

MCM41에 담지된 Imidazole 촉매에 의한 Glycidyl Methacrylate와 이산화탄소의 반응속도론

손영식 · 박문기*† · 김건우** · 박상욱

부산대학교 화학공학과
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
*대구한의대학교 한방제약공학과
712-715 경북 경산시 유곡동 290번지
**부산울산지방중소기업청 기업환경개선과
618-819 부산시 강서구 송정동 1633-1
(2009년 3월 25일 접수, 2009년 6월 18일 채택)

Reaction Kinetics of Carbon Dioxide and Glycidyl Methacrylate using a Ionic Liquid Catalyst of Imidazole Immobilized on MCM41

Young-Sik Son, Moon-Ki Park*†, Gun-Woo Kim** and Sang-Wook Park

Division of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30, Jangjun-dong, Gumjung-gu, Busan 609-735, Korea
*Department of Pharmaceutical Engineering, Daegu Haany University, 290, Yugok-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-715, Korea
**Business Environment Improvement Division, Busan-Ulsan Regional Office of Small and Medium Business Administration
1633-1 Songjung-dong, Gangseo-gu, Busan 618-819, Korea
(Received 25 March 2009; accepted 18 June 2009)

요 약

중간세공크기(mesopore)의 MCM41에 Imidazole을 담지시킨 CP-MS41 고체 입자의 촉매를 사용하여 GMA 용액에 CO₂를 흡수시켜 CO₂의 흡수기로부터 GMA와 CO₂의 반응속도론을 고찰하였다. 대기압에서 회분식 흡수조를 사용하여 임펠러의 교반속도, 50 rpm, 촉매, 2 g, 반응온도, 60, 70, 80 °C, GMA의 농도, 0.1~3.0 kmol/m³, 용매, DMA, NMP, DMSO에서 측정된 CO₂의 흡수속도와 경막설에 의한 물질수지식을 사용하여 반응속도상수를 구하였다.

Abstract – Carbon dioxide was absorbed into GMA solution in a stirred flat cell using mesoporous catalyst Imidazole-CP-MS41, which was synthesized by CP-MCM41 with imidazole. Experiments were carried out at a batch-type absorber with different conditions, varying reaction temperature, concentration of GMA, solvent but maintaining 50 rpm of agitation speed and 2 g of catalyst. Absorption rate of CO₂ was used to obtain the kinetics based on the film theory using zwitterion mechanism with 2 elementary reaction and the kinetics were correlated with the solubility parameter of the solvents.

Key words: Imidazole, Carbon Dioxide, Absorption, Ionic Liquid

1. 서 론

CO₂를 여러 가지 에폭사이드와 부가반응을 시키면 5원환 carbonate를 합성[1]할 수 있는데, 이 물질은 극성, 배위 결합능, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질 등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료 자원으로 매우 유용하게 사용된다. CO₂와 에폭사이드로부터 5원환 carbonate를 합성하는 반응은 몇 년 전까지만 해도 주로 50 기압의 고압의 CO₂가 필요한 것으로 인식되어 왔다[2-9]. 상이동 촉매를 CO₂와 에폭사이드의 부가반응에 사용한 것은 매우 최근의 일이며, 현재까지는 일본의 소수 연구자들에 의해 연구가 시

작되고 있는 실정이다. 이 분야의 연구는 선진 공업국들도 아직 확보하지 않은 기술의 개발에 관한 것이므로 연구 개발의 필요성이 매우 크다고 판단된다. 그들의 연구에서 반응속도론은 에폭사이드의 농도에 1차 반응으로 나타난 것뿐이며, 대부분의 연구는 주로 수율을 측정하고, 촉매의 구조가 반응에 미치는 영향을 포함한 반응 메커니즘의 고찰에 관한 것이었다. 그러나 에폭사이드와 CO₂의 반응은 CO₂가 에폭사이드와 반응하는 불균일 반응계에서 일어나고, 촉매와의 상호관계에 의해서 반응이 단일반응이 아닌 복잡한 반응을 수반한다. 이와 같은 복잡한 반응의 속도론을 고찰하기 위해서는 기존의 연구에서 보고된 준1차 반응으로서는 불충분하기 때문에 흡수되는 CO₂ 또는 에폭사이드 및 촉매 등과 같은 용질의 확산과정이 결부된 물질전달메카니즘을 사용하여 확산의 영향을 고려하여야 한다[10]. Park 등[11-22]은 4급 암모늄 촉매를 사용하여 glycidyl

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: moonki@dhu.ac.kr

‡이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

methacrylate(GMA)와 CO₂의 반응속도론을 고찰하여 반응속도상수를 구하였다.

최근 수 년 동안 이온만으로 구성된 이온성 액체[3,4]가 청정기술의 개발을 위한 청정매체로서 각광을 받고 있다. 이온성 액체는 일반적으로 질소를 포함한 크기가 거대한 양이온과 보다 작은 음이온으로 이루어지며 이러한 결정구조의 격자에너지의 감소로 인하여 낮은 녹는점과 Coulombic 결합력으로 인한 매우 낮은 휘발성을 가지게 된다. 따라서 이러한 비휘발성, 비가연성, 높은 온도(400 °C)에서 액체로서의 안정성, 무기물과 유기물에 대한 높은 용매화 능력, 급속에 대한 배위결합성, 높은 전기 전도성 등 독특한 화학적, 물리적 전기적 특성을 갖고 있기 때문에 용매, 촉매 등의 응용에 새로운 청정매체로서 사용될 것으로 기대된다. Udayakumar 등[23]은 중간 세공(mesoporous)의 MCM-41에 trialkylamine을 담지시킨 CP-MS41 고체 입자를 제조하여 CO₂와 glycidyl methacrylate(GMA)로부터 5 원환 카보네이트 합성반응의 촉매로서 사용하였으며, 이온성 액체에 의한 CO₂의 전화율을 측정하여 CO₂의 고정화에 대한 가능성을 제시한 바 있다.

본 연구에서는 CP-MS41에 imidazole을 담지시킨 IDBE-CP-MS41 고체촉매에서 GMA와 CO₂의 반응속도론을 고찰하고자 한다.

