

그물구조상 수지촉매에서의 에틸렌 및 프로필렌에 의한 벤젠 알킬화 반응

김 명 수 · 임 선 기
한국과학기술원 화학공학과
(접수 1982. 3. 3)

Benzene Alkylation with Ethylene and Propylene Using Macroreticular Resin Catalysts

Myung-Soo Kim and Son-Ki Ihm
*Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul 131, Korea*
(Received; March 3, 1982)

요 약

성질이 서로 다른 두 그물구조상 수지촉매, Amberlyst 15와 Amberlyst XN-1010을 이용하여 에틸렌 및 프로필렌과 벤젠의 기상 알킬화반응을 고정층 반응기에서 행하였다. 반응속도는 흡착된 에틸렌 및 프로필렌과 수지내부로 흡수된 기체상의 벤젠이 반응하는 Rideal 형태의 모델과 잘 일치함을 알 수 있었으며, 온도에 따른 반응속도상수의 변화로부터 에틸화 및 프로필화반응의 활성화에너지가 구하여졌다. 반응물중에 첨가된 물에 의한 억제작용을 관찰하였고, 프로필렌이 에틸렌보다 극성이 높아 젤상 미세입자내부로 침투가 용이함을 예상할 수 있어 에틸화반응보다 프로필화반응에서 높은 반응성을 나타냄을 확인하였다.

ABSTRACT

The vapor-phase alkylation of benzene with each of ethylene and propylene was carried out in a fixed-bed reactor by using two different macroreticular resin catalysts; Amberlyst 15 and Amberlyst XN-1010. The reaction rates were shown to be correlated by the Rideal kinetics where the chemisorbed ethylene or propylene reacts with the absorbed benzene,

and the activation energies of each alkylation were estimated. Water in the feed plays the role of inhibitor to the reaction, and it has been confirmed that the rate of propylation is faster than that of ethylation possibly due to the larger polarity of propylene and its corresponding easiness of permeation into the resin particle.

1. 서 론

벤젠의 알킬화반응은 주로 올레핀에 의해서 수행되고있고 그 생성물의 많은 응용성 때문에 석유화학공업에서 매우 중요한 중간제품이다. 즉 에틸벤젠은 SBR 합성고무와 플라스틱을 위한 스티렌, 쿠멘은 페놀과 아세톤의 중간제품으로 이용되고있다.¹⁾

기존의 알킬화공정은 H_2SO_4 , H_3PO_4 등의 protonic acid 과 $AlCl_3$, BF_3 , HF 등의 할로젠 화합물을 촉매로 사용하고 있으며, 이로 인한 극심한 부식성과 제품으로 부터의 분리등이 중요한 문제로 제기되고 있어 이를 개선하려는 노력의 일환으로 대체촉매의 연구가 요구되어진다.

이온교환수지는 그 응용분야가 광범위하게 개척되어 여러분야에서 중요한 위치를 차지하며 사용되고있다. 촉매로 이용되는 수지 중 가장 대표적인 것은 술폰산 양이온교환수지로 polystyrene의 긴 사슬에 divinylbenzene이 crosslinked된 구조에 술폰산기가 도입된 것이다. 이온교환수지는 무기산이나 염기가 촉매로 사용되는 많은 반응에 촉매로 사용될 수 있고 방향족화합물의 알킬화반응, 올레핀의 수화반응, 에스테르화반응 등에 반응성이 크다고 알려져있다.^{2,3)}

대규모 화학공정에서 고체산을 촉매로 사용하던 반응생성물로 부터 분리가 수월하고 중화 등의 중간단계가 필요없고 장치의 부식이 크게 줄어드는 등 많은 잇점이 있는반면, 균일촉매는 고도로 분산시킬 수 있어 반응화학을 쉽게 예측할 수 있는 잇점이 있다. 이온교환수지가 촉매로 사용되었을 때 이 두가지 촉매의 장점들을 동시에 실현시킬 수 있다. 수지촉매반응은 불균일촉매의 형태를 보이나, 평운효과에 의하여 균일촉매와 유사한 기능을 수행하므로 준균일반응으로 분류

하기도 한다.⁴⁾ 즉 수지촉매는 균일촉매의 화학적 잇점과 불균일촉매의 물리적 및 기계적 잇점이 결합된 촉매로써 사용될 수 있다.

