

Mo/SiO₂ 촉매상에서 t-Butyl hydroperoxide에 의한 염화알릴의 에폭시화반응에 관한 속도론적 연구

김 성 우 · 박 대 원 · 정 종 식* · 박 대 철**

부산대학교 공과대학 화학공학과

*포항공과대학 화학공학과

**한국화학연구소 촉매연구부

(1992년 7월 3일 접수, 1992년 10월 19일 채택)

Kinetic Study on the Epoxidation of Allyl Chloride by t-Butyl Hydroperoxide over Mo/SiO₂ Catalyst

Sung-Woo Kim, Dae-Won Park, Jong Shik Chung*, and Dae-Chul Park**

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

*Dept. of Chem. Eng., Pohang Institute of Science and Technology

**Dept. of Catalysis, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received July 3, 1992, Accepted October 19, 1992)

요 약 : t-Butyl hydroperoxide(TBHP)에 의한 염화알릴의 에폭시화에 의해서 에피클로로히드린을 합성하는데 실리카에 담지된 폴리브데늄 촉매를 사용하였다. 속도론적 연구는 회분 반응기를 사용하여 60-80°C, 10기압에서 TBHP/염화알릴의 농도비를 0.01-0.1의 범위내에서 수행하였다. t-butyl alcohol(TBA)에 의해서 염화알릴의 에폭시화 반응이 억제되었고, 반응속도는 Michaelis-Menten 형태의 속도식으로 표현할 수 있었다. 반응기구는 TBHP와 TBA의 가역흡착과 Mo/SiO₂에 흡착된 TBHP와 염화알릴의 표면반응으로 설명할 수 있었다.

Abstract: The synthesis of epichlorohydrin was carried out by the epoxidation of allyl chloride with tert-butyl hydroperoxide(TBHP) over silica supported molybdenum catalyst. Kinetic study was performed at 60-80°C and 10 atm with the molar ratio of TBHP/Allyl chloride between 0.01 and 0.1 in a batch reactor. The epoxidation of allyl chloride was inhibited by tert-butyl alcohol and kinetic data could be represented by Michaelis-Menten type rate equation. The reaction mechanism could be explained by the combination of reversible adsorption of TBHP and tert-butyl alcohol accompanied by reaction of allyl chloride with TBHP adsorbed on Mo/SiO₂ catalyst.

1. 서 론

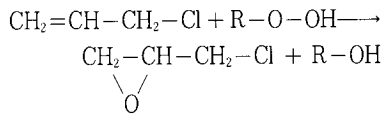
에피클로로히드린은 에폭시수지 및 기타 화학 제품의 기초 원료로서 광범위하게 사용된다. 최근에 와서 에폭시수지가 반도체의 봉지제, PCB(Printed circuit

board), 특수한 용도의 접착제 및 도로용 수지 등의 소재 산업에 많이 사용되면서 그 원료 물질인 에피클로로히드린의 소비가 급격히 늘어나고 있다[1]. 현재 선진 공업국에서 상업적으로 생산되고 있는 에피클로로히드린은 프로필렌과 염소를 원료로 하여 염화알릴

(allyl chloride)을 생산하고 이것을 차아염소산과 반응시켜 디클로로프로판(dichloro propane)을 얻은 후 여기에 가성소다를 통과시키는 재래식 공정에 의하여 이루어지고 있다[1, 2].

그러나 이 방법은 부산물의 종류가 많고 공정이 복잡하며 부산물의 분리정제가 어렵고 장치비 및 운전비가 많이 들 뿐 아니라 공해문제도 있어서 새로운 공정개발의 필요가 생기게 되었다.

한편 1970년부터 프로필렌으로부터 프로필렌옥사이드를 제조하는 공정으로 한 단계 반응인 과산화물법이 개발됨에 따라 최근에 상업화를 위해 연구되고 있는 공정은 유기과산화물과 촉매를 이용하여 염화알릴을 직접 선택적으로 산화시키는 공정이다[1-4].



그러나 allyl chloride가 다른 일반적인 올레핀들에 비해 반응성이 느린 문제점이 해결되지 못한 상태다. 이러한 이유는 에폭시화 반응중에 촉매와 올레핀이 착화합물 상태를 이루어 반응 중간체가 형성되는데 이 과정은 촉매에 있는 루이스산점에 전자밀도가 높은 올레핀의 이중결합이 친핵자 반응을 하여 생성되는 것으로 생각되어지고 있으며 이 과정에서 염화알릴은 전기음성도가 큰 기능기를 가지고 있어서 이 Cl⁻기가 이중결합의 전자 밀도를 감소시켜 촉매와 올레핀 사이의 반응 중간체 형성이 다른 올레핀들보다 어렵기 때문인 것으로 생각된다[1-4].