2. 이 론

CO₂와 GMA의 반응은 CO₂ 기체가 액체에 흡수되어 액체 내에서 반응하는 기-액 불균일계에서 반응이 일어나기 때문에 CO₂ 기체의 액체 내에서 확산속도와 CO₂의 반응속도의 상대적 크기에 따라 반응영역이 달라진다. 따라서 균일반응계에서 취급하는 반응메카니즘 해석과는 달리 확산의 영향을 고려한 반응메카니즘 해석이 필요하다. 촉매에 의한 기-액 불균일계 반응에서 확산을 고려한 반응메카니즘을 다음과 같이 고찰하였다.

IDBE-CP-MS41 고체촉매(QX)가 유기용제에 분산된 GMA(B) 용액에 CO₂ 기체(A)가 기-액 접촉계면을 통하여 액체로 흡수되고 용액 내에 존재하는 반응물 B와 반응할 경우, 1) B와 QX의 반응으로 착화합물(C₁)의 생성, 2) C₁과 CO₂의 반응으로 cyclic carbonate(C)와 QX가 생성된다. 이들 각 성분들의 확산을 고려한 화학반응 메카니즘을 규명하기 위해 다음과 같은 단계를 설정하였다.

1) 반응물 B와 상이동 촉매(QX)는 평형반응으로서 착화합물(C₁)이 형성된다.



2) (i) 반응에서 생성된 C₁은 액체에 흡수된 CO₂와 반응하여 cyclic carbonate(C)와 QX가 생성된다.



3) (ii)에서 재생된 QX는 1) 과정으로 되돌아감으로서 반응은 반복된다.

반응 (i)와 (ii)에서 C₁의 생성속도는 다음과 같다.

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_B S - k_2 S_1 - k_3 C_A S_1 \quad (1)$$

여기서 S와 S₁은 촉매표면에 GMA가 흡착되지 않은 표면적과 흡

착된 표면적을 각각 나타낸다.

C₁의 농도는 S₁에 해당되며 촉매의 표면적에 대한 물질수지식은 다음과 같다

$$S_t = S + S_1 \quad (2)$$

한편, C₁의 생성속도가 정상상태이면 S₁은 다음과 같으며

$$S_1 = \frac{k_1 C_B S}{k_2 + k_3 C_A} \quad (3)$$

식 (2)로부터 S₁은

$$S_1 = \frac{k_1 C_B S_t}{k_2 + k_3 C_A + k_1 C_B} \quad (4)$$

다음과 같이 정의한 CO₂의 반응속도는 식 (6)으로 표현된다.

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k_3 C_A S_1 \quad (5)$$

$$-r_A = \frac{k_1 k_3 C_A C_B S_t}{k_2 + k_3 C_A + k_1 C_B} = \frac{C_B S_t}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1 k_3 C_A} + \frac{C_B}{k_3 C_A}} \quad (6)$$

만약 반응 (i)에서 정반응의 반응속도상수(k₂)가 매우 커서 1/k₂이 0에 접근하면 식 (6)은 다음과 같이 변형된다.

$$-r_A = \frac{C_A C_B S_t}{\frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{C_B}{k_3}} \quad (7)$$

경막실에서 식 (7)과 같은 반응을 수반한 물질수지식과 경계조건은 다음과 같다.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{C_A C_B S_t}{\frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{C_B}{k_3}} \quad (8)$$

$$D_A \frac{d^2 C_B}{dz^2} = \frac{C_A C_B S_t}{\frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{C_B}{k_3}} \quad (9)$$

$$z = 0, C_A = C_{Ai}, \frac{dC_B}{dz} = 0 \quad (10)$$

$$z = z_L, C_A = 0, C_B = C_{BL} \quad (11)$$

식 (8)과 (9)를 다음과 같은 무차원으로 나타내면

$$\frac{d^2 a}{dx^2} = \frac{Mab}{1 + \alpha b} \quad (12)$$

$$\frac{d^2 b}{dx^2} = \frac{rqbab}{1 + \alpha b} \quad (13)$$

$$x = 0, a = 1, \frac{\partial b}{\partial x} = 0 \quad (14)$$

$$x = 1, a = 0, b = b_L \quad (15)$$

$$\text{여기서 } a = \frac{C_A}{C_{Ai}}, b = \frac{C_B}{C_{Bo}}, x = \frac{z}{z_L}, M = \frac{K_1 k_3 D_A C_{Bo} S_t}{k_L^2}, r = \frac{D_A}{D_B}, q = \frac{C_{Ai}}{C_{Bo}}, k_L = \frac{D_A}{z_L}, \alpha = K_1 C_{Bo}, K_1 = \frac{k_1}{k_2}$$

반응을 수반한 CO₂의 플럭스는

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} \quad (16)$$

물리흡수에서 CO₂의 플럭스는

$$N_A^o = \frac{D_A}{z_L} C_{Ai} \quad (17)$$

CO₂가 GMA와 반응할 경우 CO₂의 플럭스(N_A)와 반응하지 않을 경우 플럭스(N_{AO})와의 비를 CO₂의 촉진계수(β)라고 정의하면, β는 다음과 같이 나타내어 진다.

$$\beta = - \frac{da}{dx} \Big|_{x=0} \quad (18)$$

경막 내에서 C_B가 C_{Bo}에 근접하여 일정하면, 식 (7)은 다음과 같이 CO₂에 대하여 준1차 반응이 된다.

$$r_A = k_o C_A \quad (19)$$

$$\text{여기서 } k_o = \frac{S_i C_{Bo}}{\frac{1}{K_1 k_3} + \frac{C_{Bo}}{k_3}} \quad (20)$$

준1차 반응이 수반된 CO₂의 물질수지식은

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k_o C_A \quad (21)$$

식 (21)의 해석해와 식 (18)로부터 준1차 반응에서 촉진계수(β)는 다음과 같다.

$$\beta = \frac{m}{\tanh m} \quad (22)$$

$$\text{여기서 } m = \frac{\sqrt{k_o D_A}}{k_L} \quad (23)$$

한편, 식 (20)을 다음과 같이 변형하면

$$\frac{S_i C_{Bo}}{k_o} = \frac{1}{K_1 k_3} + \frac{C_{Bo}}{k_3} \quad (24)$$

C_{Bo}의 변화에 따라 측정된 β_{exp}과 식 (22)로부터 k_o를 구한다. C_{Bo}의 변화에 대한 S_iC_{Bo}/k_o의 데이터로부터 직선의 기울기와 절편을 구하여 식 (24)에 의해 k₃와 K₁을 구한다.

