

나프타렌의 설폰네이션에 관한 연구

林 鎮 男* · 裴 鍾 雄* · 申 錫 奉*

Study on the Sulfonation of Naphthalene

by

Chin-Nam Rhim, Joung-Woong Pai and Suk-Bong Shin

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

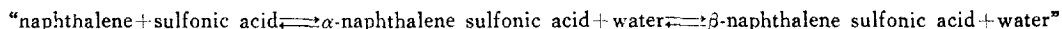
ABSTRACT

β -Naphthol is the most important dye intermediaters in the preparation of azo dyes, and is made by the alkali fusion of β -naphthalene sulfonic acid with sodium hydroxide.

This study on sulfonation aimed at the production of β -naphthalene sulfonic acid and carried out in varying temperatures between 130°—160°C for about 8 hrs, where the initial mole ratio of sulfonic acid vs to naphthalene was used 1:1.

Sampling was taken by the time intervals of 0.5 or 1 hr. The unreacted sulfonic acid in the sample was analyzed by titration with M/100 EDTA and both of α - and β -sulfonic acid which was produced during the reaction was analyzed by using "Euwes's solubility chart of Pb salt".

From the result of this experiment, it was found that this reaction was nothing but a first order consecutive reversible one though this reaction was expressed as follows,



序 論

Azo 染料의 中間原料인 naphthol로 쉽게轉換시킬 수 있는 naphthalene sulfonic acid는 大部分 naphthalene의 sulfonation으로 얻게 되는데 低溫에서 短時間反應시킬 때는 주로 α -異性體가(90%)¹⁻⁶⁾生成되고 高溫(160~165°C)에서는 주로 β -異性體(85%)가生成되는데 이것이 一部 다시 β -naphthalene sulfonic acid로轉換된다고報告되었을 뿐 溫도와 時間에 따르는 諸反應關係는 아직 確認되지 않고 있다.

Euwes¹⁾氏는 α -naphthalene sulfonic acid와 β -naphthalene sulfonic acid의 Pb鹽의 물에 對한 溶解度가 틀린다는點을 利用하여 25°C에서 全溶解度와 α -酸 Pb鹽과의 關係를 나타내는 chart를 提出했는데 本報는 이를 根據로 하여 各反應에 對한 α, β 를 分析하여 反應溫度

130°C, 140°C, 150°C 및, 160°C에서의 反應速度定數, 活性化 energy 및 平均反應熱을 求하고 反應機構를 檢討하였다.

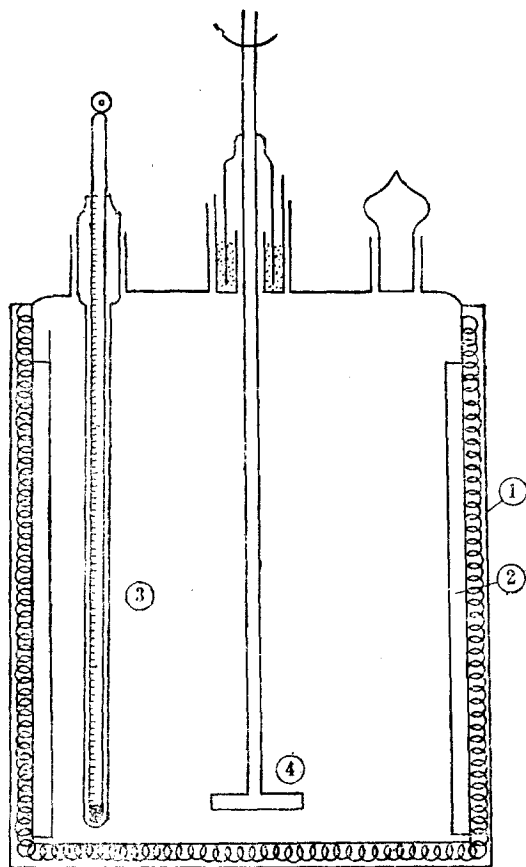
實驗裝置 및 實驗

實驗裝置

本實驗에서는 Fig. 1에서와 같이 妨害板이 붙은 容量 1000cc의 3口 flask의 外部를 nichrome線으로 감고 그 위에 asbestos로 被服하였다. 加熱器의 溫度는 transformer로 조절하였다. 攪拌部에는 1/16馬力の 變速 motor를 連接시켜 transformer로 回轉速度를 一定하게 유지시켰다.