과산화물을 이용한 에폭시화 반응에 이용되는 균일계 반응에서는 Mo, V, Ti, W 등의 전이금속착물이 촉매활성 및 반응의 선택도가 우수한 것으로 나타났으며 특히 Mo계 촉매가 뛰어난 것으로 알려져 있다[5-8].

한편 불균일계 촉매를 이용한 올레핀의 에폭시화에 관한 연구는 최근에 이루어지기 시작하였으며 전이금속 산화물을 담체에 담지시킨 촉매가 균일계촉매와 대등한 반응성 및 선택성을 나타내는 것으로 알려져 있다[9-12]. 그러나 공업적 측면에서의 몇가지 반응성 실험결과를 제외하고는 촉매의 활성점, 촉매와 올레핀 사이의 흡착 형태 등에 대해서는 전혀 규명되어 있지 않다.

따라서 본 논문에서는 초기 연구 단계에 머물러 있는 염화알릴을 유기과산화물로 직접 에폭시화시켜 예

피클로로히드린을 제조하는 공정에 있어서 불균일상 촉매로서 실리카에 담지된 molybdenum촉매를 제조하여 슬러리 반응기에서 속도론적 연구를 실시하였다. 이때 사용한 유기 과산화물로는 t-butyl hydroperoxide(TBHP)이었다.

2. 실험

2.1. 촉매

본 연구에 사용된 촉매는 실리카(Davisil, 300m²/g)에 ammonium heptamolybdate(Merck)를 물에 녹인 용액을 초기 함침법으로 제조하였다. 건조시킨 Mo/SiO₂ 촉매는 질소분위기에서 120℃에서 16시간 동안 건조시킨 다음 공기분위기에서 500℃에서 16시간동안 소성하였다. 이렇게 제조된 촉매는 A.A.분석 결과 1wt %의 Mo를 함유하고 있었으며 실험에 사용한 촉매의 입도분포는 2-20μm 범위였고 평균입경은 9.4μm 이었다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 도시하였다. 반응기로는 온도 조절기와 magnetic stirrer가 부착된 용량 100ml의 고압용 스테인레스 반응기를 사용하였고 반응기의 압력은 알곤가스를 이용하여 조절하였다. 시료채취용 metering valve와 반응기 사이에는

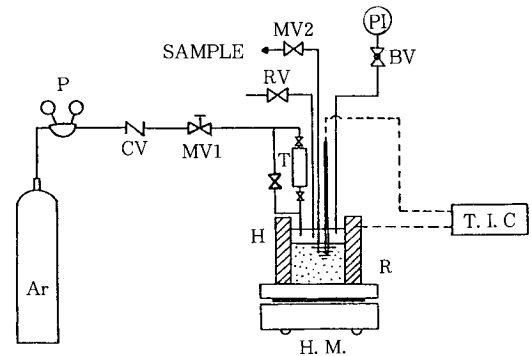


Fig. 1. Experimental apparatus for liquid phase reactions R : reactor, P : high pressure regulator, T : TBHP pot, H : electric heater, CV : check valve, RV : relief valve, MV1, 2 : metering valve, BV : ball valve, TIC : temp. indicating controller, H.M. : hot plate and magnetic stirrer, PI : pressure indicator.

촉매의 손실을 방지하기 위하여 석영 유리솜을 채워 넣었다. 반응기 내부를 알곤 가스로 충전한 후 일정량의 allyl chloride(Fluka, 99%)와 촉매를 반응기에 넣은 다음 용매인 1,1,2,2-tetrachloroethane(Kokusan, 99%)으로 전체 반응물의 부피가 50ml가 되도록 하였다. 교반을 시작하면서 반응온도로 가열한 후 압력과 온도를 유지하고 t-butyl hydroperoxide(Aldrich, 2,2,4-trimethylpentane solution에 3몰 농도로 용해된 무수물)를 넣어주면서 반응을 시작하여 시간에 따라 sample을 채취하여 G.C.로 분석하였다. 반응실험은 온도 60-80°C의 범위에서 압력은 10atm으로 일정하게 유지하였으며 allyl chloride의 농도는 3.876M, TBHP의 농도는 0.0485M-0.388M의 범위에서 실험을 수행하였으며 촉매는 1g을 사용하였다.

시간에 따라 채취된 시료중의 생성물과 미반응물의 분석은 불꽃이온 검출기(FID)가 부착된 G.C.(HP 5890)를 사용하였다. 이때 사용한 column은 Carbowax 20 M capillary column이었다.

실험에서 allyl chloride의 농도를 excess로 사용하 이유는 TBHP의 자체분해에 의한 tert-butyl alcohol (TBA)의 생성을 억제하기 위해서였다.