3. 실험

3-1. 재료

본 연구에서 사용한 tetraethyl orthosilicate(TEOS, Acros), Cetyltrimethylammonium bromide(CTMABr, Lancaster), 3-chloropropyltriethoxysilane(CITPES, Aldrich), tetramethylammonium hydroxide(25% aqueous TMAOH, Aldrich), imidazole(Im, Aldrich), bromoethane(Aldrich), glycidyl methacrylate(GMA, Tokyo Kasei Kogyo. Co.), N,N-dimethylacetamide(DMA, Junsei Chem.), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Junsei Chem.) 및 dimethyl sulfoxide(DMSO, Junsei Chem.)는 시약급으로서

정제없이 사용하였으며, 증류수는 1차 증류수, 염산은 35 wt%를 사용하였으며, CO₂와 N₂기체는 한가스제품(순도 99.9%)을 사용하였다.

3-2. CP-MS41, IDBE-CP-MS41와 DOMA의 합성

CP-MS41에 imidazole을 담지시킨 IDBE-CP-MS41은 다음과 같이 제조하였다.

Udayakumar 등[23]이 사용한 방법으로 합성한 CP-MS41 고체 입자, 1 g을 200 °C 진공(760 mmHg) 상태에서 4시간 동안 처리하여 수분을 제거한 후, 10 mL의 dry benzene과 5 mmole의 피고정화 물질의 혼합액에 넣고 90 °C, 질소 분위기 하에서 24시간 동안 교반한다. 교반 후 CH₂Cl₂를 이용하여 완전히 세척 후 상온 진공 하에서 건조하여 CP-MS41에 담지된 고체입자를 얻었다. 피고정화 물질로 사용한 imidazole은 고정화 촉진제로서 bromoethane을 imidazole의 주입량의 2 배의 양을 첨가하여 IDBE-CP-MS41를 제조하였다. 피고정화 물질의 고정화된 상태를 Fig. 1에서와 같이 XRD 분석법으로 확인한 결과 CP-MS41는 2θ에 피크[23]가 나타난 반면, IDBE-CP-MS41에서는 나타나지 않은 것으로 보아 IDBE가 CP-MS41에 담지된 것으로 확인된다. IDBE-CP-MS41 촉매를 사용한 CO₂와 GMA의 반응에서 채취한 액체시료의 FT-IR 결과(Fig. 2)와 같이 1,800 cm⁻¹의 영역에서 cyclic carbonate의 C=O의 흡수피크를 관찰할 수 있었다. 이로부터 GMA와 CO₂의 반응결과 DOMA[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-methacrylate]가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3-3. CO₂의 흡수속도 측정

회분식 반응기에서 흡수 시간에 따라 변하는 CO₂의 압력을 측정하여 CO₂의 흡수속도를 구하기 위해 사용한 장치(Fig. 3)는 Alper 등[24]이 제시한 장치와 유사하였다. 흡수장치는 파이렉스로 제작하였으며, CO₂가 용제로 포화되기 위한 포화조와 CO₂를 흡수하기 위한 반응기로 구성되며, 항온조 내에 설치하여 항온을 유지하였다.

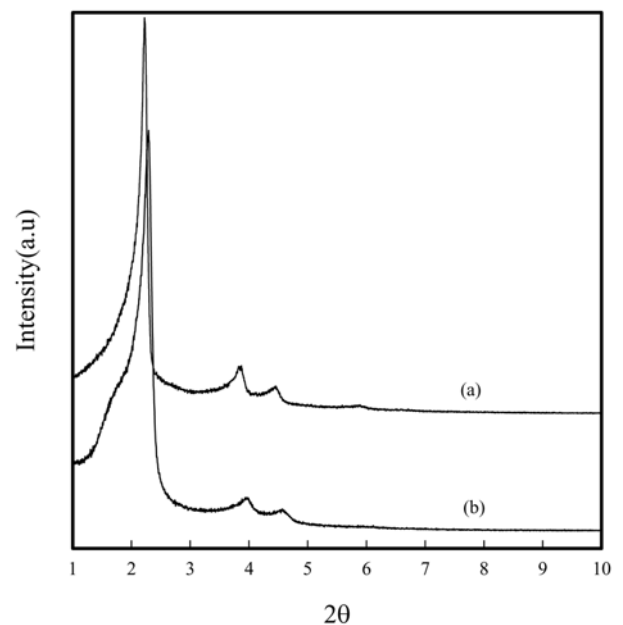


Fig. 1. XRD pattern for solid particle (a: CP-MS41, b: IDBE-CP-MS41).

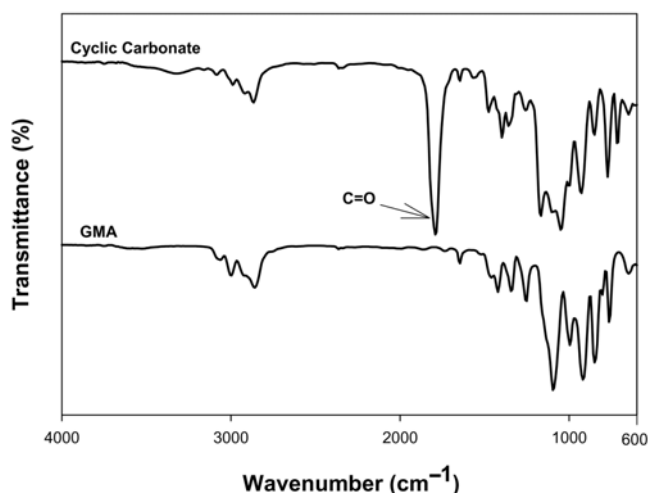
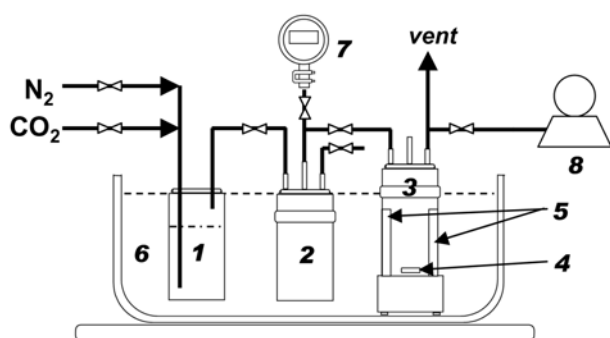
Fig. 2. FT-IR spectrum of cyclic carbonate from GMA and CO₂.

