

## 충전탑을 이용한 iso-Butylene 과 황산의 기·액 흡수 반응

고재중 · 이화영 · 이현구

서울대학교 공대 화학공학과

(접수 1980. 8. 22)

## Absorption and Reaction of iso-Butylene in Sulfuric Acid in a Packed Column

Jae Jung Ko, Wha Young Lee, and Hyun Ku Rhee

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151, Korea*

(Received August 22, 1980)

### 요 약

Iso-butylene 과 황산 수용액의 흡수 반응에 대한 실험연구로서 기상의 iso-butylene 과 액상의 황산을 연속적으로 향류 접촉시키기 위해 충전탑을 이용하였다. Iso-butylene 의 흡수율을 황산의 농도 변화와 반응온도 변화에 따라 측정된 결과, 황산의 최적 농도는 50 wt%로, 최적 반응온도는 30°C로 밝혀졌다. 유량의 변화가 흡수율에 미치는 영향을 iso-butylene 과 황산의 유량을 각각 변화시켜 가며 조사한 결과, iso-butylene 의 흡수율이 최대가 되는 최적 조건이 존재함을 보였다. 환류비가 흡수율에 미치는 영향을 연구하기 위해 액상의 반응혼합물 일부를 환류시켜 같은 실험을 반복하였다. 액상에 포함된 tert-butyl alcohol 의 흡수율에 대한 영향도 측정 및 검토되었다.

### Abstract

Presented here is an experimental study for the absorption and reaction between iso-butylene and sulfuric acid. A packed column was employed to establish a continuous countercurrent contact between gaseous iso-butylene and liquid sulfuric acid.

Fraction of iso-butylene absorbed was measured not only for various concentrations of sulfuric acid but also at various reaction temperatures. The optimum level of sulfuric acid concentration

turned out to be 50 wt. % whereas the optimum reaction temperature was found to be 30°C. The effect of flow rates on the fraction absorbed was examined by using various sets of flow rates of iso-butylene and sulfuric acid. The result showed that there existed an optimum set of flow rates for which the fraction of iso-butylene absorbed reached a maximum. Similar procedure was repeated with recycle stream of liquid phase to study the effect of recycle ratio on the fraction absorbed. The influence of tert-butyl alcohol contained in the liquid phase was also measured and discussed.

## 1. 서 론

Naphtha의 고온 열분해공정이나 촉매 분해공정에서 부산되는 C<sub>4</sub>잔사유는 주로 iso-butylene과 n-butylene의 이성질체들(butene-1, trans-butene-2, cis-butene-2)로 구성되고 그 외에 미량의 butadiene과 n-butane 등이 함유되어 있으며 이 중에 iso-butylene의 함량은 대체로 40~55%에 달한다.

Iso-butylene은 반응성이 매우 높은 화합물중의 하나로서 촉매산화반응에 의한 메타크릴산의 제조, 금속염화물계열의 양이온중합촉매에 의한 polyisobutylene의 합성, iso-prene의 원료인 dioxane의 제조 및 부틸고무의 합성원료로 사용되는 등 그 용도가 다양하다. 따라서 C<sub>4</sub>-잔사유중에 다량 함유되어 있는 iso-butylene을 분리, 회수하기 위한 노력이 오래전부터 진행되어 여러가지 방법이 제안되어 왔다.<sup>1~3)</sup>

본 연구에서는 기상의 iso-butylene과 특정농도의 황산의 반응성이 상압하에서도 매우 큰 점에 착안하여 C<sub>4</sub>-잔사유중의 iso-butylene을 황산과 기·액 향류로 접촉시켜 분리, 회수하기 위한 공정연구의 일환으로서 순수한 iso-butylene과 황산수용액사이의 기·액반응에 관하여 실험연구를 수행하였다.

Iso-butylene과 황산수용액의 흡수반응에 관한 초기 연구자들의<sup>4,5)</sup> 연구 결과는 대부분 실험실에서 제조한 간단한 분석장치를 사용하여 얻어진 것으로서 iso-butylene 및 butene-1과 butene-2 등이 각기 상이한 농도의 황산수용액에

흡수되는 현상을 관찰하였으며 특히 iso-butylene과 황산의 반응성이 n-butylene과 황산의 반응성에 비하여 매우 높음을 발견하였다.

