

Dialkylbenzene의 Sulfonation

이학성·김종호*·이정민*

울산대학교 화학공학과

*한국화학연구소

(1987년 4월 20일 접수, 1987년 11월 28일 채택)

Sulfonation of Dialkylbenzene

Hak Sung Lee, Jong Ho Kim* and Jung Min Lee*

Dept. of Chem. Eng., Ulsan University

*Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 20 April 1987; accepted 28 November 1987)

요 약

Dialkylbenzene을 발연황산과 SO_3 기체에 의한 술폰화에 대해서 논의하였다. 발연황산에 의한 술폰화는 40-60°C의 반응온도, dialkylbenzene에 대한 발연황산의 무게비를 1.6으로 하여 2시간의 반응에서 부반응의 진행없이 높은 산가(TAN)를 나타내었지만, 사용된 발연황산의 87%가 폐산으로 부생되었다. 한편, SO_3 gas에 의한 술폰화는 다소 낮은 TAN값과 10% 내외의 부반응이 진행되었지만, 윤활유 첨가제 중간체로서의 사용이 가능하였으며, 가장 적합한 반응조건은 50°C 내외의 반응온도, 공기에 대한 6-8%의 SO_3 gas 농도 및 주입된 총 SO_3 량은 dialkylbenzene의 1.2 mole배이었다. 그리고 부반응을 감소시키는 방안으로는 완전한 건조 공기의 사용과 반응열의 적절한 제거가 필요하였다.

Abstract—This paper deals with the sulfonation of dialkylbenzene by oleum, and by gaseous sulfur trioxide. At 40-60°C, and with the weight ratio of oleum to dialkylbenzene equals to 1.6:1, the sulfonation led to a high value of total acid number (TAN) without side reaction for two hours. However, 87% of feed oleum formed acid sludge as a by-product.

The sulfonation with gaseous SO_3 led to a low TAN value, and also led to about 10% of side reaction. The products thus obtained were usable as a intermediate of lubricating oil additives. The optimum conditions for the reaction were found to be about 50°C, 6-8% of SO_3 concentration in air and with the mole ratio of total SO_3 to dialkylbenzene equals to 1.2:1. To suppress the side reaction, the heat of reaction should be removed properly in addition to using a perfectly dried air.

1. 서 론

Dialkylbenzene은 합성세제의 원료인 monoalkylbenzene의 제조시 부산물로서 다량 생산되고, 국내에 있어 이것의 용도 개발이 시급한 실정이며, 외국에서는

이것을 술폰화하여 윤활유 첨가제의 중간체로서 사용하고 있다[1-4]. 공업적으로 술폰화에 이용되는 술폰화제(sulfonating agent)로는 발연황산, Chlorosulfuric acid, SO_3 기체 등이 있으며[5-7], 가정용 합성세제의 제조에는 SO_3 기체에 의한 술폰화가 가장 널리 이용되

고 있지만, dialkylbenzene의 술폰화에는 발연황산이 주로 사용되고 있으며 효과적인 것으로 알려져 있다[2-4]. 술폰화제의 상대적인 반응성의 크기는 SO_3 액체, SO_3 기체, 발연황산, chlorosulfuric acid 및 황산의 순서이며[6], 본 연구에서는 비교적 반응성이 큰 발연황산 및 SO_3 기체를 사용하여 dialkylbenzene을 술폰화시켰으며, 각각의 반응공정에 대한 반응수율(TAN 및 황 함량), 부산물 생성율 등에 대한 비교를 하였다. 그런데 발연황산으로 술폰화시킬 경우, 부생되는 폐산의 처리 문제가 공해를 유발시키고 있으므로[8-10], SO_3 기체에 의한 반응조건을 확립하여 유효율 첨가제 중간체로서의 적합성 여부를 검토하였다. 또한 SO_3 에 의한 술폰화 반응은 순간적으로 일어나는 발열반응이며, 반응열은 약 500 cal/g SO_3 이므로[2], 건조공기로 물혀져서 사용되어졌고 부산물의 생성억제를 위하여 inhibitor에 대한 효과를 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

