

# 回分攪拌機內에서의 피마자油의 Sulfonation 에 關한 研究

林 鎭 男\*

## Study on Sulfonation of Castor Oil in an Agitated Vessel

Rhim, Chin-Nam\*

\*Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

Experiments were carried out on the sulfonation of castor oil with concentrated sulfuric acid in an agitated vessel. In order to increase the contact intimacy of the heterogeneous reaction, R. P. M. was varied ranging from 500 to about 2500 or more. The concentration of sulfuric acid at any time,  $C$  was analyzed and the values of  $\ln C/C_0$  at each time are plotted against the reaction time. From those plots, it is found that there are three different stages (or patterns) of reaction; the first stage with fast reaction rate, the second stage of transition from the first to the third and, the third stage with slow reaction rate diffusion controlling. Reaction rate,  $r$ , the moles of reacted sulfuric acid per liter per hour is represented as follows;

$$\text{First Stage} \quad r = 0.225 C (a/\phi)^{0.8}$$

$$\text{Second Stage} \quad d(r/C)/d\theta = 2.23 \times 10^{-2} (a/\phi)^{0.71}$$

$$\text{Diffusional Stage} \quad r = D(a/\phi)C$$

and  $(a/\phi)$  is represented as follows,

$$(a/\phi) = 0.125 \Omega^{0.8} N_{Re}^{0.1}$$

where  $\Omega$  = mole ratio of sulfuric acid vs. castor oil

$$N_{Re} = \text{Reynolds number of agitation, } n'D_i^2 \rho_{\text{min}}/\mu_{\text{mix}}$$

西紀 1875 年 最初로 獨逸의 Köchlin 에 依하여 sulfonated castor oil 이 製造된 以來 많은 研究者에 依하여 다루어진 類似한 初期製法은 그 後 많은 變遷을 거쳐 1935 年代에 이르러 A. Van der Werth 와 F. Müller 의 많은 特許에서 볼 수 있는 바와같이 hydrolysis 抑制劑 使用이라든가 또는 이 作用을 兼한 發煙黃酸에 依한 低溫處理 等으로부터 短時間에 되도록 多量의 黃酸을 結合하고 있는 生成物을 얻자는데 力點이 두어진 것이 分明하였다. 그러나 1947 年에 이르러 當時까지 標準的인 製法이 없다고하여 提出된 I. S. Uppal<sup>1)</sup>의 論文에서도 볼 수 있는 바와같이 25%의 黃酸을 高溫에

서 短時間에 作用시켜 使用된 酸의 7.2%를 最高로 結合시키는데 그쳤을 뿐 短時間의 反應이라고는 하지만 當者도 言及했듯이 高溫일수록 反應中 副生하는 SO<sub>3</sub>에 依한 製品의 粗害 憂慮性과 黃酸含量이 低調한 低質製品을 얻게된다는 點 等으로 미루어 이것도 滿足할만한 製法이 될 수는 없다. 그 後 今日에 이르기까지 sulfonated castor oil 의 製法은 大同小異하며 castor oil 을 攪拌하면서 이에 濃黃酸 等을 注加한 後 短時間인 경우도 있지만 大概是 20 餘時間 放置 後 中和하여 製品을 얻는다는데 그치고 있다. 本 實驗에 있어서는 不均一相間의 反應인만큼 攪拌速度에 따르는 反應物質 相互間의 接觸効率이라든가 또는 反應物質의 물 混合比 等の 反應速度에 주는 影響을 밝히려, esterification 으로

\* 漢陽大學校 工科學科 化學工學科

생긴 물의 작용에 關하여도 最近에 이르러 비로소 生成物의 hydrolysis의 原因이 된다고 하였을뿐 過去 오랜 동안 副反應의 原因이라고한 漠然한 解釋에 對하여도 이 實驗에서 물의 特異한 다음과 같은 作用이 判明되었으므로 特記해 둔다. 卽 攪拌으로 分散된 濃黃酸液滴과 피마자油의 界面에 注目할 때 이 界面에서 esterification으로 생긴 물은 피마자油에 不溶이므로 界面의 黃酸相側에 蓄積되어 反應이 進行됨에 따라 얇은 물의 film이 形成되어 黃酸이 피마자油面에 到達하여 esterification 反應이 일어나기에 앞서 擴散해야 하는 擴散律速의 反應段階를 形成케 하며 前記 hydrolysis는 實은 生成 물의 量이 相當量에 到達하여 黃酸液滴 內의 黃酸濃도가 稀薄해진 反應의 終點 近處에서 顯著해진다고 보는 것이 더욱 좋은 解釋이다. 따라서 生成되는 물의 量에 依해 反應樣狀이 달라지며 初期에는 生成된 물의 量이 적음으로 反應이 比較的 迅速히 進行되며 初期를 벗어나 물의 蓄積이 漸増하여 擴散段階로 옮기는 第2期인 轉移段階를 거쳐 第3段階인 擴散反應段階가 생기게 되는 것이다.

## 實驗裝置와 實驗方法

### I. 實驗裝置

實驗에 使用된 裝置의 概要는 Fig. 1과 같다. 反應器는 內徑( $D_i$ )이 130mm, 高가 185mm의 皿型底를 가진 硬質鹽化비닐製로 槽內 壁에는 攪拌效果를 增大시키기 爲하여 幅이  $0.1D_i$ 인 妨害板 4枚를 붙였고 攪拌翼으로서의 徑長  $D_i = \frac{1}{3}D_i$ 인 不銹鋼에 鹽化비닐을 塗布한 標準型 6枚平羽타빈을 使用하였고 이를 底面으로부터 38mm의 處에 設置하였다. 이것을 恒溫槽에 넣어 反應溫度를  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  維持하였고 攪拌機에는 可變速度器를 붙여 그 廻轉數를 任意로 變化시켰다.

### II. 實驗方法

1) Castor Oil의 分子量推定: 使用한 castor oil의 鹼化價는 181, 酸價는 1.45, 沃度價는 86.13, hydroxyl價는 156.6이다. Castor oil의 glyceride를 構成하는 酸은 主로 ricinoleic acid로서 이 以外에 oleic acid와 linoleic acid가 들어 있으므로 上記 値를 使用하여서 平均分子量 930을 얻을 수 있었고 이는 他文獻值와도 近似하게 一致한다.