3. 결과 및 고찰

TBHP의 농도를 0.388M으로 하여 70°C와 90°C에

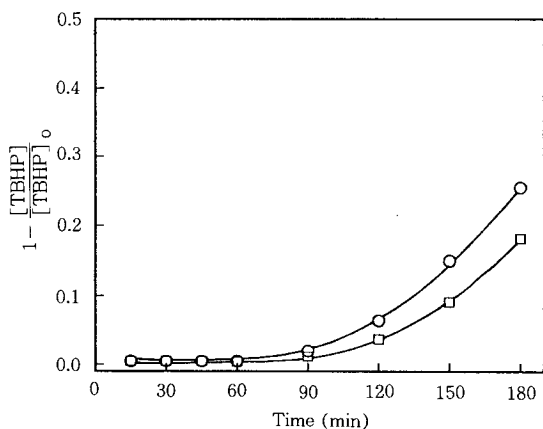


Fig. 2. The variation of decomposition ratio of TBHP by time passage([TBHP]₀=0.388 M, Catalysts 1g, solvent 1,1,2,2-tetrachloroethane, P=10 atm, temp.: ○ ; 90°C, □ ; 70°C).

서 TBHP의 분해반응을 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. y축에 나타낸 1-([TBHP]/[TBHP]₀)는 THPB의 분해정도를 나타낸다. 반응시간 60분까지는 TBHP의 분해가 거의 일어나지 않았다가 90분 경부터 분해가 점차 많이 일어나고 온도가 높을수록 분해속도가 증가함을 알 수 있다. 따라서 속도론적 실험은 1시간의 범위까지 수행하였다.

3. 1. 반응온도의 영향

반응온도가 AC의 epoxidation 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 AC의 농도를 3.88M, TBHP의 농도를 0.194M로 유지하면서 60, 70, 80°C에서 실험한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 온도가 증가함에 따라 TBHP의 소멸속도가 증가함을 나타내고 있다. 한편 같은 조건에서의 EPCH의 생성농도를 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 생성되는 EPCH의 양이 증가함을 알 수 있다. 한편 균일계 촉매상에서 유기과산화물을 이용한 epoxidation 반응에서는 일반적으로 2-15분간 epoxide가 생성되지 않는 유도기간이 존재하는데 본 실험에서는 유도기간이 존재하지 않음을 알 수 있다. 이 유도기간은 유기금속 착물인 촉매가 과산화물과 반응하여 최고 산화상태로 전환되는데 필요한 시간인데[5-8] Mo/SiO₂ 촉매는 활

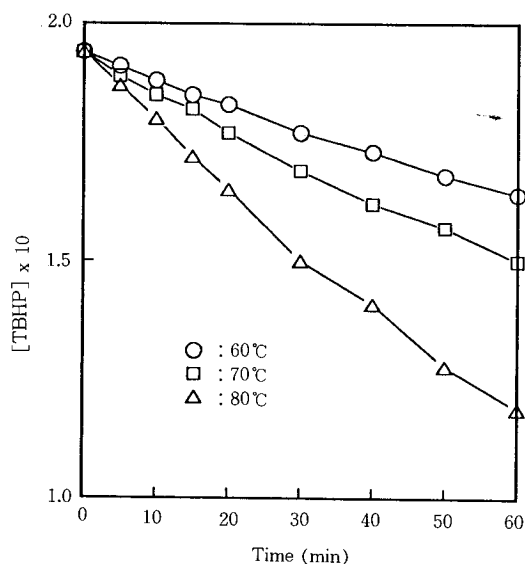


Fig. 3. Variation of the concentration of TBHP with reaction time ([AC]₀=3.88M, [TBHP]₀=0.194M).

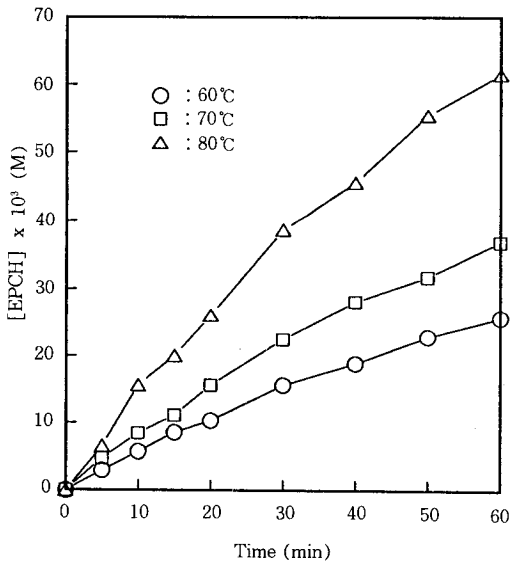


Fig. 4. Variation of the concentration of EPCH with reaction time ($[AC]_0 = 3.88M$, $[TBHP]_0 = 0.194M$).