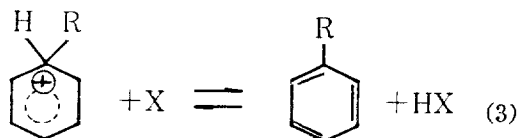
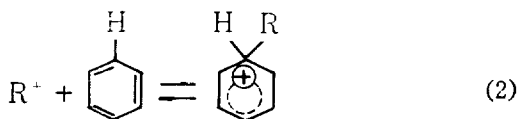
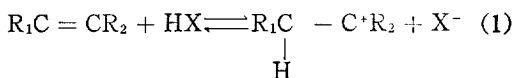
수지는 crosslinkage와 이온교환기의 종류와 농도에 따라 성질이 달라지며, 구조적인 특성에 따라 겔형수지와 그물구조상수지로 분류한다. 겔형수지는 3차원 고분자 매트릭스가 연속적인 균일구조를 가지며 비극성 물질속에서는 체인들이 가까와져 기능을 발휘하지 못하므로 극성반응물에만 사용될 수 있어 이러한 제한을 없애기 위해 개발된 그물구조상수지는 겔상 미세입자들이 그들 사이에 연속적인 비겔상공극물을 가지며 무작위로 충전된 집합체로 이루어져있고,^{5,6)} 상당히 넓은 내부표면적을 지닌다.

그물구조상수지가 실용화되기 이전에 Socony Mobil Oil⁷⁾에서 겔형수지를 이용하여 가압솔에서 벤젠의 프로필화반응을 행하였는데 반응속도는 crosslinkage가 작아짐에 따라 증가함을 보여주었다. Wesley와 Gates⁸⁾는 벤젠에 프로필렌을 녹인 용액을 반응물로 하여 회분식 반응기에서 여러가지 겔형수지와 그물구조상수지를 사용하여 벤젠의 프로필화반응을 수행하였다. 겔형수지에서는 반응성이 작아 무시할만하였고 그물구조상수지에서는 비교적 높은 반응성을 보였는데, 겔상 미세입자의 표면에서만 반응이 일어난다고 해석하였다.

본 연구에서는 에틸렌 및 프로필렌의 기상 알킬화반응을 고정층 반응기에서 수행하여 Wesley와 Gates가 액상에서 적용한 Rideal 형태의 모델이 기상반응에서도 적용될수 있는지 검토하고 겔상 미세입자 내부의 반응참여도와 물의 첨가에 따른 영향을 설명하고자 한다.

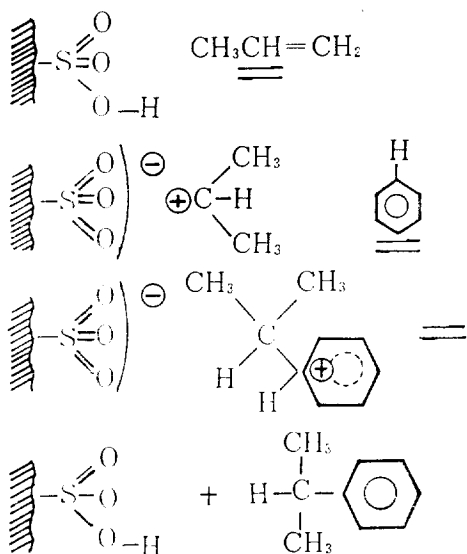
2. 반응 화학

산촉매하에서 올레핀의 벤젠으로의 알킬화반응은 벤젠의 다른 전형적인 반응처럼 친전자성 치환에 의해서 진행된다.⁹⁾ 메카니즘은 산촉매에 의한 올레핀의 이중결합에의 protonation 즉 carbonium 이온의 형성과 벤젠고리의 π 결합에 의한 carbonium 이온의 벤젠고리 공격으로 설명되어지고 아래와 같이 나타낼수있다.¹¹⁾ 여기서 올속단계는 carbonium 이온의 벤젠고리에 대한 친전자성 공격이다.



여기서 X^- 는 SO_3H^- , F^- , AlCl_4^- 등을 나타내고 R^+ 는 carbonium 이온을 나타낸다.

