

에틸렌과 이의 誘導體

* 崔 俊 鐵

1. 序 言

石油化學工業에 있어서, 에틸렌이 基本物質이라 하는 理由는 價格이 低廉하고 純度가 높기 때문이다.

에틸렌은 酸素, 鹽素, 鹽化水素, 물 등의 低廉한 物質과 附加反應을 하는데, 反應條件이 相對的으로 溫和하며 高收率의 生成物을 얻는 것이 特徵이다. 特別히 모든 反應에서 에틸렌分子가 追加되어 진다.

에틸렌은 또한 置換反應을 하여 비닐 單量體를 生成시킨다. 에틸렌과 이의 各種 誘導體는 重合體의 製造에 使用되는데, 이는 에틸렌의 總使用占有의 65%에

該當된다. (그림1 參照)¹⁾. 폴리에틸렌의 生成 또는 에틸렌 關聯 重合體, 다시 말하면 폴리스티렌, 폴리에스테르, PVC등에 대해서는 다음 機會에 紹介하기로 하며, 여기서는 에틸렌으로부터 直接 生産되는 個個의 化合物과 에틸렌옥사이드로부터 에틸렌글리콜을 生産하는 同族系列 化合物에 限하여 紹介하기로 한다. 이들 化合物은 直接的이거나 間接的이건 間에 加工製品에 有效한 役割을 한다.

에틸렌은 全體 石油化學製品生産의 約 30%를 占有하고 있는데, 이의 誘導體는 플라스틱 生産에 65%, 不凍液에 10%, 衣類에 5%, 溶劑에 5% 및 其他에²⁾ 使用된다.

에틸렌옥사이드는 에틸렌을 誘導體로 하는 各種 製品중에서도 支配的인 品目이며 第2位가 鹽化비닐, 스티렌生産을 위한 에틸벤젠이 3位를 차지하고 있는데, 上記 3가지는 全體 에틸렌 需要의 39%를 占有한다. 反面 폴리에틸렌이 46%, 나머지 15%가 에탄올로부터 線狀 알코올類, 비닐아세테이트로부터 알파올래핀 등 여러 곳에 利用된다. (그림 1 參照)

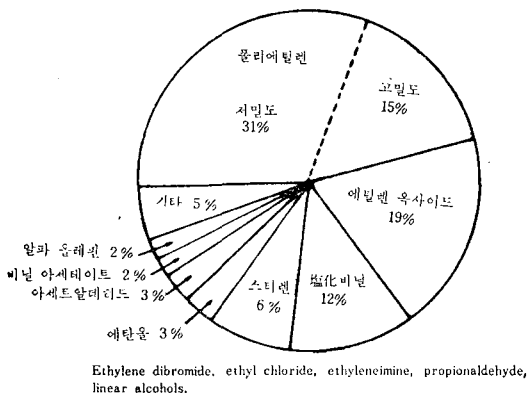


그림 1. 1980年의 需要別 에틸렌 (15.1백만톤)의 使用展望

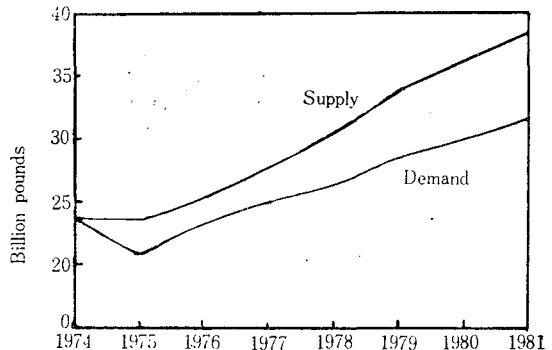


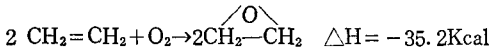
그림 2. 1981年까지 에틸렌의 需要와 供給展望 (需要 6.4%, 供給 9% 基準)³⁾

* 韓國科學技術研究所

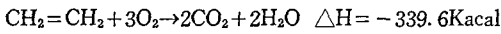
따라서 여러 會社들은 에틸렌이 石油化學製品의 基本物質이라 생각하기 때문에 새로운 施設設備의 設置, 既存施設의 擴張등을 計劃하고자 한다. (그림 2 參照)

2. 에틸렌 옥사이드(EO)

生産: 에틸렌옥사이드(CH_2-CH_2)는 銀 觸媒下에 酸素 또는 空氣의 酸化에 의해 生産된다. (그림 3)⁴⁾⁵⁾



副反應으로



典型的인 反應條件과 選擇性を 整理하면 다음과 같다.

溫度(°C): 200~300

觸 媒: 酸化 第一 水銀(Ag_2O)

時 間(初): 1

選 擇 性: 酸素基準: 70~75% 에틸렌

空氣 基準: 66~72% 에틸렌

여기서 選擇性이라는 것은 反應하는 에틸렌 1몰當 生産되는 EO의 物比를 말하며, 反應溫度가 낮거나 에

틸렌의 轉換率이 低下되면 EO의 選擇성은 向上된다.

따라서 EO의 生産에 主要因子는 反應溫度의 調節과 選擇성이 높은 觸媒의 使用이라 하겠다. 低收率의 EO 生産을 解決하기 위하여, 여러 가지 改良觸媒에 關한 研究가 進行되어 왔는데 代表的인 研究結果는 會社의 美國 特許 482,935에서 밝힌 칼륨, 로듐, 세슘 助觸媒와 銀 및 持止體와의 結合觸媒이다.

다음 그림 4는 EO와 에틸렌 글리콜(EG)⁶⁾의 製造프로세스인 바, 空氣에 의한 酸化反應은 主 反應器와 淨化反應器로 構成된 2段階 反應이다. 未反應가스의 再循環은 에틸렌의 利用提高를 위하여 各 反應段階에서 處理, 回收된다. 酸素에 의한 酸化反應은 前者와 달리 主 反應器 單獨으로 構成된 一段階 反應이나, 反應調整은 空氣酸化와 別 差異가 없다. 大部分의 排出家는 反應器에서 再循環되며 未 回收가스는 水酸化 칼륨 溶液의 處理로 炭酸가스를 除去시키고 同時에 反應器로 移送시킨다.

EO의 生産에 있어, 空氣 代身 酸素를 使用하면 몇 가지 問題가 惹起되는 바, 例컨대 燃料費, 窒素가스의 廢棄問題, 施設投資費, 引火性 및 汚染規制등이다. 그림에도 不拘하고 酸素에 의한 酸化反應은 最近 空氣보다 選好度가 높은데, 1975年度 美國의 EO 總 生産의 57%가 同 方法으로 製造되고 있다. 1965年度の 統計

