

Tetrabutylammonium Hydrogen Sulfate에서 O₂ 기체에 의한 Diphenylmethane의 산화반응

박상옥[†] · 박대원 · 서동수 · 허남환*

부산대학교 공과대학 화학공학과

*산업과학기술연구소

(1994년 8월 22일 접수, 1995년 2월 7일 채택)

Oxidation of Diphenylmethane by O₂ Gas with Tetrabutylammonium Hydrogen Sulfate

Sang-Wook Park, Dae-Won Park, Dong-Soo Suh and Nam-Hwan Heo*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

*Research Institute of Industrial Science & Technology

(Received 22 August 1994; accepted 7 February 1995)

요 약

상이동촉매 tetrabutylammonium hydrogen sulfate의 벤젠 용액과 NaOH 수용액의 불균일계에서 상이동촉매의 평형실험과 25°C, 대기압에서 준 회분식 교반조 흡수기를 사용하여 O₂에 의한 diphenylmethane의 산화반응실험을 행하였다. 평형실험으로부터 QX와 QOH의 평형상수 K₁과 K₂ 및 QOH와 diphenylmethane의 평형상수 K₃를 측정하였으며, 이들 값은 각각 2.01×10^{-6} mol/l, 2.5×10^4 l/mol, 3.0 mol/l이었다. O₂의 초기흡수속도로부터 얻어진 반응촉진계수값을 사용하여 산화반응의 반응속도정수 k, 1.01 l/mol s를 구하였다. 기-액-액 불균일계에서 상이동촉매에 의한 반응메카니즘을 경막설에 의한 화학반응이 수반한 물질전달기구로서 해석하였다.

Abstract—The oxidation of diphenylmethane by oxygen was carried out in a liquid-liquid heterogeneous system with benzene solution of tetrabutylammonium hydrogen sulfate as a phase transfer catalyst and aqueous solution of sodium hydroxide as a base using a stirred absorber at 25°C and an atmospheric pressure. The equilibrium constants, K₁, K₂, K₃, between the intermediates of catalyst, base, and reactant were obtained from equilibrium experiment, and their values, 2.01×10^{-6} mol/l, 2.5×10^4 l/mol and 3.0 mol/l, respectively. The reaction rate constants of oxidation of diphenylmethane with oxygen was obtained from the experimental enhancement factor of initial rate of oxygen absorption, and its value 1.01 l/mol s. The reaction mechanism by the phase transfer catalyst at the interface of the gas-liquid-liquid heterogeneous system was analyzed by mass transfer mechanism with chemical reaction using the film theory.

1. 서 론

상이동촉매에 의한 불균일계 반응에 관한 연구[1-4]는 대부분 액-액 또는 액-고간 반응계이며, 기체흡수에

의한 반응에서 상이동 촉매를 사용한 연구는 다음과 같이 O₂를 산화제로 한 산화반응에 지나지 않는다. 상이동촉매를 사용하여 O₂ 흡수에 의한 산화반응으로는 pyrrole과 picoline[5], diphenylmethane[6], fluorene

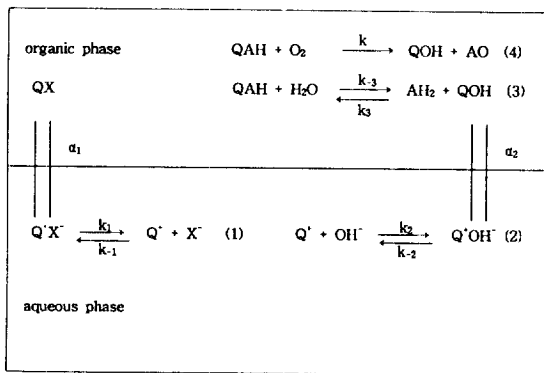


Fig. 1. Oxidation model of AH₂ by O₂ with TBAHS in organic-aqueous heterogeneous system.

[7, 8], aniline[9], butene[10], styrene[11], 1,2-benzoquinone[12], n-octene[13], arene[14], Reissert 화합물[15] 등이 있다.

이들 연구들은 상이동 촉매의 종류, 반응온도, O₂의 분압 등의 실험변수에 대한 반응물의 전화율을 측정하여 생성물의 수율과 반응속도를 측정하고 반응조건을 구하는 것을 목적으로 한 연구뿐이고, 액체에 흡수된 O₂, 반응물 및 생성물의 확산속도가 유효한 단계를 기-액-액간 불균일계에서 반응속도에 영향을 미치고 실험변수에 대한 동력학적 고찰은 언급되어 있지 않다. Park과 Suh[16]는 O₂-diphenylmethane-potassium *tert*-butoxide계의 기-액-고 불균일계에서 상이동촉매 tricaprylmethylammonium chloride을 사용하여 경막설에 의한 물질 전달기구로부터 diphenylmethane의 산화반응을 해석하고 O₂의 기체흡수속도 측정값으로부터 산화반응 속도상수를 구하였다.

본 연구에서는 전보[16]의 연속 연구로서 기-액-액간 불균일계에서 상이동촉매를 사용하여 불균일 접촉계면을 통한 용질의 화학반응을 수반한 물질전달기구로부터 반응속도를 해석하고, 기체의 흡수속도와 상이동촉매의 분배계수 및 평형상수를 구하여 이들 측정값으로부터 약 고체상의 산화반응에 관한 반응기구를 고찰하였다. 사용한 기-액-액 불균일상은 O₂-diphenylmethane-benzene-NaOH-H₂O계이며, 상이동촉매로서는 유기상에 용해하는 tetrabutylammonium hydrogen sulfate(TBAHS)를 사용하였다.

2. 이 론

상이동촉매, TBAHS(QX)와 diphenylmethane(AH₂) 이 용해된 benzene 유기상과 NaOH 수용액상의 액-액

불균일계에 O₂를 흡수시켜 AH₂와 O₂의 산화반응이 Fig. 1에서와 같은 단계로 이루어 진다고 가정한다. 유기상으로부터 수용액상으로 이동된 QX는 식 (1)에서와 같이 Q⁺인 [CH₃(CH₂)₃]₄N⁺와 X⁻인 HSO₄⁻로 해리되며, Q⁺는 식 (2)에서와 같이 OH⁻와 반응하여 Q⁺OH⁻를 생성한다. Q⁺OH⁻는 유기상으로 이동하여 식 (3)과 같이 반응물 AH₂와 반응하며 생성된 QAH는 식 (4)와 같이 O₂와 반응하여 diphenone(AO)과 QOH를 생성한다. 여기서 QOH는 반복하여 반응을 진행시킨다.

