. Starks, C. M.: "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York, 13(1978).
17. Davies, J. T.: "Turbulence Phenomena", Academic Press, New York, 51(1972).
18. JIS Comm.: J. I. S., K 0101, 107(1986).
19. Scott, G. V.: *Anal. Chem.*, **40**, 768(1968).
20. Wilke, C. R. and Chang, P.: *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1**, 264(1955).
21. Hikita, H., Asai, S., Ishikawa, H., Seko, M. and Kitajima: *Chem. Eng. J.*, **17**, 77(1979).
22. Ratcliff, G. A. and Holdcroft: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 315(1963).
23. Van Krevelen, D. W. and Hoftijzer, P. J.: *Chem. Trans. Chim.*, **67**, 563(1948).
24. Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reaction", McGraw-Hill Book Co., New York, 118(1970).