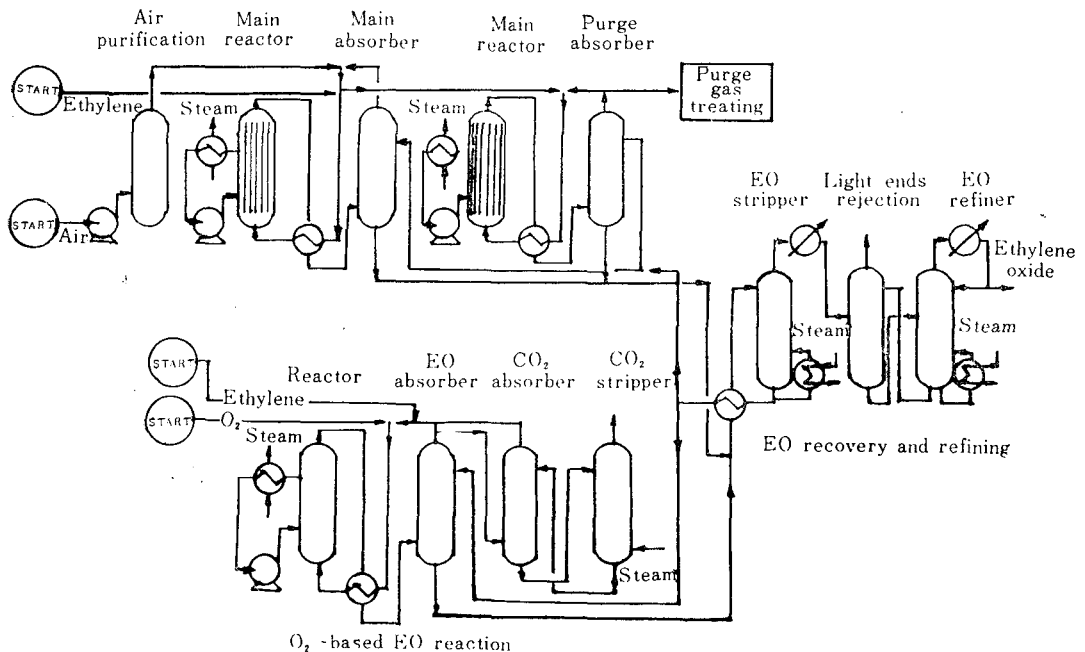


그림 3. 酸化劑로 空氣 또는 酸素를 利用한 SD/Halcon式 에틸렌옥사이드의 製造工程

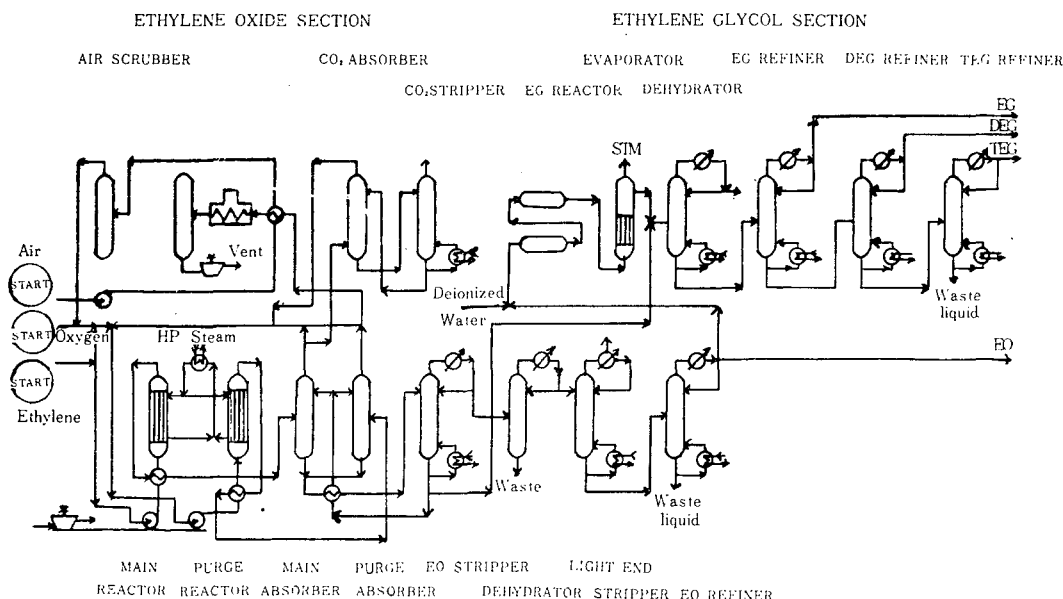


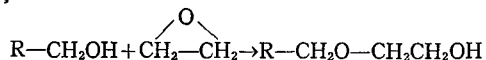
그림 4. Nippon Shokubai의 酸素 또는 空氣를 利用한 EO, EG의 複合 製造工程

에 의하면, 酸素에 의한 酸化反應이 18%에 비해 空氣에 의한 酸化反應이 65%, 나머지 17%가 클로로하이드린 프로세스이었다.⁷⁾

이와같이 酸素에 의한 酸化反應의 生産比重이 높은 理由는 結論적으로 보건대 經濟적인 方法이기 때문이다. 그러므로 新設되는 大部分의 EO 플랜트는 酸素式으로 建設될 展望이다.⁸⁾

用途: EO는 特히 觸媒存在下에 물, 알코올類, 아민類 또는 有機酸과 같은 自由 水素原子를 含有한 化合物과 發熱反應을 하는데, 反應樣相은 히드록시에틸基(-CH₂-CH₂-OH)를 나타낸다.

即,



히드록시에틸基의 附加는 反應生成物의 물에 對한 溶解度 增加에 따라 增加한다.

EO와 더 反應을 하면 폴리에틸렌 옥사이드誘導體가 얻어지며, EO의 물數는 물에 대한 溶解度, 反應生成物의 表面張力으로 決定할 수 있다.

EO로부터 EG를 生産함에 있어, 1980年度 EO總生産의 50%가 EG에, 11%가 非이온型 界面活性劑에 利用

된다. (그림 5) 非이온型 界面活性劑는 EO市場에서 가장 成長度가 빠른 品目중에 하나이다.

非이온型 界面活性劑에는 大別하여 2가지 型이 있는데, 첫째 알킬페놀 에톡시레이트類(alkylphenol ethoxylates)로 된 生物學的으로 分解되지 않는 硬性(hard)과 둘째 線狀의 알코올에톡시레이트類(linear alcohol ethoxylates)로 構成된 生物學的으로 分解되는 軟性(soft)등으로 分類된다. 線狀 알코올에톡시레이트類⁹⁾는 每年 9~11%의 成長勢를 나타내는 것으로 總 EO誘導體의 成長勢중에서도 가장 높은 分野이다. EG의 豫想年 增加率은 다른 EO誘導體 보다 낮게 評價되는데 이는 EG중에서도 가장 많이 使用되는 不凍液의 豫想 增加를 3%로 잡기 때문이다.¹⁰⁾

EO로부터 製造되는 餘他 化合物은 高級 글리콜類, 글리콜에테르類, 에탄올아민類 등이 있다. EO 利用面에서 큰 比重을 차지하지 않는 品目으로는 3級 알킬메르캅탈알코올類, 글리콜아세테이트 또는 디아세테이트, 베타-페닐에틸알코올, 히드록시에틸셀룰로오스 등이다. EO의 主要用途는 박테리아, 菌, 비루스등의 冷消毒劑로 使用되며, 炭酸가스과 함께 堅果속의 곤충殺虫劑로도 利用된다. EO는 殺菌劑用으로 有效함은 물론,

火藥, 樹脂製造의 中間體로 使用된다.

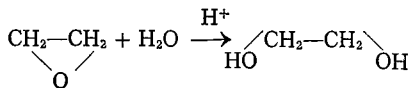
이같은 點으로 볼때, EO의 1985年度¹¹⁾¹²⁾까지 年 平均增加率は 6%로 推定된다.

3. 에틸렌 글리콜(EG)

EG(HO—CH₂—CH₂—OH)의 모든 製造方法은 EO의 水和로 얻어진다. 그러나 에틸렌으로 부터 直接 生産되는 方法도 알려져 있는데, 이는 아세톡시화(acetylation)의 옥시란(oxirane) 프로세스와 옥시염소화(oxychlorination)의 Teijin 프로세스를 말한다. 이 2가지 方法은 앞으로 期待되는 工程이다. 合成가스로부터 直接 合成法에 의한 EG의 製造方式은 1980代에 活用이 期待되는 主要工程으로 豫想되는데 그때에 이르러서는 合成가스가 에틸렌¹³⁾보다 큰 比重을 차지하는 原單位로 登場하게 될 것이다.

3.1 에틸렌옥사이드로 부터 에틸렌글리콜의 製造

옥사이드 고리, 다시 말하면 에폭사이드 고리는 水素이온 存在下에 물과 反應하여 고리가 切斷된다.



典型的인 水和反應은 다음과 같은 一般 條件에서 進行된다.

- 溫度(°C) : 50~100
- 觸 媒 : 0.5~1.0%의 黃酸
- 接觸時間(分) : 30
- 에틸렌과 물과의 比 : 1 : 10

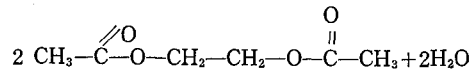
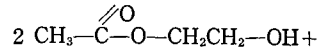
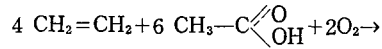
液相프로세스는 95°C와 200~300psi 범위에서 稼動된다.

디에틸렌 글리콜 에테르와 트리에틸렌 글리콜 에테르는 全體 生成 글리콜의 10%程度 形成되며, 이는 에틸렌과 물과의 比로 測定할 수 있다. 總 글리콜의 收率은 에틸렌옥사이드 基準 100%이다.

