

Cumene 의 液相酸化 反應機構

李 載 聖* 李 華 榮*

Liquid-Phase Oxidation Mechanism of Cumene

Wha-Young Lee and Chai-sung Lee

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University

Abstract

The oxidation of pure liquid-phase cumene by oxygen under the atmospheric pressure was studied at temperatures 90, 100 and 110 degrees Centigrade in absence of a catalyst.

The chain reaction mechanism for the early stage of the reaction, where the cumene concentration stays essentially constant, was conformed with the previous results by Emanuel et al. In this work the range of the cumene concentration was extended until up to 30% of cumene initially charged was converted. A rigorous kinetic formula was derived, and was tested to this wider range of the concentration change. It was concluded that the formations of $\dot{\text{O}}\text{H}$ and $\text{R}\dot{\text{O}}$ radicals from cumene hydroperoxide was the only necessary step for giving rise to acetophenone if there were produced any within the conditions tested.

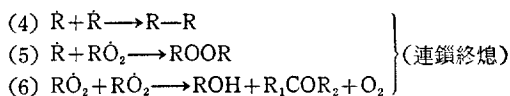
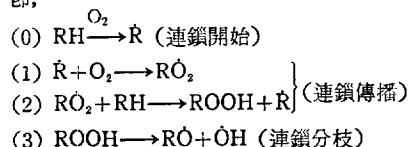
The rather insignificant formation of α, α' -dimethyl phenyl carbinol was found due to the reaction between $\text{R}\dot{\text{O}}$ radicals and cumene molecules in the early stage of the reaction, and the reaction among $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ radicals themselves in the later stage of the reaction.

In any case, the formation of these and other products was found trivial, and cumene hydroperoxide seemed to be the sole important product in this type of a reaction.

1. 緒 論

炭化水素를 液相에서 空氣酸化하면 다음과 같은 連鎖反應(Chain Reaction)을 하는 것으로 알려져 있다^(1a)

即,



上記한 文獻에 依하면 連鎖開始反應(Chain Initiation Reaction)으로 生成된 炭化水素의 遊離基(Free Radical) $\dot{\text{R}}$ 은 炭化水素에 溶解되어 있는 炭素와 反應하여 過酸化 遊離基(Peroxy Radical), $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ 를 生成하고, 이것이 元來의 炭化水素와 反應하여 Hydroperoxide(ROOH)를 生成하는 것으로 되어 있다.

Alkylaromatic 또는 Hydroaromatic 系列의 炭化水素를 空氣酸化할 경우 Hydroperoxide 는 反應 初期에 있

*서울大學校 工科大學 化工科

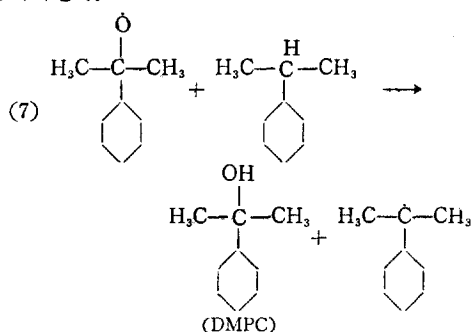
어서는 유일한 초기 생성물이지만, 반응 후기에 있어서는 Hydroperoxide가 분해하여 다른 산화물들로 변하는 것으로 보고되어^{(2)(1b)} 있다.

本 研究는 Alkylaromatic 系列의 炭化水素인 Cumene을 液相酸化하여 높은 농도의 Cumene Hydroperoxide를 얻고 Cumene의 酸化反應이 反應初期와 後期 全般에 걸쳐 과연 어떤 機構를 따르며 또 그에 따라 어떤 速度方程式을 따를 것인가를 究明하는 데 目的을 두었다.

2. Cumene의 酸化反應機構

Cumene의 液相 空氣酸化 反應機構가 一般的인 炭化水素의 酸化反應機構와 같다고 하면 (0)式에 의하여 Cumene의 遊離基 $C_6H_5\dot{C}(CH_3)_2$ 가 생긴다. 이 遊離基 R은 反應性이 커서 Cumene에 용해된 산소와 反應하여 곧 (1)과 같이 Cumene의 過酸化遊離基 $C_6H_5C(CH_3)_2O_2\cdot$ 로 되고 이 遊離基와 Cumene이 反應하여 (2)와 같이 Cumene Hydroperoxide $C_6H_5C(CH_3)_2O_2H$ 와 cumyl 遊離基가 生成된다.

이 때 Cumene Hydroperoxide가 (3)과 같이 變則的인 連鎖分枝反應(Degenerate chain-branching Reaction)을 한다면 Cumyl-oxy 遊離基, $C_6H_5C(CH_3)_2O\cdot$ 와 OH 遊離基가 生成되고, 이 Cumyl oxy 遊離基는 (7)과 같이 Cumene과 反應하여 Dimethyl phenyl Carbinol(DMPC)과 Cumene의 遊離基를 生成하여, 이 遊離基가 反應 (1)에 참여함으로써 Cumene의 酸化反應速度를 증가시킨다.

