

Aliquat336에 의한 이산화탄소와 PGE와의 반응김태영, 박상욱*, 박미영, 박대원, 이재욱¹

부산대학교 응용화학공학부,

서강대학교 화학공학과¹

(swpark@pusan.ac.kr*)

Reaction of PGE with carbon dioxide using Aliquat336T.Y. Kim, S.W. Park*, M.Y. Park, D.W. Park, J.W. Lee¹

Division of Chem. Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea ,

Department of Chem. Eng., Sogang University, Seoul 121-742, Korea¹

(swpark@pusan.ac.kr*)

서론

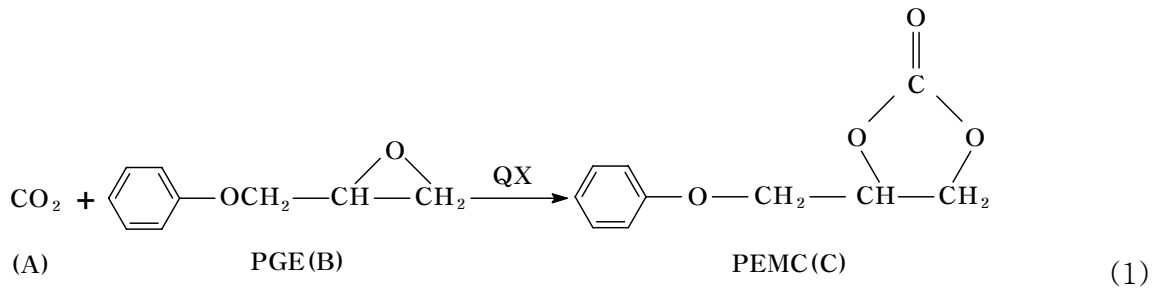
이산화탄소를 여러 가지 에폭사이드와 반응을 시키면 5원환 carbonate를 합성할 수 있는데, 이 물질은 극성, 배위 결합능, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료자원으로 매우 유용하게 사용된다. 이산화탄소와 에폭사이드로부터 5원환 carbonate를 합성하는 반응은 몇 년 전까지만 해도 주로 고압의 이산화탄소가 필요한 것으로 인식되어 왔다. Rokicki 등[1]은 여러 가지의 에폭사이드와 CO₂를 반응시켜 5원환 carbonate를 합성한 연구결과를 발표한 바 있는데 5-50 기압의 고압하에서 주로 알칼리 금속염을 촉매로 사용하였다. 그러나 이들 연구는 반응기압이 높아 반응조건을 완화시킬 수 있는 방안이 강구되었다.

상이동 촉매를 대기압에서 이산화탄소와 에폭사이드의 부가반응에 사용한 것은 매우 최근의 일이며, 현재까지는 일본의 소수 연구자[2]에 의해 연구가 시작되고 있는 실정이다. 이 분야의 연구는 선진 공업국들도 아직 확보하지 않은 기술의 개발에 관한 것으로서 연구 개발의 필요성이 매우 크다고 판단된다. 그러나 기존의 CO₂에 의한 5원환 carbonate합성 연구는 사용한 촉매에 의한 반응전환율 또는 촉매 종류에 의한 반응특성등을 고찰한 것 뿐이고 물질전달메카니즘을 사용하여 반응속도론을 고찰한 연구는 아직 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 상이동 촉매를 이용하여 이산화탄소로부터 5원환 carbonate를 합성하고, 확산을 고려한 반응메카니즘을 해석하여 반응속도론을 고찰하였다. 촉매로서 4급암모늄형태인 Aliquat 336을, 에폭사이드로서 PGE(phenyl glycidyl ether)을 사용하였다.

본론

상이동 촉매를 이용하여 PGE용액에 CO₂를 흡수시켜 PGE와 CO₂의 반응에 의해 PMEC(phenoxy methyl ethylene carbamate)가 합성될 경우 다음과 같이 화학반응이 일어난

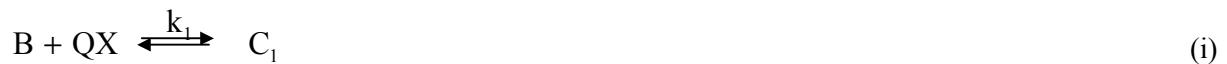
다고 알려져 있다.



상기반응은 CO₂기체가 액체에 흡수되어 액체내에서 반응하는 기-액 불균일반응계로서 CO₂기체의 액체내에서 확산속도와 CO₂의 반응속도의 상대적 크기에 따라 반응메카니즘을 해석하기 위해 사용되는 반응영역이 달라지기 때문에 균일반응계에서 취급하는 반응메카니즘해석과는 달리 확산의 영향을 고려한 반응메카니즘해석이 필요하다. 촉매에 의한 기-액 불균일계 반응에서 확산을 고려한 반응메카니즘을 다음과 같이 고찰하였다.

CO₂ 기체 (A)가 PGE(B)와 촉매(QX)가 유기용제에 용해된 용액의 기-액 접촉계면을 통하여 액체로 흡수되고 용액내에 존재하는 반응물B와 반응할 경우에서 (i) B와 촉매의 반응으로 착화합물, C₁의 생성, ii) 착화합물, C₁와 CO₂의 반응으로 착화합물, C₂의 생성, iii) 착화합물 C₂의 분해로 촉매와 PEMC의 생성 단계에서 CO₂, 촉매, PGE, PEMC, 및 착화합물의 확산을 고려한 화학반응메카니즘을 규명하기 위해 다음과 같은 단계를 설정하였다.

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



②. ①에서 생성된 C₁는 액체에 흡수된 CO₂와 반응하여 착화합물(C₂)가 생성된다.



