

## C<sub>4</sub>溜分誘導體

최 준 철\*

### I. 紹 介

프로필렌 및 C<sub>4</sub>溜分으로 표시되는 부틸렌類와 부타디엔은 精製工程의 副產物 또는 에틸렌製造時的 副產物로 얻어진다.<sup>1)</sup> 일반적으로 부틸렌類와 부타디엔은 化學的 또는 物理的 性質이 서로 비슷하나 이들의 利用面에서는 큰 差異를 나타낸다. 즉 부틸렌類는 各種

合成에 利用되는 反面, 부타디엔은 重合用으로 利用된다.

C<sub>4</sub>化合物의 構造, 이름, 끓는 點 등에 관하여 表 I에 나타내었다.

노르말-부텐類의 特徵은 가지(枝)가 없는 直鎖狀의 C-C-C-C 炭素構造이나, 이소부틸렌은 側鎖狀의 C-C-C 炭素構造이다.



다같이 C<sub>4</sub>로 構成된 不飽和化合物이라도 이들의 構造에 따라 反應의 種類, 反應速度, 用途 등이 顯著한 差異를 보인다. 다음 그림 1은 부틸렌類의 出發源과 이들의 用途와 關聯된 것이다.<sup>2)</sup>

以下 本稿에서는 C<sub>4</sub> 化合物로 부터 여러가지 化合物의 製造에 관하여 紹介하기로 한다.

表 1. C<sub>4</sub> 올레핀과 디올레핀의 構造와 名稱

構 造	名 稱*	끓는 點**
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1-부텐 알파-부틸렌	-6.3
$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$	시스-2-부텐 베타-부틸렌	+3.7
$\begin{array}{c} CH_3 & & H \\ & \diagdown & / \\ & C = C \\ & / & \diagdown \\ H & & CH_3 \end{array}$	트란스-2-부텐 베타-부틸렌	+0.9
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - C = CH_2 \end{array}$	2-메틸프로펜 이소부틸렌 이소부텐	-6.6
CH <sub>3</sub> -CH=C=CH <sub>2</sub>	1,2-부타디엔 메틸알렌	+10.8
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	1,3-부타디엔 부타디엔	-4.4

\* : 첫째 欄은 IUPAC에 의한 命名法이며, 나머지는 官用名 또는 一般名임.

\*\* : 760Torr

### II. 노르말-부텐類(n-butenes)

노르말-부텐은 表 1에서와 같이 1-부텐, 시스-2-부텐 및 트란스-2-부텐등의 3가지가 있는데 시스 및 트란스 2-부텐 2가지 모두 工業的 反應이 同一할 뿐만 아니라 同一한 製品을 製造한다. 이러한 理由 때문에 이들을 同一하게 취급하며 2-부텐이라고 표기한다. 또 1-부텐과 2-부텐은 附加反應을 하여 同一한 製品을 만드는 바, 예컨대 水和하여 2級-부탄올을 만든다.

노르말-부텐類의 反應生成物들은 相互類似하므로 그림 2와 같이 分別蒸溜에 의거 1-부텐(끓는 點, -6.3°C) 2-부텐(0.9~3.7°C) 및 이소부틸렌(-6.6°C)으로 組成된 混合物로 부터 異性化하여 1-부텐, 2-부텐을 經濟的으로 有利하게 分離할 수 있다. 이 異性化工程으로 2가지의 化合物을 얻을 수 있는데 하나가 2-부텐이고 나머지가 이소부틸렌이다. 이들의 純度는 모두 80~90

\* 한국과학기술원



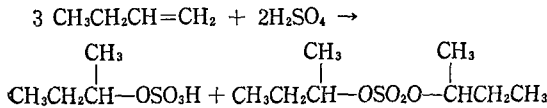
이소부틸렌은揮發油탱크 또는貯藏室에서重合되어 디이소부틸렌 또는 트리이소부틸렌으로 된다.

노르말-부텐類의 잠재성이 있는供給에도不拘하고 이들의化學的活用은 그림 3에서와 같이 활발하지 못하다. 한편 이들의誘導體들은 에틸렌, 프로필렌은 물론 벤젠과競爭的 位置에 있다.

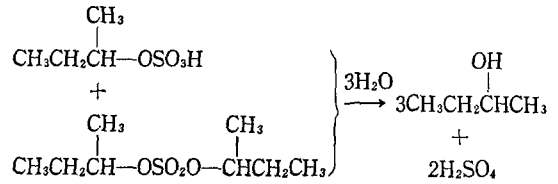
1. 2級-부탄올(secondary-butanol)

이는 2-부탄올, 2級-부틸알코올(이하 SBA)로 불리며 이의構造는  $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  이며, 이의生産은 노르말-부텐類의 黃酸에 의한 에스테르化로 만들어진다. 卽 2級-부틸하이드로겐술페이트와 디-2級-부틸술페이트의混合物로 부터加水分解하여 얻어지며 1-부텐의反應은 다음과 같다.

술페이션(sulfation)



加水分解



2級-부탄올의反應工程은 그림 4와 같으며 이의反應條件은 다음과 같다.