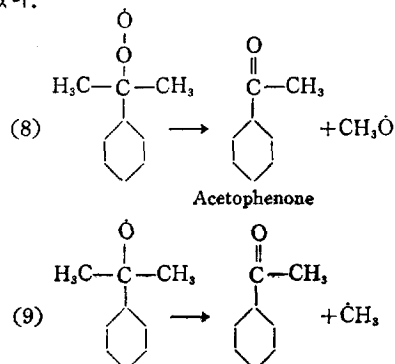


連鎖終熄反應(Chain Termination Reaction)으로 (4), (5) 및 (6)의 反應 중에서 어떤 反應이 주로 進行되는가 하는 것은 Cumyl 遊離基와 Cumyl Peroxy 遊離基中 어떤 遊離基가 支配的으로 存在하는가에 달려 있다.

Cumene 中에 溶解되어 있는 산소의 농도가 충분치 못하면 반응 (1)이 제대로 일어나지 못하여 Cumyl 遊離基가 (4)에 의한 連鎖終熄反應을 일으키고, 용해된 산소의 농도가 충분할 경우에는 反應 (1)에 의하여 생

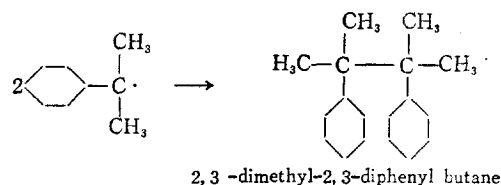
성된 Cumyl Peroxy 遊離基가 支配的으로 存在하여 (6)과 같은 連鎖終熄反應을 일으킨다.

反應 (1)에 의하여 生成되는 Cumyl peroxy 遊離基는 Cumene과 反應하여 (2)와 같이 Cumene Hydroperoxide를 生成하는 反面에 그 自體가 分解하여 (8)과 같이 Acetophenone을 生成한다는 보고가^{(2)(1c)} 있고, 또한 (3)에 의하여 生成된 Cumyl oxy 遊離基가 (9)와 같은 分解를 하여 Acetophenone을 生成한다는 說이^(1d) 있다.

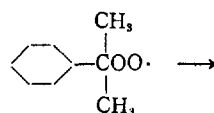


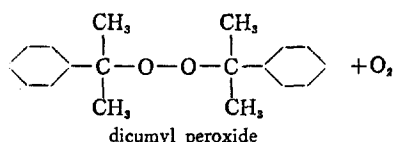
Acetophenone이 (8)과 같은 反應機構로 生成된다면 Acetophenone과 Cumene Hydroperoxide는 並行하여 生成될 수 있으며, 이들의 生成은 서로 경쟁적으로 일어나는 것으로 볼 수 있다. 한편 Acetophenone이 (9)에 의하여 주로 生成될 경우에는 反應 (7)과 경쟁이 되어 DMPC와 Acetophenone의 生成은 서로 경쟁을 하게 된다.

以上の 反應機構로부터 Cumene을 液相에서 空氣酸化한 경우 Cumene Hydroperoxide가 主生成物이고, (3)과 같은 連鎖分枝反應이 일어난다면 필연적으로 DMPC가 生成되며, 反應 (8) 혹은 (9)가 일어날 경우 Acetophenone이 생기게 된다. 또 連鎖終熄反應이 (4)에 의하여 일어나면 다음과 같이 2,3-dimethyl-2,3-diphenyl Butane이 生成되고,



(6)에 의하여 進行된다면 아래와 같이 Dicumyl Peroxide가 生成된다.





上記한 反應式과는 달리 (3)과 같은 連鎖分枝反應이 없다면 酸化 生成物로 DMPC는 물론 生成되지 않고, Cumene Hydroperoxide 以外에 (8)에 의하여 生成되는 Acetophenone과 連鎖終熄反應으로 생기는 2,3-dimethyl-2,3-diphenyl butane이나 Dicumyl Peroxide가 存在할 수 있다.

3. 反應速度論의 考察

Cumyl 遊離基나 Cumyl Peroxy 遊離基들은 극히 反應性이 커서, 이 遊離基들의 生成速度(Rate of Formation)와 消滅速度(Rate of Destruction)가 같아지는 動的平衡(Kinetic Equilibrium) 狀態에 쉽게 도달하여 遊離基들은 매우 낮은 값의 定常濃도(Stationary Concentration)에 있게 된다. 炭化水素를 산화할 경우 정상 농도에 도달하는 시간은 대개 3~300 초로 알려져⁽¹⁾ 아주 짧은 時間 內에 遊離基가 動的平衡에 도달하므로 定常濃度法⁽⁴⁾에 의하여 다음과 같이 Cumene의 산화 반응속도식을 유도할 수 있다.