본 실험에서 원료로 사용한 dialkylbenzene은 국내에서 생산된 부산물로서, GC 분석결과 diphenyl alkane과 trialkylbenzene이 약 30% 정도 포함되어 있다. Hunt 등[11]은 dialkylbenzene을 이용한 sulfonate 제조시 diphenyl alkane은 20% 이내로 포

함되어 있는 것이 효과적이라고 발표하였다. 국내에서 생산되는 dialkylbenzene은 HF를 촉매로 사용한 공정이므로 para형이 다소 많이 부생되며, 술폰화제로서 발연황산을 사용하는 것이 수율면에서 유리한 것으로 판단된다[12]. 술폰화제로서는 금양화학(주)에서 생산되는 25% 발연황산과 한국광업제련(주)에서 생산되는 SO_3 액체를 기화시켜 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

2-2-1. SO_3 기체를 이용한 술폰화

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 나타난 바와같이 30l의 교반형 회분식 반응기에 동력교반기, 환류냉각기, 온도조절을 위한 냉각수 공급관 및 기체 주입관을 장치하고, dialkylbenzene과 heptane을 넣고 300 rpm으로 교반하면서 이미 조정된 유량제를 사용하여 건조공기를 가열된 SO_3 용기에 주입하며, 공기와 SO_3 혼합기체의 비율을 조절하면서 반응기속에 통과시켜 술폰화하였다. 미반응 SO_3 는 황산 scrubber를 설치하여 회수·제거하였다.

2-2-2. 발연황산을 이용한 술폰화

Fig. 1에 나타난 실험장치중 반응기와 receiver vessel만을 사용하였다. 반응기에 dialkylbenzene과 heptane을 넣고 교반하면서, receiver vessel을 이용하여 발연황산을 시서히 적가하였다. 반응완료 후 반응물을 분액 깔대기에 옮겨 isopropyl alcohol과 함께

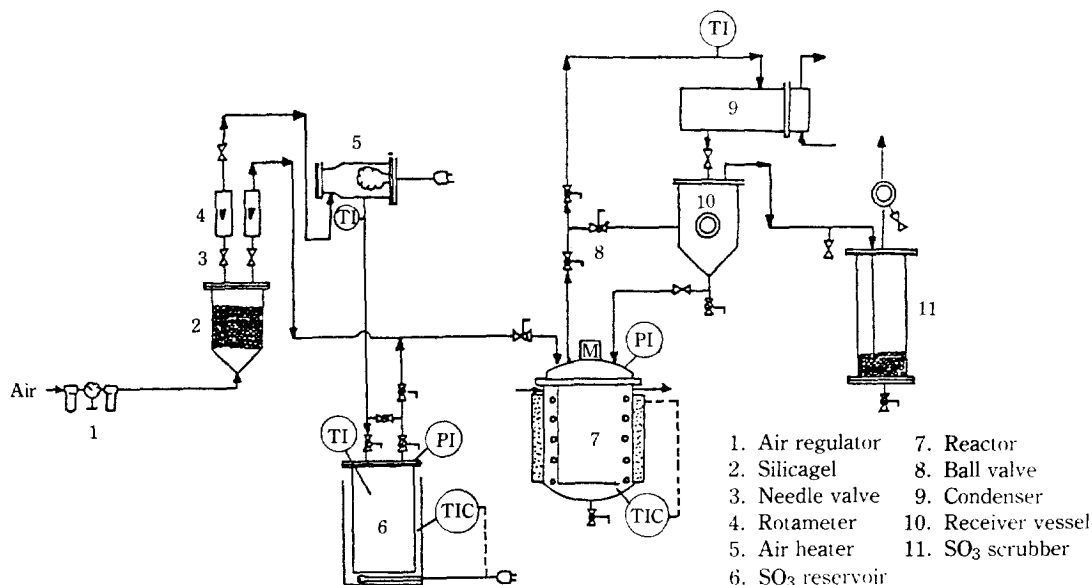


Fig. 1. Experimental apparatus.

