

## Aliquat 336-Diphenylmethane 불균일 반응계에 있어서 O<sub>2</sub> 흡수

박상욱<sup>†</sup> · 서동수

부산대학교 공과대학 화학공학과  
(1994년 3월 31일 접수, 1994년 7월 8일 채택)

## Absorption of O<sub>2</sub> into Aliquat 336-Diphenylmethane Heterogeneous System

Sang-Wook Park<sup>†</sup> and Dong-Soo Suh

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University  
(Received 31 March 1994; accepted 8 July 1994)

### 요 약

25°C, 대기압에서 준 회분식 교반조흡수기를 사용하여 상이동촉매 Aliquat 336, 염기 potassium *tert*-butoxide의 benzene용액에서 O<sub>2</sub>에 의한 diphenylmethane의 산화반응을 행하여 O<sub>2</sub>의 기체흡수속도를 측정하였다. 측정된 흡수속도로부터 구한 반응촉진계수값을 사용하여 산화반응의 반응속도정수  $k_4$ , 촉매 중간체, QOH와 potassium *tert*-butoxide와의 평형상수  $K_1$ 과 QOH와 diphenylmethane의 평형상수  $K_3$ 를 구하였으며, 이들 값은 각각 12.57 l/mol s, 3.33 및 15.16 l/mol이었다. 기-액-고 불균일계에서 상이동촉매에 의한 반응메커니즘을 경막설에 의한 화학반응이 수반한 물질전달기구로서 해석할 수 있었다.

**Abstract**—The absorption of oxygen into the benzene solution of diphenylmethane with Aliquat 336 as a phase transfer catalyst and potassium *tert*-butoxide as a base was carried out using a stirred absorber at 25°C and an atmospheric pressure. The reaction rate constants,  $k_4$  and equilibrium constant,  $K_1$ ,  $K_3$ , between the intermediate of catalyst and base, and reactant were obtained from the absorption rate of oxygen, and their value were 12.57 l/mol s, 3.33 and 15.16 l/mol, respectively. The reaction mechanism by the phase transfer catalyst in the gas-liquid-solid heterogeneous system could be analyzed by mass transfer mechanism with chemical reaction using the film theory.

### 1. 서 론

일반적으로 액체-액체, 액체-고체 등 불균일계의 접촉계면을 통하여 일어나는 화학반응은 균일상에서의 화학반응과 비교하여 반응속도 또는 반응물의 전하율이 저조하고 반응조건이 복잡하기 때문에 반응물의 접촉 방법, 용매의 선택 등 반응조건을 개선할 필요가 있다. 즉 이들 불균일계 접촉계면을 통하여 일어나는 화학반응이 수반된 용질의 이동 과정에서 서로 불용인 반응물들이 동시에 용해될 수 있는 용제를 사용하거나 반

응온도를 증가시키거나 혹은 격렬한 교반에 의해 반응물을 강제 접촉시킴으로서 반응속도의 증가로 반응조건을 개선할 수 있다. 그러나 용제 선택이 용이하지 않거나 반응온도의 증가 혹은 강제 순환 접촉방법이 공업적인 견지에서 바람직하지 않는 경우 불균일계의 접촉계면을 통하여 불균일 상간을 쉽게 이동하여 반응을 용이하게 진행시킬 수 있는 상이동촉매를 사용하면 불균일 상간의 화학반응을 보다 쉽게 일으킬 수 있다.

상이동촉매를 음이온 치환반응, 알킬화 반응(alkylation), 아릴화 반응(arylation), 산화, 환원반응, 가수분

해반응 등에 적용하여 유기 및 무기화학 물질을 합성하는 연구가 1970년대 이후부터 시작되어 산업적인 견지에서 많은 관심을 모으고 있으며 이에 관한 연구 논문들이 큰 폭으로 증가하고 있다[1-4]. 상이동촉매를 사용함으로써 반응속도 및 선택도의 향상 이외에도 에너지가 절감되고 값이 비싸지 않는 용매 또는 산화제를 사용할 수 있다는 장점 때문에 상기의 일반적인 유기 또는 무기합성 공정을 위한 상업화는 매우 빠르게 증가하는 추세이다.

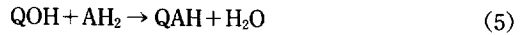
상이동촉매에 의한 불균일계 반응에 관한 연구는 대부분 액-액 또는 액-고간 반응계이며, 기체흡수에 의한 반응에서 상이동촉매를 사용한 연구는 다음과 같이 O<sub>2</sub>를 산화제로 한 산화반응에 지나지 않는다. 상이동촉매를 사용하여 O<sub>2</sub> 흡수에 의한 산화반응으로는 pyrrole과 picoline[5], diphenylmethane[6], fluorene[7, 8], aniline[9], butene[10], styrene[11], 1,2-benzoquinone[12], n-octene[13], arene[14], Reissert 화합물[15] 등이 있다.

이들 연구들은 상이동촉매의 종류, 반응온도, O<sub>2</sub>의 분압 등의 실험변수에 대한 반응물의 전화율을 측정하여 생성물의 수율과 반응속도를 측정하고 반응조건을 구하는 것을 목적으로 한 연구뿐이고 액체에 흡수된 O<sub>2</sub>, 반응물 및 생성물의 확산속도가 유효한 계인 기-액-고간 불균일계에서 반응속도에 영향을 미치고 실험변수에 대한 동력학적 고찰은 언급되어 있지 않다.