상기한 균일산 촉매의 메카니즘으로부터 수지축매하의 반응 메카니즘을 프로필렌의 경우를 예를들어 아래와 같이 제안할 수 있다.



방향족 알킬화반응은 Radical 반응속도식을 따른다고 보고된 바 있다.¹⁰⁾ 즉 화학흡착된 프로필렌과 유체상의 벤젠이 반응한다. 올속단계를 적용하여 $A + B \rightarrow R$ 의 비가역반응에 대하여 반응속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r = k\theta_A\bar{P}_B \quad (4)$$

프로필렌의 표면농도를 Langmuir의 등온흡착식으로 표시하여 대입하면 반응속도식은

$$r = \frac{kK_A\bar{P}_A\bar{P}_B}{1 + K_A\bar{P}_A} \quad (5)$$

여기서 벤젠은 거의 흡착되지 않는다고 가정하였고 농도에 “—”를 씌운 것은 반응물이 수지내부에 흡수되어 들어와 있는 상태를 나타낸다.

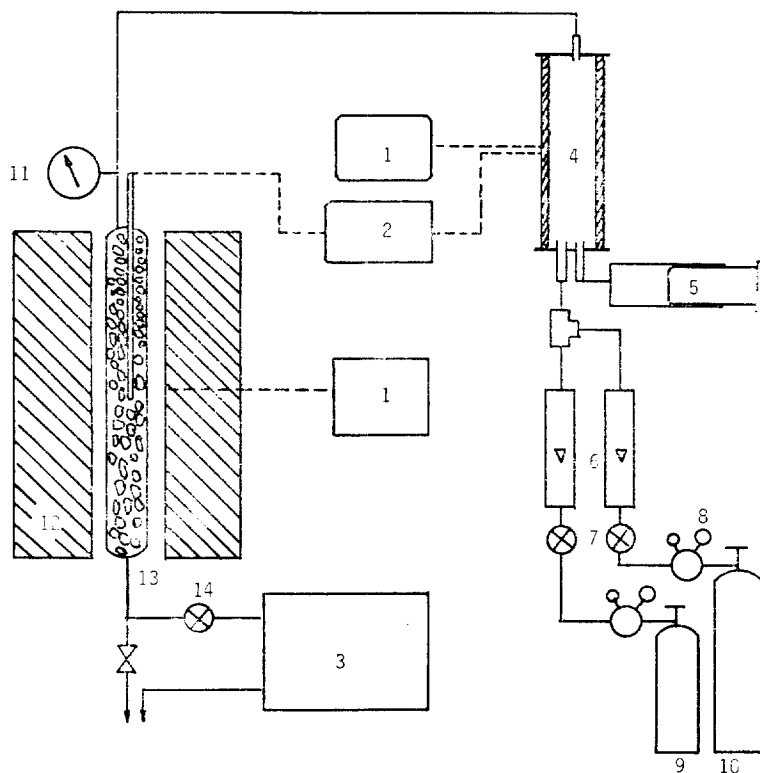
3. 실험

3.1. 촉매

실험에 사용한 이온교환수지는 Rohm and Haas 회사 제품으로 술포산기를 이온교환기로서 가지는 강산성 그물구조상수지인 Amberlyts 15와 Amberlyst XN-1010이다. 두 수지의 성질은 제조회사로 부터 보고되어 있으며,¹²⁾ 서로 표면적, 공극의 크기, 표면에 노출된 기능기의 분율 등이 크게 차이가 난다. 이러한 차이는 crosslinkage가 서로 다르기 때문이며,¹³⁾ 물성의 비교로 부터 Amberlyst XN-1010이 Amberlyst 15에 비해 훨씬 높음을 알 수 있다. 수지 촉매는 전처리과정^{1,11,12)} 을 거쳐 실험에 사용하였다.

3.2. 실험장치

반응속도를 측정하기 위하여 고정층 반응기를 사용하였으며 실험장치의 대략적인 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 내경 18 mm, 길이 35 cm인 유리관으로 촉매는 직경 4 mm인 유리구슬과 섞어서 반응기 중간에 2 cm 정도 채웠으며, 그 아랫부분과 윗부분은 유리구슬로 채웠다. 반응기는 온도를 일정하게 유지시키기 위해 furnace 내에 설치되었으며, 온도제어기로 furnace 내벽의 온도를 제어하여 반응기 속의 온도는 원하는 값의 $\pm 1^\circ\text{C}$ 안에서 조절할 수 있었다.