- 溫度 約 35°C
- 壓力 液狀
- 觸媒 75% 黃酸
- 收率 2級-부탄올 85(무게)%와 di-sec.-butylether+重合物 10%

노르말-부텐類 1톤으로 1.12톤의 SBA를 만들 수 있다.

SBA製造를 위한反應條件은 프로필렌으로부터 이소프로판올을製造할 때에 黃酸 의에스테르化 프로세스를利用하는 것과 매우 비슷하며反應溫度는 黃酸의濃도에 따라 다르다.

SBA의用途는多様하나總生産의 90%가 메틸에틸

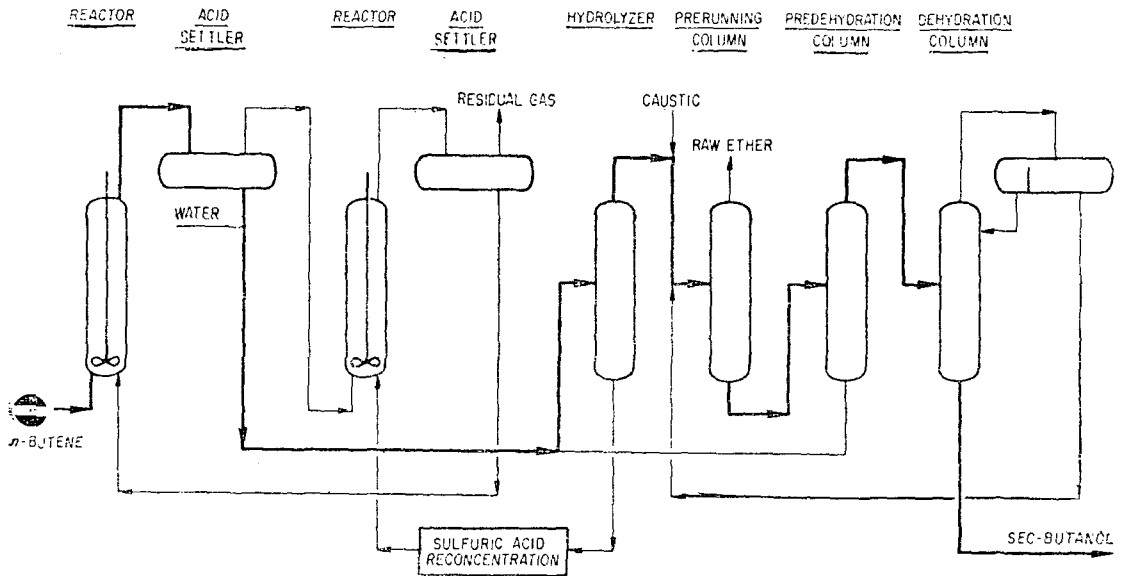
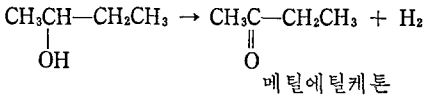


그림 4. 노르말-부텐類에서 2級-부탄올의製造를 위한 2段階 프로세스

케톤(MEK)生産에 使用되며, MEK는 SBA의 脫水素 化로 얻는다.



이의 反應條件은 다음과 같다.

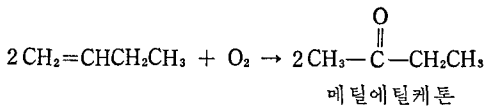
溫度 400~550°C  
 壓力 大氣壓  
 觸媒 ZnO 또는 Zn-Cu  
 收率 95%

이의 製造工程은 프로필렌으로 부터 아세톤을 製造하는 方法과 비슷하다.<sup>5)</sup>

유럽에서는 液狀法이 라니니켈 또는 copper chromite 등을 150°C에서 脫水素化用觸媒로 使用하고 있다. MEK는 또한 부탄을 酸化할 때에 副產物로 얻어진다.<sup>6)</sup>

### 2. 메틸에틸케톤(MEK)

MEK는 Wacker 프로세스라고 불리는 液狀法에 의해 노르말-부텐類로 부터 直接 製造되는데, 이 方法은 에틸렌으로 부터 아세트알데히드를 製造하는 것과 비슷하다.<sup>7)</sup>

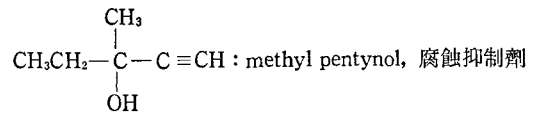
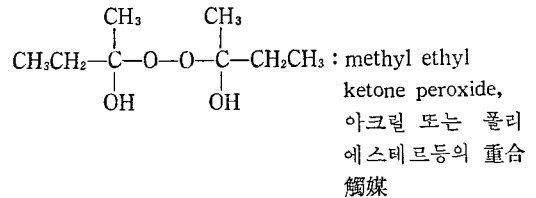
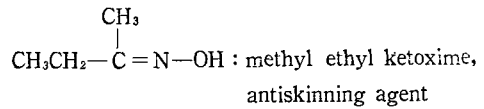


이의 反應條件은 다음과 같다.