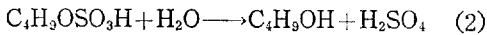
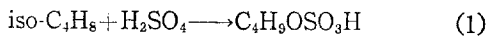
최근 C<sub>4</sub>-잔사유중의 유효성분인 iso-butylene과 n-butylene의 분리회수 필요성이 커지게 되면서 butylene과 황산의 기·액반응에 관한 실험 및 이론연구가 활발하게 진행되어 왔다. Bombay 대학의 Sharmar를 중심으로 한 연구진들은<sup>6,7)</sup> 연속식 교반조반응기, 층류제트(laminar jet) 장치등을 사용하여 iso-butylene과 황산의 기·액반응에 있어서 반응속도, 물질전달, 확산 및 용해도의 효과등을 실험적으로 검토하는 한편 iso-butylene과 황산의 기·액반응이 액상중에 용해된 iso-butylene의 농도에 대하여 의사 1차 비가역반응으로 표시될 수 있음을 밝혔으며 이러한 결과를 이용하여 충전탑에서의 기·액유효접촉면적을 측정하는 방법을 제시하기도 하였다. 또한 기포탑을 사용하여 iso-butylene과 황산의 기·액반응을 진행시키는 연구도 Deckwer 등에 의해서 수행되었다.<sup>8~10)</sup> 이들은 연속식 공정에 의한 iso-butylene과 황산의 반응에 있어서 공정의 조업변수에 따라서 최대흡수율이 존재할 수 있음을 관찰하였으며 특히 반응기내에 존재하는 tert-butyl alcohol의 양이 전체 흡수율에 미치는 영향을 상세히 조사하였다.

본 연구에서는 기상의 iso-butylene과 액상의 황산 수용액을 향류접촉시키기 위하여 실험실규모의 충전탑을 택하였으며, 충전탑에서의 최적 반응조건을 규명하기 위하여 반응온도, 황산의 농도, 반응물 각각의 공급유량 및 환류비 등 여러가지 인자들이 흡수효과에 미치는 영향을 실험

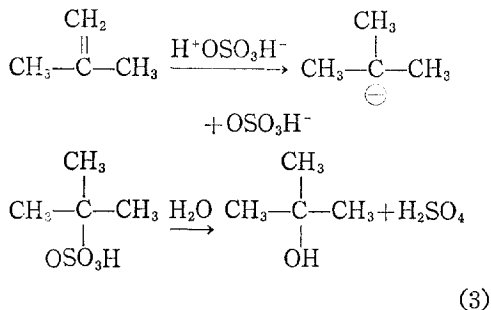
험적으로 조사하고 그 결과를 분석, 검토하여 긍정설계를 위한 기초자료로서 활용될 수 있도록 하였다.

## 2. 화학 반응

Iso-butylene 을 황산과 접촉시켜 황산화하면 tert-butyl sulfate 가 얻어지며 이를 가수분해하면 tert-butyl alcohol(이하 'TBA'로 약칭함)이 생성되는데 전체 반응식은 다음의 식으로 표시되고,



이 때의 반응기구는 다음과 같이 생각할 수 있다.



위의 반응식은 황산의 수소이온이 iso-butylene 과 결합하여 tert-butyl carbonium ion 을 형성한 다음 음이온( $\text{OSO}_3\text{H}^-$ )과 다시 반응하여 tert-butyl sulfate 를 생성하고 이를 가수분해하면 최종 생성물인 TBA 가 얻어짐을 나타내고 있다. 이 때 중간체로 생성된 tert-butyl carbonium ion 은 반응조건에 따라서 소중합체(oligomer)를 형성할 수 있으며, 특히 최종 생성물인 TBA 가 iso-butylene 과 황산의 흡수반응에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다.<sup>8)</sup>

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

Iso-butylene 과 황산을 기·액향류로 접촉시키기 위하여 충전탑 반응기를 사용하였으며 실험장치의 대략적인 구성을 Fig. 1 에 나타내었

다.

반응기는 내경 19.7 mm, 두께 2 mm 의 경질 초자로 제작하고 충전층의 높이는 50 cm 가 되도록 하였다. 충전물로는 자기(ceramics)로 만든 Raschig ring 형을 사용하였는데 그 크기는 외경 3.2 mm, 내경 1.1 mm, 길이 3.5 mm 이며 충전 밀도는 25.4 개/ml, 충전탑의 공극율은 0.47 이었다.