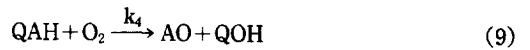
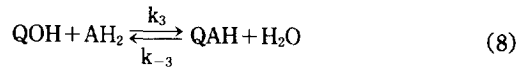
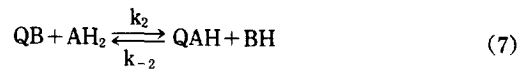
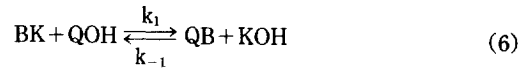
본 연구에서는 기-액-고간 불균일계에서 상이동촉매를 사용하여 불균일 접촉계면을 통한 용질의 화학반응을 수반한 물질전달기구로부터 반응속도를 해석하고, 기체의 흡수속도의 측정값으로부터 약 고체상의 산화반응에 관한 반응기구를 고찰하였다. 사용한 기-액-고 불균일상은 O<sub>2</sub>-diphenylmethane-potassium *tert*-butoxide 계이며, 상이동촉매로서는 유기상에 용해하는 tricaprylmethylammonium chloride(Aliquat 336)를 사용하였다.

## 2. 이 론

상이동촉매, Aliquat 336(QX)과 diphenylmethane(AH<sub>2</sub>)이 용해한 benzene 용액에 고체상태의 potassium *tert*-butoxide(BK)가 함유된 액-고 혼합물에 O<sub>2</sub>를 흡수시켜 AH<sub>2</sub>의 산화반응으로 benzophenone(AO)이 생성될 경우[6], 이루어지는 반응을 다음과 같이 가정한다.



BK가 (1), (2), (4), (5) 반응이 순간가역반응이고, (4) 반응에서 생성되는 KOH가 H<sub>2</sub>O에 빠르게 용해된다면 상기 반응들은 다음과 같은 반응식으로 재정리될 수 있다.



기체-액체 접촉계면에서 액체측 농도구배가 존재하는 경막설을 사용하여 각 성분의 확산방정식을 다음과 같이 나타낼 수 있다[16].

$$D_{\text{BK}} \frac{d^2[\text{BK}]}{dz^2} - r_1 = 0 \quad (10)$$

$$D_{\text{QOH}} \frac{d^2[\text{QOH}]}{dz^2} - r_1 - r_3 + r_4 = 0 \quad (11)$$

$$D_{\text{QB}} \frac{d^2[\text{QB}]}{dz^2} + r_1 - r_2 = 0 \quad (12)$$

$$D_{\text{AH}_2} \frac{d^2[\text{AH}_2]}{dz^2} - r_2 - r_3 = 0 \quad (13)$$

$$D_{\text{QAH}} \frac{d^2[\text{QAH}]}{dz^2} + r_2 + r_3 - r_4 = 0 \quad (14)$$

$$D_{\text{O}_2} \frac{d^2[\text{O}_2]}{dz^2} - r_4 = 0 \quad (15)$$

이들 식에서 반응속도식,  $r_1, r_2, r_3, r_4$ 는 다음과 같이 정의한다.

$$r_1 = k_1 [\text{BK}][\text{QOH}] - k_{-1} [\text{QB}][\text{KOH}] \quad (16)$$

$$r_2 = k_2 [\text{QB}][\text{AH}_2] - k_{-2} [\text{QAH}][\text{BH}] \quad (17)$$

$$r_3 = k_3 [\text{QOH}][\text{AH}_2] - k_{-3} [\text{QAH}] \quad (18)$$

$$r_4 = k_4 [\text{QAH}][\text{O}_2] \quad (19)$$

반응식 (6)-(8)에서 각 성분들은 비회발성일 경우 기액 접촉계면( $z=0$ )에서 각 성분의 flux에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$0 = -D_{\text{BK}} \frac{d[\text{BK}]}{dz} \Big|_{z=0} + r_1' \quad (20)$$

$$0 = -D_{\text{QOH}} \frac{d[\text{QOH}]}{dz} \Big|_{z=0} + r_1' - r_3' - r_4' \quad (21)$$

$$0 = -D_{\text{OB}} \frac{d[\text{QB}]}{dz} \Big|_{z=0} - r_1' + r_2' \quad (22)$$

$$0 = -D_{\text{AH}_2} \frac{d[\text{AH}_2]}{dz} \Big|_{z=0} + r_2' + r_3' \quad (23)$$

$$0 = -D_{\text{QAH}} \frac{d[\text{QAH}]}{dz} \Big|_{z=0} - r_2' - r_3' + r_4' \quad (24)$$

$$N_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2} \frac{d[\text{O}_2]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (25)$$

여기서  $r_i'$ 는 단위 면적당(specific rate of reaction), 반응속도 $[(V/a)r_i]$ 이다.