溫度 120°C  
 壓力 150~300(psi)  
 觸媒 PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>  
 收率 88%

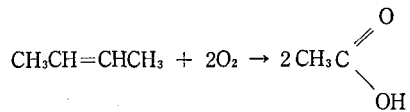
'78年度 MEK의 生産能力은 年間 824백만「파운드」로 推定되고 있으나<sup>8)</sup>, '81年度 豫想需要量은 약 765백만「파운드」로 計想하고 있다.

한편 MEK의 用途는 그림 5에서와 같이 주로 溶媒로 使用되고 있는데 이중 7%가 潤滑油의 精製에 이용된다. 또 왁스로 부터 오일을 선택적으로 溶解하며, 테레프탈酸工程에서 反應溶媒로 使用된다. 이 외에도 메틸에틸케톤특성을 포함한 各種 化合物의 合成에 이용된다.



### 3. 아세트酸(acetic acid, ethanoic acid)

아세트酸은 아세트알데히드의 酸化<sup>9)</sup>, 메탄올의 카르보닐화<sup>10)</sup>, 부탄 또는 餘他 脂肪族 炭化水素로 부터의 酸化<sup>6)</sup> 등을 포함한 여러가지 製造方法으로 生産된다. 노르말-부텐을 直接 觸媒로 酸化하여 아세트酸을 製造하는 工程은 特許를 除外하고는 이에 관한 資料가 알려져 있지 않다. 使用 觸媒는 티탄, 알루미늄, 朱錫, 안티몬, 亞鉛 등의 vanadate類이며 溫度는 240~275°C 이고 理想的 反應은 다음과 같다.



다음과 같이 反應條件을 西獨特許에서 紹介하고 있다.<sup>11)</sup>

溫度 270°C  
 壓力 氣狀  
 觸媒 티탄 바나데이트(Ti:V=1.0:0.98)

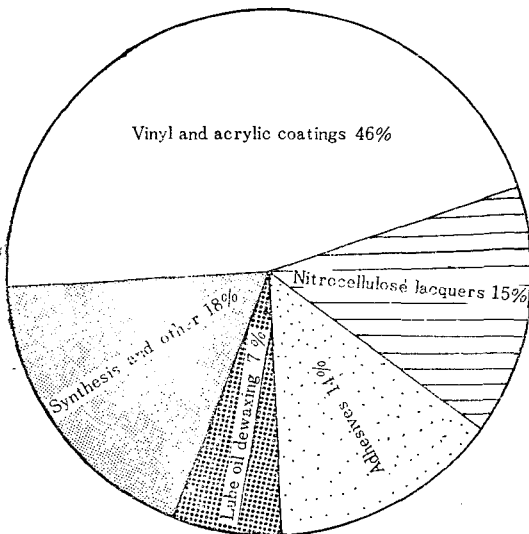


그림 5. 메틸에틸케톤의 用途別 比率<sup>9)</sup>

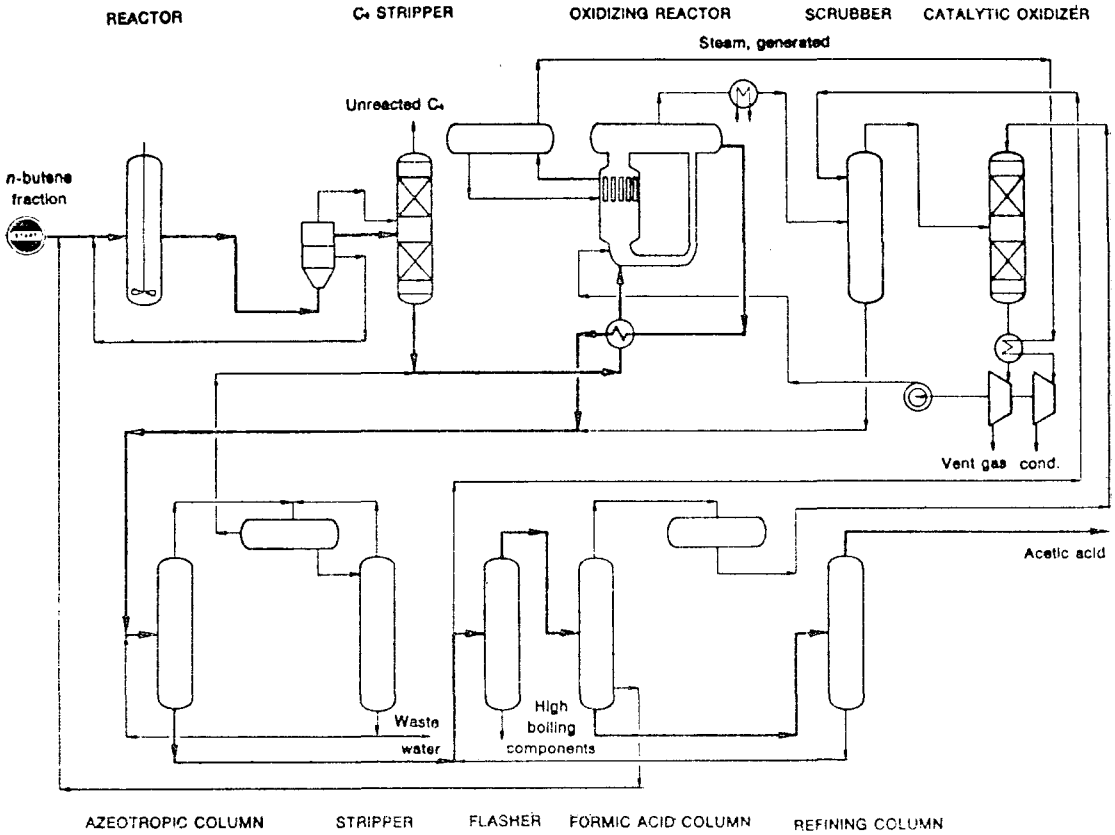
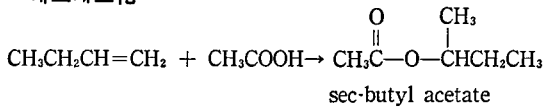