(1), (2), (3)반응이 순간가역반응으로 가정하여 이들 반응의 평형상수를 다음과 같이 정의하고,

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

$$K_2 = \frac{[Q^+OH^-]}{[Q^+][OH^-]} \quad (6)$$

$$K_3 = \frac{[AH_2][QOH]}{[QAH]} \quad (7)$$

QX와 QOH의 분배계수 α_1 , α_2 를 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha_1 = \frac{[Q^+X^-]}{[QX]} \quad (8)$$

$$\alpha_2 = \frac{[Q^+OH^-]}{[QOH]} \quad (9)$$

기체-액체 접촉계면에서 액체측 농도구배가 존재하는 경막설을 사용하여 각 성분의 확산방정식을 다음과 같이 나타낼 수 있다[17].

$$D_{QOH} \frac{d^2[QOH]}{dz^2} - r_3 + r = 0 \quad (10)$$

$$D_{AH_2} \frac{d^2[AH_2]}{dz^2} - r_3 = 0 \quad (11)$$

$$D_{QAH} \frac{d^2[QAH]}{dz^2} - r_3 + r = 0 \quad (12)$$

$$D_{O_2} \frac{d^2[O_2]}{dz^2} - r = 0 \quad (13)$$

이들 식에서 반응속도식 r_3 , r 은 다음과 같이 정의한다.

$$r_3 = k_3[QOH][AH_2] - k_{-3}[QOH] \quad (14)$$

$$r = k[QAH][O_2] \quad (15)$$

Fig. 1에서 각 성분들이 비회발성일 경우 기-액 접촉

계면 ($z=0$)에서 각 성분의 플럭스에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$0 = -D_{\text{QOH}} \frac{d[\text{QOH}]}{dz} \Big|_{z=0} + \frac{V}{a} r_3 - \frac{V}{a} r \quad (16)$$

$$0 = -D_{\text{AH}_2} \frac{d[\text{AH}_2]}{dz} \Big|_{z=0} + \frac{V}{a} r_3 \quad (17)$$

$$0 = -D_{\text{QAH}} \frac{d[\text{QAH}]}{dz} \Big|_{z=0} - \frac{V}{a} r_3 + \frac{V}{a} r \quad (18)$$

$$N_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2} \frac{d[\text{O}_2]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (19)$$

반응 (3)이 순간가역반응이므로 r_3 는 0이 되며, 상기 확산 방정식, (10)-(13)과 기-액 접촉면적에서 물질수지식, (16)-(19)는 다음과 같이 재정리된다.

$$D_{\text{QOH}} \frac{d^2[\text{QOH}]}{dz^2} + r = 0 \quad (20)$$

$$D_{\text{AH}_2} \frac{d^2[\text{AH}_2]}{dz^2} = 0 \quad (21)$$

$$D_{\text{QAH}} \frac{d^2[\text{QAH}]}{dz^2} - r = 0 \quad (22)$$

$$D_{\text{O}_2} \frac{d^2[\text{O}_2]}{dz^2} - r = 0 \quad (23)$$

$$0 = -D_{\text{QOH}} \frac{d[\text{QOH}]}{dz} \Big|_{z=0} - r \quad (24)$$

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

$$0 = -D_{\text{QAH}} \frac{d[\text{QAH}]}{dz} \Big|_{z=0} + r \quad (26)$$

$$N_{\text{O}_2} = -D_{\text{O}_2} \frac{d[\text{O}_2]}{dz} \Big|_{z=0} \quad (27)$$

Fig. 1에서 유기상에 용해한 상이동 촉매, QX와 반응물 AH_2 의 초기농도, $[\text{Q}^+]_0$ 와 $[\text{AH}_2]_0$ 에 Q^+X^- , Q^+OH^- 및 QOH의 평형농도를 식 (5)-(9)로부터 구하여 유기상의 QAH의 농도, $[\text{QAH}]$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{QAH}] = \frac{K_1 K_2 \alpha_1}{K_3 \alpha_2} [\text{AH}_2]_0 [\text{QX}]_0 \quad (28)$$

식 (28)에서 알 수 있는 바와 같이 $[\text{QAH}]$ 는 초기 반응에서 QX, AH_2 의 초기 농도, $[\text{AH}_2]_0$, $[\text{QX}]_0$ 에 의

존함을 알 수 있다.

따라서 식 (13)의 확산방정식은 식 (15)를 사용하여 다음과 같이 식 (29)로 재정리된다.

$$D_{\text{O}_2} \frac{d^2[\text{O}_2]}{dz^2} - k[\text{QAH}][\text{O}_2] = 0 \quad (13)'$$

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

식 (29)의 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} z=0; [\text{O}_2] &= [\text{O}_2]_i \\ z=\delta; [\text{O}_2] &= [\text{O}_2]_o \end{aligned} \quad (30)$$

여기서 z 는 기-액 계면으로부터 O_2 의 농도구배가 존재하여 확산되는 O_2 의 확산위치를 나타낸다.