Fig. 3. Schematic diagram of the stirred cell absorber.

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| 1. Saturator | 5. Baffle |
| 2. Gas supply vessel | 6. Water bath |
| 3. Reactor | 7. Digital pressure gauge |
| 4. Magnetic stirrer | 8. Vacuum pump |

반응기는 공급조(0.5884 dm³)와 교반조(내경=0.063 m, 부피=0.4074 dm³)로 이루어졌다. 액체의 와류를 일으키기 위하여 교반조 내에 교반조 지름의 1/10 크기의 방해판 4개를 축 방향으로 부착하였으며, 자석 교반기를 사용하여 기-액접촉면이 욱안으로 흔들리지 않는 범위의 교반속도(50 rpm)로 액체를 교반시켰다. 교반조 내에 주입한 액체의 표면적은 공급되는 흡수액의 부피 0.2 dm³를 흡수액의 높이 0.065 m로 나눈 값으로 구하였으며 그 값은 3.077×10⁻³ m²이었다. 공급조와 교반조 연결 부분에 최소단위 1 mmHg의 정확도를 가지는 디지털 압력계(Merigauge: Scott Fetzer Company)를 부착하여 교반조의 CO₂ 압력을 측정하였다. 포화조와 공급조의 밸브를 닫고, 공급조와 교반조를 연결한 밸브를 열고, 실험조건에 따라 제조된 흡수액을 교반조 내에 주입한 후 진공펌프를 수초 동안의 일정시간 가동하여 공급조와 교반조 내에 존재하는 잔존 가스를 제거한다. 공급조와 교반조를 연결한 밸브를 닫고, 포화조와 공급조를 연결한 밸브를 열어 공급조에 포화조를 거친 CO₂를 실험조건에 따라 일정압력까지 채우고 밸브를 닫는다. 공급조와 교반조가 일정 온도에 도달하였을 때 교반조의 교반을 시작함과 동시에 두 용기간의 밸브를 개방하여 시간에 따른 CO₂의 압력을 기록하였다. 기록압력(P)에서 용제의 증기압을 제외하여 CO₂의 압력(P_A)으로 간주하였다. CO₂의 흡수실험은 GMA의 농도범위, 0.5~2.0 kmol/m³, 촉매, 2 g, 온도범위,

333~353 K, 용제, DMA, NMP, DMSO, DMF에서 행하였으며, 흡수시간의 변화에 따라 측정된 CO₂의 압력을 사용하여 반응속도론을 해석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 물리화학적 물성치

식 (12)와 (13)에서 알 수 있는 바와 같이 화학흡수에 의한 CO₂의 흡수속도를 산출하기 위해서 필요한 CO₂와 GMA의 확산계수, CO₂의 용해도, 용액의 점도, CO₂의 물질전달계수 등의 물리 화학적 물성치를 다음과 같이 구하였다.

용액에서 이산화탄소와 GMA의 확산계수(D_{is})는 다음과 같이 Wilke-Chang[25]이 제시한 경험식에 용액의 점도를 1승에서 2/3승[26]으로 보정하여 산출하였다.

$$D_{is} = \frac{7.4 \times 10^{-12} (\phi M)^{1/2} T}{\mu^{2/3} V_i^{0.6}} \quad (25)$$

여기서, M은 용매의 분자량, ϕ 는 회합인자(association factor)로서 유기용매에서는 1[25]이다. V_i는 용질, i 성분의 1기압, 비등점에서 분자부피(molecular volume, cm³/mol), μ 는 용매의 점도(cP), T는 절대온도(K)이다. CO₂와 GMA의 구성 원자를 사용하여 산출한 분자부피[25]는 각각 34, 166.8 cm³/mol이었다.

DMA, NMP 및 DMSO 용제와 GMA 용액의 점도는 Cannon-Fenske 형태(Fisher, Co., U.S.A.)의 점도계를 사용하여 측정하였다.

용제에서 CO₂의 Henry 상수(H_A)는 Kennard와 Meisen[27]이 사용한 용해도 측정 장치를 사용하여 측정하였다. 측정 장치와 방법은 Park 등[22]의 연구에 제시하였다.

회분식 흡수기에서 CO₂의 물질전달계수는 3-3절에 제시한 흡수속도 측정 장치를 사용하여 구하였다. 회분식 흡수기에서 CO₂의 압력변화와 플럭스는 다음과 같다.

$$N_A = -\frac{V_G}{RTA} \frac{dP_A}{dt} \quad (26)$$

식 (26), Henry의 법칙, P_A=H_AC_A, 플럭스의 정의, N_A=k_{Lo}(C_{Ai}-C_A)에서 구한 식 (27)로부터 흡수초기에서 CO₂의 물질전달계수(k_{Lo})를 산출하였다.

$$k_{Lo} = \frac{V_G H_A}{RTS_o} \left(-\frac{d \ln P_A}{dt} \right)_{t=0} \quad (27)$$

반응성 GMA 용액에서 CO₂의 물질전달계수(k_{Loc})는 Carta와 Pigford[28]가 제시한 용매에서 물질전달계수를 용매와 용액에서 확산계수로 보정한 다음과 같은 식에서 산출하였다.

$$k_{Loc} = k_{Lo} (D_A/D_{AS})^{2/3} \quad (28)$$

상기의 방법으로 구한 CO₂와 GMA의 확산계수, CO₂의 용해도, 용액의 점도, CO₂의 물질전달계수를 Table 1에 나타내었다.