그림 6. 노르말-부텐類로 부터 아세트산을 製造하기 위한 Bayer AG의 2段階 프로세스<sup>12)</sup>

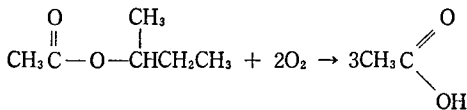
轉化率 73%  
 收 率 아세트산 70%  
 말레산 3%  
 炭素酸化物 25%

노르말-부텐의 酸化時 2段階工程으로 아세트산을 製造하는 工程도 開發되었는데<sup>11,12)</sup> 이 부텐이 아세트산과 에스테르화하여 sec-butyl acetate를 만들고 이것이 다시 酸化하여 3몰의 아세트산을 만드는 것이다. 이에 관한 製造工程은 그림 6과 같다.<sup>12)</sup>

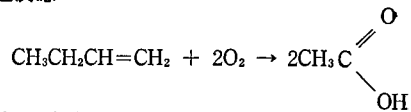
에스테르화



酸化



全體反應



이의 反應條件은 다음과 같다.

에스테르화

溫 度 100~120°C  
 壓 力 220~370(psi)  
 觸 媒 酸交換樹脂(acid exchange resin)

酸化

溫 度 約 200°C  
 壓 力 880(psi)  
 觸 媒 없음  
 收 率 아세트산 58%  
 포름산 6%  
 炭素酸化物 28%  
 其他 3%

한편 메탄올의 카르보닐화하여 아세트산을製造하는 工程은 經濟的인 面에서 아직도 바람직한 方法이 아니다.<sup>10)</sup>

아세트산의 主用途는 에스테르화하여 사용되는 바, 이의 年間 生産量이 28억「파운드」에 달한다. 에스테르

化合物은 비닐아세테이트(CH<sub>3</sub>C(=O)-O-CH=CH<sub>2</sub>), 에

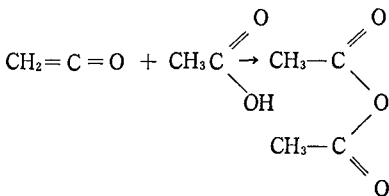
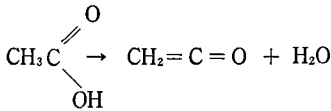
틸아세테이트(CH<sub>3</sub>C(=O)-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 부틸아세테이트

(CH<sub>3</sub>C(=O)-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 및 아밀아세테이트

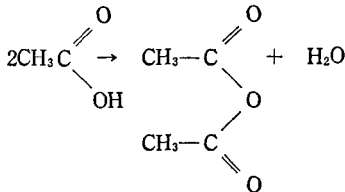
(CH<sub>3</sub>C(=O)-OCH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)등이다. 아세트산은 또 無水 아세트산 製造에 使用된다.

#### 4. 無水 아세트산(acetic anhydride)

無水 아세트산은 아세트알데히드, 아세톤 또는 아세트산으로 부터 製造된다. 아세톤과 아세트산으로 부터 無水 아세트산을 만들때에는 이의 初期 生成物은 케텐(CH<sub>2</sub>=C=O)이다. 이 케텐은 反應性이 매우 強하므로 아세트산과 反應하여 곧 無水 아세트산을 만드는 바, 이의 反應은 다음과 같다.



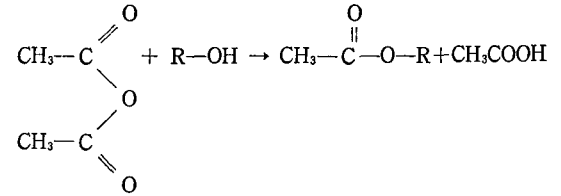
全體反應



反應條件

溫度	700~800°C
壓力	200torr
觸媒	0.2~0.3 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , TEP
收率	85~89%

無水 아세트산의 用途는 다음과 같이 아세트산의 에스테르化合物 製造에 使用된다.