식 (29)의 방정식의 해로부터 $z=0$ 에서 O_2 의 농도구배, $d[\text{O}_2]/dz|_{z=0}$ 을 구하여 식 (19)에 대입하면 다음과 같은 O_2 의 플럭스, N_{O_2} 를 구할 수 있다.

$$N_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_2]_i \sqrt{D_{\text{O}_2} k [\text{QAH}]}}{\tanh \left[\frac{\sqrt{D_{\text{O}_2} k [\text{QAH}]} \delta}{k_L} \right]} - \frac{[\text{O}_2]_o \sqrt{D_{\text{O}_2} k [\text{QAH}]}}{\sinh \left[\frac{\sqrt{D_{\text{O}_2} k [\text{QAH}]} \delta}{k_L} \right]} \quad (31)$$

Benzene 용액에 O_2 의 화학반응을 수반하지 않은 물리흡수속도, $N_{\text{O}_2}^0$ 를 다음과 같이 정의하고,

$$N_{\text{O}_2}^0 = k_L ([\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_o) \quad (32)$$

물리흡수와 화학흡수에서 액체본체에서의 O_2 의 농도, $[\text{O}_2]_o$ 가 기-액계면에서의 농도, $[\text{O}_2]_i$ 보다 매우 적어 무시하면, 화학반응을 수반한 경우의 흡수속도와 수반하지 않은 경우의 흡수속도 식 (31)과 (32)는 다음과 같다.

$$N_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_2]_i \sqrt{D_{\text{O}_2} k [\text{QAH}]}}{\tanh \left[\frac{\sqrt{D_{\text{O}_2} k [\text{QAH}]} \delta}{k_L} \right]} \quad (33)$$

$$N_{\text{O}_2}^0 = k_L [\text{O}_2]_i \quad (34)$$

반응촉진계수, β 를 식 (35)와 같이 정의하면,

$$\beta = \frac{N_{\text{O}_2}}{N_{\text{O}_2}^0} \quad (35)$$

식 (33), (34)와 (35)를 사용하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \quad (36)$$

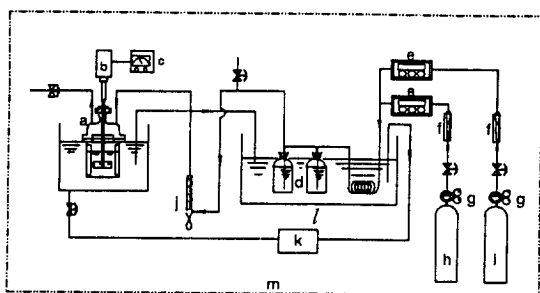


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| a: Agitated vessel | h: O ₂ cylinder |
| b: Motor | i: N ₂ 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 | |

$$\text{여기서, } \gamma = \frac{\sqrt{D_{O_2} k [QAH]}}{k_L} \quad (37)$$

β의 실험값과 식 (36)과 (37)을 사용하여 반응 (4)에서 반응속도 상수, k를 구한다.

3. 실험

소정의 농도로 조제한 유기상과 수용액상의 용액 30 ml를 각각 취하여 100 ml 플라스크에 주입한 후 항온조에서 전자 교반기(ADVANTEC SR-306)를 사용하여 내용물을 격렬하게 진탕하여 수용액상과 유기상에서의 각 성분의 농도가 일정한 값에 도달했을 경우 평형농도라고 가정하였다. 유기상의 AH₃의 농도는 기체체크로마토그래피(Hewlett Packard II with FID, OV-17)로 측정하였고, 수용액상의 Q⁺의 농도는 Q⁺와 Orange II 착화합물을 chloroform으로 원심분리로부터 추출하여 자외선 분광광도계(Cecil 94, 482 nm)에 의해 측정하였으며[18], OH⁻의 농도는 지시약 phenolphthalein을 사용하여 적정하여 측정하였다.

기-액-액 불균일계에서 상이동촉매 반응 실험을 기체흡수기(Fig. 2)에서 행하여 O₂의 흡수속도를 측정하였다. 흡수기는 내경 40 mm, 높이 143 mm인 원통형 파이렉스(pyrex) 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, 분산상이 완전히 분산된 상태로 교반기를 회전시

켰다. 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 benzene 용액 포화조를 통과시켜 흡수기 내의 기-액 접촉에서 benzene이 기체쪽으로 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 O₂의 시간변화에 따라 측정된 부피변화로부터 기체의 흡수속도를 구하였다.

실험에 사용된 N₂와 O₂는 순도 99.5% 이상의 기체를 사용하였으며, diphenylmethane(Aldrich Chem. Co. Ltd.), NaOH(Junsei Chem. Co. Ltd.), benzene(Junsei Chem. Co. Ltd.) 그리고 tetrabutylammonium hydrogen sulfate(Aldrich Chem. Co. Ltd.)는 특급시약 그대로 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. TBAHS의 평형상수 및 분배계수

Fig. 1에서와 같이 유기상에 용해한 상이동촉매, QX는 유기상과 수용액상에 분배되고, 수용액상에 QX는 수용액상에 용해한 NaOH와 반응하여 평형이 유지될 경우 평형상수 및 분배계수, α₁, α₂, K₁, K₂, K₃를 식 (5)-(9)와 같이 정의하였다.

QX의 분배계수, α₁과 평형상수, K₁를 구하기 위하여 Fig. 1에서 반응식 (1)만을 고려해야 하기 때문에 수용액상이 물인 경우 Q⁺의 물질수지식은 다음과 같다.

$$[QX]_0 = [QX] + [Q^+X^-] + [Q^+] \quad (38)$$

수용액상에서 측정되는 Q⁺의 농도, [Q⁺]_{obs}는 다음과 같다.

$$[Q^+]_{obs} = [Q^+X^-] + [Q^+] \quad (39)$$

수용액상에서 해리된 Q⁺와 X⁻의 농도는 동일하기 때문에 식 (5), (38) 및 (39)로부터 다음과 같은 식 (40)을 얻을 수 있으며, QX의 농도변화에 대한 Q⁺의 평형농도, [Q⁺]_{obs}를 측정하여 식 (40)으로부터 α₁과 K₁를 구할 수 있다.

$$\frac{[Q^+]_{obs}}{\sqrt{[QX]_0 - [Q^+]_{obs}}} = \alpha_1 \sqrt{[QX]_0 - [Q^+]_{obs}} + \sqrt{K_1 \alpha_1} \quad (40)$$

수용액상이 NaOH 수용액일 경우, QOH의 분배계수, α_2 와 평형상수, K_2 를 구하기 위하여 Fig. 1의 반응식 (1)과 (2)를 포함한 반응계를 고려해야 하며, 이 때 수용액상에 존재하는 X와 OH⁻의 물질수지식은 식 (41)과 (42)로 주어진다.

$$[QX]_0 = [QX] + [Q^+X^-] + [X^-] \quad (41)$$

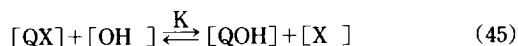
$$[NaOH]_0 = [OH^-] + [Q^+OH^-] + [QOH] \quad (42)$$