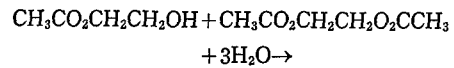
때문에 副產物인 디 또는 트리에틸렌 글리콜 에테르의 生成은 모노글리콜生産에 非經濟的의 副產物로 取扱하지 않는바, 이같은 理由는 이들 글리콜이 물을 基本으로 한 코우팅劑의 主要 原料이기 때문이다. 特히 트리에틸렌 글리콜 에테르는 브레이크液의 製造에 없어서는 안될 必須原料이다.

3.2 아세톡시화에 의한 에틸렌으로 부터 에틸렌글리콜의 製造

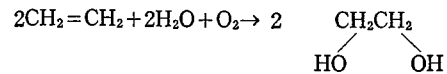
이것은 옥시란 프로세스(oxirane process)로 불리우는데 다음과 같이 2段階¹⁴⁾로 進行된다. 即, 처음에는 에틸렌을 아세트酸과 觸媒下에 酸化시키면 에틸렌글리콜의 모노 및 디아세테이트가 生成된다.



生成된 아세테이트類는 加水分解를 거쳐 EG와 다시 使用될 수 있는 아세트酸이 生成된다.



純粹反應은



EG를 製造함에 있어 典型的인 反應條件을 要約하면 다음과 같다.¹⁵⁾

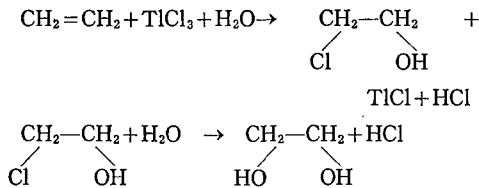
- 反應溫度(°C) : 160
- 反應壓力(atm) : 28
- 反應觸媒 : TeO₂(助觸媒 브롬化合物)
- 轉換率(%) : 60
- 選擇性(%) : 97
- 生成形態(%) : 모노아세테이트, 60
디아세테이트, 36
에틸렌글리콜, 4

한편, 아세트酸 망간(manganese acetate)과 요오드 칼륨으로 구성된 混合觸媒를 利用한 프로세스도 開發되었는데, 이는 아세테이트類를 107~130°C의 反應溫度와 1.17氣壓下에 加水分解시키면 選擇성이 95%인 EG가 生成된다. 에틸렌基準 물 收率이 94%로 EO를 거쳐 製造하는 方法보다 有利하다. 그러나 經濟的인 測面으로 옥시란 프로세스와 在來 銀觸媒存在下의 EG 生産方式을 比較하면 아직도 어떠한 方法이 有益하다고 斷定지을 수 없으나 옥시란 프로세스가 에틸렌의 效果를 向上시키는 反面, 에너지費 및 投資費가 높다

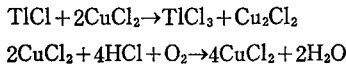
고 한다. 그러므로 銀觸媒下의 EG 製造方法을 採擇될 時期가 올 것으로 展望되기도 한다.⁹⁾

3.3 옥시鹽素化에 의한 에틸렌으로 부터 에틸렌글리콜의 製造

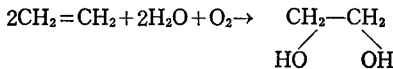
옥시鹽素化(oxychlorination)의 Teijin프로세스는 EO 生産을 위한 클로로히드린프로세스의 現代版인 바, 이는 鹽素代身에 濃度 1N의 鹽酸을 使用할 수 있고 觸媒로 鹽化탈륨(III) (TlCl₃)이 利用된다. 에틸렌클로로히드린은 다음과 같이 加水分解가 進行된다.



觸媒는 다시 3價의 TlCl₃로 還元시키는 2價의 鹽化구리(CuCl₂)와 酸素 또는 空氣에 의해 再生된다.¹⁰⁾



全體反應은



이의 反應條件은 大體로 다음과 같다.

反應溫度(°C) : 60~250

壓力(kg/cm²) : 20

觸媒 : TlCl₃

收率(%) : 에틸렌글리콜, 89

아세트알데히드, 6

其他, 5

其他에는 디옥산과 디에틸렌글리콜임.

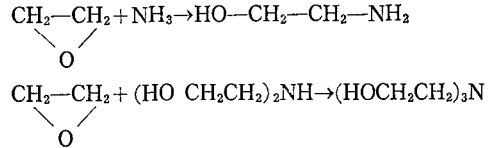
아세트알데히드의 收率은 Cl⁻ : Tl³⁺比가 약 4 : 1보다 적으면 增加하며, 反應溫度가 120°C 이상이면 클로로히드린이 加水分解를 한다.

EG의 製造方法은 이 외에도 포름알데히드, 一酸化炭素 또는 合成가스등으로 부터 合成되지만 다음 機會에 紹介하기로 한다.

用途 : EG의 主要用途는 그림 5에서와 같이 不凍液 폴리에스테르 纖維등에 利用된다.

4. 에탄올아민類(ethanolamines)

모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA) 및 트리에탄올아민(TEA)은 에틸렌옥사이드와 濃度 25~50%의 암모니아水溶液을 反應시켜 製造된다.



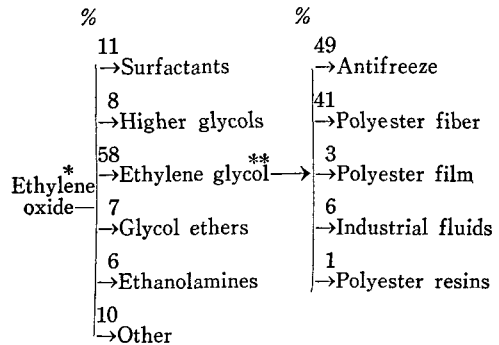
典型的인 反應條件으로는,

反應溫度(°C) : 30~40

反應壓力(psig) : 10~20

몰比 : 암모니아 : EO = 10 : 1

生成形態(%) : MEA, 75 DEA, 21 TEA, 4



*Based on 2.721MM metric tons in 1980.¹

**Based on 2.086MM metric tons in 1980.⁴

그림 5. EO의 活用圖(冷凍劑와 폴리에스테르纖維가 全體 EG需要의 90%를 占有)

表 1. 反應系의 몰比에 따른 에탄올아민類의 무게比

	Moles of Ethylene oxide/Moles of Ammonia		
	0.1	0.5	1.0
Monoethanolamine	75-61	25-31	12-15
Diethanolamine	21-27	28-32	23-26
Triethanolamine	4-12	37	65-59

MEA, DEA 및 TEA의 生成分布는 암모니아와 에틸렌의 比에 左右되며(表1 參照)¹⁰⁾, 同比는 또한 50~275°C의 溫度, 15~1500psi의 壓力에 따라 달리할 수 있다.

다음 그림 6은 EO와 암모니아로 부터 에탄올아민類를 製造하는 工程¹⁰⁾인 바, EO, 암모니아 및 循環 MEA

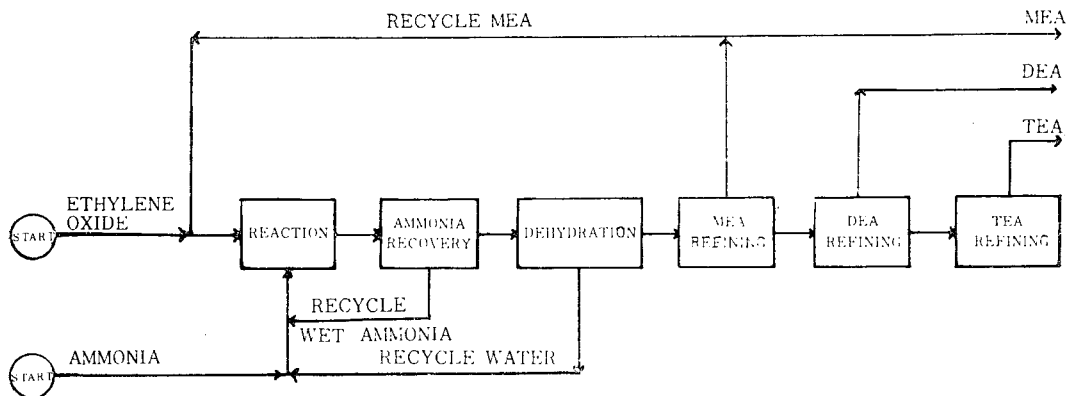
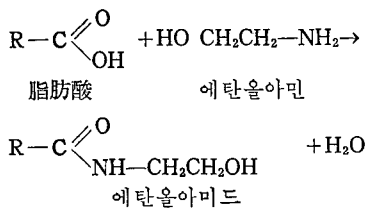


그림 6. EO와 암모니아 水溶液으로 부터 모노, 디 및 트리에탄올아민의 製造工程

의 供給比로 願하는 에탄올아민 다시 말하면 市場變化에 따라 에탄올아민類를 調整生産할 수 있다.