반응기의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 리본히터로 반응기의 둘레를 감고 온도제어기에 연결하여 등온상태로 조절하였다. 한편 반응기 상부로 유입되는 황산의 온도를 반응온도로 상승시켜 주기 위하여 예열부를 설치하였다.

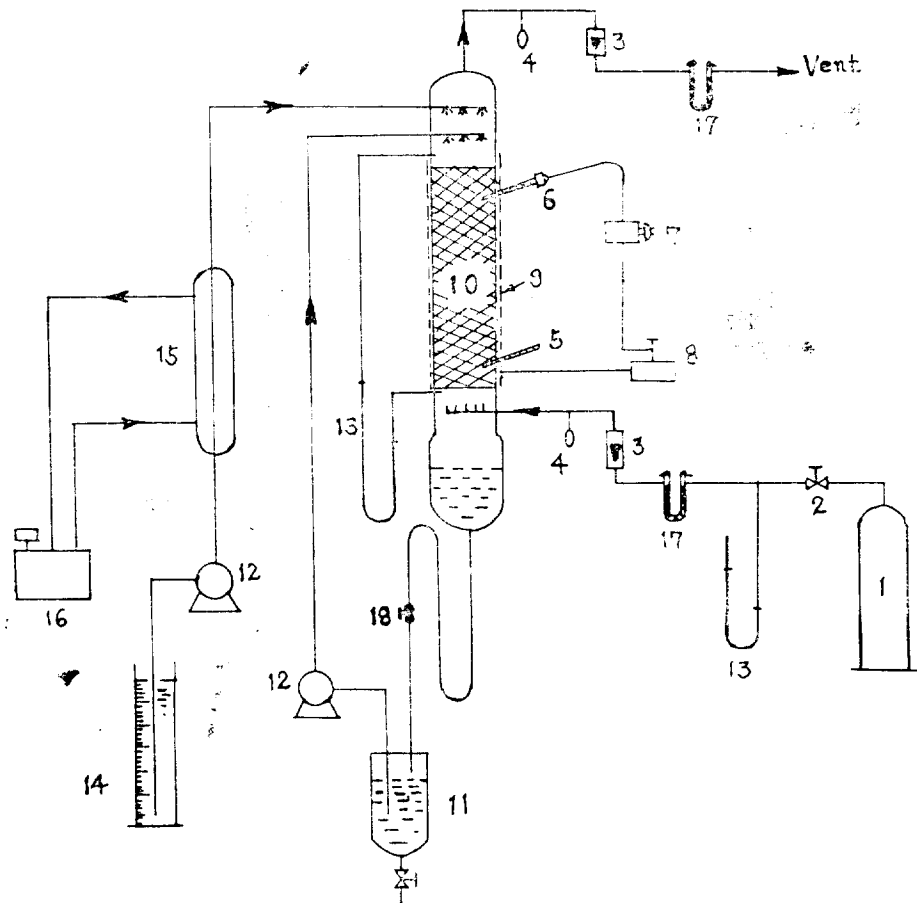
반응기체로는 순수한 iso-butylene 을 사용하였으며 분자체로 충전된 제습기를 통과하여 반응기 하부로 공급하였다. 반응에 의하여 흡수되는 iso-butylene 의 양을 반응기의 입구와 출구 부분에 설치된 로타미터를 이용하여 측정하였다.

액상의 반응물인 황산수용액은 실험조건의 범위에서 금속에 대한 부식성이 강하므로 내산성 미량펌프를 이용하여 일정한 유속으로 탭정부로 공급하였다. 또한 액상의 반응혼합물을 반응탑 상부로 환류시키기 위하여 내산성 미량펌프를 사용하였으며 마노메타를 설치하여 충전탑 상하의 압력차를 측정하였다.