식 (6)-(8)의 반응들이 순간가역반응이므로  $r_1, r_2, r_3$ 는 0이 되며,  $r_4$ 는  $r$ 로 표현하여 상기 확산방정식, (10)-(15)와 기-액 접촉계면에서 물질수지식, (20)-(25)는 다음과 같이 재정리된다.

$$D_{\text{BK}} \frac{d^2[\text{BK}]}{dz^2} = 0 \quad (26)$$

$$D_{\text{QOH}} \frac{d^2[\text{QOH}]}{dz^2} + r = 0 \quad (27)$$

$$D_{\text{QB}} \frac{d^2[\text{QB}]}{dz^2} = 0 \quad (28)$$

$$D_{\text{AH}_2} \frac{d^2[\text{AH}_2]}{dz^2} = 0 \quad (29)$$

$$D_{\text{QAH}} \frac{d^2[\text{QAH}]}{dz^2} - r = 0 \quad (30)$$

$$D_{\text{O}_2} \frac{d^2[\text{O}_2]}{dz^2} - r = 0 \quad (31)$$

$$0 = -D_{\text{BK}} \frac{d[\text{BK}]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (32)$$

$$0 = -D_{\text{QOH}} \frac{d[\text{QOH}]}{dz} \Big|_{z=0} - r' \quad (33)$$

$$0 = -D_{\text{QB}} \frac{d[\text{QB}]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (34)$$

$$0 = -D_{\text{AH}_2} \frac{d[\text{AH}_2]}{dz} \Big|_{z=0} - r' \quad (35)$$

$$0 = -D_{\text{QAH}} \frac{d[\text{QAH}]}{dz} \Big|_{z=0} + r' \quad (36)$$

$$N_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2} \frac{d[\text{O}_2]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (37)$$

반응 (6)의 평형반응에서 생성된 유기상의 KOH가 물에 대한 용해도가 유기용매에 비해 매우 클 경우 수용액상으로 이동되어 반응 (6)의 평형상수,  $K_1$ 은 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$K_1 = \frac{[\text{QB}][\text{KOH}]}{[\text{BK}][\text{QOH}]} \quad (38)$$

반응 (7)과 (8)의 평형상수,  $K_2$ 와  $K_3$ 는 다음과 같이 정의한다.

$$K_2 = \frac{[\text{QAH}][\text{BH}]}{[\text{QB}][\text{AH}_2]} \quad (39)$$

$$K_3 = \frac{[\text{QAH}]}{[\text{QOH}][\text{AH}_2]} \quad (40)$$

상이동촉매, QX의 수용액상의 용해도가 매우 적어 무시하면, QX의 물질수지식은 다음과 같다.

$$[\text{QX}]_0 = [\text{QAH}] + [\text{QOH}] + [\text{QB}] \quad (41)$$

식 (38)과 (40)의 QB와 QOH를 식 (41)에 대입하면, 순간가역반응을 수반한 반응의 초기에서 QAH는 다음과 같이 나타내어진다.

$$[\text{QAH}] = \frac{[\text{QX}]_0}{1 + \frac{1}{K_3[\text{AH}_2]_0} + \frac{K_1[\text{BK}]_0}{K_3[\text{AH}_2]_0}} \quad (42)$$

식 (42)에서 알 수 있는 바와 같이  $[\text{QAH}]$ 는 초기 반응에서 QX, BK,  $\text{AH}_2$ 의 초기 농도,  $[\text{QX}]_0$ ,  $[\text{BK}]_0$ ,  $[\text{AH}_2]_0$ 에 의존함을 알 수 있다.

따라서 식 (31)의 확산방정식은 다음과 같이 식 (43)으로 재정리된다.

$$D_{\text{O}_2} \frac{d^2[\text{O}_2]}{dz^2} - k_4[\text{QAH}][\text{O}_2] = 0 \quad (31)'$$

$$D_{\text{O}_2} \frac{d^2[\text{O}_2]}{dz^2} - k_4'[\text{O}_2] = 0 \quad (43)$$

식 (43)의 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} z=0; [O_2] &= [O_2]_i \\ z=\delta; [O_2] &= [O_2]_o \end{aligned} \quad (44)$$

식 (43)의 2차 상미분 방정식의 해로부터  $z=0$ 에서 O<sub>2</sub>의 농도구배,  $(d[O_2]/dz)|_{z=0}$ 을 구하여 식 (25)에 대입하면 다음과 같은 O<sub>2</sub>의 흡수속도, N<sub>O<sub>2</sub></sub>를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} N_{O_2} &= \frac{[O_2]_i \sqrt{D_{O_2} k_4 [QAH]}}{\tanh\left(\frac{\sqrt{D_{O_2} k_4 [QAH]}}{k_L}\right)} \\ &\quad - \frac{[O_2]_o \sqrt{D_{O_2} k_4 [QAH]}}{\sinh\left(\frac{\sqrt{D_{O_2} k_4 [QAH]}}{k_L}\right)} \end{aligned} \quad (45)$$

Benzene 용액에 O<sub>2</sub>의 화학반응을 수반하지 않은 물리 흡수속도, N<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>o</sup>를 다음과 같이 정의하고,

$$N_{O_2}^o = k_L ([O_2]_i - [O_2]_o) \quad (46)$$

물리흡수와 화학흡수에서 액체본체에서의 O<sub>2</sub>의 농도, [O<sub>2</sub>]<sub>o</sub>가 기-액계면에서의 농도, [O<sub>2</sub>]<sub>i</sub> 보다 매우 적어 무시하면, 화학반응을 수반한 경우의 흡수속도와 수반하지 않은 경우의 흡수속도는 식 (45)와 (46)으로부터 각각 다음과 같다.