用途: 에탄올아민類는 廣範圍하게 여러 工業分野에 利用되는데, 가장 많이 消費되는 곳은 酸가스²⁰⁾의 甘味劑이며, 두번째가 洗淨劑의 製造에 使用된다. 그 밖에 腐蝕抑制劑로서 이의 役割은 金屬 또는 金屬化合物 存在時에 分解防止役割을 하기 때문에 鹽素化 炭化水素化合物을 安定化시킨다.

에탄올아민은 脂肪酸과 反應시켜 에탄올아미드 洗淨劑生産에 利用된다.



代表的인 脂肪酸은 라울르酸[Lauric acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$]이며, 모노에탄올아미드는 거품安定劑, 腐蝕抑制劑 및 洗滌力 向上 등 heavy-duty용 粉末洗淨劑에 널리 使用된다.

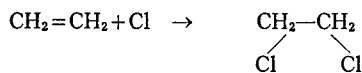
에탄올아민 비누는 에탄올아미드 비누와 함께 主要한 工業製品으로서 이의 製法은 에탄올아미드 비누와 類似하게 脂肪酸과 反應시켜 만들어지나, 다만 差異點은 아미드비누 보다 낮은 反應溫度와 無觸媒下이다. 使用 脂肪酸은 올레酸, 스테아르酸, 팔미트酸 등이며, 이 비누의 主要消費處는 化粧品製造에 利用된다.

이 외에도 에탄올아민 비누는 家庭에서나 工場에서 廣範圍하게 利用되는바, 例컨대 家具, 自動車, 金屬등에 光擇劑, 溶媒除去劑 등이다.

5. 鹽化비닐(vinylchloride)

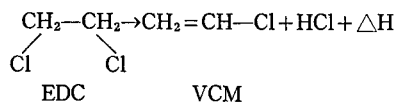
生産: 鹽化비닐單量體(VCM, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$)는 흔히 말하는 均衡이 잡힌 옥시鹽素化 프로세스(balanced oxychlorination process)에 의해 製造된다. 同 製法은 에틸렌과 鹽素를 VCM으로 轉換시키는 主要 3段階로 區分된다.^{21,23)}(그림 7 參照)

첫째, 에틸렌에 氣相 또는 液相의 鹽素를 添加하면 에틸렌 디클로라이드(EDC)가 生成되는데, 이를 直接 鹽素화라 불리운다.



直接 鹽素化는 發熱反應이며, 反應條件이 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 에서 에틸렌브로마이드觸媒를 使用하거나, $15\sim 135^\circ\text{C}$ 에서 3價의 鹽化鐵(FeCl_3), 無水 鹽化알루미늄觸媒下에 製造된다. 이때의 收率은 約 90%이다.

둘째, EDC를 熱分解(pyrolysis)시켜 VCM과 鹽化水素로 製造하는 것이다.



典型的인 熱分解條件은 다음과 같다.

- 反應溫度($^\circ\text{C}$) : $480\sim 500$
- 反應壓力 : 高壓
- 反應觸媒 : 輕石 또는 活性炭
- 轉換率(%) : $50\sim 60$

選擇性(%) : 95

끝으로 熱分解된 鹽化水素를 에틸렌과 酸素와의 옥시鹽素화로 EDC 와 물이 生成되며, 이때 使用觸媒가 改良된 Deacon式²²⁾, 反應溫度가 330~420°C이다. EDC는 再循環된다.

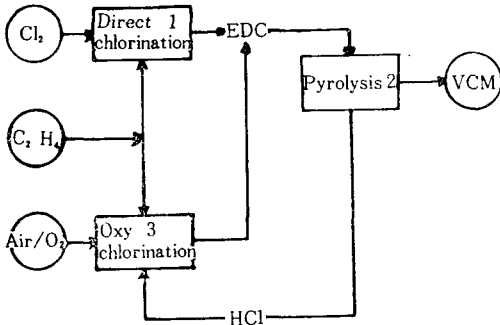


그림 7. 에틸렌을 基準한 鹽化비닐單量體의 主要生産過程

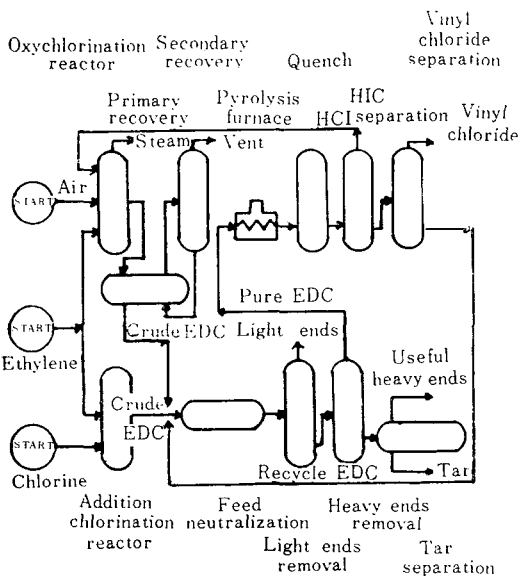
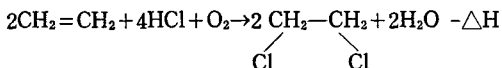
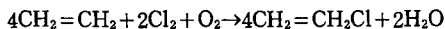


그림 8. 典型的인 鹽化비닐單量體의 生産工程



全體反應은



收率은 에틸렌基準 約 90%이며, 그림 8은 代表的인 VCM製造프로세스²³⁾를 나타내었다.

VCM工程중, 옥시鹽素화가 反應中心部로서 2個의 主要部分 即, 反應器와 酸化劑의 選擇如何에 따라 差異가 많은데, 反應器의 型은 液床(fluidized bed) 또는 固床(fixed bed) 反應器이며, 酸素 또는 空氣가 酸化劑이다. 2가지 酸化劑중 어떠한 것을 採擇할 것인지 論亂이 많으나 支配的인 意見은 酸素가 좋다고 한다.²⁴⁾

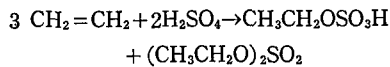
用途 : 美國에서는 77年度에 60억 파운드의 VCM이 生産되었고, 主要用途는 파이프(55%), 필름(15%), 코우팅(10%) 및 몰딩(10%) 등과 같은 押出用이다.

6. 에틸벤젠(ethylbenzene)

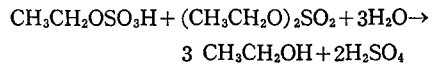
에틸벤젠(C₆H₅-CH₂-CH₃)은 벤젠과 에틸렌으로 부터 製造되며 스티렌으로 轉換되는데, 이에 관한 것은 次後 紹介하기로 한다.

7. 에탄올(ethanol)

生産 : 에틸알코올의 製造는 옛 부터 여러 方法이 알려져 있는 바, 發酵法이 한 例이다. 처음으로 試圖된 合成工程으로는 에틸렌의 間接的 水和反應으로 中間體인 모노에틸술포이트 또는 디에틸술포이트가 만들어 진다.

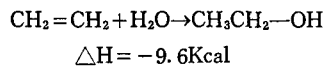


술포이트는 加水分解하여 에탄올과 黃酸으로 變化한다.



合成 에틸알코올을 發酵에 의한 에틸알코올과 區別하기 위하여 에탄올로 불리워진다.

最近 間接 水和法 代身 에틸렌의 直接 水和法이 알려져 있는데 다음과 같다.