또한 수용액상에서 측정되는 Q⁺와 OH⁻의 농도, $[Q^+]_{obs}$ 와 $[OH^-]_{obs}$ 는 식 (43)과 (44)로 주어진다.

$$[Q^+]_{obs} = [Q^+X^-] + [Q^+OH^-] + [Q^+] \quad (43)$$

$$[OH^-]_{obs} = [Q^+OH^-] + [OH^-] \quad (44)$$

한편, 유기상과 수용액상의 각 성분의 농도에 대한 총괄 반응식은 아래 식 (45)와 같이 나타낼 수 있으며, 여기서 총괄반응 평형상수, K를 식 (46)으로 정의한다.



$$K = \frac{[QOH][X^-]}{[QX][OH^-]} = K_1 K_2 \alpha_1 / \alpha_2 \quad (46)$$

식 (41), (42) 및 (44)로부터 유기상의 QX 농도, $[QX]$ 와 식 (42) 및 (43)으로부터 유기상의 QOH 농도, $[QOH]$ 를 각각 아래식 (47), (48)과 같이 실측치로서 나타낼 수 있다.

$$[QX] = [QX]_0 - [Q^+]_{obs} - ([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}) \quad (47)$$

$$[QOH] = [NaOH]_0 - [OH^-]_{obs} \quad (48)$$

그리고, 식 (8), (42) 및 (47)을 사용하여 X의 농도, $[X^-]$ 를 식 (49)와 같이 실측치들로부터 구할 수 있으며,

$$[X^-] = [QX]_0 - (1 + \alpha_1)([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}) \quad (49)$$

식 (9), (42) 및 (43)을 사용하여 OH⁻의 농도, $[OH^-]$ 을 식 (50)과 같이 실측치들로부터 구할 수 있다.

$$[OH^-] = [NaOH]_0 - (1 + \alpha_2)([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}) \quad (50)$$

식 (46)-(49)를 식 (45)에 대입하여 얻어진 다음과 같은 식 (51)로부터 Q⁺와 OH⁻의 측정값, $[Q^+]_{obs}$ 와 $[OH^-]_{obs}$ 를 사용하여 α_2 와 K_2 를 구할 수 있다.

$$\frac{[QX]_0 - (1 + \alpha_1)([QX]_0 - [Q^+]_{obs} - ([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}))}{K_1 \alpha_1 ([QX]_0 - [Q^+]_{obs} - ([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}))} = \frac{K_2}{\alpha_2} \left\{ \frac{[OH^-]_{obs}}{[NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}} \right\} - K_2 \quad (51)$$

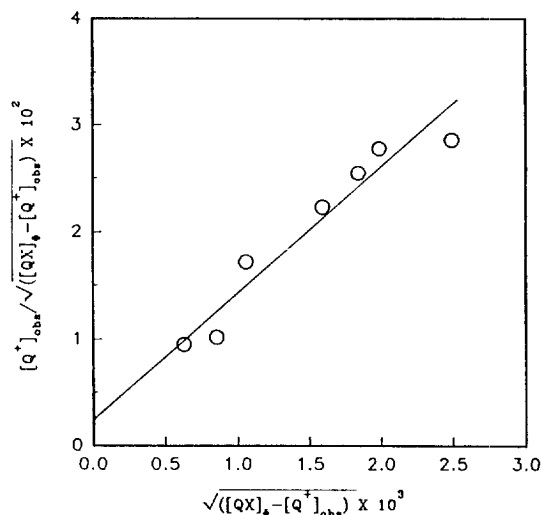


Fig. 3. Equilibria of QX for benzene-water system at 25 °C.

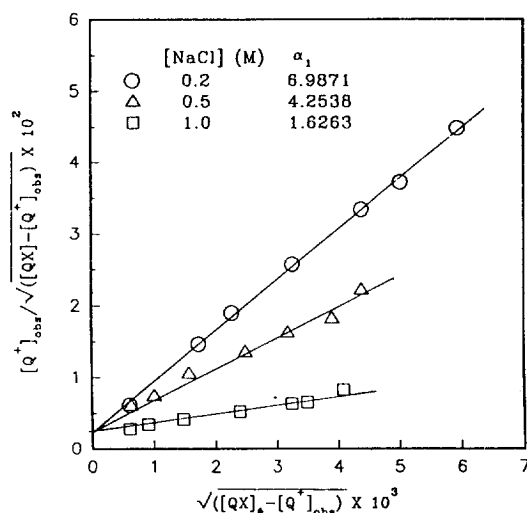


Fig. 4. Equilibria of QX for benzene-NaCl system at 25 °C.

$$= \frac{K_2}{\alpha_2} \left\{ \frac{[OH^-]_{obs}}{[NaOH]_0 - [OH^-]_{obs}} \right\} - K_2 \quad (51)$$

수용액상이 물인 경우 QX의 분배 및 평형상수, α_{1w} 와 K_1 을 구하기 위해 benzene 용매에 QX의 농도를 5×10^{-6} mol/l에서 1×10^{-4} mol/l의 범위까지 변화시키면서 수용액상에서 Q⁺의 농도, $[Q^+]_{obs}$ 를 측정하여 식 (40)의 좌측을 $\sqrt{[QX]_0 - [Q^+]_{obs}}$ 로 도식하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 실선으로 나타낸 직선은 실험치의 최

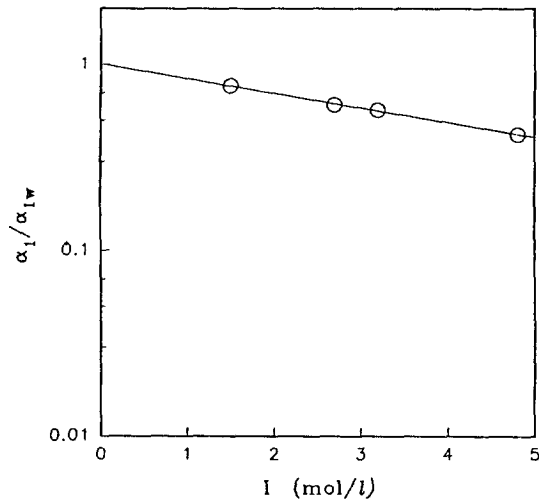


Fig. 5. Correlation of distribution coefficient of Q^+X^- between benzene and aqueous NaCl solution at 25 °C.