### 3-2. 실험방법

먼저 리본히터로 가열하여 충전탑 반응기의 온도를 반응온도로 유지하면서 반응기 및 관내의 공기를 배기시킨 다음 반응탑 하부로 iso-butylene 가스를 일정한 유량으로 공급하였다. 반응탑의 상부 및 하부에 설치된 로타미터를 이용하여 반응탑 출구면에서의 가스유량이 반응탑 하부로 공급되는 유량과 일치함을 확인한 후 미량 정량 펌프를 작동시켜 황산수용액을 탭상부로 공급하는데 이 때 예열부를 통하여 공급되는 황산의 온도가 반응온도까지 상승되도록 하였다.

반응탑 상부로부터 적정농도의 황산수용액을 향류로 공급하기 시작하여 15~20 분이 경과하면 흡수반응은 정상상태에 도달하는 것으로 관찰되었으며 흡수되는 iso-butylene 의 양은 반응



- |                            |                                     |
|----------------------------|-------------------------------------|
| 1. Iso-butylene cylinder   | 10. Packed column                   |
| 2. Needle valve            | 11. Product storage tank            |
| 3. Rotameter               | 12. Micro-chemical pump             |
| 4. Sampling port           | 13. Manometer                       |
| 5. Thermometer             | 14. Sulfuric acid tank              |
| 6. Mag-con thermoregulator | 15. Preheater                       |
| 7. Sensitive relay         | 16. Constant temperature circulator |
| 8. Transformer             | 17. Dehumidifier                    |
| 9. Ribbon heater           | 18. Three way cock                  |

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus

탑의 입구와 출구에 설치되어 있는 로타미터를 이용하여 측정하였다. 또한 반응탑 하부의 플레넘(plenum)에 고인 액상 반응혼합물을 10 ml 채취하고 이를 5 N의 NaOH 수용액으로 적정하여 반응한 황산의 양을 결정할 수 있었다.

반응탑에 공급되는 황산수용액의 적정농도를 결정하기 위하여 황산의 농도를 35~65 wt%의

범위에서 변화시키면서 같은 실험을 반복하였고 반응온도를 24~40°C의 범위로 변화시키면서 실험을 실시하여 최적 황산농도 및 최적 반응온도를 구하였으며, 각 반응물의 공급유량이 흡수반응에 미치는 영향도 조사하였다.

한편, 액상 반응혼합물의 환류가 흡수율에 미치는 효과를 조사하기 위하여 미량 정량 펌프를

이용하여 반응혼합물의 일부를 반응탑 상부로 환류시켰으며, 환류비의 값을 여러가지로 변화시키면서 동일한 실험을 반복하였다.

생성된 butyl sulfate와 황산의 혼합물에 30°C에서 증류수를 가하여 충분한 시간(약 1시간) 동안 방치하여 가수분해시킨 다음 회분식 증류장치를 사용하여 이를 증류시켜 증류탑 상부로 유출되는 기체성분을 응축시키고 이를 가스크로마토그래프로 분석하여 TBA가 생성되었음을 확인하였다. 이 때 분석에 사용한 가스크로마토그래프의 컬럼물질은 Carbowax 1500이었다.

실험장치와 방법에 대한 상세한 내용은 별도 논문에 보고되어 있다.<sup>11)</sup>

## 4. 결과와 검토

### 4-1. 황산 농도의 결정

Iso-butylene과 황산의 기·액반응에 있어서 황산의 최적 공급농도를 결정하기 위하여 반응탑 상부로 공급되는 황산의 농도를 35~65wt.%의 범위로 변화시키면서 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때의 반응온도는 30°C, 그리고 황산 및 iso-butylene의 공급유량은 각각 15 ml/min 및 20 ml/min으로 유지하였다.

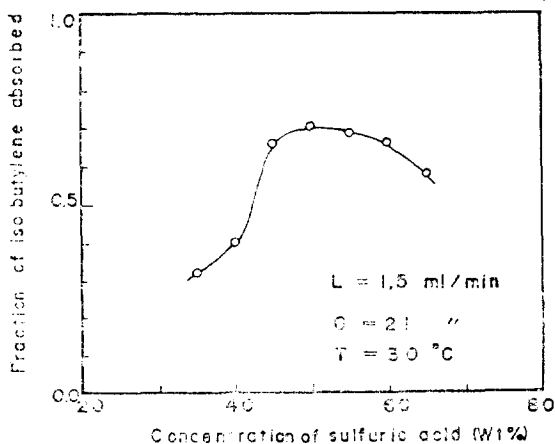


Fig. 2. Fraction of iso-butylene absorbed for various concentrations of sulfuric acid at 30°C