1. Temp. controller
2. Thermometer
3. Gas chromatography
4. Evaporator
5. Syringe pump
6. Rotameter
7. Metering valve

8. Regulator
9. Ethylene or propylene cylinder
10. Nitrogen cylinder
11. Pressure gauge
12. Furnace
13. Reactor
14. Gas sampling valve

Fig. 1. Schematic diagram of fixed-bed reactor system

미량펌프에서 일정 유량으로 보내지는 벤젠과, 미터링밸브와 로타미터를 거쳐오는 에틸렌 또는 프로필렌가스는 증발기에서 합쳐진다. 약 130°C로 유지되는 증발기에서 증발되어 섞여진 반응물은 가열된 $\frac{1}{4}$ 인치 스테인레스스틸관을 통하여 반응기로 보내지고 반응이 끝난 생성물은 다시 가열된 $\frac{1}{4}$ 인치 스테인레스스틸관을 통하여 일부는 파치되고 일부는 샘플채취밸브를 통하여 G.C.로 보내어 분석되었다.

3.3. 반응 및 분석

데시케이터에서 꺼낸 수지촉매를 반응기의 중간부분에 유리구슬과 적당량(1~2 g) 섞어 넣는

다. 온도제어기를 원하는 온도로 맞추어 놓고 전 원스윗치를 올려 반응기 및 스테인레스스틸관을 가열시킨다. 반응기내의 온도가 정상상태에 도달할 때까지 반응기에 질소가스를 흘려 보내었다. 질소밸브를 잠그고 반응물인 에틸렌이나 프로필렌가스와 벤젠을 원하는 유량으로 흘려보낸다. 이때 질소가스를 희석제로 사용할 수도 있다. 매 10분마다 생성물을 T.C.D.가 부착된 Varian Model 1420 Gas Chromatograph로 분석하여 그 조성을 알아내었다. 분석에 사용한 G.C.의 컬럼물질은 Carbowax 20 M이었고 20 ft \times $\frac{1}{8}$ in. 스테인레스스틸 컬럼을 사용하였다. 반응속도는 전환율과 접촉시간(inverse space ve-

locity)의 플롯에서 원점을 지나는 직선의 기울기로써 결정되었다.

4. 결과와 검토

4.1. 물질전달 저항

입자의 크기변화에 따른 반응속도의 변화가 작아 macropore 내의 농도구배는 무시할만 하였고, 수지입자 표면의 gas film의 저항을 없애기 위하여 반응물의 유량을 크게 하여 주었는데 상온(25°C)에서 약 500 ml/min 이상일 때에는 거의 반응속도가 일정하게 얻어져 외부물질저항의 영향도 무시할 수 있었다. 조성 및 온도변화에 따른 반응속도의 측정은 총 반응물의 유량이 600 ml/min에서 이루어졌고 수지의 입자크기는 28~50 mesh (0.291~0.589 mm)의 것을 사용하였다.

4.2. 벤젠 에틸화반응

Amberlyst 15와 Amberlyst XN-1010의 존재하에서 에틸렌의 분압을 여러가지로 변화시켰

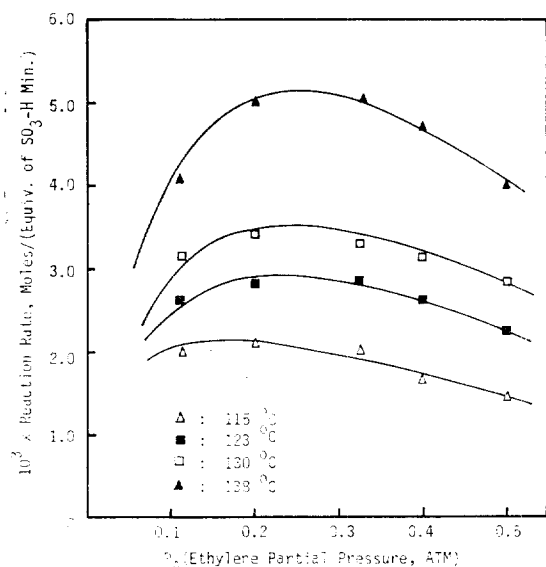


Fig. 2. Kinetics of benzene ethylation catalyzed by Amberlyst 15. (No diluent was used ($P_A + P_B = 1$) and the curves were obtained from the best correlation of equation (6))