Cumene에 용해되어 있는 산소의 농도가 충분히 커서 溶液 속에는 R 遊離基보다도 RO₂ 遊離基가 훨씬 많다고 하면, 連鎖終熄反應은 (6)에 의하여 進行된다. 連鎖開始速度를 r₀라 하고 各 反應式에서의 反應速度定數를 k_i(i=1, 2, ...)라고 할 때, 動的平衡狀態에서 $\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[RO_2]}{dt} = 0$ 이므로 遊離基의 生成 및 消滅速度는 다음과 같다.

i) Cumene Hydroperoxide가 (3)과 같은 連鎖分枝反應을 하지 않을 경우

$$\frac{d[R]}{dt} = r_0 - k_1[R][O_2] + k_2[RH][RO_2] = 0$$

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = k_1[R][O_2] - k_2[RH][RO_2] - k_6[RO_2]^2 = 0$$

두 式을 整理하면 $[RO_2] = \sqrt{\frac{r_0}{k_6}}$ 이므로 Cumene Hydroperoxide의 生成速度 r 는

$$r = \frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RH][RO_2] = k_2[RH]\sqrt{\frac{r_0}{k_6}}$$

가 된다.

但 ROOH=Cumene Hydroperoxide

R=Cumyl 遊離基

RO₂=Cumyl Peroxy 遊離基

Cumene의 초기농도를 [RH]₀라고 하여 잊식을 풀면

$$l_n \frac{[RH]_0}{[RH]_0 - [ROOH]} = k_2 \sqrt{\frac{r_0}{k_6}} t \quad (A)$$

이다.

그러므로 Cumene의 酸化反應이 (0), (1), (2), 및 (6)에 의하여 進行된다고 하면 (A)式의 左項을 時間의 函數로 表示할 때 直線으로 되어야 한다.

11) Cumene Hydroperoxide가 連鎖分枝反應을 하여 여기서 生成된 Cumyl-oxy 遊離基가 (7)과 같은 반응을 할 경우

$$\frac{d[R]}{dt} = r_0 - k_1[O_2][R] + k_2[RH][RO_2]$$

$$+ k_7[RH][RO] = 0$$

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = k_1[O_2][R] - k_2[RH][RO_2] - k_6[RO_2]^2 = 0$$

$$\frac{d[RO]}{dt} = k_2[ROOH] - k_7[RO][RH] = 0$$

가 되어 이 세 式을 整理하면

$$[RO_2] = \left(\frac{r_0 + k_2[ROOH]}{k_6} \right)^{1/2} \text{로 表示된다.}$$

그러므로 Cumene Hydroperoxide의 生成速度 r 은 다음과 같이 表示된다.

$$r = \frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RH] \left(\frac{r_0 + k_2[ROOH]}{k_6} \right)^{1/2}$$

Cumene의 酸化生成物로서 Cumene Hydroperoxide 以外的 것은 거의 無視될 정도로 작다고 할 경우, Cumene Hydroperoxide의 生成物數는 그대로 Cumene의 減少物數와 같아서 $[RH] = [RH]_0 - [ROOH]$ 로 놓을 수가 있으므로, 다음과 같은 無次元變數(Dimensionless Variables)를 導入하여 Cumene Hydroperoxide의 生成速度式을 再整理하면,

$$\theta = \frac{[ROOH]}{[RH]_0}, \quad \tau = \frac{1}{2} k_2 \left(\frac{k_3[RH]_0}{k_6} \right)^{1/2} t,$$

$$\rho = \frac{r_0}{k_3[RH]_0}$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 2(\rho + \theta)^{1/2}(1 - \theta) \text{ 이 된다.}$$

反應初期條件으로 t=0 때 [ROOH]=0을 넣어서 잊식을 풀면

$$\tau = \frac{1}{2\sqrt{1+\rho}} \ln \frac{(\sqrt{1+\rho} + \sqrt{\rho+\theta})(\sqrt{1+\rho} - \sqrt{\rho})}{(\sqrt{1+\rho} - \sqrt{\rho+\theta})(\sqrt{1+\rho} + \sqrt{\rho})}$$

이다.

그런데 (0)에 의한 連鎖開始速度 r₀가 극히 작다고 하면 r₀≈0로 놓을 수가 있어서 ρ≈0이므로 잊식은 더욱 간단히 表示된다.

$$\tau \approx \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sqrt{\theta}}{1 - \sqrt{\theta}}$$

이것을 元來의 函數로서 바꾸면

$$\ln \frac{1 + \sqrt{\frac{[\text{ROOH}]}{[\text{RH}]_0}}}{1 - \sqrt{\frac{[\text{ROOH}]}{[\text{RH}]_0}}} = k_2 \left(\frac{k_3 [\text{RH}]_0}{k_8} \right)^{1/2} t$$

$$= Kt \text{ --- (B)로 된다.}$$

Cumene의 酸化反應이 (0), (1), (2), (3), (6) 및 (7)에 의하여 이루어진다면, (B)식의 左項에 Cumene Hydroperoxide의 농도를 代入하여 時間의 函數로 表示할 때 直線으로 되어야 한다.