황산의 농도가 증가함에 따라서 iso-butylene의 흡수율이 증가하여 50 wt.%의 황산을 사용하는 경우 흡수율이 70%로 최대치에 이르나 황산의 농도가 더욱 높아지면 흡수율은 오히려 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이러한 현상은 iso-butylene과 황산의 기·액반응에 있어서 황산의 최적 공급농도가 존재함을 의미하는 것이며, 특히 황산의 농도가 60 wt.% 이상인 경우에는 소중합체가 형성되어 tert-butyl alcohol에대한 선택도가 현저히 감소하는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 따라서 순수한 iso-butylene의 흡수를 위한 황산의 농도는 약 50 wt.%가 가장 적절한 것으로 판단된다.

### 4-2. 반응온도

Iso-butylene과 황산의 기·액 흡수반응을 위한 최적온도를 결정하기 위하여 반응온도를 24, 30, 36 및 40°C로 변화시키면서 실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

이 때 충전층의 높이는 46 cm, 황산 및 iso-butylene의 공급유량은 각각 1.5 ml/min와 21 ml/min으로 유지하였으며, 사용된 황산의 농도는 50 wt.%이었다.

Iso-butylene의 흡수율은 반응온도가 증가함

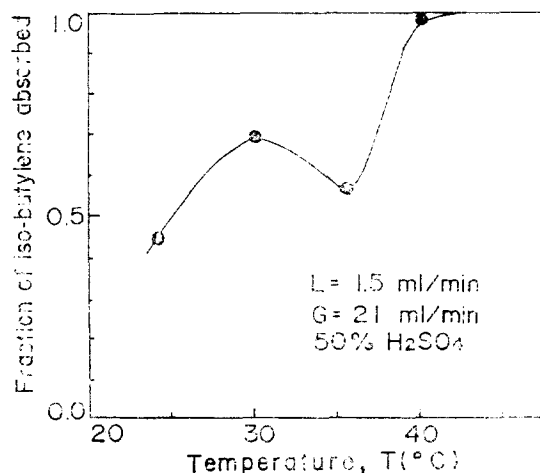


Fig. 3. Effect of the reaction temperature on the fraction of iso-butylene absorbed

에 따라 커져서 반응온도가  $30^{\circ}\text{C}$  일 때 최대 70%의 흡수율을 나타내고 있지만  $60^{\circ}\text{C}$ 에서는 오히려 60%로 감소하였고 반응온도가  $40^{\circ}\text{C}$  이상으로 되면 iso-butylene의 흡수율은 다시 급격히 상승하여 거의 100%에 도달하는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 흡수율의 온도 의존성은 대체로 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 반응온도가  $30\sim 36^{\circ}\text{C}$ 의 범위내에서는 온도가 증가함에 따라 iso-butylene의 황산에 대한 용해도가 더욱 감소하여 전반적으로 흡수율이 최대치보다 10%정도 낮아지게 된다. 반응온도가  $36^{\circ}\text{C}$ 보다 높아지면 황산의 농도가 50 wt.%일지라도 중간체로 형성된 tert-butyl carbonium ion이 이량체, 삼량체 등의 소중합체를 생성하여 전체 iso-butylene의 흡수율은 증가하지만 이 때 TBA에 대한 선택도는 감소하게 되는 것이다. 실제로 이 경우에 얻어진 반응혼합물을 가수분해하여 가스크로마토 그래프로 분석한 결과 TBA에 대한 선택도가 현저히 감소하였음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 iso-butylene과 황산의 기·액 흡수반응에 의하여 tert-butyl sulfate를 생성시키고자 하는 경우의 최적 반응온도는 50 wt.%의 황산을 사용할 때  $30^{\circ}\text{C}$  부근인 것으로 판정된다.