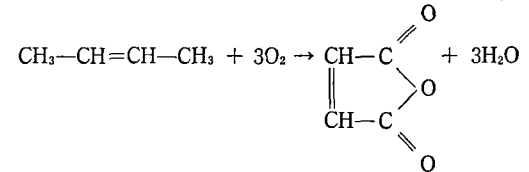


특히 아세트산으로 아세틸화 하기가 困難한 경우, 예컨대 아스피린이나 셀룰로오스 아세테이트를 만들때 無水 아세트산을 이용하면 效果의이라 한다. 이의 年間 總生産 17억「파운드」의 약 85%가 셀룰로오스아세테이트에 使用된다.

#### 5. 無水 말레산(maleic anhydride)

無水 말레산의 製造는 부탄의 酸化<sup>6)</sup>, 벤젠의 酸化 또는 노르말-부텐의 酸化로 부터 만들어 지는데, 여기서는 後者에 限하여 紹介하기로 한다.

即 노르말-부텐의 酸化는 다음과 같다.



1-부텐으로 부터도 말레산을 얻을 수 있는 바, 이 反應은 Hucknall<sup>12)</sup>의 參考文獻에서와 같이 여러 種類의 觸媒로 促進된다. 다음의 反應條件은 75%의 노르말-부텐類와 25%의 n-부텐으로 構成된 C<sub>4</sub>混合物를 酸化하는 Bayer 프로세스이며 이에 관한 概略圖는 그림 7과 같다.<sup>15)</sup>

溫度	380°C
壓力	25~50psig
觸媒	特殊 觸媒
收率	45%

特殊 觸媒라고 莫然히 標示한 것은 確실한 資料가 없기 때문이나, 실리카 겔에 물리브덴, 바나듐, 磷으로 組合된 酸化物로 推定되며 이의 比率이 9 : 3 : 1로 생각된다.

無水 말레산의 用途는 그림 8과 같으며<sup>6,16)</sup> 주로 플라스틱의 物性 改質劑로 使用된다. 왜냐하면 이것은 다른 여러 物質과 용이하게 共重合하기 때문이다. 그러나 自身이 重合되지는 않는다. 또 亞麻仁油, 大豆油와 같은 乾性油 또는 알킷樹脂의 改質劑로, 主要한 殺虫劑인 말라티온, 植物成長調節劑인 maleic hydrazide

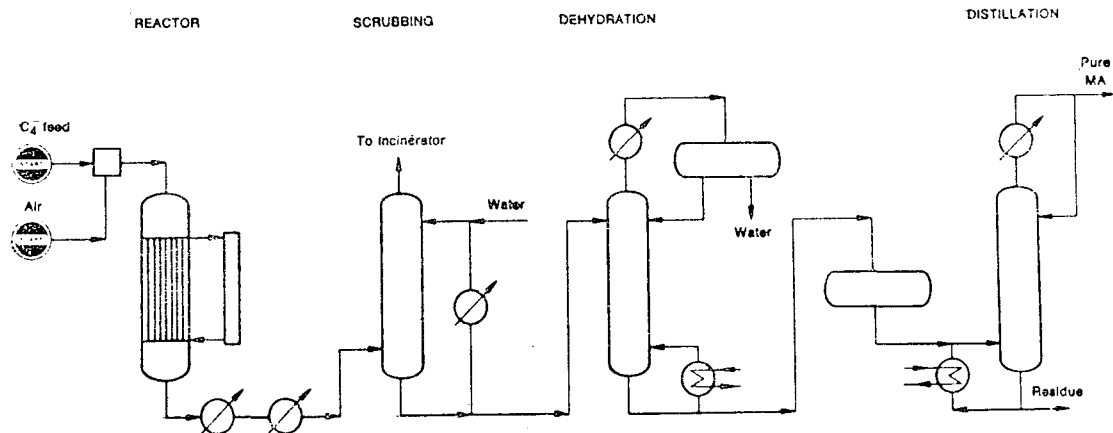


그림 7. 觸媒空氣酸化로 無水 말레산을 製造하는 Bayer프로세스<sup>15)</sup>

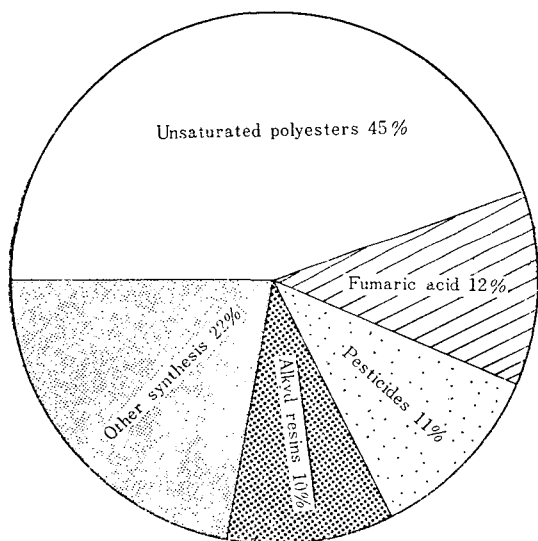
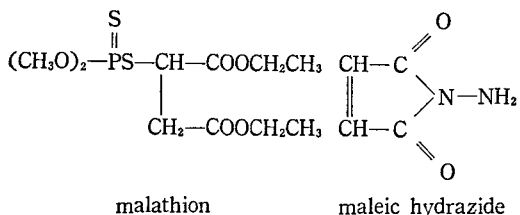


그림 8. 無水 말레산의 利用比重<sup>(6,18)</sup>

에도 사용된다.