성점이 담체표면에 이미 형성되어 있기 때문에 이와 같은 과정이 필요없기 때문이다.

3.2. TBHP 초기농도의 영향

과량으로 사용한 AC의 경우 반응에 따른 농도 변화가 거의 없으므로 본 실험에서는 TBHP의 초기 농도가 AC의 epoxidation 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 AC의 농도를 3.88M로 유지하고 TBHP의 농도를 0.0485, 0.0969, 0.194, 0.388M로 변화시킨 경우에 대하여 반응온도 60, 70, 80°C에서 TBHP의 농도변화를 관찰하였다. AC를 excess로 사용하였으므로 TBHP의 감소속도는(-r)를 1차 반응으로 가정하여 $-r = k[TBHP]$ 라 두고 세 가지 온도에서의 실험 결과를 y축을 $\ln([TBHP]_0/[TBHP])$ 로 하여 시간에 대하여 도시하면 Fig. 5-7과 같다. 온도가 증가할수록 TBHP의 소멸속도가 증가함을 알 수 있다. 1차 반응의 경우 $-d[TBHP]/dt = k[TBHP]$ 에서 $\ln([TBHP]_0/[TBHP]) = kt$ 이므로 직선관계가 잘 얻어지는 것으로 보아 1차 반응으로 간주할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 같은 온도에서 반응속도 상수 k를 비교해 보면 TBHP의 초기 농도가 낮은 0.0485M 일 때의 k값이 0.388M일 때의 k값보다 높음을 알

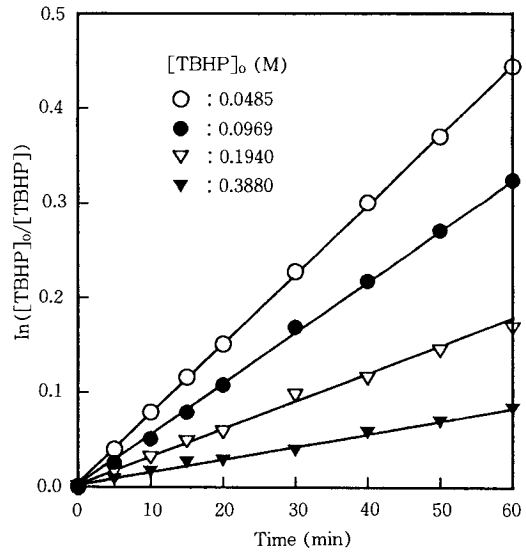


Fig. 5. First-order kinetic plot of decay of $[TBHP]$ with time at various $[TBHP]_0$ concentration and 60°C.

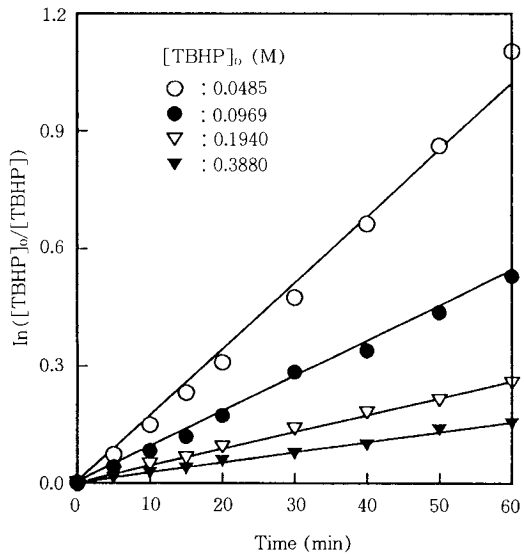


Fig. 6. First-order kinetic plot of decay of $[TBHP]$ with time at various $[TBHP]_0$ concentration and 70°C.

수 있다. 즉 TBHP의 초기 농도가 감소할수록 기울기인 k값이 증가함을 나타내고 있다. 따라서 TBHP의

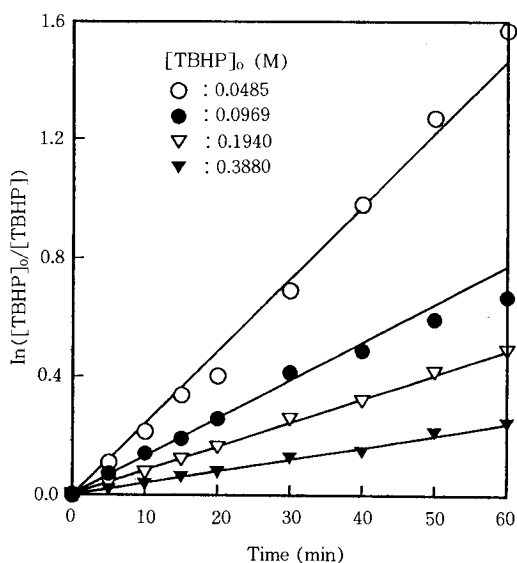


Fig. 7. First-order kinetic plot of decay of [TBHP] with time at various [TBHP]₀ concentration and 80°C.