소자승법에 의해 구하였으며, 직선의 기울기와 절편으로부터 구한 α_{1w} 는 10.50, K_1 은 2.01×10^{-6} mol/l이었다. Fig. 3에 도시된 실험치들은 95% 신뢰한계 범위에 속하였다.

수용액상의 이온강도의 변화에 대한 QX의 분배계수, α_1 를 구하기 위해, NaCl의 농도를 1.5, 2.7, 3.2, 4.8 mol/l로 변화시키고 각 NaCl 농도에서 QX의 농도가 1×10^{-4} 에서 1×10^{-3} mol/l 범위로 변화시키면서 평형농도 $[Q^-]_{obs}$ 를 측정하여 식 (40)의 좌측을 $\sqrt{[QX]_0 - [Q^+]_{obs}}$ 로 도시하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 NaCl 각 농도에 대한 실험치들은 직선관계가 성립되었으며, 직선의 기울기로부터 α_1 값들을 구하였다. NaCl농도 1.5, 2.7, 3.2, 4.8 mol/l에서 α_1 값은 각각 8.02, 6.37, 5.95, 4.41이었다.

전해질 수용액에서 QX의 분배계수와 이온강도의 관계를 구하기 위하여 α_1 값과 α_{1w} 값의 비를 이온강도에 따라 도시하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 실험치들은 직선을 만족하였으며, 이 직선의 기울기 값은 0.0784이었다. Van Krevelen과 Hoftijzer[19]의 전해질 수용액에서 이온강도와 기체 용해도에 대한 상관 관계식과 같은 형태로 나타내면 QX의 이온강도에 대한 분배계수의 상관관계식은 식 (52)와 같다.

$$\log \left[\frac{\alpha_1}{10.50} \right] = -0.0784[NaCl] \quad (52)$$

여기서, NaCl의 염류효과계수(salting-out parameter),

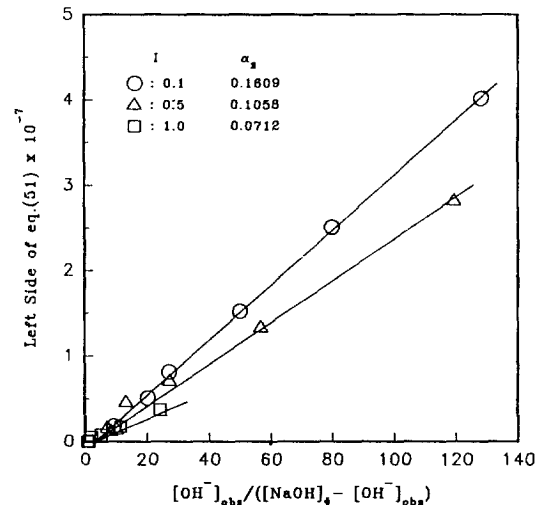


Fig. 6. Equilibria of Q^+OH^- for benzene-aqueous NaOH solution system at 25 °C.

$K_{Q^+X^-,NaCl}$ 는 0.0784이다.

수용액상이 NaOH 수용액인 경우 QX의 분배계수 및 평형상수, α_1 과 K_1 은 반응식 (1)만 고려하여야 하나 실제 QX의 Q^+ 와 OH^- 가 반응하므로 반응식 (2)를 함께 취급해야 한다. 따라서 $[Q^+]_{obs}$ 의 측정값은 반응식 (2)를 고려한 경우이기 때문에 식 (40)으로부터 α_1 과 K_1 을 구할 수 없다.

전해질 용액에서 이온의 염류효과 계수와 이온강도에 기여되는 이온의 기여도(participation coefficient)와의 관계식[20]으로부터 NaOH 수용액에서 Q^+X^- 의 염류효과계수를 산출한다. Q^+X^- -NaCl계에서 NaCl의 염류효과계수, $K_{Q^+X^-,NaCl}$ 와 Q^+X^- -NaOH계에서 NaOH의 염류효과계수, $K_{Q^+X^-,NaOH}$ 는 각각 식 (53), (54)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{Q^+X^-,NaCl} = i_{Q^+X^-} + i_{Na^+} + i_{Cl^-} \quad (53)$$

$$K_{Q^+X^-,NaOH} = i_{Q^+X^-} + i_{Na^+} + i_{OH^-} \quad (54)$$

액-액 평형에서 얻어진 Cl^- , Na^+ 와 OH^- 의 기여도 i_{Cl^-} , i_{Na^+} 와 i_{OH^-} 값을 문헌치[19] 0.0021, 0.0091와 0.0066을 사용하면 식 (53)과 (54)로부터 $K_{Q^+X^-,NaOH}$ 는 0.0829를 얻을 수 있다. 따라서 NaCl과 NaOH 수용액에서 QX의 분배계수는 다음과 같은 실험식으로 나타낼 수 있다.

$$\log \left[\frac{\alpha_1}{10.50} \right] = -(0.0784[NaCl])$$

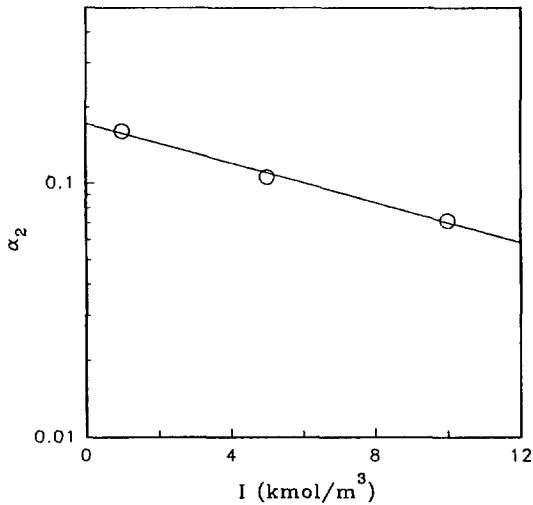


Fig. 7. Correlation distribution coefficient of Q^+OH^- between benzene and aqueous NaOH solution at 25 °C.

$$+0.0829[NaOH]) \quad (55)$$

QX-NaOH 계에서 QOH의 분배계수, α_2 와 평형상수, K_2 를 구하기 위해 benzene에 NaOH의 농도, $[NaOH]_0$ 를 0.1, 0.5, 1.0 mol/l의 범위까지 변화시켜 수용액상에서의 $[Q^+]_{obs}$ 와 $[OH^-]_{obs}$ 의 측정값으로부터 식 (51)의 좌측을 $[OH^-]_{obs}/([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs})$ 도식하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 직선의 기울기와 절편으로부터 구한 NaOH 각 농도에 대한 QOH의 분배계수, α_2 는 0.1609, 0.1058, 0.0712이며, 평형상수, K_2 는 2.5×10^4 l/mol이었다.