典型的인 反應條件은

反應溫度(°C) : 325

反應壓力(psi) : 1000

觸 媒 : 硅藻土에 磷酸

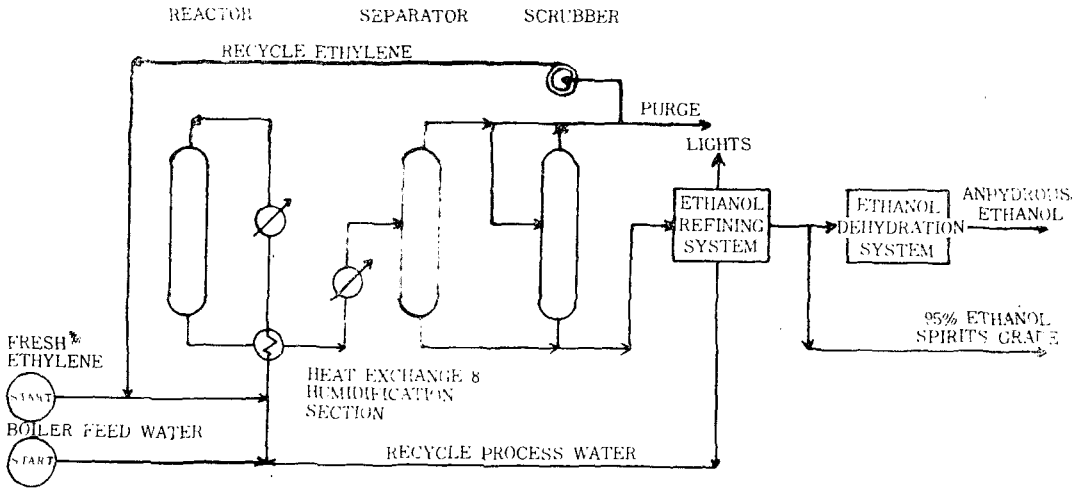


그림 9. Union Carbide法에 의한 에탄올의 製造工程

轉換率(%) : 4~5
 選擇性(%) : 95~97

有接水和方法에 의하면 副產物로 2~5%의 디에틸에테르가 生産되며, 餘他 觸媒로는 실리카 겔에 수산화알루미늄 겔 또는 텅스텐酸도 使用可能하다고 한다.

다음 그림 9는 에틸렌의 수화에 의한 에탄올의 製造 프로세스²⁵⁾에 관한 것인데, 처음에는 농도 94.5~95%

의 에탄올이 만들어 지며, 願한다면 脫水로 無水 에탄올을 만들 수 있다.

美國의 1977年度 에탄올需要는 236백만갈론이었는데 1981년에는 265백만갈론이 豫想된다.²⁶⁾

用途 : 에탄올의 用途는 使用目的에 따라 多樣하나 大別하여 溶媒와 化學中間體²⁶⁾로 區分할 수 있다. (그림 10 參照) 溶媒部門의 需要伸張幅은 中間體의 伸張幅보다 훨씬 上廻^{26,27)}하는 바, 이같은 理由는 에틸렌의 直接 酸化에 의한 아세트알데히드의 合成이 急速度로 擴散되기 때문이다.

에탄올을 基本으로 한 中間體의 種類는 鹽化에틸, 에틸에테르, 글리콜에틸에테르, 에틸비닐에테르, 클로랄, 에틸아민類, 에틸메르캅탄, 아세트酸 및 各種 에틸에스테르 등이다. 에탄올은 將次 에틸렌²⁸⁾의 基礎物 質로 提案되기도 하며 燃料로 使用될 展望이다.

8. 아세트 알데히드

生産 : 歷史적으로 아세트알데히드(CH₃CHO)의 製法은 銀觸媒下에 에탄올을 酸化하거나, 또는 크롬과 活性 구리觸媒下에 에탄올을 脫水素化하는 方法이다. 그러나 高度의 製法은 酸化와 脫水素化의 併用法이다. 發熱反應인 酸化反應은 吸熱反應인 脫水素化에 對한 熱을 供給한다.

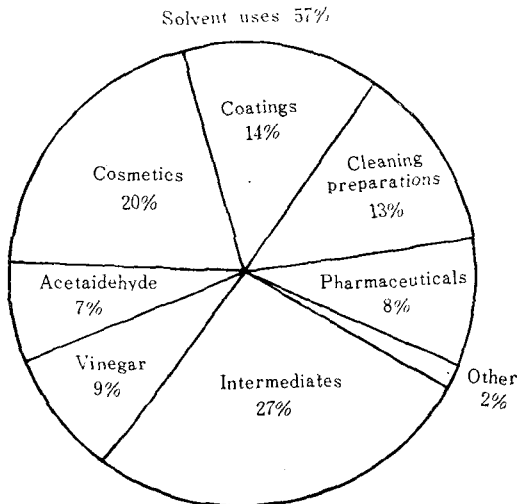
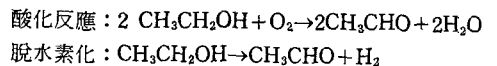


그림 10. 1977年度 美國의 에탄올生産量(236백만 갈론) 중 使用分布

아세트알데히드의 最新式 製造方法은 液狀 同族系 觸媒存在下에 에틸렌으로부터 直接 製造하는 것이다. 同法은 여러 長點을 가지고 있는데, 代表的인 長點은 점차 價格이 引上되는 出發原料를 節約할 수 있는 選擇性的 向上이라 하겠다. 더구나 에너지節約도 圖謀할 수 있는 바, 이는 同族系 觸媒使用으로 인하여 낮은 反應溫度와 低 壓力下에 反應을 行할 수 있기 때문이다.

同族系 觸媒시스템은 鹽化구리(II)(CuCl₂) 溶液 少量의 鹽化팔라듐(II)(PdCl₂)으로 構成되어 있다. 酸化로 인하여 鹽化팔라듐의 팔라듐이온은 還元되어 式(1)과 같이 金屬 팔라듐으로 되며, 金屬 팔라듐은 式(2)와 같이 2價의 구리에 의해 2價의 팔라듐으로 다시 酸化되는데 2價의 구리는 1價의 구리로 還元된다. 1價의 구리는 式(3)과 같이 空氣 또는 酸素에 의거 2價의 구리로 다시 酸化한다. 式(4)는 全體 反應을 나타낸

酸化器로 移送되며, 약 140 psig에서 空氣와 再酸化²⁹⁾되어진다. (그림 12 參照)

1段階 프로세스(single-stage process)

反應溫度(°C) : 130
 反應壓力(psig) : 45
 觸媒 : PdCl₂/CuCl₂
 收率(%) : 95

2段階 프로세스(Two-stage process)

反應溫度(°C) : 130
 反應壓力(psig) : 120
 觸媒 : PdCl₂/CuCl₂
 收率(%) : 95
 觸媒의 再生(psig) : 140

몇몇 專門家들도 1段階 프로세스가 좋은지 2段階 프로세스가 좋은지를 結論지을 수 없으나, 工場을 세울

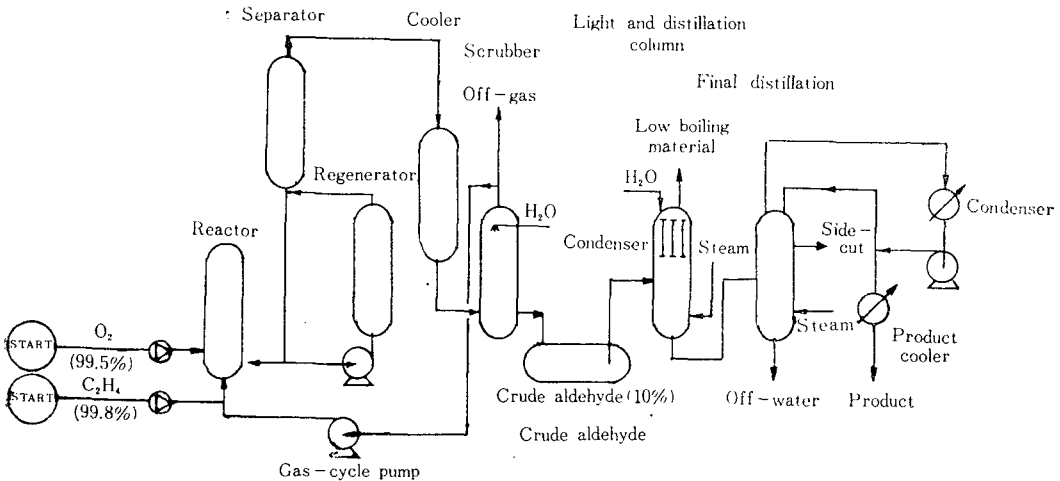
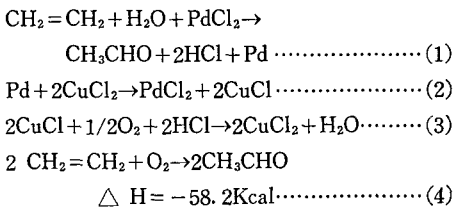


그림 11. 酸素와 에틸렌을 利用한 아세트알데히드(single stage) 製造工程

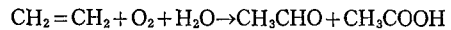
것이다.