감소속도는 단순한 1차 반응이 아님을 알 수 있고 TBHP의 농도항이 속도식의 분모에 나타나야 할 것으로 생각된다. 실험 결과로부터 최소 자승법에 의하여 계산된 k_{obs}값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Observed First-order Rate Constants(k_{obs}) for the Epoxidation of Allylchloride at Various Initial TBHP Concentrations and Temperatures

Temp. (°C)	[TBHP] ₀ (M)	k _{obs} × 10 ³ (min ⁻¹)	1/k _{obs} × 10 ⁻³ (min)
60	0.0485	7.69	1.30
	0.0969	5.52	1.81
	0.1940	2.99	3.35
	0.3880	1.75	5.71
70	0.0485	15.40	0.65
	0.0969	8.55	1.17
	0.1940	4.29	2.33
	0.3880	2.60	3.85
80	0.0485	21.3	0.47
	0.0969	13.6	0.74
	0.1940	8.26	1.21
	0.3880	4.10	2.44

3. 3. TBA의 영향

한편 과산화물을 이용한 epoxidation반응에서 epoxide와 함께 생성되는 알콜이 반응을 억제하는 것을 확인하기 위하여 AC의 농도를 3.88M, TBHP의 농도를 0.388M로 하여 70°C에서 반응물에 0.0085-1.585M의 tert-butyl alcohol을 첨가하여 실험을 실행하였다. 시간에 따른 EPCH의 농도를 Fig. 8에 나타내었다. TBA의 농도가 증가함에 따라 EPCH의 농도가 감소함을 나타내고 있어서 epoxidation 반응이 많이 억제됨을 알 수 있다.

3. 4. 반응기구 및 반응속도식

상기의 결과를 종합하여 Mo/SiO₂ 촉매상에서 AC와 TBHP의 epoxidation에 의한 EPCH 생성반응에 대하여 다음과 같은 반응기구를 쓸 수 있다. (1)촉매와 TBHP간의 흡착에 의한 가역적 활성 착화합물 형성과정, (2)TBA에 의한 가역적 inhibition 반응, (3)활성 착화합물과 올레핀(여기서는 AC)과의 반응에 의한 EPCH와 TBA의 생성반응

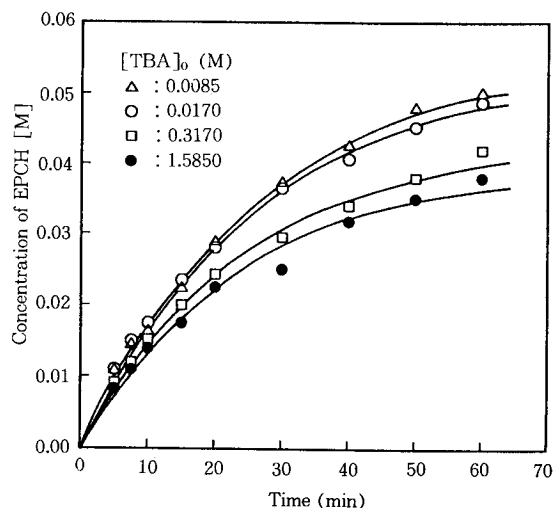
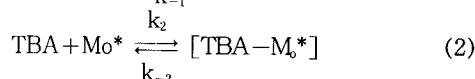
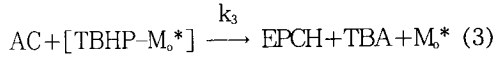


Fig. 8. The effect of TBA on epoxidation of allylchloride with TBHP by different initial concentration of allylchloride at 70°C ([AC]₀=3.88M, [TBHP]₀=0.388M).



여기서 Mo^* 는 활성점을 나타낸다. 따라서 반응속도식은 촉매의 농도에 대한 정상 상태의 근사법을 사용하여 다음과 같이 표시할 수 있다[13].

$$\begin{aligned} -\frac{d[TBHP]}{dt} &= \frac{d[EPCH]}{dt} \\ &= \frac{k_3[AC][TBHP][Mo]_0}{K_1 + (K_1/K_2)[TBA] + [TBHP]} \quad (4) \end{aligned}$$

여기서 $K_2 = k_{-2}/k_2$ 이고 $K_1 = (k_{-1} + k_3[AC])/k_1$ 이다.