4-2. 반응속도론

식 (28)을 사용하여 구한 k_{Loc}과 식 (27)에서 구한 화학흡수의 k_{LR}의 비로부터 β_{exp} 를 구하였다. 각 실험조건에서 구한 k_{Loc}, k_{LR}, β_{exp} 를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Physical properties in the CO₂/GMA system

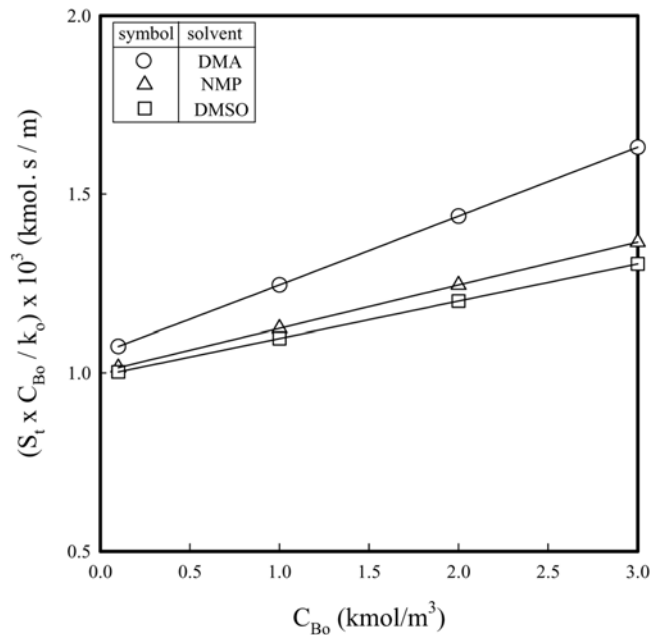
T (K)	Solvent	C_{Ai} (kmol/m ³)	μ (cP)	$D_{AS} \times 10^9$ (m ² /s)	$D_{BS} \times 10^9$ (m ² /s)	$k_{Lo} \times 10^5$ (m/s)
333	DMA	0.056	0.594	3.921	1.510	3.990
	NMP	0.059	0.854	3.283	1.264	2.699
	DMSO	0.053	1.082	2.489	0.959	2.630
343	DMA	0.049	0.521	4.407	1.697	4.605
	NMP	0.059	0.691	3.895	1.500	3.026
	DMSO	0.052	0.761	3.241	1.248	3.136
353	DMA	0.038	0.468	4.872	1.876	5.117
	NMP	0.058	0.603	4.389	1.690	3.275
	DMSO	0.052	0.498	4.424	1.704	3.862

Table 2. Experimental data in the CO₂/GMA system

Solvent	T (K)	C_{Bo} (kmol/m ³)	μ (cP)	$k_{Loc} \times 10^5$ (m/s)	$k_{LR} \times 10^5$ (m/s)	β_{exp}	β_{cal}
DMA	333	0.1	0.598	3.978	4.502	1.132	1.106
		1.0	0.628	3.892	7.673	1.972	1.887
		2.0	0.656	3.817	9.633	2.523	2.437
		3.0	0.695	3.721	10.787	2.899	2.822
	343	0.1	0.523	4.598	5.422	1.179	1.145
		1.0	0.531	4.567	9.984	2.186	2.087
		2.0	0.543	4.522	12.467	2.757	2.669
		3.0	0.552	4.489	13.943	3.106	3.035
	353	0.1	0.470	5.108	6.377	1.248	1.203
		1.0	0.484	5.041	12.416	2.463	2.355
		2.0	0.507	4.939	15.099	3.057	2.976
		3.0	0.528	4.850	16.471	3.396	3.336
NMP	333	0.1	0.861	2.689	3.360	1.250	1.184
		1.0	0.923	2.607	7.070	2.711	2.459
		2.0	0.992	2.525	9.202	3.644	3.376
		3.0	1.061	2.451	10.515	4.290	4.040
	343	0.1	0.696	3.016	4.067	1.348	1.238
		1.0	0.743	2.930	9.249	3.157	2.791
		2.0	0.795	2.843	11.909	4.189	3.838
		3.0	0.847	2.764	13.450	4.866	4.560
	353	0.1	0.609	3.260	4.792	1.470	1.293
		1.0	0.663	3.140	11.398	3.630	3.130
		2.0	0.722	3.023	14.332	4.741	4.309
		3.0	0.782	2.917	15.912	5.455	5.092
DMSO	333	0.1	1.084	2.628	3.162	1.203	1.160
		1.0	1.108	2.602	6.389	2.455	2.283
		2.0	1.134	2.575	8.457	3.284	3.096
		3.0	1.160	2.550	9.841	3.860	3.682
	343	0.1	0.763	3.132	3.968	1.267	1.201
		1.0	0.777	3.107	8.592	2.765	2.530
		2.0	0.793	3.079	11.297	3.669	3.434
		3.0	0.809	3.052	13.023	4.267	4.057
	353	0.1	0.498	3.863	5.155	1.335	1.240
		1.0	0.500	3.856	11.734	3.043	2.750
		2.0	0.502	3.851	15.323	3.979	3.711
		3.0	0.504	3.842	17.539	4.565	4.342

식 (23)으로부터 준1차 반응속도상수(k_o)를 산출하고 C_{Bo} 의 변화에 대한 $S_t C_{Bo}/k_o$ 의 플롯에서 직선의 기울기와 절편을 얻어 식 (24)에 의해 k_3 와 K_1 을 구한다.