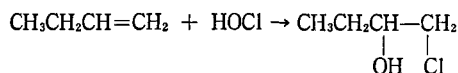


### 6. 부틸렌옥사이드(butylene oxide)

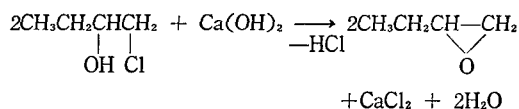
부틸렌옥사이드( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ )는 1-부텐으로 부

터 hypochlorous acid와 클로로히드린화와 에폭시화 하여 製造된다.

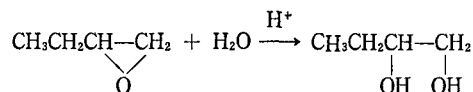
클로로히드린화(chlorohydration)



에폭시화(epoxidation)



이의 反應條件은 프로필렌으로 부터 프로필렌옥사이드를 製造하는 클로로히드린프로세스와 工程이 매우 비슷하다.<sup>6)</sup> 부틸렌옥사이드는 加水分解하여 부틸렌글리콜이 된다.



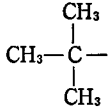
이 글리콜은 重合型 可塑劑 製造에 使用된다. 1,2-부틸렌옥사이드는 1,1,1-트리클로로에탄(메틸클로로폼,  $\text{CH}_3-\text{CCl}_3$ ) 및 餘他 鹽素化 溶媒의 安定劑이다.

이 외에도 醫藥品, 界面活性劑, 農業用에 使用된다.

### III. 이소부틸렌(isobutylene)

이소부틸렌(이소부텐),  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  은 化學反應의 出發物質로 그렇게 많이 사용하지 않는다. 왜냐하면 이의 대다수 誘導體가 反應성의 3級型 構造를 갖고 있기 때문인데 이러한 構造는 이소부틸렌으로 轉換하는 경향이다. 예컨대, 3級-부틸알코올과 이의 誘導

體가 이에 해당된다.



그러나 파라-크레솔의 알킬화로 2,6-di-tert-butyl-p-cresol을 얻는 것과 같이 알킬反應에서는 安定한 化合物을 만들 수 있다. 또한 炭素와 炭素間에 二重結合을 유지시키는 安定한 化合物도 製造되는데, 이소부틸렌의 酸化로 인한 메타아크릴酸이 이의 예에 屬한다.

이소부틸렌은 그 自身이 二量化(dimerization)하거나 또는 다른 올레핀과 反應하여 디이소부틸렌, 헵텐과 같은 高分子量의 올레핀을 生成한다. 이 외에도 벤젠 또는 이의 誘導體와 容易하게 알킬化 한다.

다음 그림 9는 이소부틸렌을 出發物質로 한 化合物이다. 이 合成品은 少量씩 製造된다. 부틸고무와 폴리부텐類는 이소부틸렌의 總 使用中 75%를 차지하는데 이에 關係서는 次後 說明키로 한다.

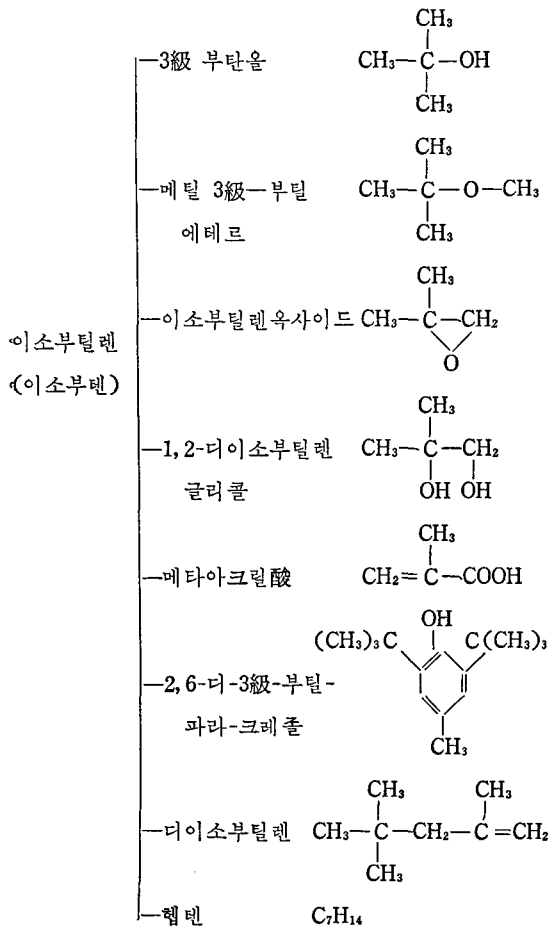
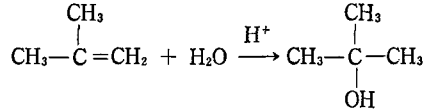


그림 9. 이소부틸렌의 化學的 利用(다만 重合用은 除外)

### 1. 3-부틸알코올(TBA)

TBA는 노르말-부텐類로 부터 sulfation hydrolysis 프로세스로 2級-부틸알코올을 거쳐 製造된다.