酸化反應은 一段階 프로세스에서 酸素와 反應하여 다시 2價의 구리로 再生된다.²⁹⁾(그림 11 參照) 2段階 프로세스에서는 1價의 구리가 含有된 觸媒溶液이 管形

배에 使用 에틸렌과 酸素의 純度, 2段階 프로세스를 使用할때를 假定한 窒素의 活用, 플란트의 規模²⁹⁾등을 考慮하여 選定함이 妥當할 것이라 한다.

아세트알데히드는 에틸렌의 氣狀觸媒 酸化에 의해 製造할 수 있다.



이의 反應條件은

反應溫度(°C) : 140
 反應壓力 :
 反應觸媒 : Pd, P₂O₅, Ru과 알루미늄

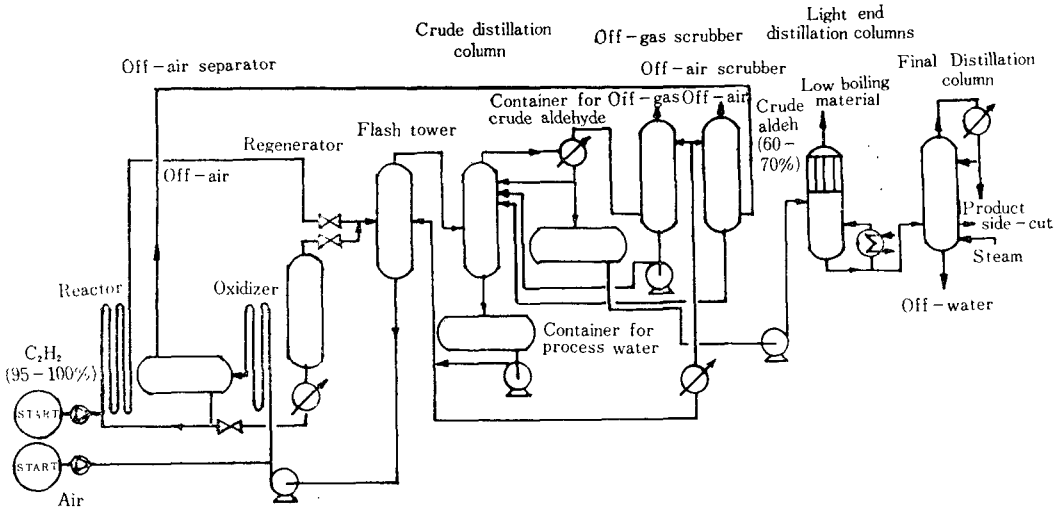


그림 12. 空氣와 에틸렌을 이용한 아세트알데히드(two stage) 製造工程

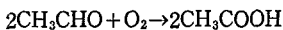
收率(%) : 아세트알데히드, 64. 아세트酸, 20

副産物인 아세트酸이 發生되더라도 經濟的인 面에서 큰 問題가 되지 않는데, 이는 아세트 알데히드가 아세트酸의 前段階 物質로 使用되기 때문이다.

아세트알데히드는 이 외에도 프로판, 부탄 또는 이들 2가지 混合物를 無觸媒下에 酸化시켜 製造하는데 이때의 收率は 31%이며 나머지가 33%의 포름알데히드, 20%의 메탄올, 16%의 其他로 構成되어 있다.

用途 : 아세트알데히드 單獨으로 特別한 用途가 없으나, 다른 化合物과 反應하여 有用한 製品이 된다. 이러한 化合物 가운데 代表的인 것은 아세트酸, 酢아세트酸, 無水 아세트酸, 클로랄, 파라알데히드, 폴리 아세트알데히드, 노르말-부틸알데히드, 노르말부탄올, 펜타에리트리톨 등이다.

아세트酸은 아세트알데히드의 液相 酸化로 얻어진다.³¹⁾



反應條件은

反應溫度(°C) : 66

反應壓力 : 液相

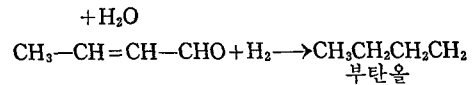
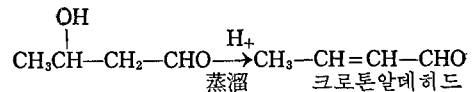
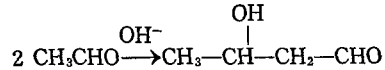
反應觸媒 : $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{Mn}$

轉換率(%) : 50

收率(%) : 95

아세트酸은 이 외에도 노르말-부탄과 나프타의 液相 酸化 또는 메탄올의 카르보닐화³²⁾에 의해 製造된다. 노르말-부탄올은 아세트알데히드의 알돌縮合(aldehyde condensation)으로 中間體인 크로톤알데히드가 生成되며, 이것을 水素化하여 노르말부탄올이 만들어진다.

condensation)으로 中間體인 크로톤알데히드가 生成되며, 이것을 水素化하여 노르말부탄올이 만들어진다.



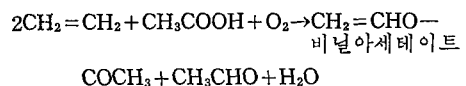
-OH

한편 프로필렌을 BXO 反應에 의해 노르말부탄올을 製造하는 方法은 다음 機會에 紹介하기로 한다.

9. 비닐아세테이트

生産 : 비닐아세테이트($\text{CH}_2=\text{CHO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$)는 에틸렌과 아세트酸을 液相 또는 氣相에서 觸媒存在下에 酸化하여 얻어진다.

液相 酸化反應은 에틸렌으로 부터 아세트알데히드를 製造할때 使用되는 同族系 觸媒方式과 類似하나 큰 差異는 아세트酸과 함께 反應하는 것이다.