實 驗

먼저 naphthalene 1 mole을 反應器에 넣고 300 r. p. m 정도로 攪拌시키면서 120°C前後에서 熔融시켰다. 三



① Heater ② Buffer ③ Thermometer ④ Impeller

Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

口 flask 中 冷却部가 물을 部分은 솜으로 막아 naphthalene 의 昇華力을 防止했다. 黃酸 1 mole 을 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 加熱하여 熔融된 naphthalene 에 부어넣고 每 30 分마다 反應物 約 2 gr 을 精秤하여 分析했다.

實驗分析

約 2gr 의 反應物을 精秤하여 蒸溜水 100 ml 에 녹히고 그 中 5 ml 를 取하여 0.01M E. D. T. A 로서 未反應 H_2SO_4 를 測定했다. 餘液 全部를 3000 r. p. m 의 遠心分離機에 넣어 未反應 naphthalene 을 除去한 후 과잉의 鹽基性炭酸鉛 $[(\text{PbCO}_3)_2 \text{ Pb}(\text{OH})_2]$ 를 加하여 150°C 의 hot plate 上에서 1 時間 加熱하여 Pb 鹽으로 만들고 遠心分離하여 Pb 鹽의 水溶液과 未反應鹽基性炭酸鉛 及 PbSO_4 를 分離하였다. Pb 鹽의 水溶液을 95°C 에서 減壓乾燥시키고 이 中 1.2g 을 秤取하여 250 ml 公진병에 蒸溜水 100ml 와 같이 넣고 25°C 에서 恒震濕機로 24 時間 溶解시켰다. 溶解되지 않은 Pb 鹽을 遠心分離하고 上澄液인 α, β 가 共存된 Pb 鹽의 飽和溶液 5ml 에 0.1N KIO_3 18ml 를 加하여 30 分間 放置한 후 PbIO_3

의 白色沈澱을 再遠心分離하여 除去하고 0.1N KI 及 1:1 HCl 을 加한 후 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로서 全溶解度를 求하고 Euwes 의 chart 로서 α 의 量을 알아내고 두 異性體의 比率을 計算했다. Euwes 의 chart 를 Fig. 2 에 圖示했다.

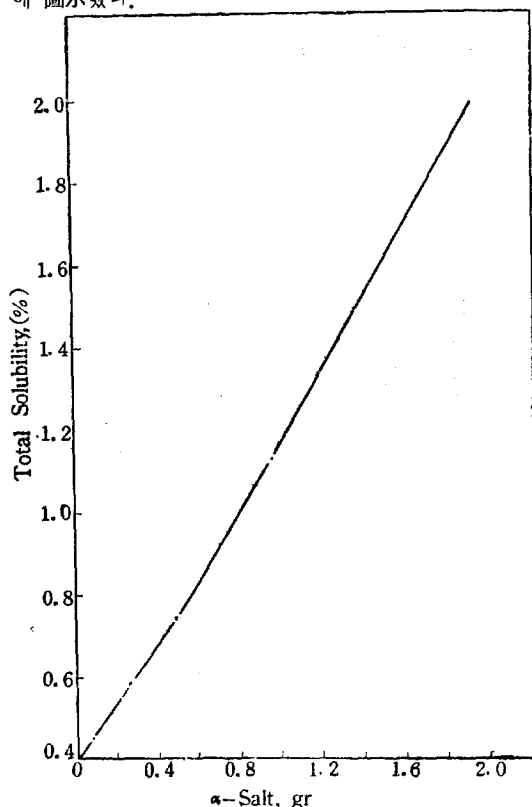


Fig. 2 Solubility Chart of Pb-Salt by Euwes

그런데 Euwes's chart 의 信憑性을 調査함과 아울러 副反應의 정도를 확인할 必要가 있는데 먼저 Euwes 氏의 chart 를 確認하기 위하여 다음의 實驗을 하였다.

α, β 의 Pb 鹽이 25°C 에서 물에 對한 溶解度가 4% 와 0.407% 인데 이들 Pb 鹽이 물에 溶解될 때 强電解質 α 鹽의 共通 ion 인 Pb^{++} 의 效果에 依하여 β 鹽의 溶解度가 減少된다. 이를 參酌하여 Euwes 氏는 純粹한 α, β 의 Pb 鹽을 여러가지 比로 나누어 全溶解度를 測定하여 Fig. 2 와 같은 chart 를 만들었는데 이 chart 의 信憑性을 調査하려고 160°C 로 8 hr 反應시킨 Pb 鹽을 1, 2, 3gr 씩 取하여 全溶解度를 titration 에 依하여 얻어서 이 값으로부터 chart 上에서 鹽의 量을 求해 各試料에 對한 百分比로 表示하였을 때 Table. 1 에서 볼수 있는 바와 같이 chart 上의 값이 믿을 수 있음을 알게 되었다. 또한 副反應으로 生成된 sulfon $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{SO}_2$ 을 ether 로 抽出하고 減量을 調査한 結果 Table. 2 와 같이 큰變化를 보지 못했다.