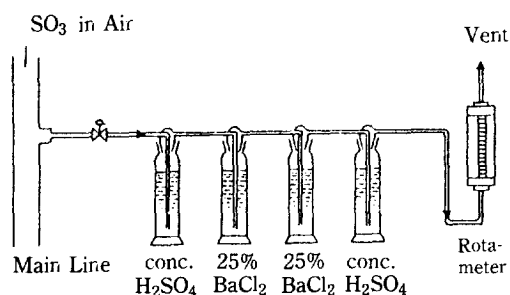


Fig. 2. Analytical apparatus for SO_3 concentration.

층 분리시킨다음 폐산을 제거하여 dialkylbenzene sulfonic acid를 얻었다.

2-3. 분 석

2-3-1. TAN (Total Acid Number) 및 황 함량분석

TAN 값은 ASTM[13]에 의한 습식법으로 측정하였으며, 황 함량분석은 Fisher Scientific Co.의 Model 475 Sulfur Analyser를 사용하였다.

2-3-2. SO_3 농도분석

반응기로 주입되는 SO_3 의 농도는 Fig. 2에 나타난 장치를 이용하였는데 시료채취관을 사용하여 일정한 유량에서 5분 동안 SO_3 를 흡수시킨 후 무게변화로 측정하였으며, 95% 이상의 신뢰도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 발연황산에 의한 술폰화

3-1-1. 발연황산 첨가량의 변화에 대한 영향

25% 발연황산을 dialkylbenzene에 대한 무게비로 1.0, 1.3, 1.6, 2.0으로 첨가하여 40°C 에서 2시간동안 반응시켰다. 생성된 dialkylbenzene sulfonic acid에 대한 분석결과를 Table 1에 나타내었는데, 무게비(발연황산/dialkylbenzene)로 1.6배가 적합한 것을 알 수 있으며, 무게비가 2.0일 경우는 다음과 같이 부반응이 진행되어 sulfone 화합물같은 부산물이 생성된 것으로 추측할 수 있다[14].

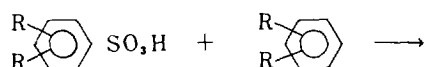
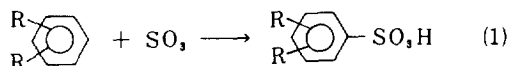


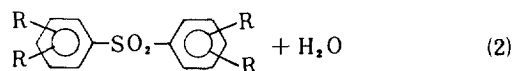
Table 1. Quantitative analysis of dialkylbenzene sulfonic acid.

Oleum/D.B.*	TAN	Sulfur content (%)	Side reaction(%)**
1.0	107	6.06	0.0
1.3	115	6.53	0.0
1.6	122	6.92	0.0
2.0	122	7.20	4.0

* Oleum/D.B.: wt. ratio of oleum to dialkylbenzene

** Side reaction (%)

$$= \frac{\text{sulfur content analysed - sulfur content calculated from TAN}}{\text{sulfur content calculated from TAN}} \times 100$$



반응식(2)의 sulfone 화합물은 반응생성물의 TAN과 무관하지만, 황 함량을 높이는 요인이 되며 부반응의 진행없이 100% 반응을 하게 되면 TAN 값은 124를 나타낸다. 그런데 발연황산을 무게비로 1.6배 첨가했을 경우 첨가된 발연황산의 13%만이 반응에 참여하고 87%는 폐산으로 생성되어, 이의 처리문제가 심각하다.

3-1-2. 반응온도 및 반응시간의 영향

반응온도가 TAN에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었는데, 저온에서는 온도증가에 따라 TAN이 증가하다가 60°C 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었으므로, $40\text{--}60^\circ\text{C}$ 의 범위가 최적조건임을 알 수 있다. 80°C 에서의 반응생성물의 황 함량을 분석하여 부반응 정도