4. 實 驗

i) 裝 置

本 實驗裝置의 概略圖는 Fig. 1과 같다. 本 實驗에 使用된 反應器는 還流용측기, 온도계, 산소吹入장치 및 試料採取장치를 포함한 Semi-micro 型的 pyrex 유리로 만들어진 것이다. 反應 中 反應器에서 發生되는 Cumene 및 酸化生成物들의 蒸氣 中 환류용측기에서 응축되지 않는 것은 제2의 용측기와 Dry Ice와 Acetone 混合液槽에 담겨진 용측기에 도이도록 하였다.

酸化反應을 恒溫에서 하기 위하여 反應器를 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 以內의 溫度로 조절할 수 있는 그리세린浴에 넣어서 조작하였다.

ii) 實驗過程

反應器에 室溫에서 50 cc의 Cumene을 넣고 一定한 온도로 맞춘 恒溫조에다 잠기게 한 다음, 산소취입기를 통하여 40 ml/min의 속도로 산소를 넣기 시작하면

서 反應開始時間으로 잡았다. 이 때 산소의 流量은 비누거품유량계(Soap Film Flowmeter)로 측정하였고, 비누거품의 반응기 流入을 막기 위하여 비누거품 제거 장치 및 silica gel에 의한 수분 제거기를 설치하였다.

反應이 시작된 다음 一定한 時間마다 試料를 채취하여 反應 生成物들을 分析하였다.

iii) 試料 分析

Cumene Hydroperoxide는 증기압이 아주 낮아서 Gas chromatography로 저온에서 分析할 수 없고, 高溫에서 分析하자면 Cumene Hydroperoxide 自體가 分解되어 Gas chromatography에 의한 분석은 어렵다. 그러므로 이의 分析方法으로 滴定에 의한 方法을 채택하였으 며, Cumene Hydroperoxide의 적정에 가장 적합한 것으로 알려진 鹽化 제 1 錫法⁽⁵⁾과 改良灰度法⁽⁶⁾의 두 가지로 分析해 보았으나, 두 方法 間의 誤差가 2%미만으로 작아서, 分析過程이 복잡한 鹽化 제 1 錫法을 과하고 比較的 再現性이 좋은 改良灰度法을 사용하여 分析하였다.

Cumene의 酸化物들로서 Cumene Hydroperoxide 以 外的 것들은 Gas chromatography로 分析하였다. 여가서 使用한 Gas chromatography의 컬럼物質은 SE-30으로 分析條件은 아래와 같다.

Column; 4 mm ϕ \times 3m 銅管

Column material; SE-30

Support; 60~80 meshes Chromosorb

Column oven temp.; 100°C

Detector oven temp.; 120°C

Injection port temp.; 120°C

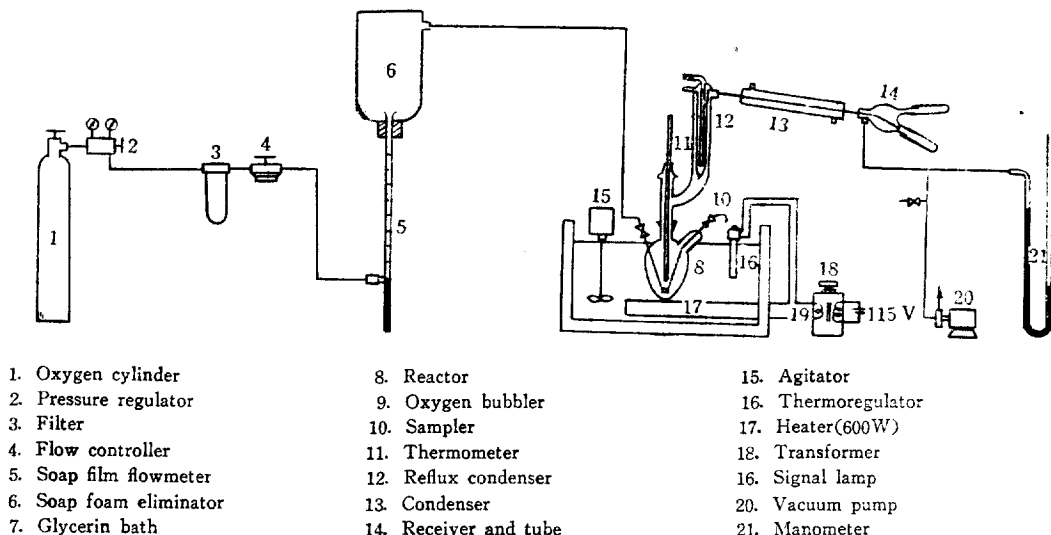


Fig. 1. Experimental Apparatus for Cumene Oxidation

Detector(TCD) Current; 120 mA

Carrier Gas; He, 25 ml/min.

Sample; 2 μ l

Recorder chart speed; 10 mm/min.