Table 1. Pb-Salt Solubility of Naphthalene Sulfonic Acid

Pb-Salt, gr	Total Solubility, %	α -Salt, mg (from Chart)	α -Salt, %
1.000	0.515	155	15.5
2.000	0.614	295	14.75
3.000	0.7097	435	14.5

Table 2. Quantities of Sulfon produced

Pb-Salt, gr	Quantities after Ether Extraction, gr	Sulfon, gr
8.4721	8.352	0.12
4.216	4.1719	0.0443

Tar의 形成에 對해서도 조사했는데 未反應 naphthalene을 遠心分離한 후 全量(약 100 gr)을 filter glass GI,5로 濾過하고 乾燥시켜 tar量을 求한 結果 0.272 gr로 아주 微少했다.

Disulfonic acid의 生成을 確認하기 爲하여 Pb鹽을 蒸溜水에 溶解시키고 KIO_3 及 $Na_2S_2O_3$ 로서 溶解量을 求하고 遠心分離하여 溶解하지 않은 量을 求해 比較하여 Table.3과 같이 Disulfonic acid의 生成이 없음을 確認했다.

Table 3. Quantities of Naphthalene Disulfonic Acid produced

Pb-Salt, g	Unsolved Quantities with centrifuged, g	Quantities of Unsolved Pb-Salt by Titration, g	Differences
3.000	2.2136	2.2903	+0.0767
2.000	1.4264	1.386	-0.0404
1.000	0.5172	0.485	-0.0322

따라서 副反應들이 主反應에 影響을 주지 않음을 알 수 있다.

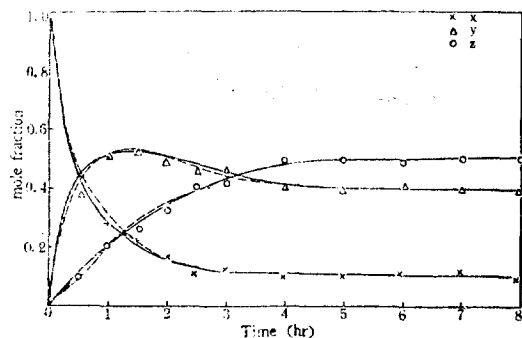


Fig. 3 Reaction of Sulfonation at 130°C

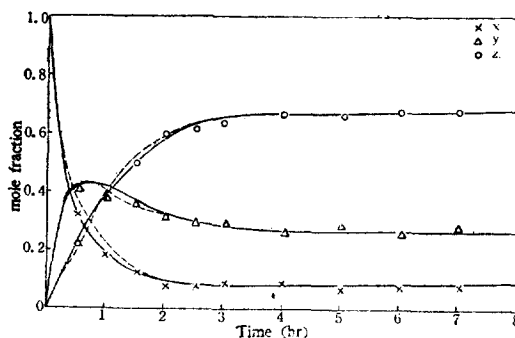


Fig. 4 Reaction of Sulfonation at 140°C

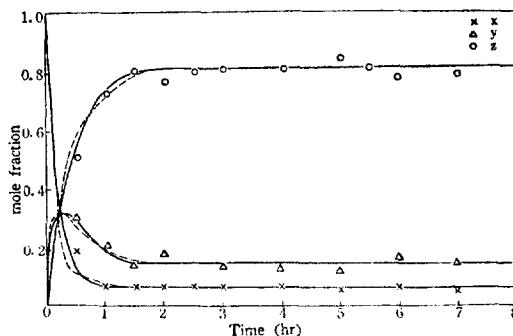


Fig. 5 Reaction of Sulfonation at 150°C

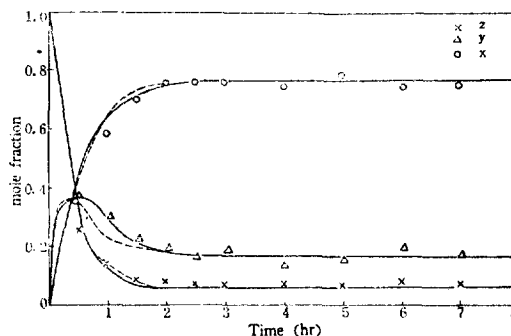


Fig. 6 Reaction of Sulfonation at 160°C

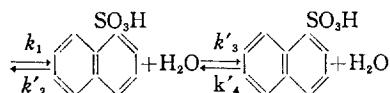
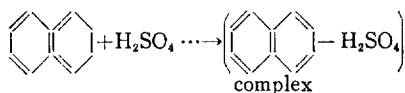
實驗結果