대표적인 온도 60 °C에서 용매를 매개로 하여 C_{Bo} 의 변화에 대한

Fig. 4. $S_t C_{Bo}/k_o$ vs. C_{Bo} in various solvents at 333 K.Table 3. Reaction rate constants of the reaction between CO₂ and GMA

T(K)	Solvent	$k_3 \times 10^2$ (1/m ² .s)	K_1 (m ³ /kmol)
333	DMA	0.520	0.182
	NMP	0.828	0.120
	DMSO	0.961	0.105
343	DMA	0.572	0.272
	NMP	0.891	0.170
	DMSO	1.021	0.144
353	DMA	0.626	0.395
	NMP	0.948	0.230
	DMSO	1.079	0.193

$S_t C_{Bo}/k_o$ 를 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 데이터는 직선을 잘 만족하였으며, 직선의 기울기와 절편으로부터 k_3 와 K_1 을 구하였다. 다른 온도에서 구한 k_3 , K_1 과 함께 Table 3에 나타내었다.

반응 (ii)의 k_3 에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여 각 용매에서 k_3 를 Arrhenius 형태로 도시하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 데이터는 상관관계계수 0.995 이상에서 직선을 잘 만족하였으며, 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구했다. 용매 DMA, NMP, DMSO 각각에 대한 활성화 에너지는 각각 9.0, 6.6 및 5.7 kJ/mol이었다.

용매가 반응속도에 미치는 영향에 관한 연구[52]에서 반응속도와 용매의 용해도 매개변수(δ)는 선형관계[29]가 있다. 반응속도, k_3 와 K_1 을 DMA, NMP, DMSO의 용해도 매개변수[30], 18.2, 23.1, 24.6 (J/m³)^{1/2}에 대하여 반 대수좌표에 도시하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서와 같이 데이터는 선형관계를 나타내었으며 δ 가 증가함에 따라 k_3 이 증가하고 K_1 이 감소하였다. δ 가 증가하면 용매의 극성(polarity)이 증가하여 중간체, C_1 의 해리가 증가하여 k_3 가 증가하고 K_1 이 감소한 것으로 사료된다. 이 결과로부터 용매를 선택하여 반응속도를 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

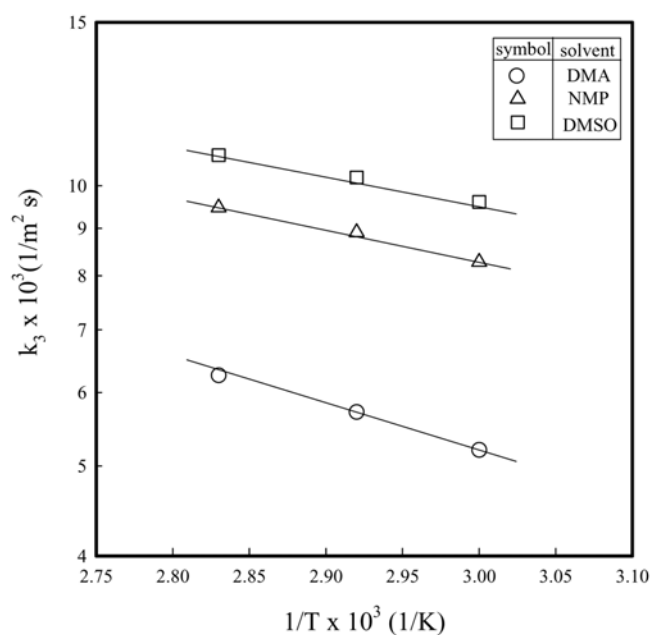


Fig. 5. Arrhenius plot of the CO₂/GMA system in the various solvents.

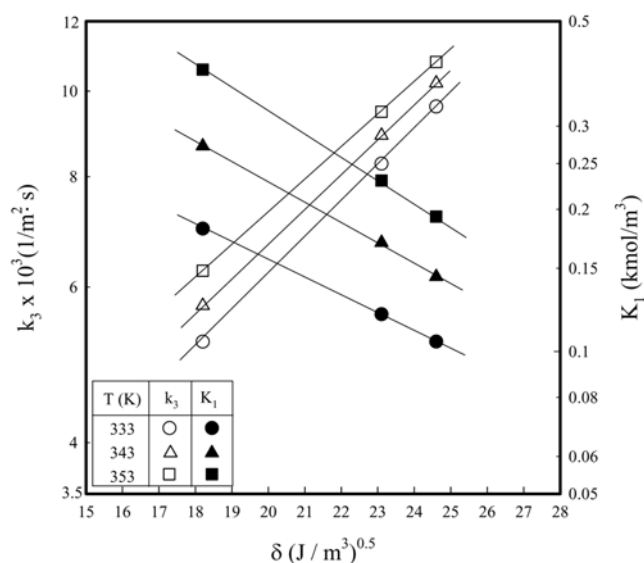


Fig. 6. Relationship between reaction rate constant and various solvent solubilities.

본 연구에서 촉매에 의한 CO₂와 GMA의 반응속도를 경막 내에서 CO₂의 농도에 1차인 준 1차 반응모델을 사용하여 반응속도론을 고찰하였다. 사용한 준 1차 반응모델의 타당성을 검증하기 위하여 4-1절에서 구한 C_{A0} , D_A , D_B , k_{Loc} 등의 물리화학적 물성치와 k_3 , K_1 을 사용하여 경계조건, 식 (10), (11)에서 식 (8)과 (9)의 해를 유한 요소법으로 구하였다. 333 K, DMSO를 대표적으로 하여 C_{Bo} , 1, 2, 3 kmol/m³에서 경막 내에서 GMA의 농도분포를 산출하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 기-액 계면에서 C_B 가 C_{Bo} 에 대해 0.9 이상으로 나타난 것으로 보아 경막 내 C_B 는 일정하다고 판단되어 준 1차 반응으로 간주할 수 있다.