$$N_{O_2} = \frac{[O_2]_i \sqrt{D_{O_2} k_4 [QAH]}}{\tanh\left(\frac{\sqrt{D_{O_2} k_4 [QAH]}}{k_L}\right)} \quad (47)$$

$$N_{O_2}^o = k_L [O_2]_i \quad (48)$$

반응촉진계수, β를 식 (49)와 같이 정의하면,

$$\beta = \frac{N_{O_2}}{N_{O_2}^o} \quad (49)$$

식 (47), (48)과 (49)를 사용하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \quad (50)$$

여기서,

$$\gamma = \frac{\sqrt{D_{O_2} k_4 [QAH]}}{k_L} \quad (51)$$

β의 실험값과 식 (50)과 (51)을 사용하여 반응 (9)에서 반응속도 상수, k<sub>4</sub>를 구할 수 있다.

### 3. 실험

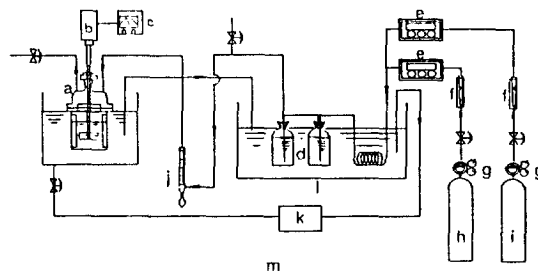


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                          |                             |
|--------------------------|-----------------------------|
| a : Agitated vessel      | h : O <sub>2</sub> cylinder |
| b : Motor                | i : N <sub>2</sub> cylinder |
| c : Motor controller     | j : Soap bubble meter       |
| d : Saturation bottle    | k : Immersion circulator    |
| e : Mass flow controller | l : Water bath              |
| f : Gas flow meter       | m : Air chamber             |
| g : Gas regulator        |                             |

기-액-고 불균일계에서 상이동촉매 반응 실험을 기체흡수기(Fig. 1)에서 행하여 O<sub>2</sub>의 흡수속도를 측정하였다. 흡수기는 내경 40 mm, 높이 143 mm인 원통형 파이렉스 유리로 제작하였으며, 흡수기 내벽에 폭이 5.5 mm인 유리판 4개를 일정간격으로 부착시켜 방해판(baffle) 역할을 할 수 있도록 하였으며, 파이렉스로 제작한 교반기(20 mm×10 mm)를 용액의 1/2높이에 설치하고, 가변식 모터로써 회전수를 조절하였으며, 고체 입자가 분산된 상태로 교반기를 회전시켰다. 실험온도를 일정하게 유지시키기 위하여 실험장치 주위를 공기실(air chamber)분위기로 하였으며, 흡수기는 항온조 내에 설치하여 온도를 조정하였다. 흡수기에 주입되는 기체의 유량은 질량유속조절기(mass flow controller)로 조정하였으며, 주입되는 기체는 benzene용액 포화조를 통과시켜 흡수기 내의 기-액 접촉에서 benzene이 기체 쪽으로 증발하는 것을 방지하였다.

일정유량의 기체를 흡수기에 퍼지(purge)시키면서 일정농도로 조제한 용액(50 ml)을 흡수기 내에 주입한 후 흡수기 퍼지(purge)밸브를 닫으면서, 흡수기 입구에 부착된 배기(vent)밸브를 열고, 교반을 시작하면서 입구에 부착된 비누막 유량계(soap film flowmeter)로서 흡수기 입구로 들어가는 O<sub>2</sub>의 시간변화에 따라 측정된 부피변화로부터 기체의 흡수속도를 구하였다.

실험에 사용된 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>는 순도 99.5% 이상의 기체를 사용하였으며, diphenylmethane(Aldrich Chem. Co. Ltd.), potassium *tert*-butoxide(Fluka Chemika), benzene(Junsei Chem. Co. Ltd.)은 특급시약 그대로 사용하였으며, tricaprilmethylammonium chloride(Aldrich Chem. Co. Ltd.)는 1.0 kmol/cm<sup>3</sup> NaCl과 HCl 수용액과

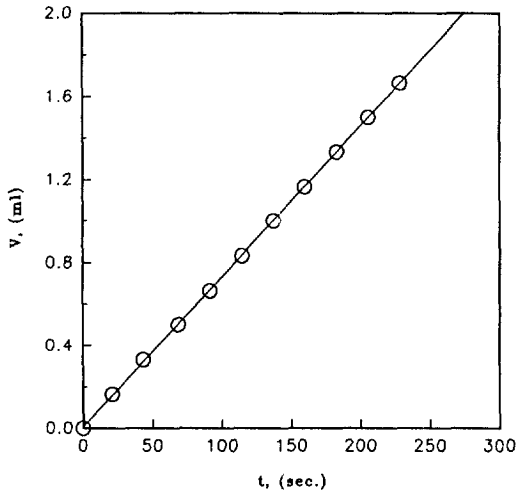


Fig. 2. Volume change of  $O_2$  absorption into benzene at  $25^\circ C$ , 1 atm.