以上の實驗에서 各成分의 時間에 따르는 變化를 反應溫度別로 plot 하여 Fig. 3, 4, 5, 6 을 얻었다.

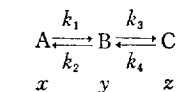
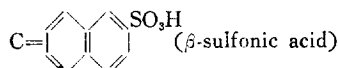
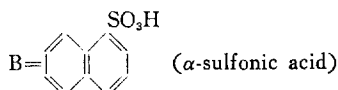
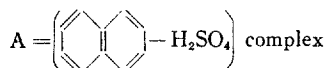
實驗結果의 解析

여기서 行한 實驗條件下에서는 溫度가 130°C 以上이었으므로 反應으로 生成된 물이 攪拌等에 依하여 液表面으로 移動하여 여기서 蒸發됨으로 溶液內의 各溫度에서의 水分의 量은 거의 一定인 少量을 維持할 것으로 따라서 第二段階의 各反應은 一次로 볼 수 있다.

第一段階反應은 흔히 naphthalene 이 conc. H₂SO₄ 와 混合되는 순간 一種의 complex 가 形成되었다가 다음에 脫水가 이어나면서 α-位置에 -SO₃H 基가 들어가는 것으로 생각됨으로 아래 式에서 A 가 이와 같은 complex 를 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 이 反應의 model 設定은 다음과 같다.



여기 k_1, k'_2, k'_3, k'_4 는 各方向反應의 反應速度定數인.



$$k_2 = k'_2 \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$k_3 = k'_3 \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$k_4 = k'_4 \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$$

단 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ 는 一定少量으로 反應器內에 잔존하는 물의 mole 分率.

그런데 이와 같은 一次連續의 可逆反應의 model 에 對하여는 Gerard, N. Vriens 및 Hougen, Watson¹⁰⁾ 등 에 依하여 整理되어 있음으로 그의 結果를 引用하면 다음과 같다.

$$x = C_1 e^{D_1 \theta} + C_2 e^{D_2 \theta} + \frac{\alpha}{K_1 K_2 E_2} \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$z = C_3 e^{D_1 \theta} + C_4 e^{D_2 \theta} + \frac{\alpha}{E_2} \cdots \cdots \cdots (2)$$

$$y = 1 - x - z \cdots \cdots \cdots (3)$$

여기서

$$C_1 = \frac{-1 - D_2 + \frac{\alpha}{K_1 K_2 D_1}}{D_1 - D_2}, \quad C_2 = \frac{1 + D_1 - \frac{\alpha}{K_1 K_2 D_2}}{D_1 - D_2}$$

$$C_3 = \frac{\frac{\alpha}{D_1}}{D_1 - D_2}, \quad C_4 = \frac{-\frac{\alpha}{D_2}}{D_1 - D_2}$$

$$D_1 = \frac{-E_1 + \sqrt{E_1^2 - 4E_2}}{2}, \quad D_2 = \frac{-E_1 - \sqrt{E_1^2 - 4E_2}}{2}$$

$$E_1 = 1 + \frac{1}{K_1} + \alpha + \frac{\alpha}{K_2}, \quad E_2 = \alpha \left(1 + \frac{1}{K_1 K_2} + \frac{1}{K_2} \right)$$

$$\alpha = \frac{k_1}{k_3}, \quad K_1 = \frac{k_1}{k_2}, \quad K_2 = \frac{k_3}{k_4}$$

단, α 를 求하기 爲하여 第一 次의 試圖로서 α 를 連續非可逆反應의 경우에 해당하는 式인 $y_{max} = \alpha \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)$ 에서 求하고 이 α 값 前後의 값을 $y = 1 - x - z$ 에 넣어 最高의 값을 주는 α 의 값을 얻었다.

k_1 은 式 (1), (2), (3)에서 θ 를 얻어 時間 t 로 나누면 나온다. 이 結果 式(1), (2), (3)을 使用하여 計算된 各 反應物의 組成을 Fig. 3, 4, 5, 6 에 點線으로 表示하였다. 이 計算을 爲하여 使用된 값들은 다음의 Table. 4와 같다. 이들 Fig. 로 부터 이 實驗結果의 解析의 序頭에 가장 한 擬一次可逆反應이 이 경우에 良好하게 適用됨을 알수 있다.