#### 4-3. 황산 및 iso-butylene의 공급유량과 흡수율

반응탑의 상부로 공급되는 황산의 공급유량과 iso-butylene의 흡수율 사이의 관계를 조사하기 위하여 먼저 반응탑 하부로 공급되는 iso-butylene의 유량을 일정하게 유지시키고 황산의 유량을 여러가지로 변화시키면서 실험을 실시하였다. 이 때 반응탑의 온도는  $30^{\circ}\text{C}$ , 황산의 농도는 50 wt.%의 것을 사용하였으며, iso-butylene의 공급유량을 각각 13 ml/min, 21 ml/min 및 40 ml/min로 유지시키면서 동일한 실험을 반복하여 얻어진 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

황산의 공급유량이 비교적 적은 범위에서는 황산의 유량이 증가함에 따라 흡수율도 증가하여 iso-butylene의 공급유량이 13 ml/min이고

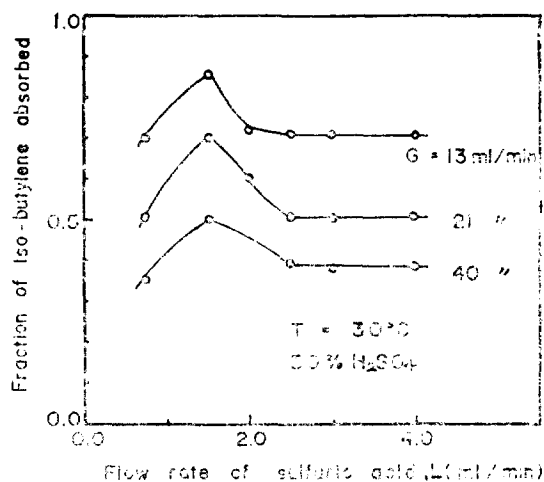


Fig. 4. Fraction of iso-butylene absorbed versus the sulfuric acid flow rate at various levels of iso-butylene feed rate

황산의 공급유량이 1.5 ml/min일 때 흡수율이 85%로서 최대값에 달하였다. 그러나 황산의 공급유량이 더욱 증가하게 되면 흡수율은 오히려 감소하여 일정한 값으로 수렴하는 현상을 나타내었는데 이와같은 경향은 iso-butylene 공급유량의 3가지 서로 다른 값에 대하여 공통적으로 관찰할 수 있었다. 따라서 충전탑을 이용하여 iso-butylene과 황산의 흡수반응을 진행시키는 경우에 흡수율을 최대로 하여주는 황산의 최적 공급유량이 존재함을 알 수 있으며, 특히 여러가지 iso-butylene의 유량에 대하여 황산의 공급유량이 대략 1.5 ml/min일 때 흡수율이 최대로 되는 것은 주목할 만한 점이라 하겠다.

이러한 현상은 여러가지 인자들의 복합적인 관계로 나타나는 것이겠지만 본 연구의 범위내에서는 대체로 다음과 같이 설명할 수 있겠다. 즉, 황산의 공급유량이 비교적 적은 범위에서는 액체의 공급유량이 증가함에 따라서 기·액간의 유효접촉면적이 점차 커져서 흡수율이 증가하게 되지만 어느 단계에 이르면 충전물의 표면이 액체로 완전히 덮여서 유효접촉면적은 더 이상 증가하지 못하게 된다. 한편 기상의 iso-butylene의 황산에 대한 용해도는 생성된 TBA의 농도가 높을수록 커지게 되므로 황산의 공급유량이

낮은 범위에서는 공급유량이 큰 경우에 비하여 액상중에 형성된 TBA 가 접촉계면상에 체류하는 시간이 길어지게 되고 이는 결국 TBA 가 액상중에 상대적으로 다량존재하는 결과가 되어 iso-butylene 의 황산에 대한 용해도를 증대시키게 된다.

이와같은 현상은 기포탑을 사용하여 iso-butylene 과 황산을 기·액 접촉시킨 경우에도 유사하게 관찰된 바 있다. 즉, Popovič 와 Deckwer<sup>3)</sup>는 액상중에 존재하는 TBA 의 농도가 iso-butylene 의 용해도 및 기·액 유효접촉면적의 증감에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며, 기포탑 설계에 있어서 매우 중요한 인자로 취급되어야 한다는 결론을 얻었다.