증류수로 여러번 세척한 후 건조하여 사용하였다. 흡수실험은  $25^\circ C$ , 대기압에서 행하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

상이동측매로서 Aliquat 336, 염기(base)로서 potassium *tert*-butoxide의 benzene 용액에  $O_2$ 에 의한 diphenylmethane의 산화반응에서  $O_2$ 의 흡수속도로부터 반응기구를 고찰하기 위하여, Aliquat 336의 농도, 3.75-60 mmol/l, BK의 농도, 96-1536 mmol/l,  $AH_2$ 의 농도, 48-772 mmol/l까지 변화시키면서  $O_2$ 의 분압, 1 atm,  $25^\circ C$ , 400 rpm에서  $O_2$ 의 흡수속도,  $R_A$ 와 benzene 용액에서  $O_2$ 의 흡수속도,  $R_A^\circ$ 를 측정하였다.

Benzene용액에  $O_2$ 가 흡수될 경우  $O_2$ 의 물질전달계수,  $k_L$ 를 구하기 위하여 benzene용액에  $O_2$ 의 흡수속도,  $R_A^\circ$ 를 측정하였다. Fig. 2에 흡수시간변화에 대한  $O_2$ 의 부피변화를 도시하였으며, plot는 원점을 지나는 직선을 만족하였다. 직선의 기울기로부터  $R_A^\circ$ 값,  $2.61 \times 10^{-7}$  mol/s를 구하였으며, 단위면적당(기-액 접촉면적,  $12.016 \text{ cm}^2$ ) 흡수속도,  $N_{O_2}$ 를 구하여 식 (48)로부터 구한  $k_L$ 값은  $4.827 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 이었다. 여기서  $O_2$ 의 용해도,  $[O_2]_i$ 는 문헌치[17],  $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 를 사용하였다.

Benzene용액에서  $O_2$ 의 확산계수는 Wilke-Chang 식을 사용하여 다음식으로부터 구하였다.

$$D_{O_2} = 7.48 \times 10^{-8} \frac{T(\alpha M)^{1/2}}{\mu V^{0.6}} \quad (52)$$

여기서,  $M$ 은 benzene의 분자량,  $\mu$ 는 benzene의 점

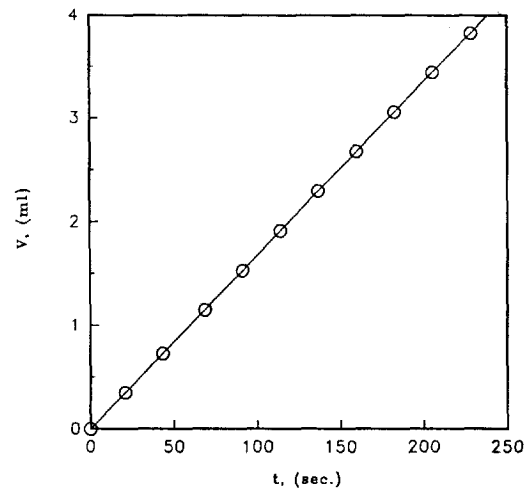


Fig. 3. Volume change of  $O_2$  absorption into  $AH_2$ -BK-Aliquat 336 system ( $AH_2$ : 0.193 mol/l, BK: 0.385 mol/l, QX: 3.75 mmol/l).

도로서  $25^\circ C$ 에서 측정값 0.61 cp를,  $V$ 는  $O_2$ 의 normal 비점에서 분자량 부피로서 문헌치[18],  $25.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 를,  $\alpha$ 는 association factor로서 1을 각각 사용하여 구한  $D_{O_2}$ 는  $4.56 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었다.

반응용액에서 각 성분의 농도가 크지 않을 경우 즉 용액의 점도(0.64 cp)가 benzene의 점도(0.61 cp)와 비교하여 큰 차이가 나지 않기 때문에 반응용액과 benzene용액의  $O_2$ 와 접촉계면면적을 동일하다고 간주할 수 있기 때문에 식 (49)는 다음과 같이 둘 수 있다.

$$\beta = \frac{N_{O_2}}{N_{O_2}^\circ} = \frac{N_{O_2} \cdot a}{N_{O_2}^\circ \cdot a} = \frac{R_A}{R_A^\circ} \quad (53)$$

실험에서 얻어진  $R_A$ 와  $R_A^\circ$ 로부터 식 (53)을 사용하여  $\beta$ 를 구할 수 있으며, 이로부터 식 (51)을 사용하여  $\gamma$ 를 구할 수 있다.

식 (42)와 (51)을 변형하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\gamma^2 = \frac{[QX]_0}{1 + \frac{1}{K_3[AH_2]_0} + \frac{K_1[BK]_0}{K_3[AH_2]_0}} \cdot \frac{D_{O_2} \cdot k_4}{k_L^2} \quad (54)$$

$QX$ 의 농도 변화에 대해서 식 (54)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma^2 = c_1 [QX]_0 \quad (55)$$

$AH_2$ 와 BK의 농도를 각각 0.193 mol/l와 0.385 mol/l로 고정하고  $QX$ 의 농도를 3.75 mmol/l-60 mmol/l까지 변