5. 結果 및 檢討

各反應溫度에서의 Cumene Hydroperoxide의 농도는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 點線으로 표시된 曲線은 Copper phthalocyanine을 Catalyst로 0.05 wt % 첨가하여 80°C에서 산화반응을 시켰을 때의 Cumene Hydroperoxide의 농도 變化를 표시한다. 各反應溫度에서의 농도곡선을 보면 曲線의 傾斜가 증가하다가 감소하기 시작하고, 曲線의 頂點을 지나서 다시 下降하는 型을 보

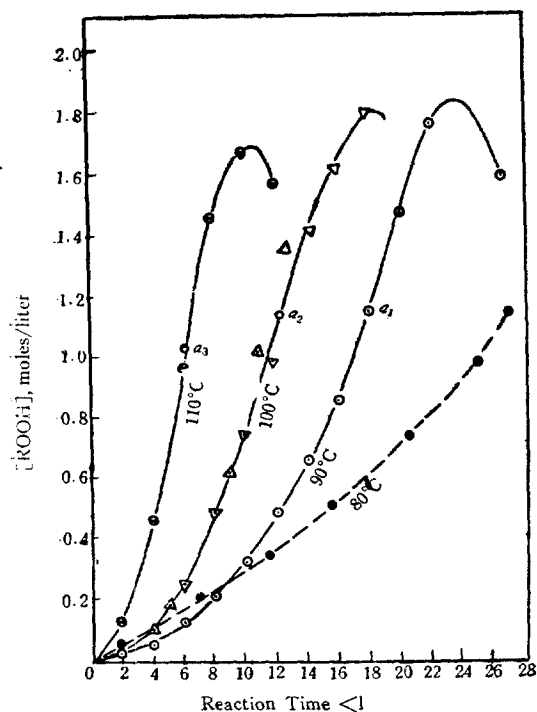
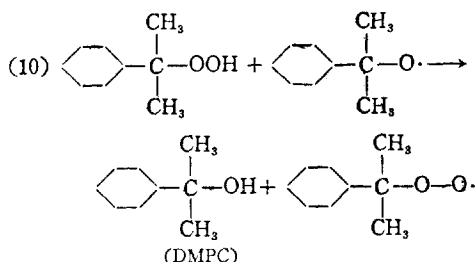


Fig. 2. Kinetic Curves of Hydroperoxide Accumulation in Oxidation of Cumene

여 준다. 曲線 傾斜의 增加는 Cumene Hydroperoxide의 生成速度가 增加함을 表示하며, 傾斜가 減少되기 시작하는 變曲點 이후에는 Cumene Hydroperoxide의 生成速度가 감소되기 시작함을 나타낸다. 曲線의 頂點에서는 Cumene Hydroperoxide의 生成과 소비속도가 같음을 나타내고 曲線이 下降하는 것은 Cumene Hydroperoxide의 生成速度보다 소비속도가 큰 것을 의미하므로, 결국 Cumene Hydroperoxide는 Cumene 酸化

時의 中間生成物임을 表示한다.

Cumene Hydroperoxide의 증가속도가 감소한다는 의미는 Cumene Hydroperoxide의 連鎖分枝反應으로 因하여 생긴 Cumyl-oxy 遊離基가 (9)와 같이 Acetophenone을 生成한다든가, 혹은 (1)에서 生成되는 Cumyl-peroxy 遊離基의 濃도가 커져서 (2)와 같은 Cumene Hydroperoxide 生成反應 以外에 (8)과 같이 Acetophenone을 生成하는 것을 말한다. 그 以外에도 Cumene Hydroperoxide의 濃도가 증가하면 Cumyl-oxy 遊離基와 Cumene Hydroperoxide와의 反應 可能性이 증가하여 (10)과 같은 反應을 일으키게 되므로 Cumene Hydroperoxide의 濃도가 감소되고 DMPC가 生成되며 (10)에 의하여 生成되는 Cumyl-peroxy 遊離基는 反應 (8)을 일으킬 可能性을 점차 크게하여 Acetophenone이 生成될 수 있게 한다.



(10)과 같은 반응이 계속되면 Cumene Hydroperoxide 生成速度보다도 消滅속도가 커져서 Cumene Hydroperoxide의 累積농도曲線은 下降하게 된다.

Cumene의 酸化生成物로서 Cumene Hydroperoxide 以外的 酸化物들을 確認하기 위하여, 90°C 및 110°C에서의 反應物들을 Gas Chromatography에 依하여 分析한 Chromatogram을 Fig. 3~7에 나타냈다.

各 Chromatogram에서 a, b, c로 나타낸 peak들은 元來의 Cumene 속에 포함되어 있는 不純物들이며, v, w, x, y, z로 表示된 peak들은 酸化生成物들이다.

Fig. 3에서 x peak는 DMPC로서 이 peak 以外에도 w 및 y peak가 나타났다.

Fig. 4를 보면 w peak는 별로 변화가 없으나 DMPC의 peak가 약간 커지고, y peak 以外에도 z peak가 새로 나타났다. Fig. 5는 y 또는 z peak가 Acetophenone인가를 확인하기 위하여 Fig. 4의 Chromatogram으로 나타난 生成物에 Acetophenone을 혼합해서 分析한 것으로, y나 z peak 모두 다 Acetophenone이 아님을 확인할 수 있었다. 그러므로 90°C에서 16시간까지 反應시켰을 때 Acetophenone이 生成되지 않음을 확인할 수 있고, DMPC가 生成되는 것으로 보아 Cumene Hydroperoxide가 (3)과 같이 連鎖分枝反應을 하여 (7)과 같은 反應을 하고 있음을 알 수 있다.