또한 $[Mo]_0$ 는 활성점의 총농도로서 촉매량에 비례하는 값이고, allyl chloride는 excess로 사용하였으므로 $k_3[AC][Mo]_0$ 는 상수이므로 $k_3[AC][Mo]_0 = k_4$ 로 표시할 수 있다.

$$\begin{aligned} -\frac{d[TBHP]}{dt} &= \frac{k_4[TBHP]}{K_1 + (K_1/K_2)[TBA] + [TBHP]} \quad (5) \end{aligned}$$

이 식은 enzyme catalysis에서 경쟁적 억제제(competitive inhibitor)가 존재할 때의 Michaelis-Menten식과 유사한 형태이다.

여기서 초기반응 속도($-r_0$)를 사용할 경우 초기에 생성되는 TBA의 양이 매우 적으므로 $(K_1/K_2)[TBA]$ 를 무시할 수 있기 때문에 (5)식을 (6)식으로 표현할 수 있고, 이것의 역수를 취하면 (7)식과 같다.

$$-r_0 = \frac{k_4[TBHP]_0}{K_1 + [TBHP]_0} \quad (6)$$

$$-\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_4} + \frac{K_1}{k_4} \frac{1}{[TBHP]_0} \quad (7)$$

$-r_0$ 는 equal-area differentiation법으로 계산하여 Fig. 9에 나타내었다. TBHP의 농도가 낮을 때는 1차 반응이고, 농도가 증가하면 0차 반응으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있다. $-1/r_0$ 과 $1/[TBHP]_0$ 의 직선적 관계를 도식하여 그 기울기와 절편으로 부터 각 온도에 대한 K_1 , k_4 , K_1/k_4 를 구하여 Table 2에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 k_4 가 증가함을 나타내고 있으며 K_1/k_4 는 감소함을 알 수 있다.

한편 $[TBA] = [TBHP]_0 - [TBHP]$ 이므로 식(5)는 식(8)로도 표시할 수 있다.

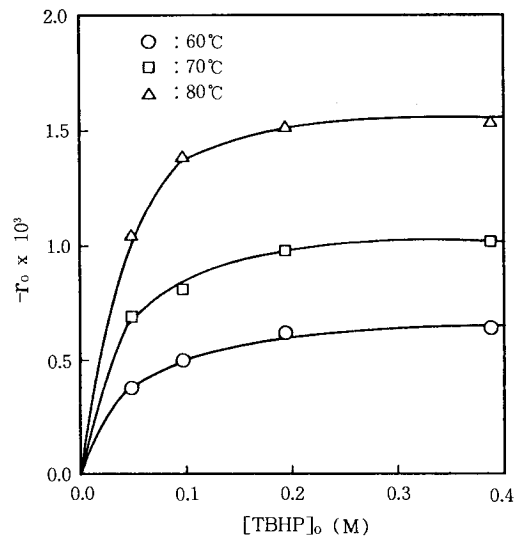


Fig. 9. Initial consumption rate of TBHP($-r_0$) at different $[TBHP]_0$.

Table 2. Calculated Values of $1/k_4$ and K_1/k_4 from Equation (6) and (7)

T(°C)	$1/k_4$ (Intercept)	K_1/k_4 (Slope)	$k_4 \times 10^4$
60	1326 ± 55	61.6 ± 4.0	7.38
70	912 ± 40	26.8 ± 2.9	10.96
80	576 ± 35	17.4 ± 2.6	17.36

$$\begin{aligned} -\frac{d[TBHP]}{dt} &= \frac{k_4[TBHP]}{K_1 + (K_1/K_2)[TBHP]_0 + (1 - K_1/K_2)[TBHP]} \quad (8) \end{aligned}$$

Fig. 5-7의 실험결과를 고려할 때 반응속도가 $[TBHP]$ 에 대하여 1차이므로 식(8)이 실험 결과와 일치하려면 이 식의 분모항들 중에서 $(1 - K_1/K_2)[TBHP]$ 가 무시될 수 있어야 하는데 $[TBHP] \approx 0$ 라는 가정은 반응이 종결된 상태이므로 의미가 없으므로 $1 - K_1/K_2 \approx 0$ 라는 가정을 도입하면 식(9)가 된다.

$$-\frac{d[TBHP]}{dt} = \frac{k_4[TBHP]}{k_1 + (K_1/K_2)[TBHP]_0} \quad (9)$$

따라서 반응온도 60, 70, 80°C에 해당하는 Fig. 5-7에서 측정된 반응속도상수 $k_{obs} = k_4 / (K_1 + (K_1/K_2)$

[TBHP]₀)이다.