③. ②에서 생성된 C₂는 평형반응으로서 다음과 같이 분해되어 촉매와 생성물 PEMC(C)가 생성된다.



④. ③에 재생된 QX는 ①과정으로 되돌아감으로서 반응은 반복된다.

이와 같은 가정하에서 경막설을 사용하여 정상상태에서 각 성분의 화학반응을 수반한 물질수지식은 다음과 같다.

$$D_B \frac{d^2[B]}{dz^2} - r_1 = 0 \qquad (2)$$

$$D_{\text{QX}} \frac{d^2[\text{QX}]}{dz^2} - r_1 + r_3 = 0 \qquad (3)$$

$$D_{C_1} \frac{d^2[C_1]}{dz^2} + r_1 - r_2 = 0 \quad (4)$$

$$D_{C_2} \frac{d^2[C_2]}{dz^2} + r_2 - r_3 = 0 \quad (5)$$

$$D_A \frac{d^2[A]}{dz^2} - r_2 = 0 \quad (6)$$

여기서

$$r_1 = k_1[B][QX] - k_1'[C_1] \quad (7)$$

$$r_2 = k_2[A][C_1] \quad (8)$$

$$r_3 = k_3[C_2] - k_3'[QX][C_1] \quad (9)$$

다음과 같은 경계조건을 사용하여 편미분방정식 (2) ~ (6)의 해와 기-액 접촉 경계면에서 CO₂의 농도구배를 구한다.

$$z = 0; [A] = [A]_i, dB/dx = dC_1/dx = dC_2/dx = dC/dx = 0 \quad (10)$$

$$z = \delta; [A] = 0, [B] = [B]_o, [C_1] = [C_1]_o, [C_2] = [C_2]_o, [C] = [C]_o \quad (11)$$

결과 및 고찰

액체 본체에서 (i) 반응은 반응초기에서 평형반응에 있다고 가정하면 본체에서 C₁의 농도는 화학평형상수를 사용하여 다음과 같으며, 이 농도는 z=δ에서 C₁의 농도에 해당된다.

$$[C_1]_e = K_e[B]_o[QX]_o \quad (12)$$

또한 식(7)의 (i) 반응의 반응속도, r₁은 0가 되어 식(4)와 (6)은 다음과 같이 정리된다.

$$D_{C_1} \frac{d^2[C_1]}{dz^2} - k_2[A][C_1] = 0 \quad (13)$$

$$D_A \frac{d^2[A]}{dz^2} - k_2[A][C_1] = 0 \quad (14)$$

반응온도, 85°C, PGE의 농도, 0.5 kmol/m³, QX의 농도, 0.05 kmol/m³, 교반속도, 0 rpm의 반응조건을 대표적으로 하여 경계조건, (10)과 (11)을 사용하여 A와 C₁성분의 농도를 산출하였으며, 그 결과를 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에서 나타난 바와 같이 CO₂의 농도는 감소하였으며, C₁성분은 증가하였다.

A의 플릭스 측정값을 사용하여 미분방정식 (13)와 (14)로부터 A의 농도분포를 구하였으며, δ에서 A의 경계조건, [A]=0를 만족할 수 있는 반응속도상수(k₂)을 산출하였다.

반응온도 85°C, 교반속도, 0 rpm에서 PGE, QX의 농도를 변화시키면서 측정한 CO₂의 흡수속도로부터 k₂을 산출하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 반응속도상수는 PGE와 QX의 농도변화에 무관하였으며, 그 값은 0.3 m³/kmol·s이었다.

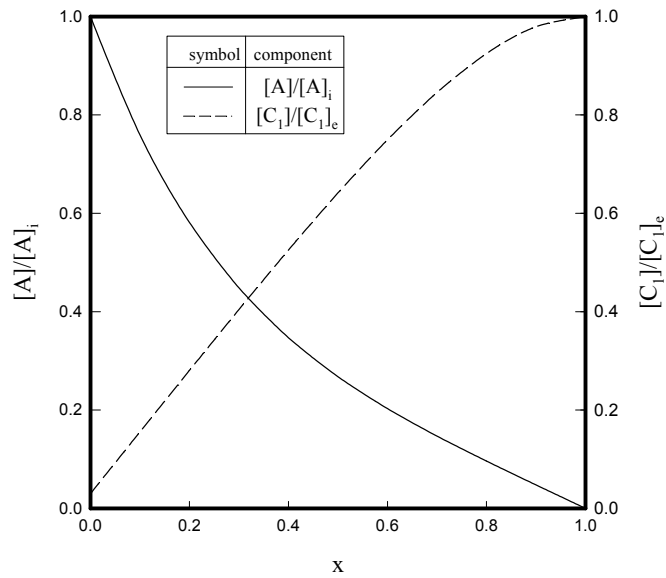


Fig.1. Concentration profile of A and C_1 .
 $([B]_0=0.5 \text{ kmol/m}^3, [QX]_0=0.05 \text{ kmol/m}^3, T=85^\circ\text{C})$

Table1. Reaction rate constant ($\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$) of reaction of PGE with CO_2 at 85°C .

$[B]_0$	$[QX]_0$	k_2
0.5	0.01	0.307
0.5	0.025	0.290
0.5	0.05	0.304
0.5	0.10	0.327
1.0	0.05	0.293

감사

본 연구는 한국과학재단의 ARC(Applied Rheology Center), 2003년도 Brain Korea21 및 Brain Busan21의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. Rokicki, G. and Jezewski, P., "Poly(ether-carbonate)s from cyclic carbonates, and dihalo compounds.", *Polym. J.*, **20**, 409(1988).
2. Kihara, N. and Endo, T., "Incorporation of Carbon Dioxide into poly(glycidyl methacrylate), *Macromolecules*, **25**, 4824(1992).