2) 實驗方法과 分析法: Castor oil을 미리 Fig. 1의 反應器에 넣어 低溫으로 冷却한 후 甚하게 攪拌하면서 濃黃酸을 필수룩 빨리 注入하고 溫度는  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 維持하였다. 可變速度器로 攪拌의 廻轉數를 變化시켰다.

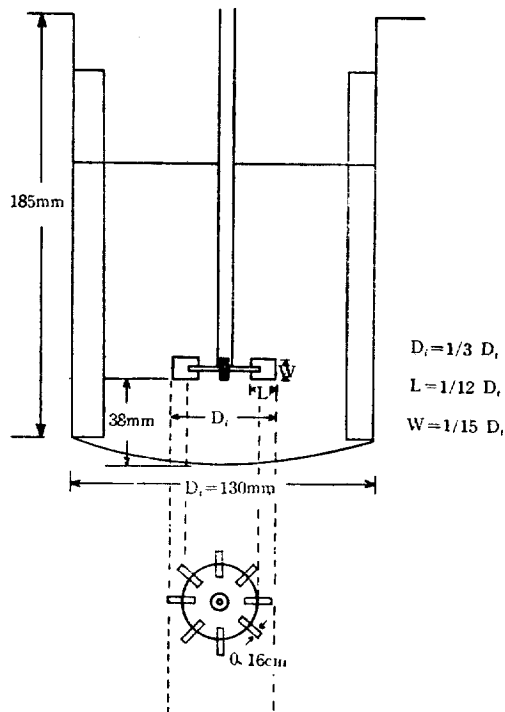


Fig. 1. Reaction Vessel

未反應한 채로 남아있는 黃酸의 量을 每時間 分析하여 이를 縱軸으로 取하고 橫軸 時間에 對하여 作圖하였다. 反應始作後 每時間마다 反應槽로부터 約 1g의 sample을 正確하게 小型 pipette로 吸引하여 이를 butanol에 溶解시켜 全量을 50cc로 稀釋하였다. 이로부터 10cc를 取하여 이에 약간 過量的 0.01M  $\text{BaCl}_2$  標準液을 加하여  $\text{BaSO}_4$ 의 沈澱을 生成시키고 未反應의  $\text{Ba}^{2+}$ 를 氨모니아·알칼리性緩衝液添加로 pH=11로 하고 P.C. 指示藥의 赤色이 急退色할 때까지 0.01M E. D. T. A. 標準液으로 滴定함으로써 黃酸의 濃度を 決定하였다.<sup>2)</sup> 이 結果는 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5와 같다.

Fig. 2로부터 알수 있는 바와같이 反應終末期인 17時間頃부터는 緒論에서 言及한 바와같은 hydrolysis가 顯著해 짐으로 Fig. 3以後의 實驗으로부터는 17時間까지만 data를 取하였다.

### 實驗結果의 解析

Fig. 3, 4, 5로부터  $C/C_0$ 를 求하여  $\ln C/C_0$ 를 semi-log 座標紙의 縱軸에, 時間을 橫軸에 取하여 作圖하여 Fig. 6, 7, 8을 얻었고 이 各 그림의 처음 部分을 擴大하여 Fig. 9에 表示하였다.

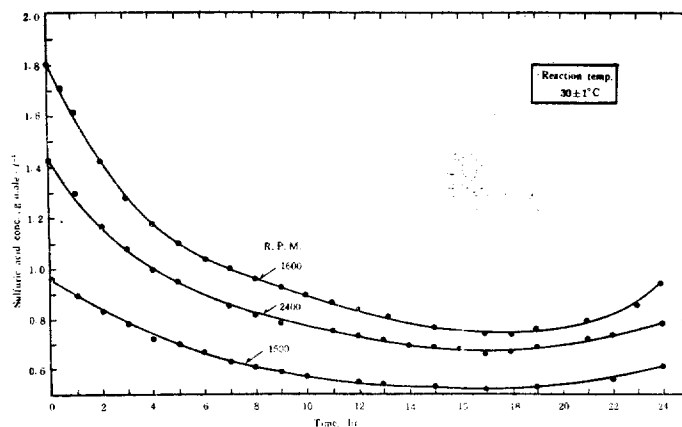


Fig. 2. Sulfuric Acid Conc. vs. Reaction Time

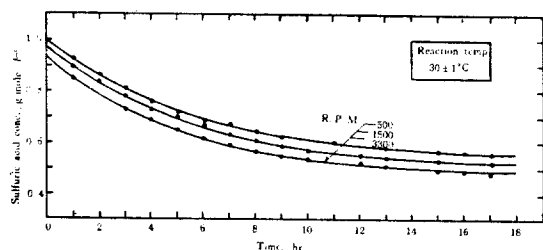


Fig. 3. Sulfuric Acid Conc. vs. Reaction Time

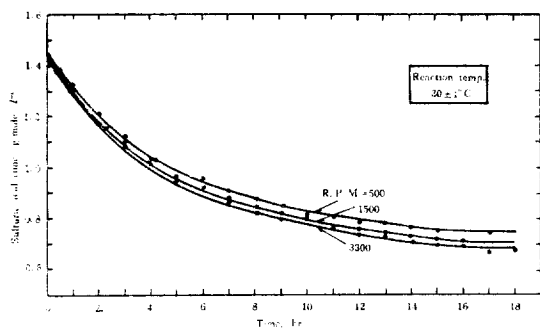


Fig. 4. Sulfuric Acid Conc. vs. Reaction Time

Fig. 6, 7, 8로부터 sulfonation 반응이 3段階를 거쳐 진행됨을 볼수있다. 卽 緒論에서 言及한 바와같이 esterification으로 생긴 물의 量이 적은 첫 段階에 있어서 反應速度는 castor oil에 對한 黃酸의 相對量이 클수

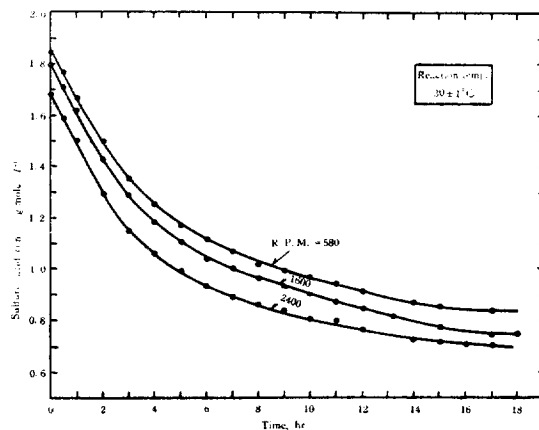


Fig. 5. Sulfuric Acid Conc. vs. Reaction Time

록 빨라졌고 또 攪拌速度 增大에 따르는 異相間의 接觸面積增大와 生成된 黃酸 ester의 castor oil相內로의 混入의 促進等の 卽 接觸效率의 增加에 따라서도 빨라지고 있다.