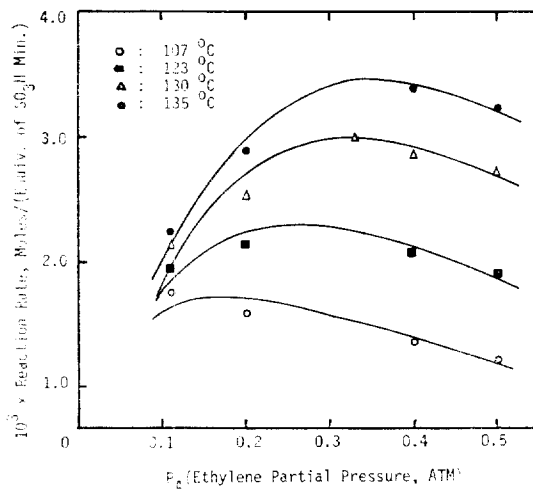


Fig. 3. Kinetics of benzene ethylation catalyzed by Amberlyst XN-1010. (No diluent was used ($P_A + P_B = 1$) and the curves were obtained from the best correlation of equation (6))

을 때 반응속도의 변화를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 반응속도는 입자내 단위 기능기당이며, 두가지 촉매에 대하여 비슷하게 얻어졌다. 두 수지촉매에 대하여 단위 무게당 총 기능기의 양은 비슷하나 내부표면에 위치해 있는 기능기의 분율은 Amberlyst 15가 Amberlyst XN-1010의 1/10 이하이다. Macropore의 농도구배가 무시 되었으므로 겔상 미세입자내부가 반응에 참여하지 않고 미세입자의 표면에서만 반응이 일어난다면 반응속도는 후자가 전자보다 10배 이상 크게 얻어졌어야 한다. 실험에서 얻어진 반응속도는 Amberlyst 15가 오히려 큰 경향을 보였으므로 겔상 미세입자 내부의 기능기 중 거의 대부분이 반응에 참여한다고 볼 수 있다. 반응속도가 느리므로 상대적으로 확산속도가 커서 crosslinkage가 작은 Amberlyst 15의 미세입자 내부로 에틸렌 및 벤젠의 침투가 용이했을 것이라 생각된다.

수지촉매가 혼합용액 속에 놓일 때는 수지내부와 수지외부 용액의 평형분포가 달라지지만^{12,14)} 본 실험계에서는 반응물들의 극성의 차가 작고 기상이므로 내부와 외부의 분압차가 크지 않을 것으로 보인다. 수지내부와 외부의 분압이 선형

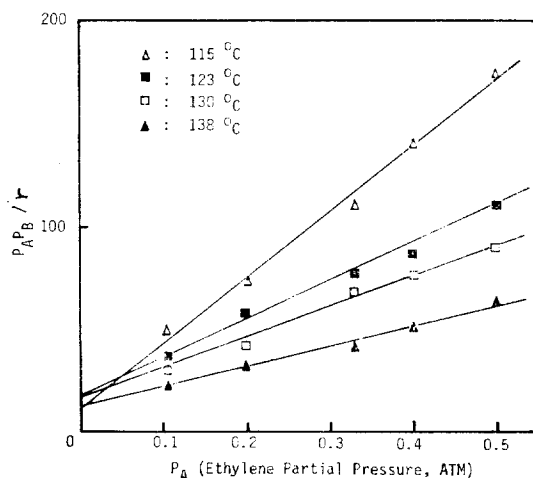


Fig. 4. Linearized correlation of experimental results from Fig. 2

의 관계¹²⁾가 있다면 식(5)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r = \frac{\bar{k}\bar{K}_A P_A P_B}{1 + \bar{K}_A P_A} \quad (6)$$