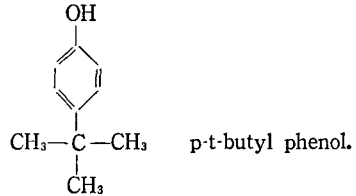


反應條件은 다음과 같다.

- 溫度 10~30°C
- 壓力 液狀
- 觸媒 없음(50~65% 黃酸)
- 收率(加水 分解後) 約 95%

TBA는 또한 프로필렌을 에폭시化 하여 프로필렌옥사이드<sup>5)</sup>를 만들때 共產物로 製造된다. 이 알코올(TBA)은 脫水素化 하여 순수한 이소부틸렌을 얻는다.

TBA는 어느 정도 溶媒로 使用되며 또 파라-3級-부틸페놀의 生産時 原料로 使用된다. 이는 油溶性 페놀-포름알데히드의 中間體이다.



### 2. 메틸 3級-부틸에테르(methyl t-butyl ether, MTBE)

MTBE는 에틸렌生産으로 부터 얻어지는 이소부틸렌全體量중 이를 利用한 最大 消費處, 卽 이로부터 生産하는 最大의 項目중의 하나이다. 表 2는 80~85年間 MTBE의 世界 豫想 生産量에 關한 推定值를 要約한 것인 바<sup>17)</sup>, 이의 推定基準은 에틸렌플랜트의 副產物로 生産되는 이소부틸렌을 基準으로 한 것이다.

MTBE는 다음과 같이 이소부틸렌과 메탄올의 反應으로

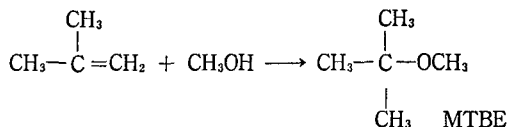
表 2. MTBE의 世界 豫想 生産量 (100만톤)

種 類	西 欧 諸 國		美 國		日 本	
	1980	1985	1980	1985	1980	1985
에틸렌生産*	15.0	21.05	4.81	8.34	5.4	7.58
이소부텐副產物	2.06	2.88	0.66	1.14	0.74	1.04
MTBE 生産	3.0	4.21	0.96	1.67	1.08	1.52

\*: 부탄의 스팀크래킹으로 부터



로 부터 製造된다.



이의 一般的 反應條件은<sup>17)</sup>

溫度 높지 않은 溫度(mild)  
 壓力 液狀  
 觸媒 숯분화 한 폴리스티렌樹脂  
 收率 95%

그림 10은 이 製造에 의한 工程圖<sup>18)</sup>이다. 供給源은 부타디엔을 除去한 蒸氣크랙生産(steam cracker product) 混合物이며, 反應條件은 노르말-부텐類가 通過하여 에테르를 形成치 않게 溫和(mild)하여야 한다. Case 1은 60%(무게)의 MTBE와 揮發油가 混合된 경우이며, Case 2는 純度 95%의 MTBE, Case 3은 純度 99.8%의 MTBE를 말한다.

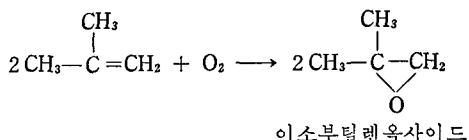
MTBE의 用途는 납이 적게 함유되거나 납이 함유되어 있지 않은 揮發油에 대하여 우수한 옥탄價增加劑(RON 115) 役割을 하는 바, 이러한 觀點에서의 用途는 Pecci와 Floris의 資料가 있다.<sup>17)</sup>

특히 關心事項중의 하나는 MTBE와 2級-부탄을 混合物에 關하여 Csikos와 이의 共同研究者<sup>19)</sup>가 發表한 資料이다. 다시 말하면 MTBE와 2級-부탄을 造成된 混合物을 燃料로 사용하면 anti-knock性과 動力이 向上됨은 물론 燃料系統을 改造하지 않고서도 一酸化炭素의 排出減少와 燃料消費를 節約할 수 있다고 한다.<sup>19)</sup>

### 3. 이소부틸렌옥사이드(isobutylene oxide)

이소부틸렌옥사이드는 이소부틸렌의 클로로히드린化에 의해 製造된다. 卽 이소부틸렌을 鹽基下 에폭시化하여 生産되는 바, 이는 부틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 製造方法과 類似하다.

이소부틸렌을 無觸媒下 液狀에서 直接 이소부틸렌옥사이드를 製造하는 方法도 報告되고 있다.<sup>20)</sup>



이의 反應條件은 다음과 같다.

溫度 120°C  
 壓力 735 psi  
 觸媒 없음

收率	이소부틸렌옥사이드	28.7%
	이소부틸렌글리콜	9.6%
	이소부틸렌글리콜에테르類	6.7%
	아세톤	23.0%
	3級-부틸알코올	5.8%
	其他	26.2%

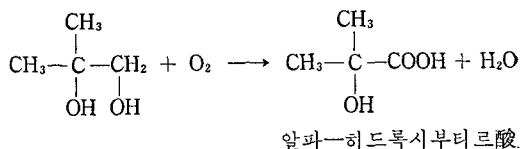
其他 生成物에는 포름산, 아세트산, β-methallyl alcohol, 메탄올, 포름산 3級-부틸, 디메틸디옥산, 有機過酸化物, 물, 二酸化炭素 및 其他物이다.