이 段階가 지나 反應으로 생긴 물의 量이 黃酸液滴側으로의 蓄積이 增加함에 따라 反應速度는 漸次로 減少되는 둘째 段階인 轉移段階를 거쳐 물의 蓄積이 더욱 增大되어 두 相間의 界面이 完全히 물의 얇은 膜層으로 둘러쌓여 castor oil面에서 이것과 反應할 黃酸分子의 擴散이 強要된다고 考慮되는 그림에 直線部分으로 表示

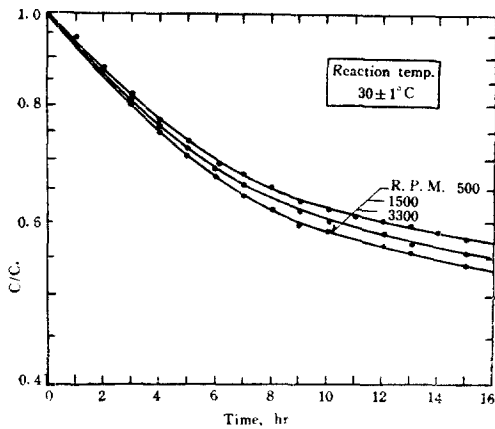


Fig. 6.  $C/C_0$  vs. Reaction Time Derived from Fig 3

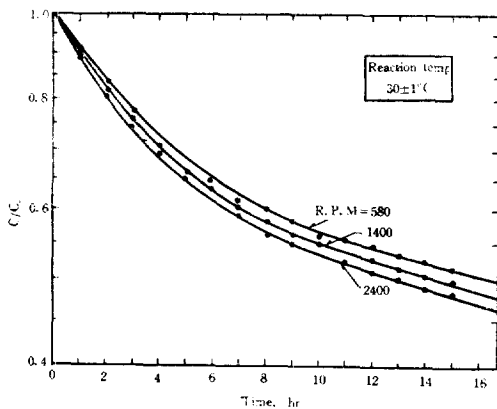


Fig. 7.  $C/C_0$  vs. Reaction Time Derived from Fig. 4

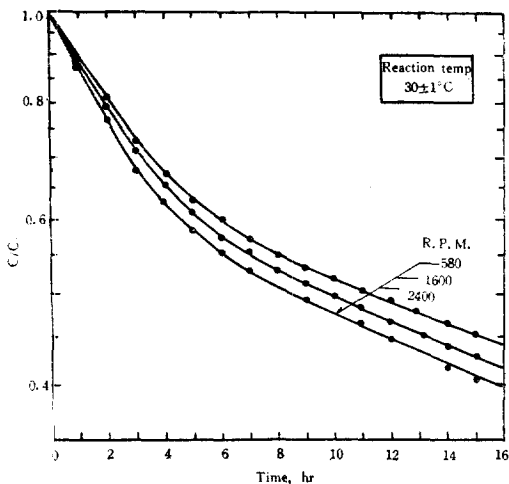


Fig. 8.  $C/C_0$  vs. Reaction Time Derived from Fig. 5

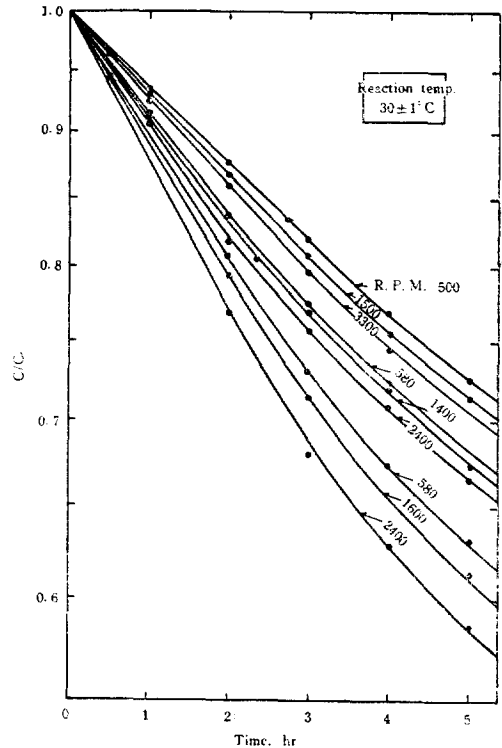


Fig. 9. Enlargement of the Initial Part in Fig. 6, 7, 8

된 後半期の 擴散律速反應의 第3段階에서 反應速度는 가장 低調하다. 第1段階과 第3段階의 反應速度解析으로부터 이 反應의 進行狀況 卽 그 全貌를 把握하는데 充分하다.

#### I. 第3段階의 解析

이 段階에 있어서 反應速度는 擴散速度와 같다<sup>3)</sup>.

$$-\frac{dC}{d\theta} = D \frac{a}{\phi} (C - C_i) \quad (1)$$

Castor 面に 到達한 黃酸分子가 castor oil 分子 속의 反應基와 反應하는 速度가 擴散速度에 비해 큰 것으로 考慮되므로  $C_i = 0$ 로 두면 (1)式은 다음과 같아진다.

$$\frac{dC}{d\theta} = -\frac{DaC}{\phi} \quad (2)$$

이로부터 다음과 같은 積分式을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{C_B}{C_A} = -\frac{Da}{\phi} (\theta_B - \theta_A) \quad (3)$$

여기  $D$ 는 稀薄水溶液內에서의 30°C 下의 黃酸의 擴散係數로서  $D = 1.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} = 6.336 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{hr}$  이다.