여기서 \bar{k} , \bar{K}_A 는 수지의 내부와 외부의 분압차 및 미세입자의 내부침투저항을 고려한 반응속도 상수 및 흡착평형상수이고 이들의 영향은 작을 것으로 생각된다. 식 (6)의 파라미터를 결정하기 위해 선형으로 변형하면

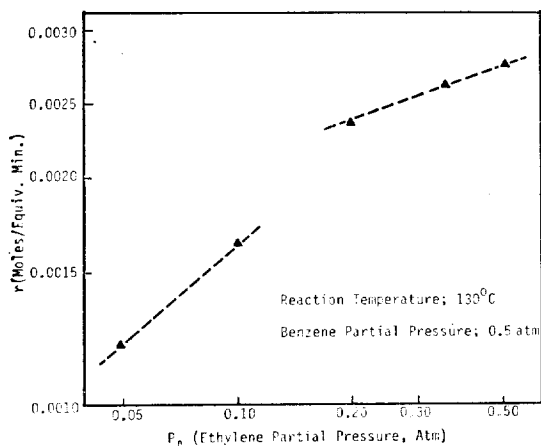


Fig. 5. Correlation in power-law of the reaction rate for benzene ethylation catalyzed by Amberlyst 15 at 130 °C

$$\frac{P_A P_B}{r} = \frac{1}{\bar{k}\bar{K}_A} + \frac{P_A}{\bar{k}} \quad (7)$$

$P_A P_B / r$ 과 P_A 사이의 관계를 직선으로 플롯한 것이 Fig. 4인데 좋은 직선관계를 보여 주고 있다. 이 직선의 기울기와 절편으로부터 \bar{k} 및 \bar{K}_A 값이 얻어졌고,¹⁵⁾ Arrhenius 관계식으로 부터 활성화에너지는 Amberlyst 15 및 Amberlyst XN-1010에 대해 각각 15.7 및 16.6 kcal/gmole로 비슷하게 얻어졌는데 이것은 겔상 미세입자에서의 확산저항의 영향이 반응속도에 크게 영향을 미치지 않는다는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 5는 반응속도식이 Power 법칙인 $r = \bar{k}P_A^m P_B^n$ 으로의 표현가능성을 검토한 그림이다. 그림에서 기울기가 일정하지 않고 에틸렌 분압의 증가에 따라 감소하는 현상을 보여 Power 법칙 적용이 부적당한 것을 보여주고 있고 $P_A P_B / r$ 과 P_A 의 관계를 선형화 한 것은 Fig. 6처럼 좋은 직선이 얻어졌다.

4.3. 벤젠 프로필화반응

에틸화반응에서와 같은 두가지 촉매하에서 벤젠과 프로필렌의 비율 10 : 1로 유지하고 희석제로 질소가스를 사용하여 분압을 변화시키면서 반응속도를 측정하였다. 여기서 벤젠과 프로필렌의 비율 크게 한 것은 polypropylbenzene의

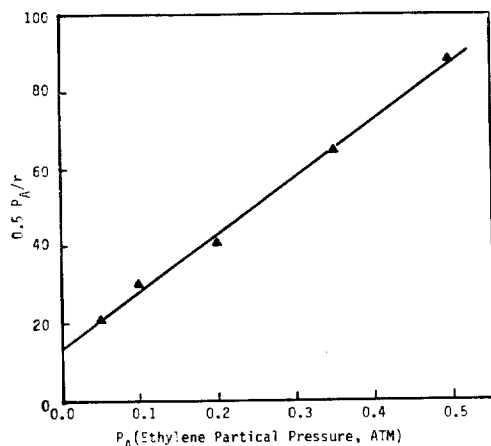


Fig. 6. Linearized correlation by Rideal kinetics of the data from Fig. 5

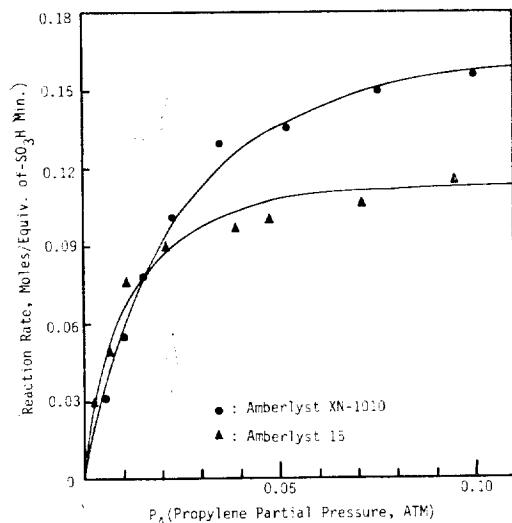


Fig. 7. Kinetics of benzene propylation for the diluted propylene feed at 135°C ($P_A + P_B = 1$).