(1), (2), (3)式에 使用된 反應速度定數의 溫依存度와 各反應의 惹起難易度를 推測하기 爲하여 Arrhenius plot 를 해 본 결과 Fig. 7 과 같다.

이로부터

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT} = 3.163 \times 10^8 e^{-17326.6/1.9872 \cdot T}$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_2/RT} = 9.71 \times 10^{11} e^{-22941/1.9872 \cdot T}$$

$$k_3 = A_3 e^{-E_3/RT} = 2.512 \times 10^{15} e^{-28910/1.9872 \cdot T}$$

Table 4. Values used for the Kinetic Calculations

Temp. °C	α	k_1	k_2	k_3	k_4	K_1	K_2	D_1	D_2	C_1	C_2	C_3	C_4	E_1	E_2
130	0.48	1.3	0.333	0.624	0.514	3.87	1.214	-0.7624	-1.3724	0.391	0.513	-1.032	0.5734	2.1347	0.985
140	0.7035	2.2	0.625	1.5477	0.6151	3.52	2.5113	-0.66223	-1.6055	0.5145	0.3056	-1.1262	0.46455	2.2677	1.0632
150	0.972	3.4	1.29	3.352	0.757	2.636	4.368	-0.7026	-1.8756	0.644	0.292	-1.18	0.4415	2.5783	1.278
160	1.2	6.0	2.4	7.2	1.3	2.5	5.485	-0.715	-2.104	0.707	0.2351	-1.206	0.408	2.819	1.503

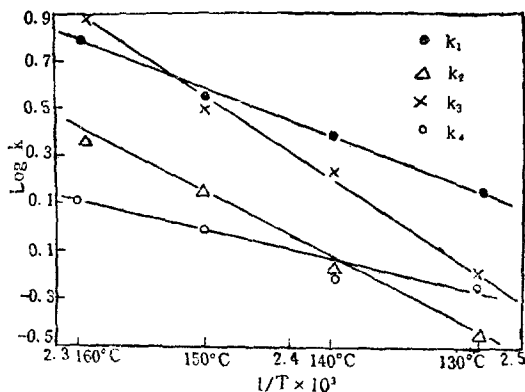


Fig. 7 Arrhenius Plot

$$k_4 = A_4 e^{-\Delta E_4/RT} = 9.71 \times 10^5 e^{-11910/1.9872 \cdot T}$$

을 알 수 있고 Van't Hoff equation을 이용하여 各段階反應의 熱化學的인 舉動을 살펴 보면 다음과 같다.

$$\frac{d \ln K}{dT} \approx \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$$

$\ln K$ 를 $\frac{1}{T}$ 에 대하여 Fig. 8로 plot 하여 130~160°C 사이의 平均反應熱 ΔH 를 求해 본 結果

$$\Delta H_1 = 5.927 \text{ [kcal/mol]}$$

$$\Delta H_2 = -17.746 \text{ ["]}$$

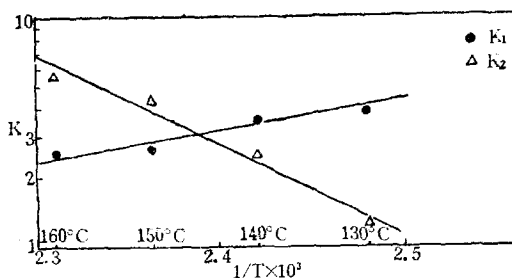


Fig. 8 log K vs 1/T

그런데 $K_1 = \frac{k_1}{k_2}$, $K_2 = \frac{k_3}{k_4}$ 를 前記 Van't Hoff equation에 넣어 보면 結局

$$\Delta H_1 = \Delta E_2 - \Delta E_1 \quad \Delta H_2 = \Delta E_3 - \Delta E_4$$

임을 알 수 있어 위의 作圖로부터 얻은 값과 같으며 따라서 第一段階反應은 發熱反應이고 第二段階反應은 吸

熱反應임을 알 수 있고 이것이 溫度상승에 따르는 β -酸의 증가를 초래하는 原因으로 解析된다.