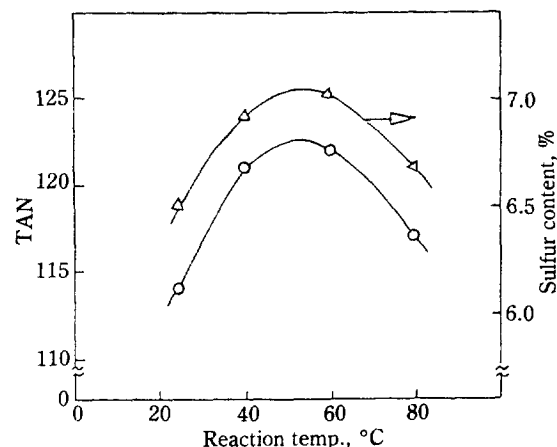


Fig. 3. Effect of temperature on TAN (Oleum/D.B. = 1.6 wt. ratio, reaction time = 2 hr).

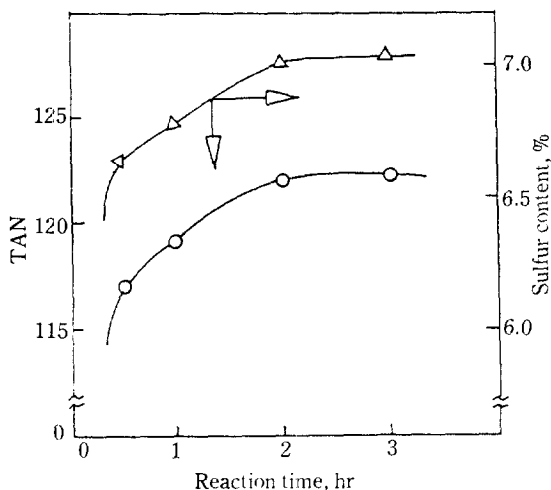


Fig. 4. Effect of reaction time on TAN (Oleum/D.B. = 1.6 wt. ratio, reaction temperature = 60°C).

를 조사하였는데, 부반응은 거의 진행되지 않았으므로, 반응한 SO_3 가 분해된 것임을 알 수 있다. 따라서 술폰화 반응시에 발생하는 반응열을 적절히 제거할 수 있는 장치가 고안되어야 할 것이다. Fig. 4에는 반응시간에 대한 TAN의 변화를 나타내었는데, 불과 30분만에 90% 이상의 dialkylbenzene이 반응하였으며, 2시간 후에는 반응이 종결되었음을 알 수 있다. 이들 반응 생성물에 대해서도 황 함량을 분석한 결과 부반응은 거의 진행되지 않았다.

3-2. SO_3 기체에 의한 술폰화

3-2-1. SO_3 첨가량에 대한 영향

SO_3 기체에 의한 술폰화 반응은 실리카겔 층을 통과한 증류유를 SO_3 와 혼합하여 SO_3 농도를 6-8%로 사용하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 발연황산에 의한 술폰화 농도에 대해서 TAN 값은 낮고, 부반응이 많이 진행되었음을 알 수 있다. 이 결과로써는 SO_3 의 적절한 첨가량을 알 수 없지만, 다음항에서 논의할 부반응의 영향과 최종제품인 윤활유 첨가제의 물성시험 [15], 주 점도, 윤활유에 대한 용해도, appearance (color), 다른 첨가제와의 compatibility, TBN (total base number) 등과 같은 시험에서 1.2 몰비가 가장 적합한 것으로 나타났다. 이 경우 TAN 값은 평균 73 정도를 나타내었으며, 이상적인 반응인 경우, 즉 dialkylbenzene과 SO_3 의 몰비가 1:1로 완전히 반응했을 경우에 TAN 값은 124이고, TAN 증가에 기여

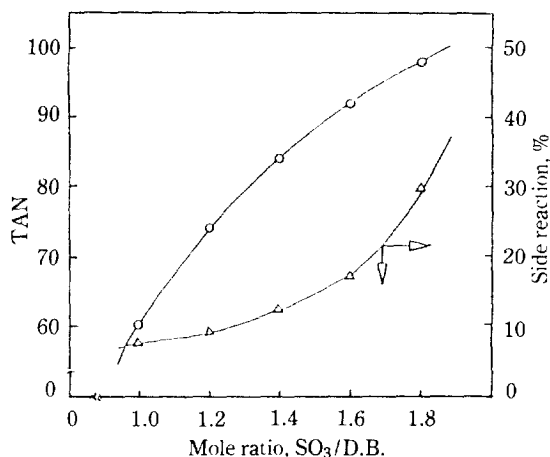


Fig. 5. Effect of mole ratio($\text{SO}_3/\text{D.B.}$) on TAN (Reaction temperature = 50°C, 6-8% of SO_3 concentration in air).