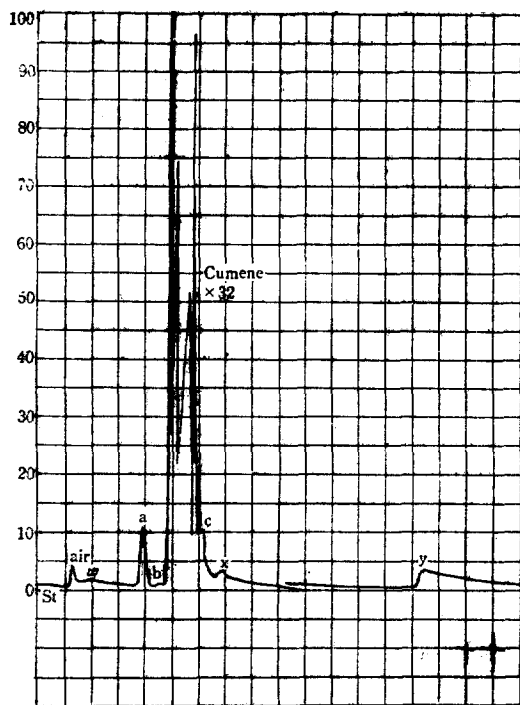


Fig. 3. Chromatogram of 10-hr. Product at 90°C

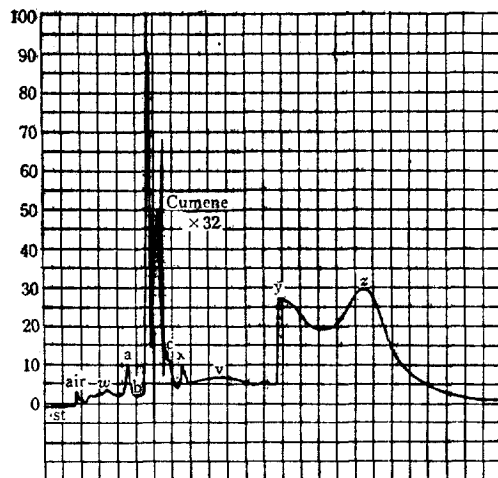


Fig. 4. Chromatogram of 16-hr. Product at 96°C

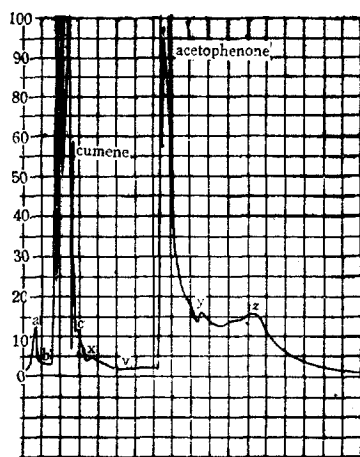


Fig. 5. Chromatogram of 16-hr. Product and Acetophenone

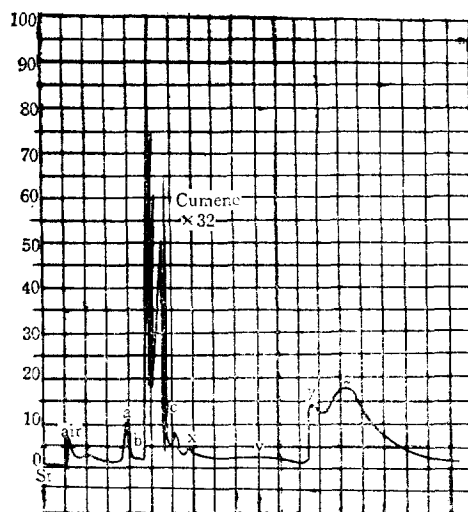


Fig. 6. Chromatogram of 6-hr. Product at 110°C

y 및 z peak는 수십 번 反復된 Gas Chromatography 分析 結果, Cumene Hydroperoxide가 Gas chromatography 分析過程에서 分解되어 생기는 peak 들임

을 알 수 있었다. 이 peak 들은 똑같은 Gas chromatography 條件 下에서 分析하여도, 分析할 때마다 peak 의 모양이 다르고 保持時間(Retention Time)에 差異가