## II. 第1段階의 解析

(3) 式을 使用하고 Fig. 6, 7, 8 등의 直線部分의 값

을 읽고 또 Fig. 9 등을 參照하여  $a/\phi$  와 初期反應速度  $r_0$  등을 다음의 Table 1 에 總合해 실었다.

Table 1

Run No.	n(R. P. M)	Nominal Mole Ratio Castor Oil vs. $H_2SO_4$	Actual Mole Ratio Castor Oil vs. $H_2SO_4$	Initial $H_2SO_4$ Concen- tration, $C_0$ , mole/l	$a/\phi$ cm <sup>-2</sup>	$r_0$ , mole l <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>
1	500	1:1	1:1.020	0.99	0.2225	0.0650
2	1500		1:0.975	0.96	0.2508	0.0718
3	3300		1:1.008	0.92	0.2648	0.0756
4	580	1:1.5	1:1.534	1.45	0.3131	0.1290
5	1400		1:1.480	1.43	0.3346	0.1340
6	2400		1:1.510	1.43	0.3515	0.1400
7	580	1:2	1:2.000	1.85	0.4140	0.1940
8	1600		1:1.950	1.80	0.4470	0.2070
9	2400		1:1.840	1.69	0.4700	0.2180

反應速度가 castor oil 內的 結合手(二重結合과 OH 基 등)와 黃酸의 濃度 그리고 接觸效率(異相系反應이므로) 등에 比例한 것임으로 反應速度는 다음과같이 表示될 수 있다.

$$r = kC_{\text{Radical}}^n C_0^m \left( \frac{a}{\phi} \right)^n \quad (4)$$

그런데 castor oil 內的 結合手의 濃度( $C_{\text{Radical}}$ )가 黃酸의 濃度( $C_0$ )에 비해 相當히 크므로 이 濃度項을 反應速度定數와 묶어서 다음과 같이 有效反應速度定數를 規定하면

$$k_{\text{eff}} = kC_{\text{Radical}}^n \quad (5)$$

結局 反應速度는 다음 式으로 表示된다.

$$r = k_{\text{eff}} C_0^m \left( \frac{a}{\phi} \right)^n \quad (6)$$

여기  $a/\phi$  는 두 反應相의 接觸效率(contact efficiency)  $E$  와 相關되는 因子로서 反應의 初期와 後期에 걸쳐서 크게 變化하지 않는다고 生覺하였다. 卽  $(a/\phi)_0 = (a/\phi)$ . 여기서 接觸效率은  $E = \left( \frac{a}{\phi} \right)^n$  이다.

(6) 式은 反應初期에도 成立할것임으로

$$r_0 = k_{\text{eff}} C_0^m \left( \frac{a}{\phi} \right)^n \quad (7)$$

$$= k_{\text{eff}} C_0^m \left( \frac{a}{\phi} \right)^n \quad (8)$$

$$\ln r_0 = \ln k_{\text{eff}} + m \ln C_0 + n \ln \left( \frac{a}{\phi} \right) \quad (9)$$

따라서 Table 1 의 끝의 두 欄의 값  $r_0$  對  $\frac{a}{\phi}$  를各 nominal mole ratio 別로 雙對數座標紙에 作圖한 Fig. 10, 11, 12 로 부터  $n=0.8$  을 얻었다. 卽

$$r = k_{\text{eff}} C_0^m \left( \frac{a}{\phi} \right)^{0.8} \quad (10)$$

$$r_0 = k_{\text{eff}} C_0^m \left( \frac{a}{\phi} \right)^{0.8} \quad (11)$$

$$r_0 \left( \frac{a}{\phi} \right)^{0.8} = k_{\text{eff}} C_0^m \quad (12)$$

$$\ln [r_0 / (a/\phi)^{0.8}] = \ln k_{\text{eff}} + m \ln C_0 \quad (13)$$

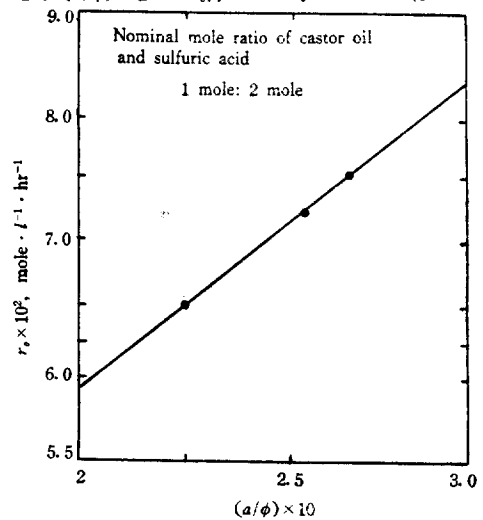


Fig. 10. Plot of  $r_0$  vs.  $a/\phi$

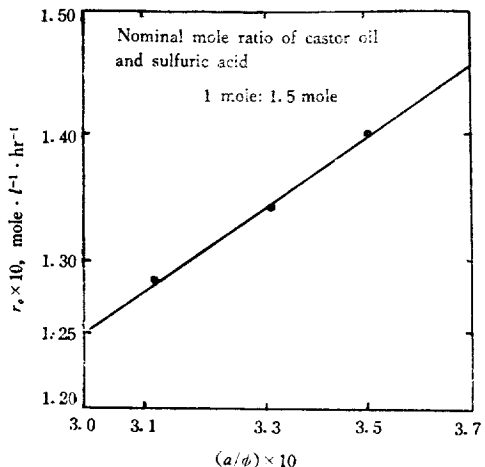


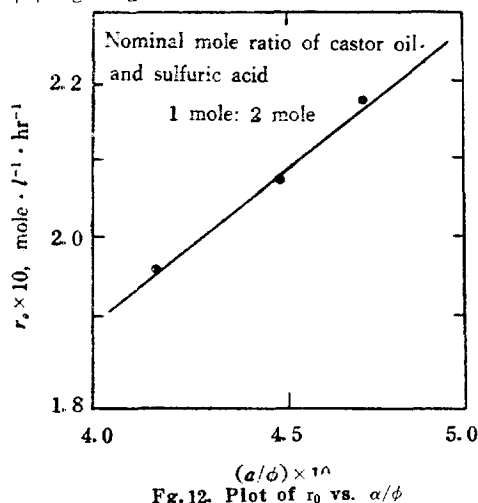
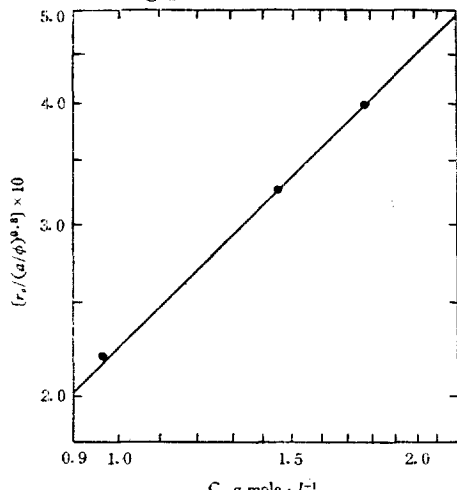
Fig. 11. Plot of  $r_0$  vs.  $a/\phi$