균일상 물리브덴 촉매를 사용한 Kaloustian 등 [14]의 연구와 Mo(CO)₆를 사용하여 1-octene의 epoxidation 반응을 연구한 Baker 등 [13]의 연구에서도 이와 같은 형태의 속도식이 제안되었다.

식 (9)를 다시 표현하면 식(10), (11)이 된다.

$$k_{obs} = \frac{-d[TBHP]/dt}{[TBHP]} = \frac{k_4}{K_1 + (K_1/K_2)[TBHP]_0} \quad (10)$$

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{K_1}{k_4} + \frac{(K_1/K_2)[TBHP]_0}{k_4} \quad (11)$$

식 (11)로부터 1/k_{obs} 과 [TBHP]₀의 관계를 도식하면 기울기와 절편으로부터 K₂와 K₁/k₄를 구할 수 있다. Fig. 10에 60, 70, 80°C에서의 1/k_{obs}와 [TBHP]₀의 관계를 도식하였는데 직선관계를 잘 만족함을 알 수 있고 이것으로부터 계산된 K₁/k₄와 K₂ 값을 정리하여 Table 3에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 K₁/k₄의 값이 감소함을 나타내고 있어서 epoxidation 반응속도는 증가함을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 온도상승에 따라 1/K₂이 증가하는데 이것은 온도가 높을수록 식(2)에 나타낸 TBA에 의한 inhibition이 증가하는 것을 의미한다. 한편 Table 2와 3의 변수값을 이용하여 60, 70, 80°C에서 1-K₁

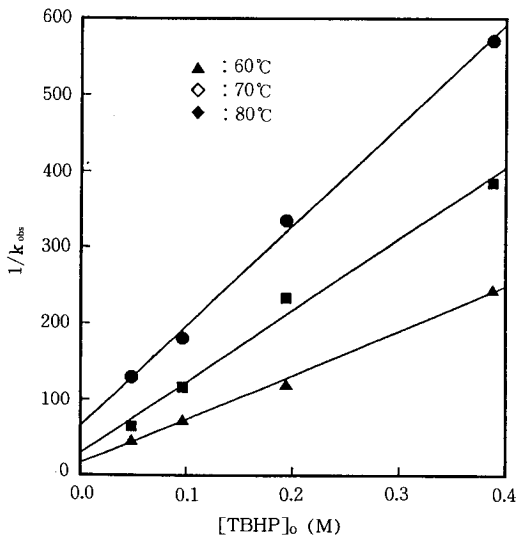


Fig. 10. Linear plot of 1/k_{obs} vs [TBHP]₀.

/K₂의 값을 계산한 결과 0.06, 0.05, -0.08로서 1-K₁/K₂ ≈ 0이라고 가정한 것과 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. 또한 식(8)의 분모에 나타낸 새 항의 값을 계산한 결과 TBHP의 초기농도 값이 큰 0.338M의 경우에 온도가 80°C로 높을 때 (1-K₁/K₂) [TBHP]₀항의 값이 가장 큰 값을 보여서 K₁+K₁/K₂ [TBHP]₀의 값에 비하여 6% 정도에 해당하고 온도가 낮고 [TBHP]₀가 낮아질수록 이 항의 값이 매우 작아짐을 알 수 있다.

Table 3. Calculated Values of 1/K₂ and K₁/k₄ from Equation (9) and (11)

T(°C)	K ₁ /k ₄ (Intercept)	(K ₁ /K ₂)/k ₄ (Slope)	1/K ₂
60	64.8 ± 13.6	1317 ± 52	20.3
70	29.0 ± 18.0	940 ± 69	32.4
80	16.1 ± 6.2	580 ± 24	36.0

상기의 regression 결과에서 Table 2와 3의 K₁/k₄ 값이 거의 일치하므로 TBHP를 이용한 AC의 산화 반응에서 TBHP의 소멸속도는 초기 반응속도로 나타낼 경우 (6)식으로 표현할 수 있고, 순간 반응속도는 식(9)로 표현할 수 있음을 알 수 있다. Table 2에 나타낸 k₄의 값과 Table 3에 나타낸 K₁, K₂값을 식(9)에 대입하여 각 온도에서의 순간 반응속도를 계산하여 실험치와 비교한 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

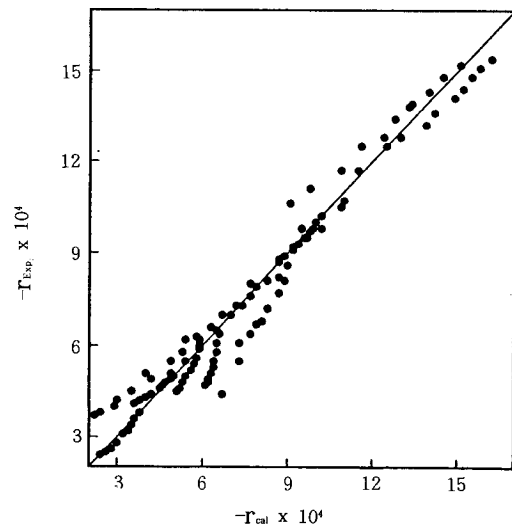


Fig. 11. Comparison of -r_{Exp} and -r_{Cal}.