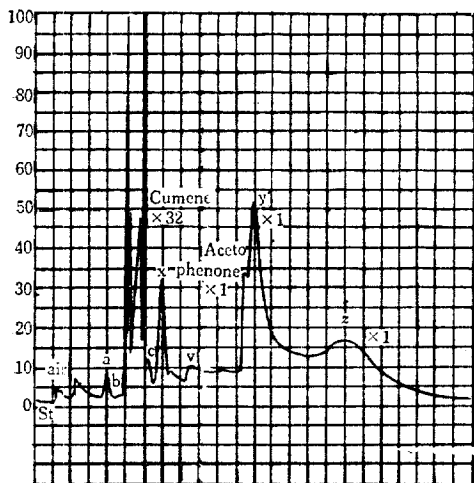


Fig. 7. Chromatogram of 10-hr. Product at 110°C

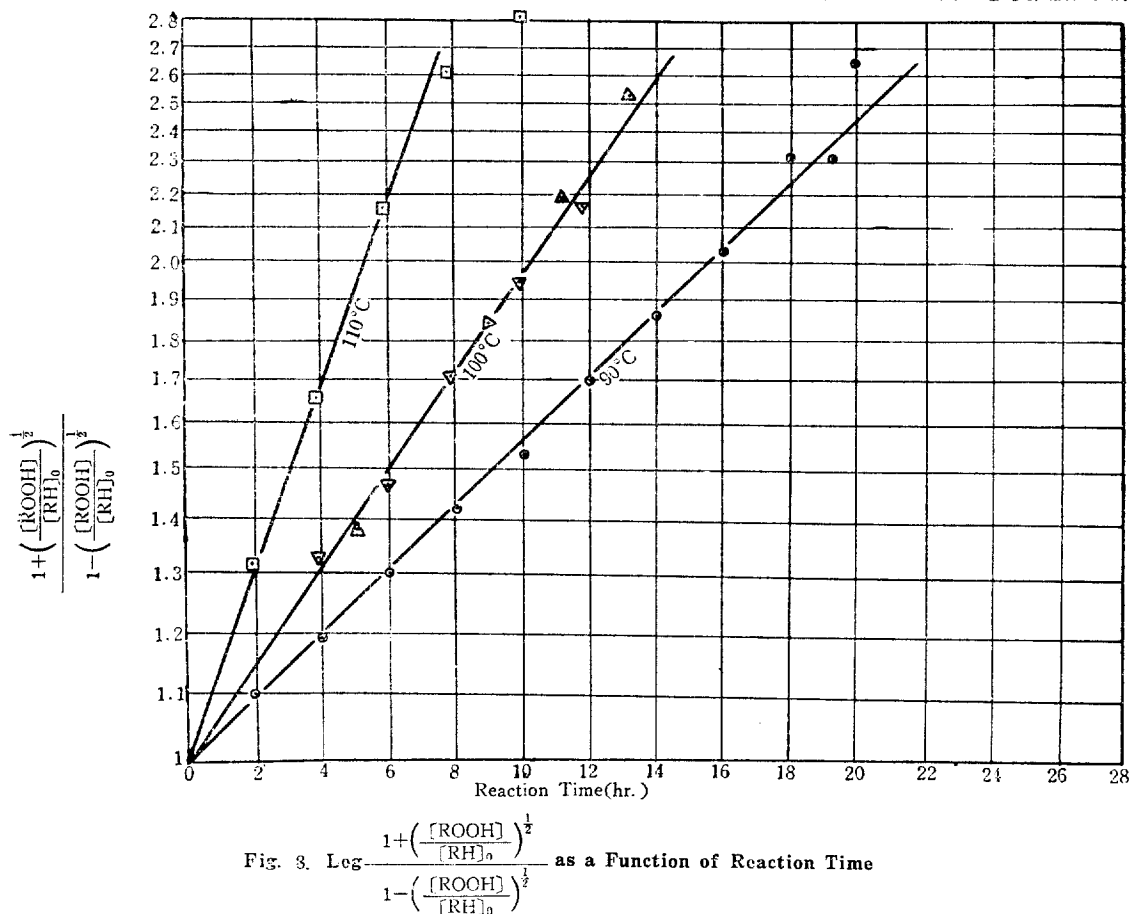
있으며, Column의材質에 따라서 peak의 모양과 크기가 다른 것으로 보아, 비록 分析過程에서 Cumene

Hydroperoxide가 分解하는 機構(Mechanism)는 확인하지 못했으나, 이들 peak들이 Cumene Hydroperoxide의 變形된 peak들임을 확인할 수 있었다.

110°C에서의 反應物들을 分析한 chromatogram을 보면, Fig. 6에서 보는 것처럼 역시 DMPC는 生成되나 Acetophenone이 없고, Fig. 7에서 보는 것처럼 10시간의 反應物에서야 비로소 Acetophenone이 檢出될 정도였다.

各 chromatogram에서 x, y 및 z peak以外에도 v, w 등 微少한 peak들이 있으나, 이들은 Cumene의 peak보다도 32배나 확대된 peak들임을 생각할 때 완전히 無視될 수 있는 程度로서, 本 研究에서 目的하고 있는 反應機構나 反應速度論의 追究에 影響을 미치지 않을 것이므로, 이 peak를 그 이상 문제로 하지 않았다.