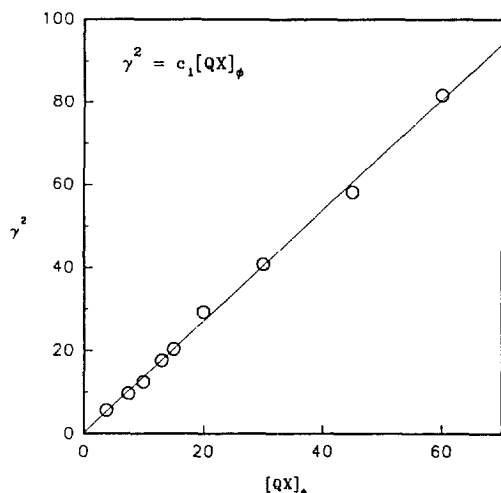


Fig. 4.  $\gamma^2$  vs.  $[QX]_0$  ( $AH_2$ : 0.193 mol/l, BK: 0.385 mol/l).

화시키면서 흡수시간변화에 대해서 O<sub>2</sub>의 흡수부피를 측정하였다. 대표적으로 Fig. 3에  $[QX]_0$ 가 3.75 mol/l인 경우 흡수시간에 대한 흡수부피를 나타내었으며, 실험치들은 직선을 잘 만족하였으며, 이 직선의 기울기로부터  $R_A$ ,  $6.0 \times 10^{-7}$  mol/s를 구하였다. Fig. 4에  $[QX]_0$  변화에 대하여  $\gamma^2$ 을 도시하였으며 실험치들은 원점을 지나는 직선을 얻을 수 있었으며, 이는 상이동축매 농도변화에 대한 흡수속도가 식 (55)를 만족하였음을 알 수 있다.

반응물  $AH_2$ 의 농도변화에 대한 O<sub>2</sub>의 흡수속도 의존성을 고찰하기 위하여 식 (54)를 다음과 같이 재정리한다.

$$\frac{1}{\gamma^2} = c_2 + \frac{c_3}{K_3[AH_2]_0} \quad (56)$$

여기서,

$$c_2 = \frac{k_L^2}{D_{O_2} k_4 [QCl]_0} \quad (57)$$

$$c_3 = \frac{k_L^2}{D_{O_2} k_4} \cdot \frac{1 + K_1[BK]_0}{K_3[QCl]_0} \quad (58)$$

QX와 BK의 농도를 각각 15 mmol/l와 0.385 mol/l로 고정하고  $AH_2$ 의 농도를 48 mmol/l에서 772 mmol/l까지 변화시키면서 O<sub>2</sub>의 흡수속도,  $R_A$ 를 측정하였다. 대표적으로  $AH_2$ 의 농도가 48 mmol/l인 경우 흡수시간변화에 대한 O<sub>2</sub>의 흡수부피를 Fig. 5에 나타내었다. 직선의 기울기로부터  $R_A$ ,  $7.48 \times 10^{-7}$  mol/s를 구하고, 식 (50)으로부터  $\gamma$ 를 구하였다.  $AH_2$ 의 다른 농도변화에 대해서

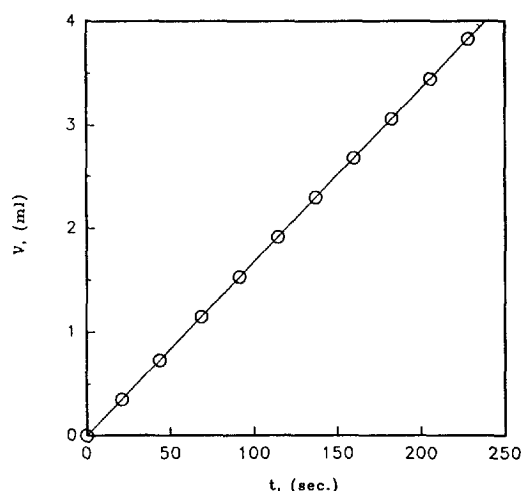


Fig. 5. Volume change of O<sub>2</sub> absorption into  $AH_2$ -BK-Aliquat 336 system.

(QX:  $15 \times 10^{-3}$  mol/l, BK: 0.3895 mol/l,  $AH_2$ :  $48 \times 10^{-3}$  mol/l).

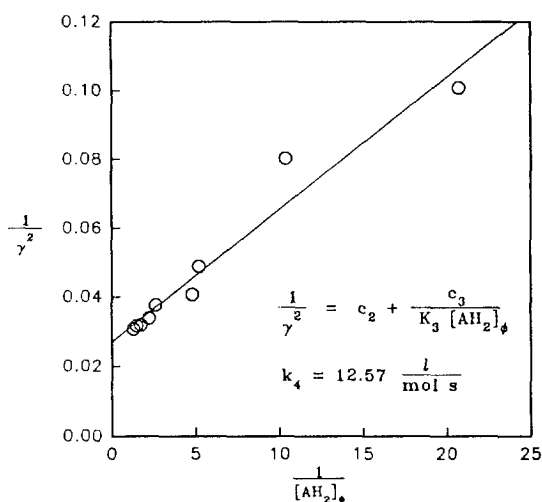


Fig. 6.  $1/\gamma^2$  vs.  $1/[AH_2]_0$  ( $QX_0$ :  $15 \times 10^{-3}$  mol/l,  $BK_0$ : 0.385 mol/l).