실험치와 계산치가 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 불균일촉매인 Mo/SiO₂ 상에서 allyl chloride를 TBHP로 epoxidation하여 epichlorohydrin을 합성하는 반응은 식 (1), (2), (3)에서 제안된 반응기구를 적용할 수 있다고 판단된다. 한편, $k_4 = k_3[AC][Mo]_0$ 이므로 본 실험의 경우에 사용한 $[AC] = 3.88M$ 이고 $[Mo]_0$ 는 Mo/SiO₂ 촉매의 전체 표면분율로 생각하면 1이므로 이를 고려하여 구한 k_3 에 대하여 60, 70, 80°C의 범위에서 계산된 반응(3)의 활성화에너지는 42.3kJ/mol이었다(Fig. 12).

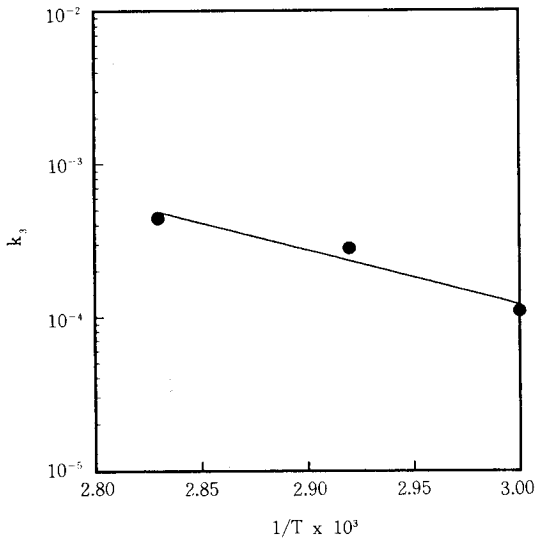


Fig. 12. Linear plot of k_3 vs $1/T$.

4. 결 론

TBHP와 allyl chloride로부터의 epichlorohydrin 제조에 있어서 불균일촉매인 Mo/SiO₂를 사용한 본 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 함침법으로 제조한 Mo/SiO₂ 촉매에서의 에피클로로히드린 합성에서는 균일촉매에서 일반적으로 관찰되는 현상인 Mo 촉매의 활성화에 필요한 유도기간이 관찰되지 않았다.

2. 에피클로로히드린 합성반응의 기구는 TBHP의 흡착, 표면반응 그리고 TBA에 의한 촉매의 피독과정으로 표현할 수 있다.

3. 반응차수는 TBHP농도가 증가함에 따라 1차에서 0차로 바뀌는 Michaelis-Menten속도식으로 나타

낼 수 있었다. 초기 반응속도를 사용할 경우에는

$$-r_0 = \frac{k_4[TBHP]_0}{K_1 + [TBHP]_0}$$

으로 표시할 수 있었고, 순간 반응속도는

$$-r = \frac{k_4[TBHP]}{K_1 + (K_1/K_2)[TBHP]}$$

로 표시할 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술처와 부산대학교의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L. F. Hatch and S. Matar, "From Hydrocarbons to Petrochemicals", Gulf Publishing Co., Houston, 190(1981).
2. K. H. Simmrock, *Hydrocarbon Process*, Nov., 105 (1978).
3. J. Polaczek and J. Bobinski, *Int. Chem. Eng.*, Jan., 83(1971).
4. E. S. Gould and M. Rado, *J. Catal.*, **13**, 238 (1969).
5. R. A. Sheldon and J. K. Kochi, *Adv. Catal.*, **25**, 272(1976).
6. R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.*, **7**, 107(1980).
7. R. A. Sheldon and J. K. Kochi, "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, N. Y., Chapt. 3(1981).
8. R. A. Sheldon and J. A. Van Doorn, *J. Catal.*, **31**, 427(1973).
9. Eur. Patent 1248079(1971).
10. Eur. Patent 1248709(1971).
11. Eur. Patent 1249082(1971).
12. Eur. Patent 87100625(1987).
13. T. N. Baker, M. J. Mains, M. N. Sheng and J. G. Zajacek, *J. Org. Chem.*, **38**, 1145(1973).
14. J. Kaloustian, E. Raffi, L. Lena, and J. Metzger, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 4415(1971).