Table 2

Run No.	Nominal Ratio, Castor Oil vs. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Initial H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Concentration C <sub>0</sub> , mole/l	r <sub>0</sub> mole l <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup>	a/φ cm <sup>-2</sup>	E=(a/φ) <sup>0.8</sup>	[r <sub>0</sub> (a/φ) <sup>0.8</sup> × 10 <sup>3</sup> ]	[r <sub>0</sub> (a/φ) <sup>0.8</sup> × 10 <sup>3</sup> ] <sub>mean</sub>	C <sub>0</sub> , mean
1	1:1	0.99	0.0650	0.2225	0.298	2.18	2.20	0.96
2		0.96	0.0718	0.2508	0.326	2.20		
3		0.92	0.0756	0.2648	0.340	2.22		
4	1:1.5	1.45	0.1290	0.3131	0.390	3.300	3.25	1.44
5		1.43	0.134	0.3346	0.410	3.27		
6		1.43	0.140	0.3515	0.430	3.18		
7	1:2.0	1.85	0.194	0.414	0.495	3.92	4.00	1.78
8		1.80	0.207	0.447	0.520	4.13		
9		1.69	0.218	0.470	0.546	3.95		

터 Table 2를 얻었다.

Table 2의 끝의 두欄의 값을 雙對數座標紙에 作圖하여 Fig. 13을 그렸고, 이로부터  $m=1.01 \pm 1.0$  을,  $C_0$

Fig. 12. Plot of  $r_0$  vs.  $a/\phi$ Fig. 13. Plot of  $r_0/(\alpha/\phi)^{0.8}$  vs  $C_0$ 

即 (13) 式의  $m$  와  $k_{eff}$  를 얻기 爲하여 Table 1로 부터 1의 縱軸值로부터  $k_{eff}=0.225\text{hr}^{-1}$  를 얻었다.

따라서 얻은 反應速度式은 다음과 같다.

$$\text{첫째 단계의 反應 } r=0.255C\left(\frac{a}{\phi}\right)^{0.8} \quad (14)$$

$$\text{擴散同件의 第3단계의 反應 } r=D\left(\frac{a}{\phi}\right)C \quad (15)$$

첫째 단계의 反應에서 擴散同件의 第3단계의 反應 사이에는 轉移段階의 反應域이 存在한다.

(14)式과 (15)式의 積分型은 各各 다음과 같음으로

$$\ln \frac{C}{C_0} = -0.255 \left(\frac{a}{\phi}\right)^{0.8} \theta \quad (16)$$

$$\ln \frac{C_B}{C_A} = -D\left(\frac{a}{\phi}\right)(\theta_B - \theta_A) \quad (17)$$

$\frac{a}{\phi}$ 만 알면 最少 한 個의 擴散段階의 實測值로부터

(17)과 (16)式에 依해 後期の 直線部分과 初期部分의 反應을 나타내는 線을 그릴 수 있고 다음에는 이 두部分을 圓滑하게 連結함으로써 轉移段階와 더불어 反應의 全模 即  $\ln C/C_0$  對  $\theta$ 를 거어 正確하게 알 수 있는데 이 轉移段階에 關하여는 考察에서 詳論하였다.

### III. $a/\phi$ 의 豫則

Table 1과 Table 2로부터  $a/\phi$ 가 黃酸의 濃度와 攪拌速度의 增加에 따라 增加함을 볼 수 있음으로

$$\frac{a}{\phi} = f\left(\frac{\text{Moles of H}_2\text{SO}_4}{\text{Moles of Castor Oil}}, N_{Re}\right) \quad (18)$$

로 둘 수 있고 따라서 다음과 같이 表示된다.

$$\frac{a}{\phi} = \alpha \Omega^{\beta} N_{Re}^{\gamma} \quad (19)$$

이로부터

$$\ln\left(\frac{a}{\phi}\right) = \ln\alpha + \beta\ln\Omega + \gamma\ln N_{Re} \quad (20)$$

(20)의  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 를 決定하기 爲하여 前記 Table과 使用된 物質의 物性值들을 Table 3에 總合하였다.

Table 3

Run No	$a/\phi$ , cm <sup>-2</sup>	N(R. P. M.)	$\mu_{mix}$ at 30°C, poise	$\rho_{mix}$ at 30°C, g/cc	$N_{Re} = N^2 D^2 \rho_{mix} / \mu_{mix}$ $N^2 = N/60, D_i = 13/3$ cm	Mole Ratio of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs. Castor Oil, $\Omega$	$Q_{mean}$
1	0.2225	500	0.589	1.010	285	1.020	1.001
2	0.2508	1500	0.587	1.018	815	0.975	
3	0.2648	3300	0.424	1.012	2470	1.008	
4	0.3131	580	0.533	1.030	351	1.534	1.508
5	0.3346	1400	0.488	1.070	963	1.480	
6	0.3515	2400	0.485	1.030	1600	1.510	
7	0.414	580	0.472	1.050	510	2.00	1.930
8	0.447	1600	0.374	1.050	1410	1.95	
9	0.470	2400	0.342	1.034	2270	1.84	