생성을 적게하기 위함이다. 두 촉매에 대하여 반응속도는 비슷한 경향을 보였고 전체적으로 Amberlyst XN-1010이 Amberlyst 15보다 1.5 배 정도 크게 얻어졌다(Fig. 7). Wesley와 Gates⁸⁾의 주장처럼 미세입자의 표면에서만 반응이 일어난다면 반응속도는 10 배 정도의 차이를 보여야 한다. 본 프로필화반응은 Wesley와

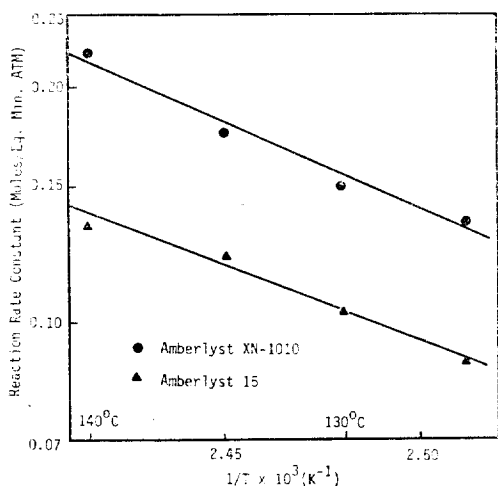


Fig. 8. Arrhenius plot of benzene propylation

Gates가 행한 55°C보다 반응온도가 120~140°C로 훨씬 높고 또 기상반응이므로 crosslinkage가 작은 Amberlyst 15의 미세입자 내부로 프로필렌 및 벤젠의 침투가 가능할 것이다.

P_AP_B/r 과 P_A 의 관계는 좋은 직선을 나타내었으며,¹⁵⁾ 그 절편과 기울기로 부터 k 및 \bar{K}_A 값이 얻어졌고 Fig. 8의 Arrhenius 플롯으로부터 활성화에너지는 Amberlyst 15와 Amberlyst XN-1010에 대해 각각 9.3 및 10.3 kcal/gmole로 얻어졌다.

4.4. 물의 첨가

시약용 벤젠에 소량 포함되어 있는 물을 molecular sieve(X형)를 사용하여 제거한 경우, 그대로 사용한 경우에 비해 반응시간에 따른 비활성화가 훨씬 감소하였다.¹⁵⁾ 물을 제거한 벤젠에 물을 첨가함에 따라 반응속도의 감소가 초래되었으며, Amberlyst 15가 Amberlyst XN-1010에 비해 더 심한 감소를 보여주었다. crosslinkage가 작아 고분자 network이 유연해 질수록 물분자가 붙어 남아있는 경향이 커짐을 보여 준다. 반응속도식 (6)의 물의 억제항을 삽입하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r = \frac{k\bar{K}_A P_AP_B}{1 + \bar{K}_AP_A + \bar{K}_WP_W} \quad (9)$$

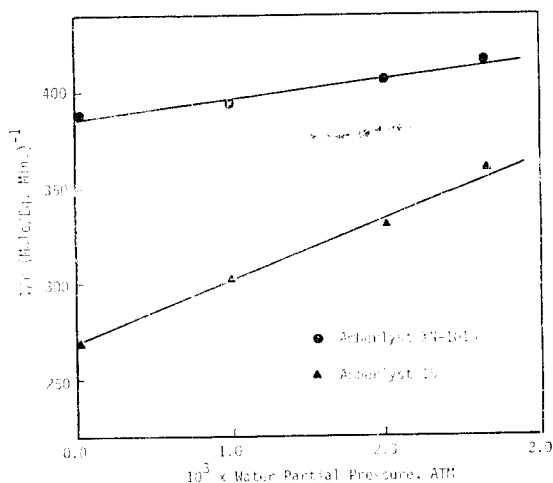


Fig. 9. Inhibition by water of benzene ethylation at 130°C (benzene/ethylene = 4/1; mole ratio)