Fig. 7에 NaOH, 1.0, 5.0, 10.0 mol/l 각 농도에 대하여 α_2 값을 도식하였으며, 직선의 절편으로부터 α_{2w} 는 0.1724, 기울기로부터 NaOH의 염류효과계수, $K_{Q^+OH^-,NaOH}$ 는 0.0392이었다. 따라서 NaOH 수용액에서 QOH의 분배계수는 식 (56)과 같이 얻을 수 있었다.

$$\log \left[\frac{\alpha_2}{0.1724} \right] = -0.0392[NaOH] \quad (56)$$

반응 (3)을 포함한 평형관계에서 평형상수 K_3 를 구하기 위하여 물질수지로부터 식 (7)에서 정의한 각 농도를 측정치 값으로 나타내면, 식 (57), (58) 및 (59)로 나타낼 수 있으며, 이들 식을 식 (7)에 대입하여 다음과 같은 식 (60)을 얻는다.

$$[AH_2] = [AH_2]_{obs} \quad (57)$$

$$[QOH] = [NaOH]_0 - [OH^-]_{obs} \quad (58)$$

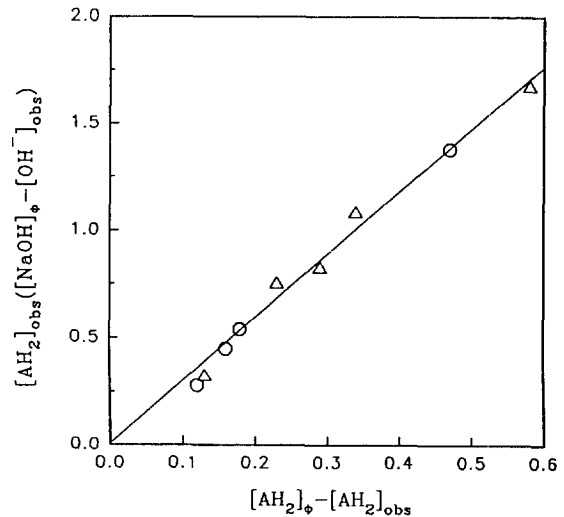


Fig. 8. $[AH_2]_{obs}([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs})$ vs. $[AH_2]_0 - [AH_2]_{obs}$. (○: $[QX]_0 = 0.522$ mol/l, △: $[QX]_0 = 0.045$ mol/l)

$$[QAH] = [AH_2]_0 - [AH_2]_{obs} \quad (59)$$

$$[AH_2]_{obs}[NaOH]_0 - [OH^-]_{obs} = K_3([AH_2]_0 - [AH_2]_{obs}) \quad (60)$$

$[QX]_0$, 0.045 mol/l과 0.522 mol/l에서 NaOH의 초기 농도, $[NaOH]_0$ 를 5.2에서 11.3 mol/l, AH_2 의 초기농도를 0.5에서 2.1 mol/l까지 변화시키면서 평형실험을 행하였다. NaOH와 AH_2 각 농도에서 측정된 OH^- 와 AH_2 의 농도, $[OH^-]_{obs}$ 와 $[AH_2]_{obs}$ 로부터 구한 $[AH_2]_{obs}([NaOH]_0 - [OH^-]_{obs})$ 와 $[AH_2]_0 - [AH_2]_{obs}$ 를 도식하여 Fig. 8에 나타내었다. 식 (60)에서 나타난 바와 같이 Fig. 8의 실험치들은 촉매의 농도에 무관하게 원점을 지나는 직선을 만족하였으며 직선의 기울기로부터 식 (60)을 사용하여 구한 평형상수, K_3 는 3.0 mol/l이었다.

4-2. 기-액-액 불균일 상간 촉매반응

상이동촉매를 사용하여 O_2 에 의한 AH_2 의 산화반응 속도, k 를 구하기 위하여 AH_2 와 QX의 일정농도의 벤젠용액, 20 ml와 NaOH 수용액 20 ml를 교반조에 주입한 후 교반속도 500 rpm에서 액-액 불균일 액체를 균일하게 분산시켜 흡수시간변화에 따라 흡수한 O_2 의 부피를 측정하였다. 대표적으로 Fig. 9에 AH_2 의 농도, 1.5 mol/l, NaOH, 11.3 mol/l, QX, 0.049 mol/l에서 흡수시간 변화에 대한 O_2 의 흡수부피변화를 도식하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 원점을 지나고 직선을 잘 만족하였다. 직선의 기울기로부터 O_2 의 초기흡수속도, R_4 를 구할 수 있었으며, 이 때 그 값은 6.15×10^{-8}

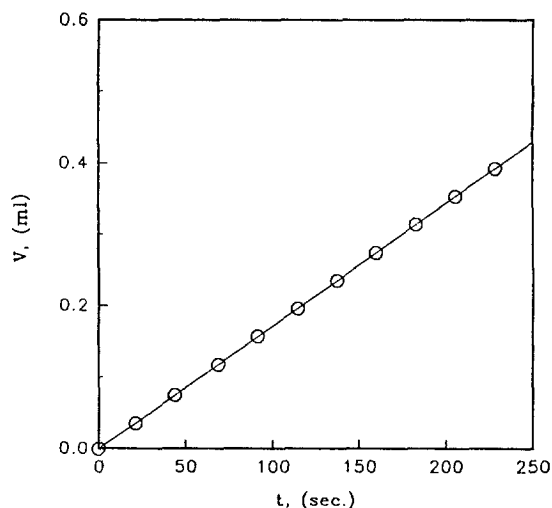


Fig. 9. Volume change of O₂ absorption into AH₂-NaOH-TBAHS system at 25°C, 1 atm.