한 SO_3 의 반응 몰수는 dialkylbenzene 1몰에 대하여 약 0.6몰 (= 73/124)이므로, 주입된 SO_3 의 약 50%가 TAN 값에 기여하였다. 또한 반응이 끝난 후, 반응생성물을 감압증류하여 heptane을 제거하고 반응전과 무게 차이를 측정된 결과, 주입된 SO_3 의 약 25%가 부반응 및 폐산으로서 반응생성물에 포함되어 있었다. 그리고 나머지 25%는 미반응하여 황산 scrubber에 포집되었는데, 이는 반응전후의 황산 scrubber의 무게 차이에 의해 쉽게 계산된다.

3-2-2. 주입되는 SO_3 농도의 영향

주입되는 SO_3 의 농도가 TAN 및 부반응에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 SO_3 의 농도가 8%까지는 TAN 값이 거의 일정했으며, 그 이상 증가되면 TAN 값은 오히려 감소되었는데, 이것은 SO_3 의 높은 농도로 인한 반응물과의 접촉면적 부족으로 미반응 SO_3 의 다량 배출인 경우와 순간적으로 일어나는 술폰화 반응시, 높은 발열량으로 인하여 반응열을 충분히 제거하지 못한 상태에서의 국부적인 가열로 이미 반응한 SO_3 가 다시 분해되거나 sulfone 화합물로 전환되는 경우로 생각할 수 있다. 그리고 부반응은 SO_3 의 농도가 감소할수록 줄어드는 경향이 있는데, SO_3 gas의 농도를 낮추면 반응시간이 길어지므로 이런 요인들을 감안하여 적절히 선택할 필요가 있다. 그런데 최종제품인 윤활유 첨가제의 물성시험결과 6-8% 농도까지는 괜찮은 것으로 나타났다 [15].

부반응을 줄이기 위해서 n-butanol과 acetic acid [16]를 각각 2%씩 반응물에 첨가하여 술폰화하였는데

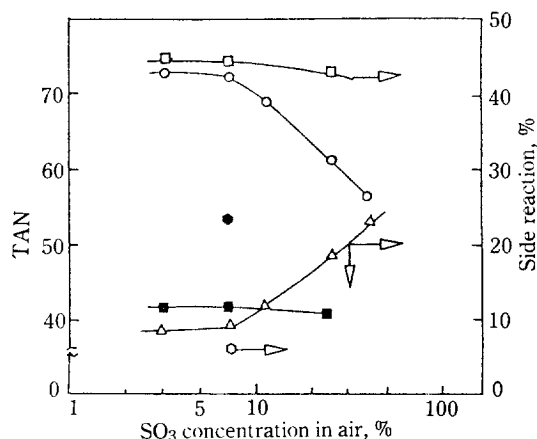


Fig. 6. Effect of SO₃ concentration and inhibitor on side reaction.

○, △: Dry air
□, ■: Wet air
○, ●: Inhibitor
Reaction temperature = 50°C
SO₃/D.B. = 1.2 mole ratio

데, 부반응은 물론 TAN 값도 감소하였으므로 효과적인 방법이라고 생각되지 않으며, 이러한 inhibitor들은 모든 반응을 억제하는 것으로 판단된다.