實驗結果의 檢討

實驗結果의 解析에서 볼 수 있는 바와 같이 naphthalene sulfonation 反應에 있어서 여기서 行한 實驗의 實測值가 一次連續可逆 反應으로 假定한 理論式에 良好한 一致를 보이는 點으로 미루어 보아 좀더 確認을 要하는 問題이기는 하나 解析에서 言及한 바와 같이 naphthalene과 sulfonic acid가 混合되는 순간 우선 complex가 形成되었다가 脫水和 α -sulfonic acid의 生成反應이 이리난다고 보는 것이 타당하다. 그리고 第二段反應에 있어서는 生成된 물은 反應溫度가 높아서 大部分 蒸發하고 거의 一定量만 잔존함으로 우리가 여기서 取한 一見二次連續可逆反應은 結局 一次連續可逆反應으로 귀착하는 것이다.

다음에 各段階의 activation energy와 平均反應熱을 略示하면 다음 Fig. 9와 같은데 여기서 ΔH_1 은 發熱이고 ΔH_2 가 吸熱임으로 溫度上昇에 따라 그 平衡値는 α -酸에 있어서는 減少하고 β -酸에 있어서는 上昇함을 理解할 수 있다. (Fig. 3, 4, 5, 6 참조)

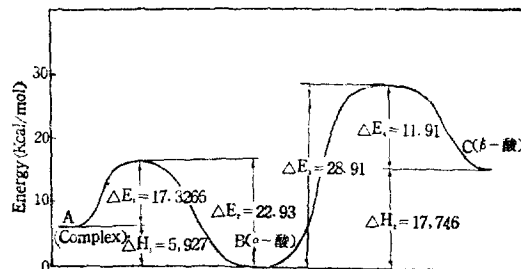


Fig. 9 Activation Energy and Heat of Reaction

結 論

1. naphthalene의 反應은 여기서 行한 實驗條件下에서 1次連續의 可逆反應이라고 할 수 있으며 副反應은 無視될 程度임을 알 수 있다.

2. 이 反應은 바로 앞의 檢討에서와 같이 第一段階의 反應은 發熱反應이고 第二段階의 反應은 吸熱反應임으로 溫度上昇에 따라 α -酸의 平衡値는 減少하고 β -酸은 증가함으로 160°C(分析直前)의 溫度 近處에서 β -酸에 收率을 最高로 얻을 수 있다.

3. 平衡接近時間은 130°C下의 5時間에서 차차로 減縮되어 160°C에서는 1時間半 程度가 됨으로 β -酸을 얻어야 할 경우 160°C下에서 1時間半程度 以上 反應

시킬 必要는 없다.

使 用 記 號

x =mole fraction of mixture present as sulfonic acid
or naphthalene at time t [—]
 y =mole fraction of mixture present as α -naphthalene
sulfonic acid at time t [—]
 z =mole fraction of mixture present as β -naphthalene
sulfonic acid at time t [—]
 t =reaction time [hr]
 T =reaction temperature [$^{\circ}$ K]
 E_i =activation energy [kcal/mol]
 k_i =specific rate constant for conversion [hr^{-1}]
 K_t =equilibrium constant for the formation [—]
 α =ratio of forward rate constant for the consecutive
reactions [—]
 θ =a measure of the extant of approach to equilibrium
[—]
 A_i =frequency factor [—]

引 用 文 獻

1. Euwes: Rec. trav. Chim., 28, 298(1909).
2. Spyskov and Ovsyankina: J. Gen. Chem. (U.S. S. R) 16 1057 (1946).
3. Donald F. Othmer: Ind. Eng. Chem. 35 No. 3 326-329.
4. Akiyoshi Ito: Science and Ind, (Japan). 28, 6-8 (1954).
5. Elliot R. Alexander: Principle of Ionic Organic Reactions (1950).
6. Howard. J. Lucas: Principle and Practice in Organic Chemistry P 74-75 (1949).
7. J. W. Petersen: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15. 225 (1943).
8. W. Fuchs. A. g. Sandhoff., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12. 507 (1940).
9. Gerard. N. Vriens; Kinetics of Coupled Reversible Reactions., Ind. Eng. Chem. 46 669 (1954).
10. Hougen O. A., and Watson. K. M., Chemical Process Principle. P. 831. New York. John Wiley & Sons (1947).