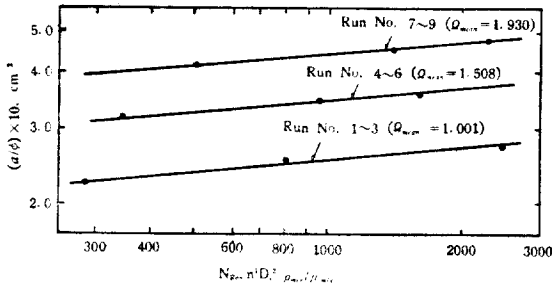
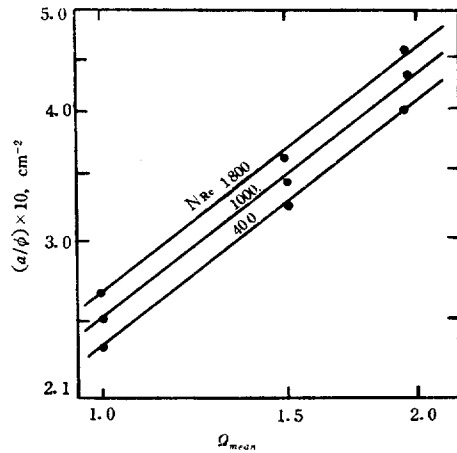
Fig. 14. Plot of  $a/\phi$  vs  $N_{Re}$ 

Table 3으로부터  $a/\phi$  對  $N_{Re}$  를 각各  $Q_{mean}=1.001, 1.508, 1.930$  別로 雙對數座標紙에 作圖하여 Fig. 14 를 얻었고 이로부터  $\gamma=0.1$  을 얻었다. 다음에 Fig. 14 로부터 同一한  $N_{Re}$  에 對한  $a/\phi$  의 값을 읽어 이를  $Q_{mean}$  에 對하여 각各  $N_{Re}=400, 1000, 1800$  別로 作圖하여 Fig. 15 를 얻었다. 이로부터  $\beta=0.8$  이 나온다.

Fig. 15. Plot of  $a/\phi$  vs  $Q_{mean}$ 

따라서 (19)式은 다음과 같아진다.

$$\frac{a}{\phi} = \alpha Q^{0.8} N_{Re}^{0.1} \quad (21)$$

Table 4.

Run No.	$a/\phi$ , cm <sup>-2</sup>	$N_{Re}$	$Q$	$Q^{0.8}$	$N_{Re}^{0.1}$	$Q^{0.8} N_{Re}^{0.1}$	$\frac{a}{\phi} = 0.125 Q^{0.8} N_{Re}^{0.1}$	Percent Error Based on the Values of Column 2
1	0.2225	285	1.020	1.016	1.760	1.79	0.222	-0.22%
2	0.2508	815	0.975	0.985	1.955	1.92	0.240	-4.20
3	0.2648	2470	1.008	1.007	2.220	2.24	0.280	+5.30
4	0.3131	351	1.534	1.410	1.796	2.53	0.316	+2.90
5	0.3346	963	1.480	1.368	1.988	2.73	0.341	+1.80
6	0.3515	1600	1.51	1.390	2.090	2.90	0.362	+2.80
7	0.414	510	2.00	1.740	1.866	3.25	0.405	+2.0
8	0.447	1410	1.95	1.705	2.060	3.52	0.440	-1.5
9	0.470	2270	1.84	1.630	2.190	3.57	0.447	+5.0

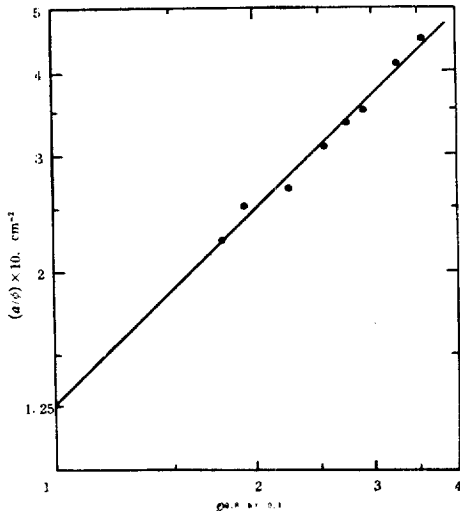
$\alpha$  를 얻기 爲하여 Table 3 등으로부터 Table 4 를 얻었고 이 Table 속의 값  $a/\phi$  를  $Q^{0.8} N_{Re}^{0.1}$  에 對하여 雙對數座標紙에 作圖하여 Fig. 16(傾斜는 1)을 얻었고 이로부터  $\alpha=0.125$  cm<sup>-2</sup> 을 얻었다. 이것을 (21)式에 代入한  $a/\phi=0.125 Q^{0.8} N_{Re}^{0.1}$  式에 依하여 얻은 計算值들

Table 4 의 8 番目 欄에 記載하였고 둘째欄의  $a/\phi$  實測值를 基準으로한 誤差를 끝 欄에 示었다.

더욱  $a/\phi=0.125 Q^{0.8} N_{Re}^{0.1}$  式으로부터 얻은  $a/\phi$  값을 第 1 段階의 反應速度를 나타내는 式  $-d(\ln C/C_0)/d\theta = 0.225(a/\phi)^{0.8}$  에 代入, 實測值와 比較하였다.

Table 5

Run No.	$\frac{a}{\phi}$ [ $=0.125 \Omega^{0.8} N_{Re}^{0.1}$ ]	$(\frac{a}{\phi})^{0.8}$ [ $=0.125 \Omega^{0.8} N_{Re}^{0.1}$ ]	$-\frac{d(\ln C/C_0)}{d\theta}$ [ $=0.225(a/\phi)^{0.8}$ ]	Measured Values from Fig 9	Percent Error based on the Values from Fig 9
1	0.222	0.288	0.0649	0.0650	-0.15%
2	0.240	0.338	0.0760	0.0733	+3.68%
3	0.280	0.362	0.0812	0.0757	+7.2%
4	0.316	0.398	0.0895	0.089	+0.56%
5	0.341	0.421	0.0947	0.093	+1.81%
6	0.362	0.435	0.0978	0.097	-0.82%
7	0.405	0.486	0.1092	0.104	+5.0%
8	0.440	0.520	0.2166	0.115	+1.4%
9	0.447	0.528	0.1180	0.126	-5.9%

Fig. 16. Plot of  $a/\phi$  vs.  $\Omega^{0.8} N_{Re}^{0.1}$ 

## 考 察

1. Castor oil 내에는 glyceride 를構成하는 酸의 80 乃至 87%<sup>4)</sup> 가 ricinol 酸(二重結合 1개, OH 基 1개 含有)임으로 黃酸과 castor oil의 物混合比가 2 mole : 1 mole 인 경우에 있어서도 黃酸 2 mole 에 對하여

最少  $0.8 \times 6 = 4.8$  mole 以上の 結合手가 있어 모든 物混合比에 對하여 castor oil의 結合手의 物數는 黃酸 1 mole 에 對하여 2.4 倍 以上이 되므로  $kC_{\text{Radical}} = k_{\text{eff}}$ 로 生覺하였던 것인데 Table 4, 5의 percent error 欄에서 볼 수 있는 바와 같이 좋은 結果를 얻음으로 이는 妥當한 着想이다.