비닐아세테이트에 대한 아세테이트의 물비는 0.3 : 1에서 2.5 : 1까지 變化할 수 있으나, 이 工法은 널리

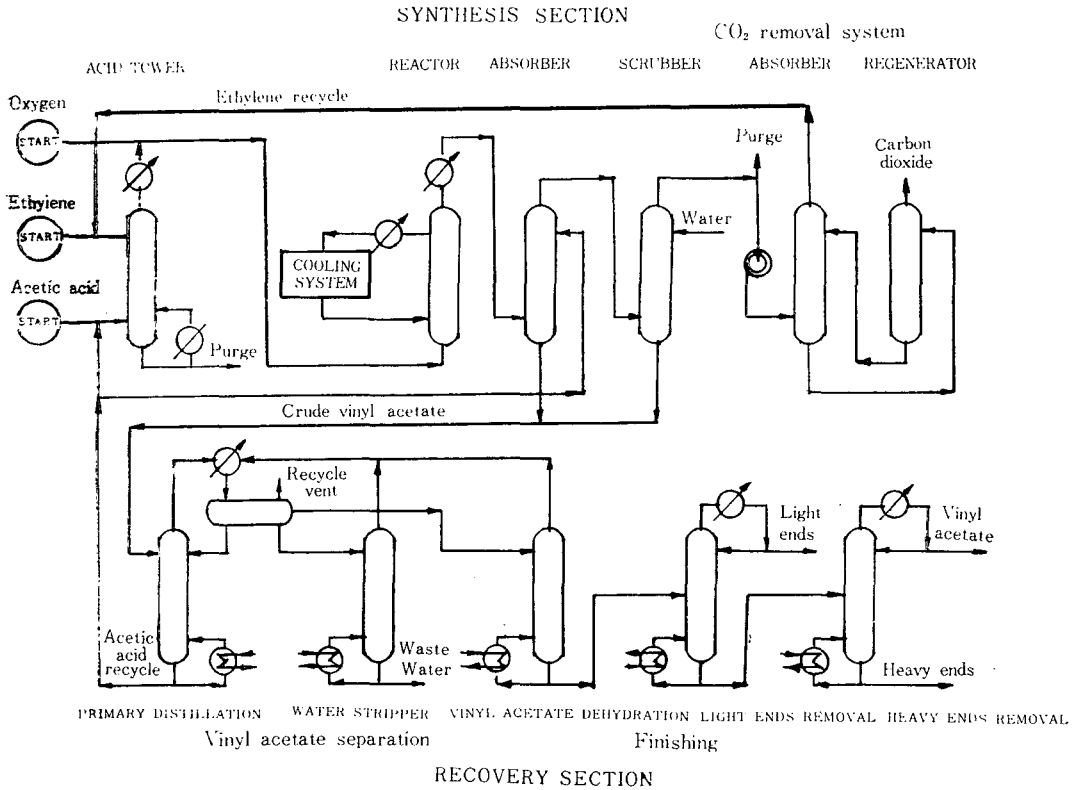


그림 13. 에틸렌, 아세트산, 酸素로부터 비닐아세테이트를 製造함에 있어 氣相 觸媒 酸化工程

利用하고 있지 못한 바, 이는 反應施設物을 腐蝕시킬 뿐만 아니라 여러가지 副產物을 併産하기 때문이다.

이와 反對로 氣相 酸化反應이 經濟적으로 바람직한 製造方法이라 한다.

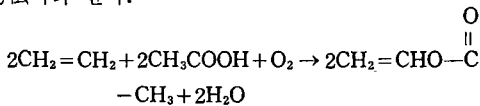


그림 13은 U.S. Industrial Chemical社의 氣相 1段階 프로세스를 나타낸 것인 바, 典型的인 反應條件은 다음과 같다.

反應溫度(°C) : 180~200

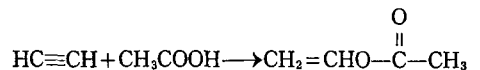
反應壓力(psig) : 25~60

使用觸媒 : 알루미늄이나 팔라듐 또는 실리카와 알루미늄

轉換率(%) : 아틸렌, 10~15. 아세트산, 20~30. 酸素, 60

이 외에도 아세트산을 2價의 水銀으로 된 아세트산 水銀 存在下에 約 100°C에서 아세틸렌과 反應하는 아세틸렌 프로세스가 있으나, 現在 아세틸렌이 에틸렌보

다 原料單價가 높기 때문에 留保狀態에 있다.

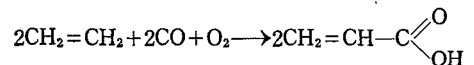


用途 : 비닐아세테이트는 다음과 같은 重合體에 使用되는 例컨대 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄 또는 共重合體 製造 등의 單量體이다.

10. 아크릴酸

生産 : 아크릴酸(CH₂=CH-COOH)은 에틸렌과 一酸化炭素 및 酸素를 팔라듐(II) 또는 구리(II) 觸媒下에 酸化性 카르보닐화로 製造된다. 이 反應은 에틸렌으로부터 아세트알데히드를 만들때 使用되는 同族系 液相 觸媒反應과 類似하다.

全體的인 反應은



典型的인 反應條件은 다음과 같다.

反應溫度(°C) : 140
 反應壓力(psig) : 1100
 使用觸媒 : PdCl₂, CuCl₂
 收率(에틸렌基準, %) : 80~85

最近 이 방법은 프로필렌의 酸化에 의한 것 보다 좋지 못하다고 한다.

用途 : 아크릴酸 또는 이의 에스테르類는 아크릴파이퍼나 아크릴 플라스틱製造에 使用된다.

11. 프로피온알데히드

生産 : 프로피온알데히드(CH₃CH₂CHO)는 에틸렌과 一酸化炭素 및 水素와의 하이드로포르밀화(hydroformylation) 다시 말하면 BXO 反應으로 製造된다.



코발트 카르보닐錯化物이 觸媒로 使用되며, 反應壓力는 高壓인 3000~600psi, 溫度가 145~180°C 要求된다.

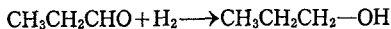
코발트 代身 最近에는 로듐錯化物을 代替使用하는데 이의 特徵은 反應途中 一酸化炭素와 水素 및 觸媒가 역시 錯化物로 形成되나 反應條件이 低溫·低壓下이며 同族系 液相反應이다. 이의 具體的 反應條件은 다음과 같다.

反應溫度(°C) : 約 100
 反應壓力(psig) : 100~200
 使用觸媒 : 로듐錯化物

이 방법은 높은 轉換率과 높은 收率(100%)을 보이며 코발트觸媒를 使用하는 하이드로포르밀化보다 建設費가 30%以下, 運轉費가 10%以下 節約할 수 있음은 물론 收率도 높고 純度 높은 品質의 것을 얻을 수 있다.³⁴⁾

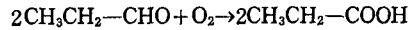
用途 : 다른 알데히드와 마찬가지로 프로피온알데히드 單獨으로 使用되는 것보다 다른 製品의 合成에 應用된다.

프로피온알데히드를 水素化하면 프로판올(CH₃CH₂CH₂OH)이 製造된다.



各種 除草劑의 合成에 있어서 總 需要의 40%가 프로판올을 차지하며, 그밖의 大量需要處는 코우팅용, 잉크용, 印刷物用 등의 溶劑에 利用된다.

프로피온酸(CH₃CH₂COOH)은 프로피온알데히드의 酸化로부터 얻어진다.



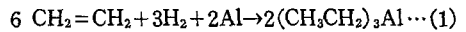
이것은 곡류 특히 옥수수의 貯藏用으로 많이 使用되며 프로피온酸 1파운드당 1부셀의 옥수수를 貯藏한다.³⁵⁾

12. 線狀 알코올類

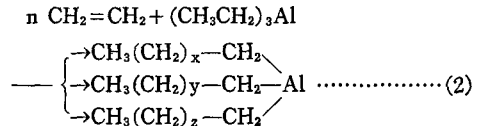
生産 : 線狀 알코올(CH₃(CH₂)₂₋₂₆-CH₂OH)은 그림 14에서의 같이 에틸렌으로 부터 Alfol 프로세스라 불리는 4段階 反應으로 製造된다.³⁶⁾

이를 紹介하면 첫째 지이클러型 觸媒가 金屬 알루미늄, 수소 및 에틸렌間에 反應하여 트리에틸알루미늄을 形成한다.

觸媒의 製造



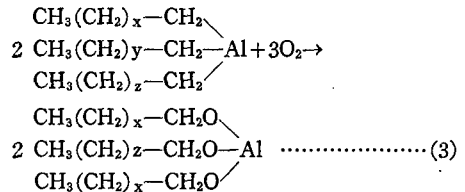
重合



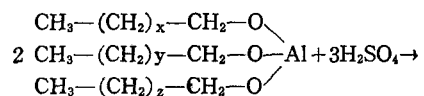
이때의 典型的 反應은 다음과 같다.

反應溫度(°C) : 120
 反應壓力(psi) : 2000
 使用觸媒 : (CH₃CH)₃Al
 反應時間(分) : C₁₂에 140
 收率 : x, y, z = 2~26

酸化 : 트리알킬알루미늄은 20~50°C에서 酸化하여 알루미늄트리알콕사이드가 된다.



加水分解 알루미늄트리알콕사이드 混合物은 진한 黃酸과 加水分解를 하여 偶數의 一次 알코올과 黃酸알루미늄의 混合物로 된다.