以上の 分析結果를 檢討하건대, 各 反應溫度에서 Cumene Hydroperoxide 生成以後 DMPC가 生成되는 것으로 보아, Cumene의 酸化反應이 自動酸化反應(Autoxidation Reaction)식의 기구로 進行됨을 알 수 있다. 또 Fig. 2에서 a₁, a₂ 및 a₃로 表示된 變曲點 以前



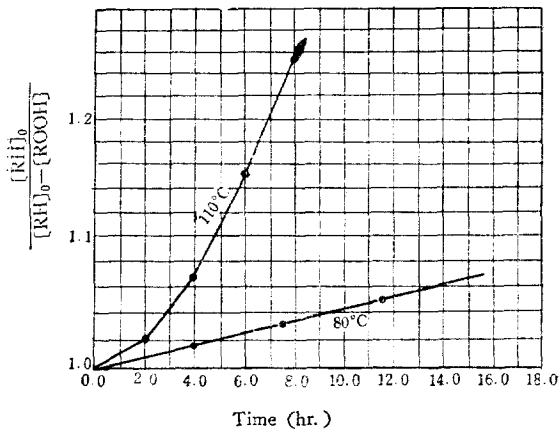


Fig. 9. $\text{Log} \frac{[RH]_0}{[RH]_0 - [ROOH]}$ as a Function of Reaction Time

의 반응물에서는 Acetophenone이 생성되지 않는 것으로 보아, 반응初期부터 cumyl peroxy 遊離基가 반응 (2)와 並行하여 반응 (8)에 참여한다고 볼 수 없고, 反應後期에 Acetophenone의 生成은 主로 反應 (9)에 依하거나 아니면 反應 (10)이 進行되면서 Cumyl Peroxy 遊離基의 濃도가 增加함에 따라 反應 (8)에 依한 것으로 해석된다.

또한 90°C, 100°C 및 110°C에서 生成된 Cumene Hydroperoxide의 濃도를 (B)식에 代入하여 反應時間의 函數로서 表示한 結果, Fig. 8에서 보는 바와 같이 90°C에서는 16時間, 100°C에서 10時間, 그리고 110°C에서 6時間까지 完전한 直線으로 나타나, 無觸媒下에서 Cumene을 液相空氣酸化할 때 Cumene Hydroperoxide의 生成反應이 (0), (1), (2), (3), (6) 및 (7)에

Table 1. K Values at Various Temperatures—cf. eq(B)

온 도 (°C)	K (hr ⁻¹)
90	0.019
100	0.029
110	0.054

依한 것임을 확인할 수 있다. Fig. 8로부터 求한 各反應溫度에서의 K 값들은 Table 1과 같다.

그러나 Fig. 2에서 보는 것처럼, Copper phthalocyanine을 0.05重量 %를 넣어 80°C에서 반응을 시켰을 때의 累積濃度曲線(點線)은 다른 實線들과 비교하

여 아주 다른 形態로 나타나, 이 때에도 (3)과 같은 反應을 하는가를 확인하기 위하여 (A)식에 依하여 Cumene Hydroperoxide의 濃도를 表示한 結果, Fig. 9에서 보는 것처럼 反應時間 12時間까지는 (Cumene Hydroperoxide의 濃도 : 0.35Mole/l) 完전한 直線으로 나타나고 있어, 이 反應은 (0), (1), (2) 및 (6)에 依한 것으로 생각된다.

參考로 無觸媒下 110°C에서 生成된 Cumene Hydroperoxide의 濃도를 (A)식에 依하여 Fig. 9에 그려 본 結果, 完전히 直線으로부터 벗어남을 볼 수 있다.

6. 結 論

無觸媒 下에서 Cumene을 液相空氣酸化할 경우 Fig. 2, Fig. 8 및 Table 1에서 보는 바와 같이, Cumene Hydroperoxide의 生成速度는 反應의 上昇에 따라 急激히 增加하며, 酸化反應機構는 反應 (0), (1), (2), (3), (6) 및 (7)에 依한 自動酸化임을 알 수 있다.

Acetophenone의 生成은 反應 初期부터 Cumyl-peroxy 遊離基의 分解反應으로 Cumene Hydroperoxide와 並行하여 生기는 것이 아니며, Hydroperoxide의 濃도가 增加하면 連鎖分枝反應에 따르는 Cumyl-oxy 遊離基의 濃도증가로 Cumyl-oxy 遊離基의 分解에 依하여 生成되거나, 反應 後期에 Cumyl-peroxy 遊離基의 濃도 증가로 (8)에 依하여 生成되는 것으로 설명할 수 있다.

參 考 文 獻

1. N.M. Emanuel, *Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbon*, a) 9; b) 1; c) 143; d) 312; e) 15 plenum press, (1967)
2. S.S. Mediedev, *Problems of Kinetics and Catalysis*, Goskhimizdat (1949)
3. B.K. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3375 (1957)
4. H.J. Emeleus, *Chain Reactions*, 84, Methuen & Co. (1966)
5. D. Barnard and K.R. Hargrave, *Anal. Chem. Acta* 5, 476(1951)
6. J.W.L. Fordham, *Can. J. Research*, B 27, 943 (1949)