본 연구에서는 흡수반응탑의 상부로 공급되는 황산에 소량의 TBA 를 첨가하여 TBA 의 존재가 흡수율에 미치는 영향을 관찰할 수 있었는데, Fig. 5 는 iso-butylene 의 공급유량을 21 ml/min, 반응온도를 30°C로 일정하게 유지시킨 경우에 얻어진 결과를 나타낸 것이다. 공급되는 황산중에 TBA 의 함유농도가 0.2 mole/l 가 되도록 TBA 를 첨가하여 실험을 실시한 결과 순수한 황산수용액을 사용한 경우에 비하여 흡

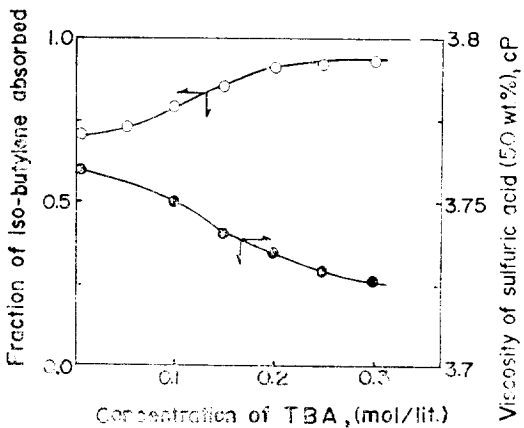


Fig. 6. Effect of tert-butyl alcohol on the fraction of iso-butylene absorbed

수율이 약 25%정도 증가되었음을 알 수 있다. 따라서 충진탑을 사용하는 경우에도 반응기내에 생성된 소량의 TBA 가 전체 흡수율에 미치는 효과는 상당히 클 것으로 기대된다.

이 외에도 생성된 TBA 가 제면근처에 있는 액상의 점도 및 표면장력을 감소시켜 (Fig. 6 참조) 용해된 iso-butylene 의 확산에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각되나 이러한 현상을 엄밀하

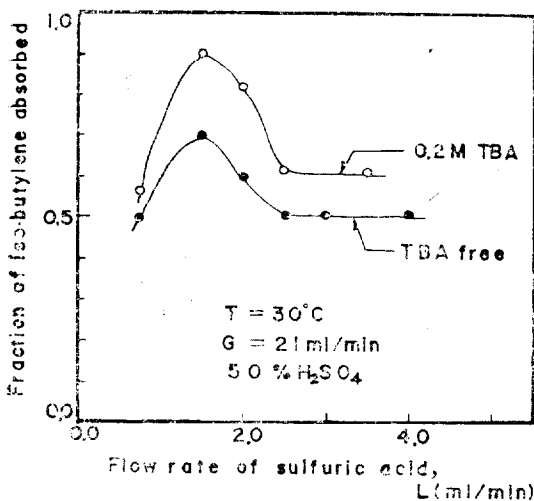


Fig. 5. Effect of tert-butyl alcohol on the column performance for various sulfuric acid flow rates

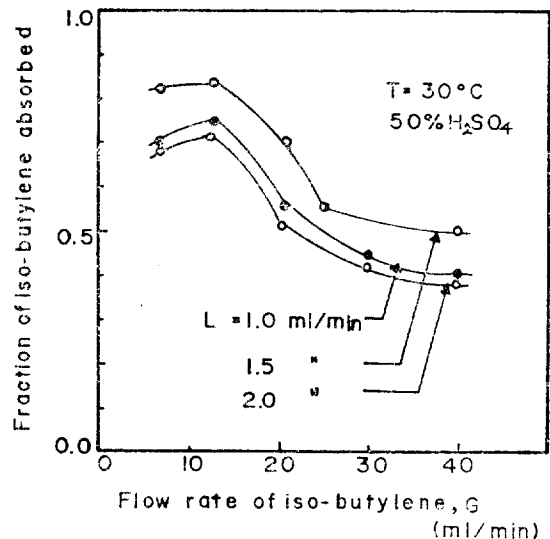


Fig. 7. Fraction of iso-butylene absorbed versus the iso-butylene feed rate

게 해석하기 위해서는 앞으로 더 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

Fig. 7은 황산의 공급유량을 각각 1.0 ml/min, 1.5 ml/min 및 2.0 ml/min으로 일정하게 유지하고 iso-butylene의 공급유량을 변화시키면서 실험을 실시한 결과로서 iso-butylene 공급유량의 전 범위에 걸쳐서 황산의 공급유량이 1.5 ml/min 정도인 경우에 흡수율이 가장 높음을 관찰할 수 있다.