같은 방법으로  $R_A$ 를 구하여 얻어진  $\gamma^2$ 과  $AH_2$ 의 농도,  $[AH_2]_0$ 의 역수에 대해서 도시하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 plot는 선형관계가 성립함을 알 수 있었다. 직선의 절편, 0.0271과  $k_L$ ,  $4.827 \times 10^{-4}$  cm/s,  $D_{O_2}$ ,  $4.56 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s,  $[QCl]_0$ ,  $15 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>를 사용하여 구한  $k_4$ 는 12.57 l/mol·s이었다.

염기, BK의 농도변화에 대한 O<sub>2</sub>의 흡수속도 의존성을 고찰하기 위하여 식 (54)는 다음과 같이 재정리한다.

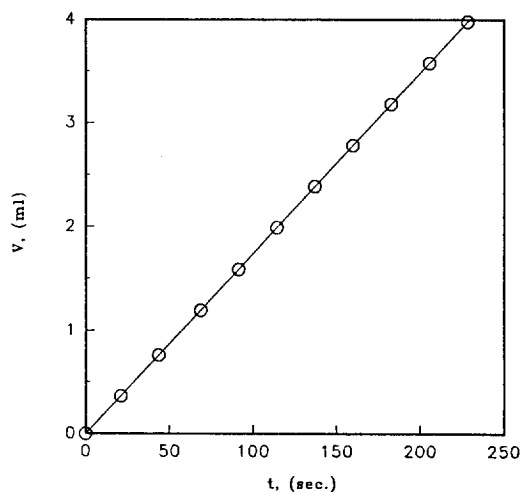


Fig. 7. Volume change of  $O_2$  absorption into  $AH_2$ -BK-Aliquat 336 system.

(QX : 15 mmol/l,  $AH_2$  : 0.193 mol/l, BK : 96 mmol/l).

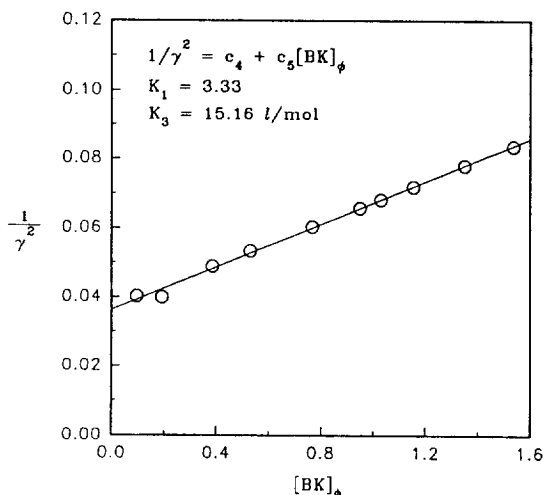


Fig. 8.  $1/\gamma^2$  vs.  $[BK]_0$  (QX :  $15 \times 10^{-3}$  mol/l,  $AH_2$  : 0.193 mol/l).

$$\frac{1}{\gamma^2} = c_4 + c_5[BK]_0 \quad (59)$$

여기서,

$$c_4 = c_2 \left( 1 + \frac{1}{K_1[AH_2]_0} \right) \quad (60)$$

$$c_5 = \left( \frac{c_2 K_1}{K_3[AH_2]_0} \right) \quad (61)$$

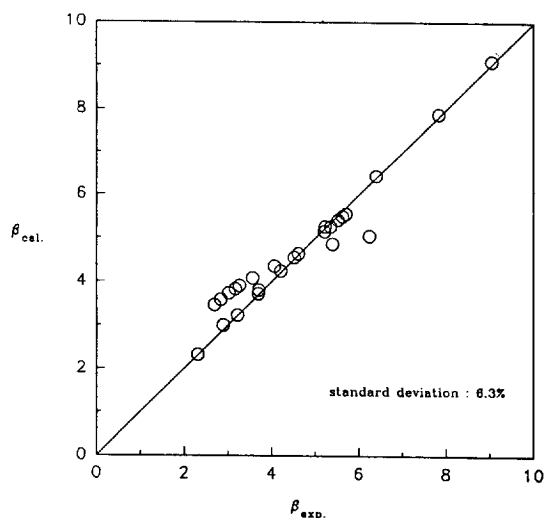


Fig. 9. Comparison of  $\beta_{exp.}$  with  $\beta_{cal.}$

QX와  $AH_2$ 의 농도를 각각 15 mmol/l와 0.193 mol/l로 고정하고 BK의 농도를 96 mmol/l에서 1,536 mmol/l까지 변화시키면서  $O_2$ 의 흡수속도,  $R_A$ 를 측정하였다. 대표적으로 BK의 농도 96 mmol/l에 대해서 흡수시간변화에 대한  $O_2$ 의 흡수부피변화를 Fig. 7에 나타내었다. 직선의 기울기로부터  $R_A$ ,  $16.3 \times 10^{-7}$  mol/s를 구하고, 식 (50)으로부터  $\gamma$ 를 구하였다. BK 농도변화에 대한  $\gamma$ 를 구하여  $1/\gamma^2$ 을  $[BK]_0$ 에 대해서 도시하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 plot는 선형관계가 성립되었다. 식 (59)에서 나타난 바와 같이 Fig. 8의 절편으로부터  $K_3$ 를 구하고 기울기로부터  $K_1$ 를 구할 수 있다. Fig. 8에서 절편  $c_4$  0.0364, 기울기 0.031과 식 (60)과 (61)로부터 구한  $K_3$ 는 15.16 l/mol,  $K_1$ 은 3.33이었다.