이로부터 구한 방정식의 CO₂의 농도분포와 식 (18)로부터 산출

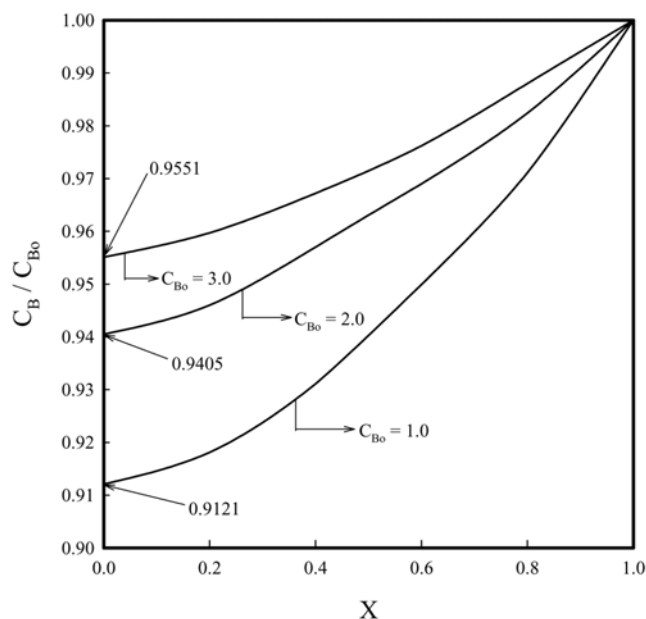


Fig. 7. Concentration profiles of GMA in the liquid film for various C_{Bo} in DMSO at 333K.

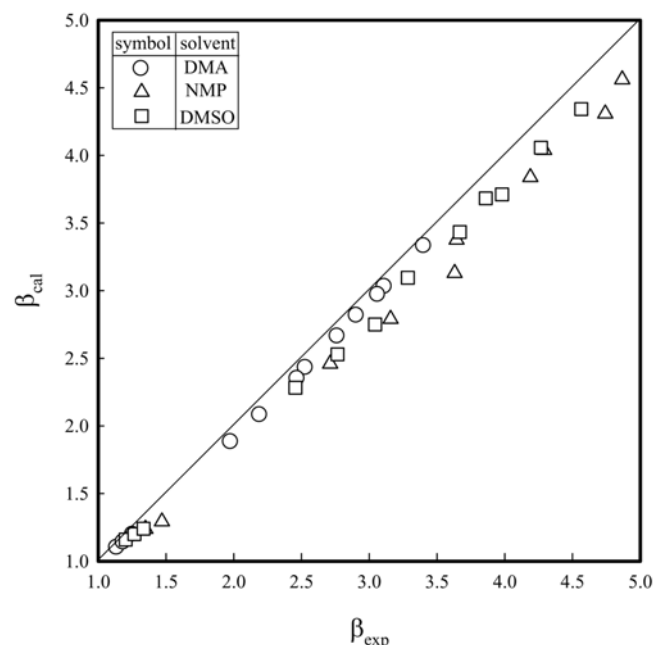


Fig. 8. Comparison of the calculated and measured values of the enhancement factor of CO₂.

한 촉진계수의 이론값(β_{cal})을 Table 2에 도시하였다. 아울러 전 실험조건에서 구한 이론값과 측정값을 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 8에서 측정값은 이론값에 상관관계계수, 0.983, 평균편차 6.49% 이내에서 잘 일치하였다.

5. 결 론

대기압에서 회분식 흡수조를 사용하여 임펠러의 교반속도, 50 rpm, 촉매, 2 g, 반응온도, 60, 70, 80°C, GMA의 농도, 0.1~3.0 kmol/m³, 용매, DMA, NMP, DMSO에서 CO₂의 흡수속도를 구하였다. 중간

세공크기(mesopore)의 CP-MS41에 imidazole을 담지시킨 IDBE-CP-MS41 고체 입자의 촉매를 사용하여 GMA 용액에 CO₂를 흡수시켜 CO₂의 흡수기구로부터 GMA와 CO₂의 반응속도론을 고찰하였다. 기-액 불균일계에서 촉매에 의한 CO₂와 GMA의 불균일 반응을 CO₂의 농도에 대한 준 1차 반응으로 가정하여 경막설에 의한 CO₂의 물질 수지식으로부터 반응속도론을 구하였다. CO₂의 반응속도상수(k₃)와 촉매와 GMA의 평형반응속도상수(K₁)는 DMA, NMP, DMSO 용매의 용해도 매개변수와 선형관계를 나타내었으며, k₃는 용해도 매개변수가 증가함에 따라 증가한 반면, K₁는 감소하였다.

사용기호

A	: CO ₂
B	: GMA
C ₁	: complex compound as defined in reaction(i)
C	: cyclic carbonate as defined in reaction(ii)
C _i	: concentration of species i
C _{Ai}	: solubilities of CO ₂ in absorbent[kmol/m ³]
C _{Bo}	: initial concentration of B
C ₁	: concentration of C ₁
D _i	: diffusivity of species i[m ² /s]
H _A	: Henry law constant of A[kmol/m ³ ·atm]
k _L	: mass transfer coefficient of CO ₂ in absorbent[m/s]
k _o	: pseudo 1st order reaction rate constant[1/s]
k ₁	: forward reaction rate constant in reaction (ii)[m ³ /kmol·s]
k ₂	: backward reaction rate constant in reaction (ii)[1/s]
k ₃	: reaction rate constant in reaction (iii)[m ³ /kmol·s]
K ₁	: chemical reaction equilibrium constant of GMA[kmol/m ³]
N _{Ao}	: initial concentration of CO ₂ [kmol/m ³]
N _A	: mass transfer rate of CO ₂ at gas-liquid interface with chemical reaction in continuous phase[kmol/m ² ·s]
QX	: catalyst
S _t	: total surface area of catalyst[m ²]

그리스 문자

β	: enhancement factor
μ	: viscosity of solvent[Pa·s]