따라서 충전탑 반응기를 이용하는 경우 iso-butylene의 흡수율을 최대로 하기 위해서는 황산 및 iso-butylene의 공급유량을 각각 적절하게 결정하여야함을 알 수 있다.

#### 4-4. 환류비의 영향

충전탑으로 공급되는 액상의 유량을 일정하게 유지하면서 반응기 하부로부터 유출되는 액상 반응혼합물의 일부를 반응기의 상단으로 환류시켜 흡수반응을 진행시키고 여러가지 환류비에 대한 흡수율의 변화추이를 Fig. 8에 나타내었다.

이 때 공급되는 iso-butylene의 유량은 21 ml/min으로 일정하게 유지하였다. 환류비가 낮은 범위에서는 환류비와 함께 흡수율도 점차 증가하지만 환류비가 더욱 커지면 흡수율은 오히려 감소하여 일정한 값으로 수렴하는 현상을 보이고 있다. 이 경우에 흡수율이 최대가 되는 점에

서 그 환류비에 대응하는 충전탑내에서의 액상 유량을 구하면 대략 1.5 ml/min로 되는데 이는 액상의 유량이 매우 중요한 인자임을 암시하는 것이라고 본다.

## 5. 결 론

충전탑 반응기를 사용하여 상압에서 iso-butylene과 황산의 기·액 흡수반응을 진행시키는 경우 본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 최적반응온도는 약 30°C이고 황산의 최적 농도는 약 50 wt.%이다.
- (2) Iso-butylene의 흡수율이 최대가 되는 황산 및 iso-butylene의 공급유량의 최적치가 각각 존재한다.
- (3) 반응혼합물중에 존재하는 TBA는 전체 흡수율을 증대시키는 효과를 나타낸다.
- (4) 반응혼합물을 환류시키는 경우 환류비가 증가함에 따라서 흡수율은 증가하다가 감소하면서 점차로 일정한 값에 수렴하는 현상을 나타낸다. 즉, 환류비의 최적치가 존재한다.

## 감 사

본 연구의 실험에 많은 도움을 준 최 규용군에게 사의를 표한다.

## 참고 문헌

1. 이 현구 · 이 화영, 문교부연구보고서, 서울대학교, 1978.
2. 한 윤봉 · 이 현구 · 이 화영, 서울공대연구보고, 11, 29~38, 1979.
3. 한 윤봉, 공학석사학위논문, 서울대학교, 1980.
4. H.S. Davis, J. Am. Chem. Soc., 50, 2780~2782, 1928.
5. H.S. Davis and R. Schular, J. Am. Chem. Soc., 721~738, 1930.
6. A.S. Jhaveri and M.M. Sharma, Chem. Eng. Sci., 23, 669~675, 1968.

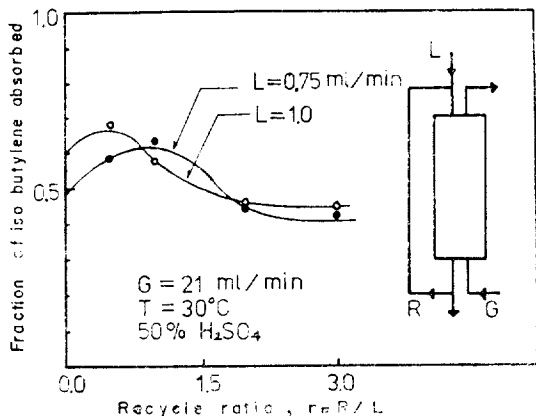


Fig. 8. Effect of the liquid-phase recycle ratio on the fraction of iso-butylene absorbed



7. J.K. Gehlawat and M.M. Sharma, Chem. Eng. Sci., **23**, 1173~1180, 1968.
8. M. Popović and W.D. Deckwer, Chem. Eng. Sci., **30**, 913~920, 1975.
9. W.D. Deckwer, U. Allenbach and H. Bretschneider, Chem. Eng. Sci., **32**, 43~50, 1977.
10. W.D. Deckwer, Chem. Eng. Sci., **32**, 51~57, 1977.
11. 고 재중, 공학석사학위논문, 서울대학교, 1979.
12. 林喜世茂, 化學工業(日本), **18**(1957),