(NaOH: 11.13 mol/l AH₂: 1.5 mol/l TBAHS: 0.049 mol/l)

mol/s이었다.

또한 동일한 방법으로 벤젠 20 ml와 물 20 ml의 분산용액에 교반속도 500 rpm에서 O₂의 초기흡수속도, R₄^o는 2.76×10⁻⁸ mol/s이었다. 물리흡수와 화학흡수의 경우 동일한 교반속도에서 기-액 접촉면적을 동일한 면적으로 취급할 수 있기 때문에 화학반응을 수반한 O₂의 흡수속도와 수반하지 않은 흡수속도의 비로서 정의한 반응속도 촉진계수 β를 나타내는 식 (35)는 다음과 같이 변형될 수 있으며, 이 식으로부터 β의 실험값을 구할 수 있다.

$$\beta = \frac{R_4}{R_4^o} \quad (61)$$

NaOH와 AH₂의 농도가 각각 11.13 mol/l과 1.5 mol/l에서 QX를 0.049 mol/l에서 0.497 mol/l까지의 농도범위, NaOH와 QX의 농도가 11.08 mol/l과 0.233 mol/l에서 AH₂의 농도를 0.52 mol/l에서 1.97 mol/l 범위 및 AH₂와 QX의 농도, 1.52 mol/l과 0.237 mol/l에서 NaOH 농도, 5.43 mol/l에서 10.32 mol/l까지 변화시키면서 R₄를 측정하였다. 각 농도별로 식 (61)을 사용하여 구한 β의 실험값을 식 (36)에 대입하여 γ를 구하였다. 한편 각 농도에서 QAH의 농도를 식 (28)로부터 구하였다. 이와같이하여 구한 γ²를 QAH의 농도, [QAH]에 대해서 도시하여 Fig. 10에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험치들은 원점을 지나는 직선을 잘 만족

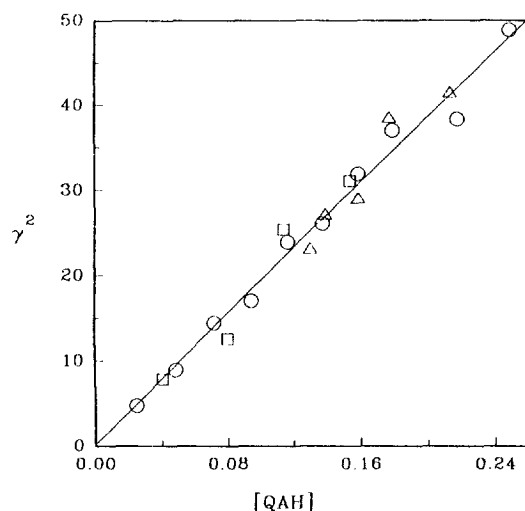


Fig. 10. γ² vs. [QAH].

(○: variables of [QX], □: [AH₂], △: [NaOH])

하였다. 최소자승법을 사용하여 구한 직선의 기울기는 197.5이었으며, 기울기값과 식 (37)로부터 반응속도상수, k를 구할 수 있었다. 여기서 기-액 물질전달계수, k_L은 전보[16]에서 측정된 값, 4.83×10⁻⁴ cm/s와 벤젠 용액에서 O₂의 확산계수는 Wilke-Chang식으로부터 산출한 값, 4.56×10⁻⁵ cm²/s를 사용하였다. 이들 값을 사용하여 구한 k는 1.01 l/mol s이었다. Fig. 10의 실험값들이 직선을 잘 만족하는 것으로 보아 O₂-diphenylmethane-NaOH 기-액-액 불균일 반응계에서 diphenylmethane의 산화반응모델은 경막설에 의한 물질전달기구로 해석할 수 있었다.

NaOH와 AH₂의 농도가 11.13 mol/l과 1.5 mol/l에서 QX의 농도를 변화시키면서 측정한 β와 QX의 농도를 도시하여 Fig. 11에 나타내었다. 실험은 Fig. 10에서 구한 k를 사용하여 식 (28), (36)과 (37)로부터 계산한 β이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 촉매의 농도가 증가함에 따라 β값이 증가하였다. 이것은 식 (28)에서 알 수 있는 바와 같이 QX가 증가함에 따라 QAH가 증가함으로써 식 (36)과 (37)에서 β가 증가하기 때문이다. 또한 Fig. 11에 NaOH와 QX의 농도, 11.08 mol/l, 0.233 mol/l에서 AH₂의 농도변화에 대한 β의 실험값과 계산값을 도시하였다. QX의 변화에 대한 β의 경향과 같은 경향을 나타내었다.

AH₂와 QX의 농도, 1.52 mol/l, 0.237 mol/l에서 NaOH의 농도를 변화시켜 측정한 β와 계산값을 Fig. 12에 나타내었다. 이 그림에서 NaOH 농도가 증가함에 따라 β는 감소하였다. 이것은 NaOH의 농도가 증가함에 따라 식

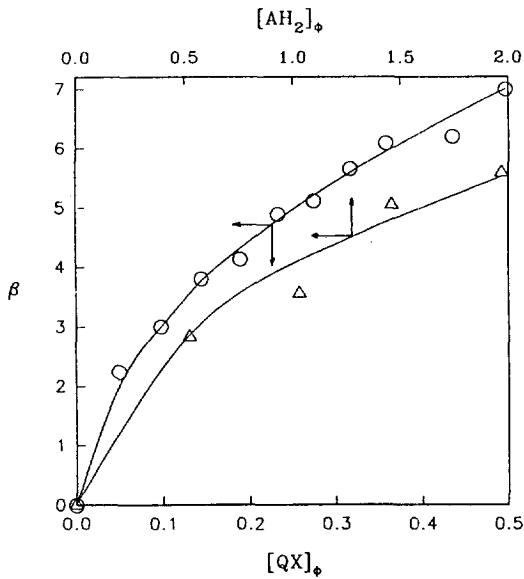


Fig. 11. Enhancement factor β vs. concentration of AH_2 and QX.