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \bar{K}_A P_A}{k \bar{K}_A P_A P_B} + \frac{\bar{K}_W}{k \bar{K}_A P_A P_B} P_W \quad (10)$$

Fig. 9의 플롯으로 부터 직선의 기울기가 $\bar{K}_W / k \bar{K}_A P_A P_B$ 에 해당하므로 앞에서 물이 제거된 반응결과로부터 구한 k 및 \bar{K}_A 값을 대입하여 계산된 \bar{K}_W 값은 Amberlyst 15 및 Amberlyst XN-1010에 대하여 각각 293 및 47.6 atm^{-1} 이 된다. 같은 온도에서 에틸렌의 두 수지축매에 대한 \bar{K}_A 값은 각각 8.53 및 3.14 atm^{-1} 이었는데 이와 비교할 때 물이 보다 경쟁적으로 강하게 흡착하여 강한 억제작용을 한다고 볼 수 있다.

5. 결 론

(1) 반응속도는 흡착된 에틸렌 및 프로필렌과 수지내부로 흡수된 기체상의 벤젠이 반응하는 Rideal 형태의 모델과 잘 일치함을 확인하였다.

(2) 내부표면의 기능기분율이 서로 크게 다른 두 수지축매의 입자내 단위 기능기당 벤젠의 알킬화 반응속도는 서로 비슷하게 얻어졌다. 이로 부터 Amberlyst XN-1010 보다 crosslinkage가 작은 Amberlyst 15의 겔상 미세입자 내부의 기능이 반응에 상당히 참여하는 것을 알 수 있다.

(3) 수지축매가 프로필화반응에서는 비교적 높은 반응성을 나타내었으나 에틸화반응에서는 아주 낮은 반응성을 보였으며, 그 이유는 보다 극성이 큰 프로필렌이 양성자를 얻어 carbonium 이온이 되기 쉽고 또한 수지의 고분자 상을 침투하기 쉽기 때문인 것으로 보인다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사사를 드립니다.

Nomenclature

k Reaction rate constant(gmole/eq. min atm)
 K Adsorption equilibrium constant(atm^{-1})
 P Partial pressure outside resin(atm)
 \bar{P} Partial pressure inside resin(atm)

r Reaction rate(gmole/eq. min)

θ_A Fraction of active sites occupied by chemisorbed A

Subscripts

A Olefin

B Benzene

R Alkyl benzene

W Water

References

1. R.E. Kirk and D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," John Wiley and Sons, New York, 1966.
2. F. Helfferich, "Ion Exchange," McGraw Hill, New York, 1962.
3. R. Kunin, Amber-hi-lites, No. 135, Rohm & Haas Co., 1972.
4. A.R. Pitochelli, "Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects," Rohm & Haas Co., Philadelphia, 1975.
5. K.A. Kun and R. Kunin, J. Polymer Sci., C, **16** (1967), 1457.
6. R. Kunin, E. Meitzner and N. Bortnick, J. Am. Chem. Soc. **20** (1962), 305.
7. Mobil Oil, British Pat. 1,023,426 (1966).
8. R.B. Wesley and E.C. Gates, J. Catal., **34** (1974), 288.
9. R.T. Morrison and R.N. Boyd, "Organic Chemistry," Allyn and Bacon, Inc., New York, 1973.
10. W.O. Haag, Unpublished Results Cited by Vento in Advan. Chem. Ser. **102** (1971) 260.
11. Rohm & Haas Co., "Amberlyst 15," Philadelphia, 1972.
12. S.S. Suh and S.K. Ihm, HWAHAK KONGHAK, **18** (6) (1980), 461
13. A. Martinec, K. Setinek and L. Beranek, J. Catal., **51** (1978), 86.
14. O. Samuelson, "Ion Exchange Separation in Analytical Chemistry," John Wiley and Sons, New York (1963).
15. M.S. Kim, MS Thesis, KAIST, 1982.