3-3. 부반응의 생성원인 및 영향

실험에서 같은 압력하에 바와 같이 부반응의 생성원인은 SO₃ gas의 높은 농도로 인하여 국부적인 반응열을 효율적으로 제거하지 못한 요인도 있지만, Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 완전히 건조되지 않은 공기의 사용이 더 큰 요인으로 나타났는데, 부반응은 엄청나게 증가하고 TAN 값은 상당히 낮아졌다. 이것은 공기중의 수분, 때로는 반응원료중에 포함된 수분이 SO₃ 기체와 먼저 격렬히 반응하여 황산증기를 생성하며[17], SO₃ 기체 주위에 황산 증기막을 형성하므로써 반응물과 SO₃ 기체 사이에 물질전달의 저항막을 형성하여 반응성이 떨어진 것으로 판단된다. 또한 부반응의 진행에 대한 정확한 반응 mechanism은 구명하기 어렵지만, 반응기속에 수분의 존재가 부반응을 진행시키는 주요한 원인이 되는 것은 명확하다. 따라서 SO₃ 기체에 의한 술폰화 반응은 공기 및 반응원료의 완전한 건조가 필요하고, 반응열을 충분히 제거할 수 있는 장치가 유리한 것으로 생각된다. 또한 2-1항에서 언급한 바와 같이 para형이 다소 많은 dialkylbenzene을 사용하였으므로, SO₃에 의한 술폰화의 반응성이 낮아서 수율이 떨어진 것으로도 추측할 수 있을 것이다. 그리고 부반응

의 영향에 대해 언급해 보면, 부반응이 많이 진행된 sulfonate로써 최종제품을 제조했을 경우, 적제 진행된 것보다 최종제품의 물성에 심각한 문제를 야기시켰는데, 즉 높은 점도, filtrability, appearance, TBN 등에 심한 영향을 주었다[15].

4. 결 론

1. 국내에서 부산물로 생산이 되는 dialkylbenzene을 이용하여 윤활유 첨가제 중간체의 제조가 가능하였으며, 발연황산 공정에 의한 술폰화 반응은 부반응의 진행이 거의 없이 높은 TAN 값을 나타내었지만, 사용된 발연황산의 87%가 폐산으로 부생되어 공해 문제가 심각하게 대두된다.

2. SO₃ 기체에 의한 술폰화 반응은 다소 낮은 TAN 값과 10% 정도의 부반응이 진행되었지만 윤활유 첨가제 중간체로서의 사용이 가능하였으며, 적당한 반응조건, 즉 완전한 건조공기의 사용 및 반응온도를 50°C 내외로 유지할 수 있는 장치를 사용해야 한다. 그렇지만 발연황산 공정에 비해서 반응 후에 폐산의 분리공정이 필요없으므로, 공정이 단순화 될 수 있다.

REFERENCES

1. Majima, K. and Morita, G.: U.S. Pat. 3,677,934 (1972).
2. Gary, R.J. and Billy, L.C.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, **13**, 1, 6 (1974).
3. Gilbert, E.E. and Veldhuis, B.: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1, 31 (1957).
4. Meyer, E.: "White Mineral Oil, Petroleum, and Related Products", Chem. Publishing Co., N.Y., 166 (1968).
5. Gilbert, E.E.: "Sulfonation and Related Reactions," John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1965).
6. Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Vol. 22, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 3 (1983).
7. Davidson, A. and Milwidsky, B.M.: "Synthetic Detergents", 5th ed., Leonard Hill, London, 137 (1972).
8. Linfield, W.: "Anionic Surfactants", Morcel Dekker, Inc., N.Y. (1976).
9. Archibold, F.M.: U.S. Pat. 2, 581,064 (1952).
10. Axe, W.N. and Whitney, W.B.: U.S. Pat. 2,660,562 (1953).
11. Hunt, M.W. and Slas, R.C.: U.S. Pat. 3,764,533 (1973).

12. Gilbert, E.E. and Veldhuis, B. : *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 7, 997 (1958).
13. ASTM, Part 23, D 664-81, 327 (1982).
14. SRI report No. 59A, "Aliphatic Surfactants (supplement A)", Standford research institute, Menlo Park, California, 132 (1974).
15. Lee, H.S., et al. : "A Synthesis of Internal Combustion Engine Lubricating Oil Additives," KRICT (1986).
16. Ibid (1985).
17. 최한석, 신병식, 홍윤명 : "무기공업화학", 신광문화사, 57(1985).