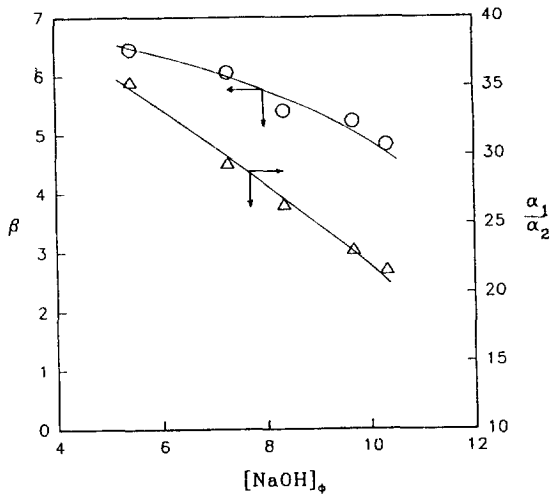


Fig. 12. β and α_1/α_2 vs. $[NaOH]_0$.

(55)와 (56)에서 QX와 QOH의 분배계수 α_1 과 α_2 가 감소하며, Fig. 12에서와 같이 α_1 의 감소경향이 α_2 보다 더 크기 때문에 기인한 것으로 생각된다.

5. 결 론

상이동촉매 tetrabutylammonium hydrogen sulfate와 diphenylmethane의 benzene 용액과 NaOH 수용액계

에서 평형실험을 행하여 QX와 QOH의 평형상수 K_1 과 K_2 및 QOH와 diphenylmethane의 평형상수, K_3 를 구하였으며, 그 값은 각각 $2.01 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, $2.5 \times 10^4 \text{ l/mol}$, 3.0 mol/l 이었다. 준회분식 교반조 흡수기에서 25°C , 대기압, 교반속도 500 rpm, 염기로서 NaOH, 상이동촉매로서 tetrabutylammonium hydrogen sulfate를 사용하여 촉매와 반응물이 용해된 benzene 용액과 NaOH 수용액의 분산계에 O_2 를 흡수시켜 diphenylmethane의 O_2 에 의한 산화반응실험을 행하였다. O_2 의 측정된 초기흡수속도로부터 얻어진 반응속도정수 k 는 1.01 l/mol s 이었다. 기-액-액 불균일계에서 상이동촉매에 의한 반응메카니즘을 경막설에 의한 화학반응이 수반한 물질전달기구로서 해석할 수 있었다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비의 일부를 지원해 주신 한국학술진흥재단('94 자유공모과제)에 감사드립니다.

사용기호

- a : gas-liquid interfacial area [cm^2]
- D_{O_2} : diffusion coefficient of O_2 [cm^2/s]
- k_i : reaction rate constant [$\text{cm}^3/\text{mol s}$]
- I : ionic strength [mol/l]
- i : partition coefficient of electrolyte
- k_L : liquid-side mass transfer coefficient [cm/s]
- K_1 : equilibrium constant defined by eq. (5)
- K_2 : equilibrium constant defined by eq. (6)
- K_3 : overall equilibrium constant defined by eq. (7) [cm^3/mol]
- K_s : salting-out parameter
- N_{O_2} : gas absorption rate per unit interfacial area for the solution [$\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$]
- N_{O_2}'' : gas absorption rate per unit interfacial area for benzene [$\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$]
- r_i' : specific rate of reaction [$\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$]
- r_i : reaction rate [$\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ s}$]
- R_A : gas absorption rate for the solution [mol/s]
- R_A'' : gas absorption rate for benzene [mol/s]
- t : absorption time [s]
- T : absolute temperature [K]
- V : liquid volume [cm^3]

그리이스 문자

- α_1 : distribution coefficient defined by eq. (8)
 α_{1w} : distribution coefficient defined by eq. (8) in the case of water as aqueous phase
 α_2 : distribution coefficient defined by eq. (9)
 β : absorption enhancement factor defined by eq. (35)
 γ : coefficient defined by eq. (37)
 μ : viscosity [cp]

하첨자

- i : gas-liquid interface
 o : organic phase
 ϕ : initial value
 obs : observed value

참고문헌

- Weber, W. P. and Gokel, G. W.: "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York(1977).
- Starks, C. M. and Liotta, C.: "Phase Transfer Catalysis-Principle and Techniques", Academic Press, New York(1978).
- Dehmlow, E. V. and Dehmlow, S. S.: "Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, 2nd Ed., Weinheim (1983).
- Starks, C. M.: "Phase-Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysis, and Applications" *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, DC.(1987).
- Bartok, W., Rosenfeld, D. D. and Schriesheim, A.: *J. Org. Chem.*, **28**, 410(1963).
- Feldman, D. and Rabinovitz, M.: *J. Org. Chem.*, **53**, 3779(1988).
- Alneri, E., Bottaccio, G. and Carletti, V.: *Tetrahedron Lett.*, 2117(1977).
- Yamashita, J., Ishikawa, S. and Hashimoto, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 736(1980).
- Garcia, B. J., Gokel, G. W. and Tudor, P. W.: "Phase Transfer Catalysis", Academic Press, New York, p. 313(1978).
- Alper, H., Januszkiewicz, K. and Smith, D. J. H.: *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2263(1985).
- Zahalka, H. A., Januszkiewicz, K. and Alper, H.: *J. Mol. Catal.*, **35**, 249(1986).
- Wasserman, H. H. and Pickett, J. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4695(1982).
- Januszkiewicz, K. and Alper, H.: *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5163(1983).
- Clark, J. H. and Goodall, D. M.: *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1097(1983).
- Rozwadoska, M. V. and Brozda, D.: *Can. J. Chem.*, **58**, 1239(1980).
- Park, S. W. and Suh, D. S.: *HWAHAK KONGHAK*, (1994) (to be submitted).
- Park, S. W., Moon, J. B., Park, D. W. and Shin, J. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 107 (1993).
- Scott, G. V.: *Anal. Chem.*, **40**, 768 (1968).
- Van Krevelen, D. W. and Hoftizer, P. T.: *Chem. Trans. Chem.*, **67**, 563(1948).
- Danckwerts, P. V.: "Gas-Liquid Reactions", McGraw-Hill Book Co., New York, p. 17(1970).