감사

본 연구는 산업자원부에서 지원하는 대구한의대학교 한방생명자원연구센터(RIC)의 지원을 받아 수행되었으며, 손영식의 장학금을 주신 부산대학교 Brain Korea 21 사업단에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Peppel, W. J., "Preparation and Properties of the Alkylene Carbonates," *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 767-770(1958).
2. Rokicki, G. and Jezewski, P., "Polycarbonates from Cyclic Carbonates, Carbanions and Dihalo Compounds," *Polym. J.*, **20**, 499-509(1988).
3. Kihara, N. and Endo, T., "Incorporation of Carbon Dioxide Into Poly(glycidyl methacrylate)," *Macromolecules*, **25**, 4824-4825(1992).
4. Nishikubo, T., Kameyama, A., Yamashita, J., Tomoi, M. and Fukuda, W., "Insoluble Polystyrene-bound Quaternary Onium Salt Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates by the Reaction of Oxiranes with Carbon Dioxide," *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 939-947(1993).
5. Nishikubo, T., Kameyama, A., Yamashida, J., Hukumitsu, T., Maejima, C. and Tomoi, M., "Soluble Polymer-supported Catalysts Containing Pendent Quaternary Onium Salts for the Addition Reaction of Oxiranes with Carbon Dioxide," *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **33**, 1011(1995).
6. Yamazaki, N., Iguchi, T. and Hicashi, F., "Studies on Reactions of N-phosphonium Salts of Pyridines. XII. Direct Polycondensation Reaction of Carbon Dioxide or Disulfide with Diamines Under Mild Condition," *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **13**, 785-795(1975).
7. Kihara, N., Hara, N. and Endo, T., "Catalytic Activity of Various Salts in the Reaction of 2,3-epoxy Propyl Phenyl Ether and Carbon Dioxide Under Atmospheric Pressure," *J. Org. Chem.*, **58**, 6198-6202(1993).
8. Aida, T. and Inoue, S., "Activation of Carbon Dioxide with Aluminum Porphyrine and Reaction with Epoxide Having a Long Oxyalkylene Chain as the Alkoxide Group," *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1304-1309(1983).
9. Endo, T., Nagai, D., Manma, T., Yamaguchi, H. and Ochiai, B., "A Novel construction of a Reversible Fixation-release System of Carbon Dioxide by Amidines and Their Polymers," *Macromolecules*, **37**, 2007-2009(2004).
10. Doraiswamy, L. K. and Sharma, M. M., *Heterogeneous reactions*, vol.1, John Wiley & Sons, Inc., New York(1984).
11. Park, S. W., Park, D. W., Kim, T. Y. and Lee, J. W., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide into Toluene Solution of Oxirane," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153**, 535-538(2004).
12. Park, S. W., Park, D. W., Kim, T. Y., Park, M. Y. and Oh, K. J., "Chemical Kinetics of the Reaction Between Carbon Dioxide and Phenyl Glycidyl Ether Using Aliquat 336 as a Catalyst," *Catal. Today*, **98**, 493-498(2004).
13. Park, S. W., Choi, B. C., Park, D. W. and Kim, S. S., "Kinetics of the Reaction between Carbon Dioxide and Glycidyl Methacrylate Using 18-crown-6 as a Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 527-532(2005).
14. Park, S. W. and Lee, J. W., "Effect of Solvent on Reaction Rate Constant of Reaction Between Carbon Dioxide and Glycidyl Methacrylate Using Aliquat 336 as a Catalyst," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **159**, 345-348(2006).
15. Park, D. W., Mun, N. Y., Kim, K. H., Kim, I. and Park, S. W., "Addition of Carbon Dioxide to Allyl Glycidyl Ether Using Ionic Liquids Catalysts," *Catal. Today*, **115**, 130-133(2006).
16. Park, S. W., Park, D. W. and Lee, J. W., "Reaction Rate of Carbon Dioxide in Glycidyl Methacrylate Solution Using Tricarylmethylammonium Chloride as a Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 645-649(2006).
17. Park, S. W., Choi, B. S., Lee, B. D., Park, D. W. and Kim, S. S., "Chemical Absorption of Carbon Dioxide into Glycidyl Methacrylate Solution with Tetrabutylammonium Bromide," *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 829-839(2006).

18. Park, S. W., Choi, B. C., Park, D. W., Kim, S. S. and Lee, J. W., "Kinetic Parameters Using an Immobilized Tetrahexylammonium Chloride Catalyst in Glycidyl Methacrylate Reaction with Carbon Dioxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 953-959(2007).
19. Park, S. W., Choi, B. C., Park, D. W. and Lee, J. W., "Reaction Kinetics of the reaction Between Carbon Dioxide and Glycidyl Methacrylate Using Tetraoctylammonium Chloride as Catalyst," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **90**, 215-223(2007).
20. Park, S. W., Choi, B. C., Park, D. W., Oh, K. J. and Lee, J. W., "Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with Glycidyl Methacrylate Using Tributylamine Supported on Poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride as a catalyst)," *Green Chemistry*, **9**, 605-610(2007).
21. Park, S. W., Choi, B. C., Park, D. W. and Lee, J. W., "Reaction Kinetics of Carbon Dioxide with Glycidyl Methacrylate Using Immobilized Trioctylamine Supported on Poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride as a catalyst)," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **91**, 101-110 (2007).
22. Park, S. W., Choi, B. C., Park, D. W., Udayakumar, S. and Lee, J. W., "Reaction Kinetics for Poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride)-Supported Catalyst Containing Pendant Tetraethylammonium Chloride in the Reaction of Glycidyl Methacrylate with Carbon Dioxide," *Catal. Today*, **131**, 559-565(2008).
23. Udayakumar, S., Park, S. W., Park, D. W. and Choi, B. S., "Immobilization of Ionic Liquid on Hybrid MCM-41 System for the Chemical Fixation of Carbon Dioxide on Cyclic Carbonate," *Catal. Commun.*, **9**, 1563-1570(2008).
24. Alper, E., Al-Hamed, A. and Shaikh, A. A., "Kinetics and Selectivity of Carbon dioxide Absorption by Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions," *Proc. Int. Chem. React. Eng. Conf.*, **2**, 17-23(1987).
25. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., *The properties of Gases and Liquid*, McGraw-Hill Book Company, New York(1977).
26. Cussler, E. L., *Diffusion*, Cambridge University Press, New York(1984).
27. Kennard, M. L. and Meisen, A., "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at Elevated Temperature and Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 309(1984).
28. Carta, G. and Pigford, R. L., "Absorption of Nitric Oxide in Nitric Acid and Water," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 329(1983).
29. Herbrandson, H. F. and Neufeld, F. R., "Organic Reactions and the Critical Energy Density of the Solvent. The Solubility Parameter, δ , as a New Solvent Parameter," *J. Org. Chem.*, **31**, 1140-1143(1966).
30. Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, Second Ed., John Wiley & Sons, New York(1975).