2. (6)式에 나타나는 接觸效率  $E = (a/\phi)^n$  는 無 dimension 數이다. 卽  $E = [(a/\phi)/(a/\phi)_{\max}]^n$  로서  $(a/\phi)_{\max} = 1 \text{ cm}^{-2}$  일 때  $E_{\max} = 1$  이고 또 逆으로  $E_{\max} = 1$  일 때  $(a/\phi)_{\max} = 1 \text{ cm}^{-2}$  이 됨으로  $E = (a/\phi)^n$  는 그대로 無次元의 接觸效率이 되는 것이다.

3. Table 3 에 나타나는  $\mu_{\text{mix}}$  와  $\rho_{\text{mix}}$  는 castor oil과 濃黃酸의 heterogeneous mixture의 粘度와 密度를 나타낸 것으로서 特히  $\mu_{\text{mix}}$  는 castor oil에의 分散相이 물이 아니라 濃黃酸인 關係로 emulsion의 粘度를 나타내는 諸式을 適用할 수 없을 뿐만 아니라 適當한 推定法이 없고 Ostwald의 粘度計로도 計器內에서 esterification 反應등이 進行됨으로 因하여 그 正確한 값을 測定할 수 없었음으로 不得已 成分 1과 2의 均一混合物의 粘度를 求하는데 쓰이는 式인  $\mu_{\text{mix}} = \mu_1^{x_1} \cdot \mu_2^{x_2}$  (여기는 物分率)로 計算하여 얻은  $\mu_{\text{mix}}$  를 使用하였는데 Fig. 16, Table 4, 5에서 보는 바와 같이 良好한 結果를 招來하였음으로 上記式의 使用이 良好할 뿐만 아니라 便利하기도 한 것으로 生覺된다.

4. 여기서 第2의 轉移段階의 反應에 對하여 考察해 보고자한다. 第1段階의 反應速度式  $r = 0.225(a/\phi)^{0.8} C$  와 第三段階의 反應速度式  $r = D(a/\phi)C$  로부터 各各  $r/C = 0.225(a/\phi)^{0.8} \dots (A)$ ,  $r/C = D(a/\phi) \dots (B)$

인데 그림 6, 7, 8 등을 参照하여보면 第1段階가 反應開始後 大略 3 時間까지이고 今後 10 時間頃에서 第三段階로 進入하였음으로 第二의 轉移段階는 3~10 時間 사이가 된다. 따라서 다음 Table 6의 (A), (B)式의 값과 反應時間과의 關係를 表示하면 Fig. 17 과 같으며 各段階를 容易하게 區分할 수 있다. Fig. 17로부터 얻

Table 6

Run No.	$(a/\phi)$	$(a/\phi)^{0.8}$	$r/C = 0.225(a/\phi)^{0.8}$	$r/C = D(a/\phi)$	$-\frac{d(r/C)}{d\theta}$	$\Omega^{0.8} N_{Re}^{0.1}$
1	0.2225	0.298	0.0649	0.0141	$0.73 \times 10^{-2}$	1.79
2	0.2508	0.326	0.0760	0.0159	$0.86 \times "$	1.92
3	0.2648	0.340	0.0812	0.0168	$0.92 \times "$	2.24
4	0.3131	0.390	0.0895	0.0198	$1.00 \times "$	2.53
5	0.3346	0.410	0.0947	0.0212	$1.05 \times "$	2.73
6	0.3515	0.430	0.0978	0.0223	$1.08 \times "$	2.90
7	0.414	0.495	0.1092	0.0262	$1.20 \times "$	3.25
8	0.447	0.520	0.1166	0.0283	$1.26 \times "$	3.52
9	0.470	0.546	0.11802	0.0298	$1.26 \times "$	3.57

$$D = 6.336 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{hr}$$

은  $d(r/C)/d\theta$ 의 값을 Table 6에記載하였고 이것과 無次元數  $\Omega^{0.8}N_{Re}^{0.1}$ 와의 log-log plot인 Fig. 18로부터  $d(r/C)/d\theta=0.51 \times 10^{-2}(\Omega^{0.8}N_{Re}^{0.1})^{0.71}$ 을 얻었다 이것이 第2의 轉移段階의 反應速度를 나타내는 式으로서 轉移段階의 兩端의 값을 알때 容易하게 풀 수 있으며 그 結果 나온 式은  $\ln C/C_0$ 가  $\theta$ 의 2次函數의 型으로서 Fig. 6, 7, 8의 轉移段階의 曲線部를 나타내고 있다. 다만 그 兩端境界值를 各該當 Fig.로부터 얼마나 正確히 읽어내느냐에 따라 式의 精度도 決定되는 것으로서 이는 Fig. 18에서도 쉽게 看破된다.