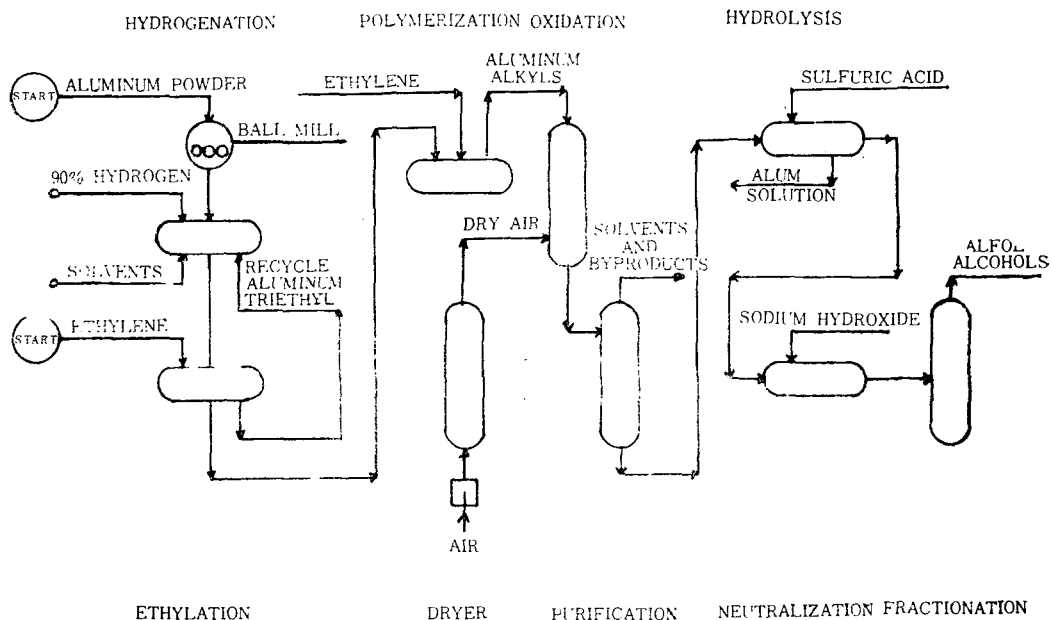
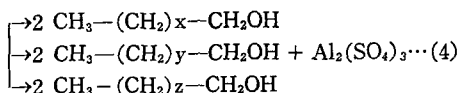


그림 14. 알루미늄, 水素, 에틸렌, 空氣 및 黃酸으로 부터 偶數의 直鎖狀 알파 알코올의 製造工程 (Alfol process)



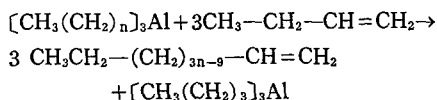
알파 올레핀은 洗淨劑用으로 使用된다.

參 考 文 獻

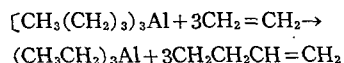
加水分解로부터 얻어진 黃酸알루미늄은 所望스런 副産物이 아니나 製紙工場 또는 淨水用으로 使用된다. 最近 Alfol프로세스가 더욱 改良되어 진한 黃酸대신 물로 加水分解하는 方法³⁷⁾을 試圖하였는데, 이때의 副産物은 알루미나이다.

用途: 線狀 알코올類는 生化學的으로 分解可能하며, 炭素數가 C₁₂₋₁₆의 것이 洗淨劑로, C₁₀₋₁₂의 것이 可塑劑로, C₁₆₋₁₈의 알코올類가 改質劑로 使用되는 한편 보다 炭素數가 높은 C₂₀₋₂₆의 알코올은 潤滑劑 및 離型劑등에 利用된다.

알파 올레핀 (R-CH=CH₂)은 트리알킬 알루미늄과 1-부텐으로 부터 製造된다.



트리알킬알루미늄과 1-부텐은 트리부틸알루미늄과 에틸렌과의 反應으로 再生된다.



1. Ponder, Thomas C., Hydrocarbon Processing, **56** (6), 165 (1977)
2. Greek B.F and W.F. Fallwell, C & E News, Nov. 12 (1976)
3. Chemical Week, Sept, **14** 37 (1977)
4. Ponder, Thomas C., Hydrocarbon Processing, **56** (5), 175 (1977)
5. Gans, M and B.J. Ozero, Hydrocarbon Processing, **55** (3), 73 (1976)
6. Hydrocarbon Processing, Petrochemical Handbook, Nov. 177 (1977)
7. Kiguchi, Kumazawa and Nakai, Hydrocarbon Processing, **55** (3) 69 (1976)
8. DeMaglie B., Hydrocarbon Processing **55** (3), 78(1976)
9. Johnson S.C., Hydrocarbon Processing, **55** (6) 109 (1976)
10. Greek, B.F. and W.F. Fallwell, C & E News, April (26), 6 (1976) (p. 263에 계속)

건을 탐색할 필요가 있다. 그러나 여기에서는 HT-PBS 配合中의 가황촉진제량을 일정하게 하고, 황만을 變量하여 접착성의 경향을 검토하였다. 表 15의 EPDM 및 表 16의 SBR인 경우 control의 접착력이 높기 때문인지 황을 첨가함에 따라 接着力은 저하하는 경향에 있으나 다른 被着體에 있어서는 황의 첨가효과가 나타나 凝集破壞되는 試驗體가 많아지고 있다.

3. 液狀고무에 의한 金屬의 접착

지금까지의 접착제의 배합은 모두 充填劑配合를 主體로한 검토결과이다. 여기서는 non-filler 配合에서의 金屬의 接着性を 검토하였으며, 그 결과를 보면 表 17에서 보는 바와 같다. 일반적으로 金屬 접착에서는 적당한 탄성 또는 굽힘성을 가진 접착제가 요구된다.

결국 彈性變形에 의한 應力緩和가 필요하다. HT-PB는 彈性接着劑로서 넓은 應用用途가 기대된다.

4. 끝 맺음

HT-PB를 base polymer로 사용한 二液反應型의 접착제에 대한 接着物性を 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가황고무에 대한 박리접착강도는 현재 가장 널리 사용되고 있는 chloroprene 溶液型 접착제와 동등 내지는 그 이상이다.

2. 미가황고무에 대하여는 固形고무 가황물의 접착과 경향을 달리하지만 被着體에 따라서는 접착이 잘된다. 또 접착제층에 황을 첨가함에 따라 被着體와의 共加黃이 된다.

3. 金屬에 대하여 접착이 잘 되고 彈性接着劑로서의 특징을 갖는다.

(p. 240에서 계속)

11. The Oil and Gas Journal, March 28, 32(1977)
12. Chemical Week, April 21, 37 (1977)
13. The Oil and Gas Journal, June 13, 23 (1977)
14. 西獨 公開特許 公報 20, 20, 770 (1970. 12. 17)
15. Brownstein, A.M., Trends in petrochemical Technology, Petroleum Publishing Co., 153(1976)
16. 英國 特許 1, 182, 273 (1970. 2. 25)
17. Hatch, Lewis F. and Semi Matar, Hydrocarbon Processing, 56 (10) 153 (1977)
18. Petroleum Refiner 36, 231 (1957)
19. Hydrocarbon processing, Petroleum Handbook, Nov, 137 (1975)
20. Hatch, Lewis, F. and Semi Matar, Hydrocarbon Processing 56 (5), 191 (1977)
21. Keane, D.P., R.B. Stobaugh and P.L. Townsend, Hydrocarbon Processing, 52 (2), 99(1973)
22. Chlorine-its Manufacture, Properties and Uses-ACS Monograph Series No154, 250
23. Reich, P., Hydrocarbon Processing 55 (3), 85 (1976)
24. Wimer, W.E. and R.E. Feathers, Hydrocarbon processing, 55 (3), 81 (1976)
25. Hydrocarbon Processing Petrochemical Hand book, Nov. 134 (1975)
26. Chemical Week, Jan. 12, 26 (1977)
27. Anderson, E.V., C & E News Jan 10 12 (1977)
28. Winter, O. and M-T Eng, Hydrocarbon Processing, 55 (11), 125 (1976)
29. Jira R.W. Blau and D. Grimm, Hydrocarbon Processing 55 (3), 97 (1976)
30. Hatch, Lewis F. and Semi Matar, Hydrocarbon Processing, 56 (11), 349 (1977)
31. Lowry, R.P. and A. Aquillo, Hydrocarbon Processing, 53 (11), 103 (1974)
32. Hatch, Lewis F. and Semi Matar, Hydrocarbon Processing, 56 (10), 153 (1977)
33. Hydrocarbon Processing, Petrochemical Hand book, Nov. 235 (1977)
34. Chemical Week, Technology Newsletter, Oct. 15, 38 (1975)
35. C & E News, Oct. 13, 6 (1975)
36. Hydrocarbon Processing, Petrochemical Hand book, Nov. 235 (1975)
37. Chemical Week, June 1. 35 (1977)