QX,  $AH_2$ 와 BK의 농도변화에 대해서 구한 반응속도계 실험치,  $\beta_{exp}$ 와  $k_4$ ,  $K_1$  및  $K_3$ 를 사용하여 식 (42), (50)으로부터 구한 계산치,  $\beta_{cal}$ 을 Fig. 9에 도시하였으며, 실험치는 계산치에 평균편차 6.3% 이내에 잘 만족하였다.

## 5. 결 론

준회분식 교반조 흡수기에서 상이동촉매 Aliquat 336을 사용하여 diphenylmethane의  $O_2$ 에 의한 산화반응 실험을 행하였다. 반응조건 25°C, 대기압, 교반속도 400 rpm에서 염기로서 potassium *tert*-butoxide, 상이동촉매로서 Aliquat 336과 반응물을 용해한 벤젠용액과  $O_2$  기체를 접촉시켜  $O_2$ 의 기체흡수 초기속도를 측정하였다. 벤젠과 반응물용액에서 각각 측정된 기체흡수 초기속

도로부터 반응속진계수를 구하고 이로부터 반응속도정수,  $k_4$ , 촉매중간체, QOH와 potassium *tert*-butoxide와의 평형상수  $K_1$ 과 QOH와 diphenylmethane의 평형상수  $K_3$ 를 구하였으며, 이들 값은 각각 12.57 l/mol·s, 3.33 및 15.16 l/mol이었다. 기-액-고 불균일계에서 상이동촉매에 의한 반응메카니즘을 경막설에 의한 화학반응이 수반한 물질전달기구로서 해석할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 1993년도 부산대학교 산·학·연 공동기술 개발 사업계획에 의해 수행한 연구 결과입니다.

## 사용기호

$a$  : gas-liquid interfacial area [cm<sup>2</sup>]  
 $D_{O_2}$  : diffusion coefficient of O<sub>2</sub> [cm<sup>2</sup>/s]  
 $k_i$  : reaction rate constant [cm<sup>3</sup>/mol·s]  
 $k_L$  : liquid-side mass transfer coefficient [cm/s]  
 $K_1$  : equilibrium constant defined by eq. (38)  
 $K_2$  : equilibrium constant defined by eq. (39)  
 $K_3$  : overall equilibrium constant defined by eq. (40) [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $N_{O_2}$  : gas absorption rate per unit interfacial area for the solution [mol/cm<sup>2</sup> s]  
 $N_{O_2}^o$  : gas absorption rate per unit interfacial area for benzene [mol/cm<sup>2</sup> s]  
 $r_i'$  : specific rate of reaction [mol/cm<sup>2</sup> s]  
 $r_i$  : reaction rate [mol/cm<sup>3</sup> s]  
 $R_A$  : gas absorption rate for the solution [mol/s]  
 $R_A^o$  : gas absorption rate for benzene [mol/s]  
 $t$  : absorption time [s]  
 $T$  : absolute temperature [K]  
 $V$  : liquid volume [cm<sup>3</sup>]

## 그리스 문자

$\beta$  : absorption enhancement factor defined by eq. (49)  
 $\gamma$  : coefficient defined by eq. (51)  
 $\mu$  : viscosity [cp]

## 하첨자

$i$  : gas-liquid interface  
 $o$  : organic phase

$\phi$  : initial value

## 참고문헌

1. Weber, W. P. and Gokel, G. W.: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York(1977).
2. Starks, C. M. and Liotta, C.: "Phase Transfer Catalysis-Principle and Techniques", Academic Press, New York(1978).
3. Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.: "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, 2nd Ed., Weinheim (1983).
4. Starks, C. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, DC. (1987).
5. Bartok, W., Rosenfeld, D. D. and Schriesheim, A.: *J. Org. Chem.*, **28**, 410(1963).
6. Feldman, D. and Rabinovitz, M.: *J. Org. Chem.*, **53**, 3779(1988).
7. Alneri, E., Bottaccio, G. and Carletti, V.: *Tetrahedron Lett.*, 2117(1977).
8. Yamashita, J., Ishikawa, S. and Hashimoto, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 736(1980).
9. Garcia, B. J., Gokel, G. W. and Tudor, P. W.: "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, p. 313, New York(1978).
10. Alper, H., Januszkiewicz, K. and Smith, D. J. H.: *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2263(1985).
11. Zahalka, H. A., Januszkiewicz, K. and Alper, H.: *J. Mol. Catal.*, **35**, 249(1986).
12. Wasserman, H. H. and Pickett, J. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4695(1982).
13. Januszkiewicz, K. and Alper, H.: *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5163(1983).
14. Clark, J. H. and Goodall, D. M.: *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1097(1983).
15. Rozwadoska, M. V. and Brozda, D.: *Can. J. Chem.*, **58**, 1239(1980).
16. Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 107(1993).
17. 高松武郎: "化學工學便覽", 丸善株式會社, p. 60(1988).
18. Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill Book Co., p. 17(1970).