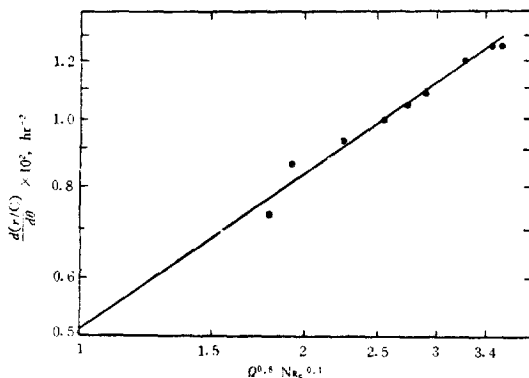


Fig. 18. Plot of  $d(r/C)/d\theta$  vs  $\Omega^{0.8}N_{Re}^{0.1}$

## 結 論

1. 攪拌槽內에서 castor oil의 濃黃酸에 依한 sulfonation 反應은 生成된 물의 影과 關聯하여 第1, 第2, 第3段階를 거쳐 進行된다. 卽 第1段階는 물의 生成이 極히 적어서 兩相의 界面이 거의 全部直接 接觸하고있어 反應이 相當히 빠르고 攪拌速度의 增大에 따르는 界面更新度가 빨라서 反應速度가 빨라지는 段階로서 esterification으로 생긴 물의 film이 兩相의 界面을 部分的으로 cover하기 始作하는 第2段階가 곧 出現함으로 大端히 짧은 期間(約 3時間)이다. 물 film에 依한 cover가 漸漸 擴大되어감에 따라 反應速度는 漸次로 減少되어 乃終에는 完全히 cover되어 이 물의 葉은 film을 黃酸分子가 擴散해야하는 擴散律速의 第3段階로 進入케된다. 이때의 反應速度는  $r/C$ 로 計算하여

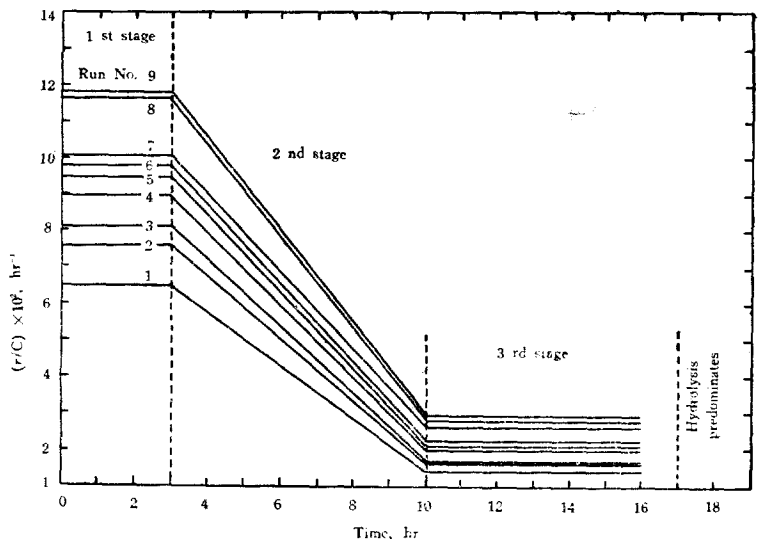


Fig. 17. Plot of  $r/C$  vs Reaction Time

第1段階에 比해 平均 4.3 分의 1로 떨어진다. 이 以上の 反應으로 생긴 물은 顯著한 hydrolysis의 原因이 된다. 이들 各段階는 Fig. 17에 明示되어있다.

2. 各段階의 反應速度式은 다음과 같이 表示되고

$$\text{第1段階 } r = 0.225(a/\phi)^{0.8}C$$

$$\text{第2段階 } d(r/C)/d\theta = 0.51 \times 10^{-2}(\Omega^{0.8}N_{Re}^{0.1})^{0.71} \\ = 2.23 \times 10^{-2} \left( \frac{a}{\phi} \right)^{0.71}$$

$$\text{第3段階 } r = D(a/\phi)C$$

윗 式들과 第3段階의 擴散段階의 分析值로부터 反應의 全模를 推定할 수 있다.

3. 不均一相反應에 對한 接觸效率과 密接한 關係가 있는  $a/\phi$ 는 다음과 같은 無次元群으로 計算된다.

$$a/\phi = 0.125\Omega^{0.8}N_{Re}^{0.1}$$

以上の 諸式들은 Table 4, 5의 誤差欄에서 볼수 있는 바와 같이 相當히 正確한 結果를 준다.

## 記 號

$a$ : contact area per unit volume	$[\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1}]$
$C$ : sulfuric acid concentration	$[\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}]$
$C_0$ : initial sulfuric acid concentration	$[\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}]$
$C_{0, \text{mean}}$ : mean value of $C_0$	$[\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}]$
$C_i$ : sulfuric acid concentration at the interface	$[\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}]$
$C_A, C_B$ : sulfuric acid concentration at time $\theta_A$ and $\theta_B$ respectively in the stage of diffusion controll reaction	$[\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}]$
$C_{\text{Radical}}$ : concentration of radical in castor oil	$[\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}]$

$D$ : diffusion constant	[cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup> ]	$\phi$ : diffusion distance	[cm]
$D_i$ : internal diameter of reaction vessel	[cm]	$(a/\phi)_0$ : initial value of $(a/\phi)$	[cm <sup>-2</sup> ]
$D_i$ : impeller diameter	[cm]	$\theta$ : reaction time	[hr]
$E$ : contact efficiency		$\theta_A, \theta_B$ : reaction time in the diffusion controlling stage	[hr]
$k$ : reaction rate constant		$\rho_{mix}$ : density of sulfuric acid and castor oil mixture	[g·cm <sup>-3</sup> ]
$k_{eff}$ : effective reaction rate constant	[hr <sup>-1</sup> ]	$\mu_{mix}$ : viscosity of sulfuric acid and castor oil mixture	[poise]
$L$ : blade width	[mm]		
$m$ : number of order			
$N$ : r. p. m.	[min <sup>-1</sup> ]	$\Omega$ : mole ratio of sulfuric acid vs. castor oil	
$N'$ : r. p. s.	[sec <sup>-1</sup> ]	$Q_{mean}$ : mean value of $Q$	
$N_{Re}(N'D_i^2\rho_{mix}/\mu_{mix})$ : Reynolds number of agitation			
$n$ : number of order			
$q$ : number of order			
$r$ : reaction rate, moles of reacted sulfuric acid per liter per hour	[mole·l <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> ]		
$r_0$ : initial reaction rate	[mole·l <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> ]		
$W$ : blade height	[mm]		
$\alpha$ : coefficient	[cm <sup>-2</sup> ]		
$\beta, \gamma$ : number of power			

## 文 獻

1. I. S. Uppal: Indian Textile J., 57, 1016~19(1947)
2. Keihei Ueno; Chalcate Titration, 南江堂・東京  
・ Hougen & Watson; Chemical Process Principles Vol. II, John Wiley Book Co.
4. 日本油化學協會編; 油脂化學便覽, 1953 丸善