아세트酸-물-테트라히드로푸란溶液에서 液狀觸媒下 直接 酸化하여 이소부틸렌옥사이드를 製造하는 것이 보고<sup>20)</sup>되고 있는데 이의 反應條件은 다음과 같다.

溫度	70°C
壓力	液狀
觸媒	Tl(O $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
收率	이소부틸렌옥사이드 82%
	글리콜모노아세테이트 15%

反應溫度가 조금 높아지면 에폭사이드가 加水分解되어 글리콜로 된다.

이소부틸렌옥사이드는 酸溶液에서 加水分解되어 이소부틸렌글리콜이 되며 이는 다시 酸化하여 알파-히드록시부티르酸(α-hydroxybutyric acid)이 된다.



이의 反應條件은 다음과 같다.

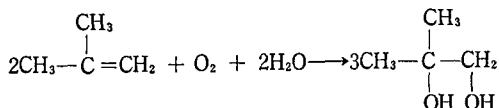
溫度	70~80°C
壓力	液狀
觸媒	5% Pt/C(pH 2~7)
收率	高收率

上記 히드록시酸은 脫水되어 收率이 95%인 메타아

크릴酸(CH<sub>2</sub>=C $\overset{\text{CH}_3}{\mid}$ -COOH)으로 된다.

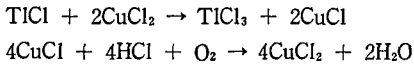
### 4. 이소부틸렌글리콜(isobutylene glycol)

이소부틸렌글리콜은 이소부틸렌을 液狀觸媒下 直接 酸化하여 製造된다.<sup>21)</sup>



이소부틸렌은 Tl<sup>3+</sup> 이온에 의해 酸化되어 이소부틸

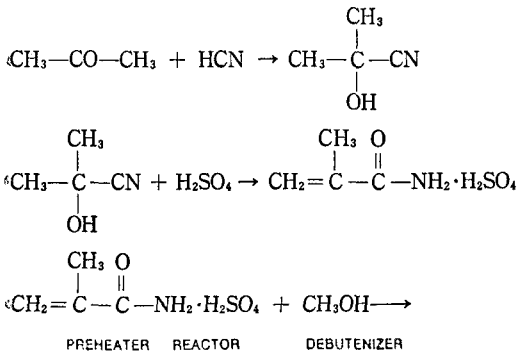
렌글리콜이 되는 것인 바, TI<sup>3+</sup> 이온은 CuCl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 한쌍으로 부터 만들어지는 TI<sup>+</sup> 이온으로 부터 다시 生成된다. 이는 Wacker 프로세스라 한다.



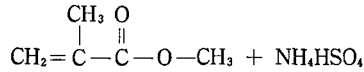
글리콜의 酸化에서 알파-히드록시이소부티르酸과 관련하여 볼 때, 上記方法은 이소부틸렌에서 메타아크릴산까지 제조하는데 經濟的 方法이라 推定된다.

### 5. 메타아크로레인-메타아크릴酸 (methacrolein-methacrylic acid)

이것은 아세톤의 시아노히드린프로세스(acetone cyanohydrin process)에 의해 비닐單量體를 제조하는데 有用한 것이다. 그러나 이 方法은 有毒性問題와 함께 多量의 黃酸암모늄이 問題視되며, 이의 反應은 다음과 같다.

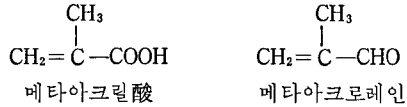


PREHEATER REACTOR SYSTEM DEBUTENIZER

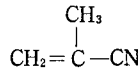


生成된 methacrolein-methacrylic acid는 메틸아크릴酸의 메틸에스테르이다.

이의 製造는 中間體로서 이소부틸렌의 直接酸化에 의한 메타아크릴酸을 만들거나 間接的으로 메타아크로레인을 만드는 2가지 方法이다.



이소부틸렌의 암모니아酸化(Ammoxidation)로 얻어지는 메타아크릴로니트릴은 프로필렌<sup>5)</sup>으로 부터 아크릴로니트릴을 製造하는 方法과 類似하며 이에 關係 研究중에 있다.



메타아크릴로니트릴

酸化窒素(NO<sub>2</sub>)를 酸化劑로 사용하면 低收率의 메타아크로레인과 메타아크릴로니트릴이 製造된다.<sup>24)</sup>

Hucknall<sup>25)</sup>은 이소부틸렌의 觸媒酸化에 의한 메타아크로레인과 메타아크릴로니트릴의 製造에 關한 資料를 紹介하였다.

한편 Oda와 諸氏<sup>26)</sup>은 이소부틸렌의 空氣酸化에 의한 經濟的 프로세스에 關하여 紹介하였는 바, 反應은 다음과 같다.

DEMETHANOLIZER

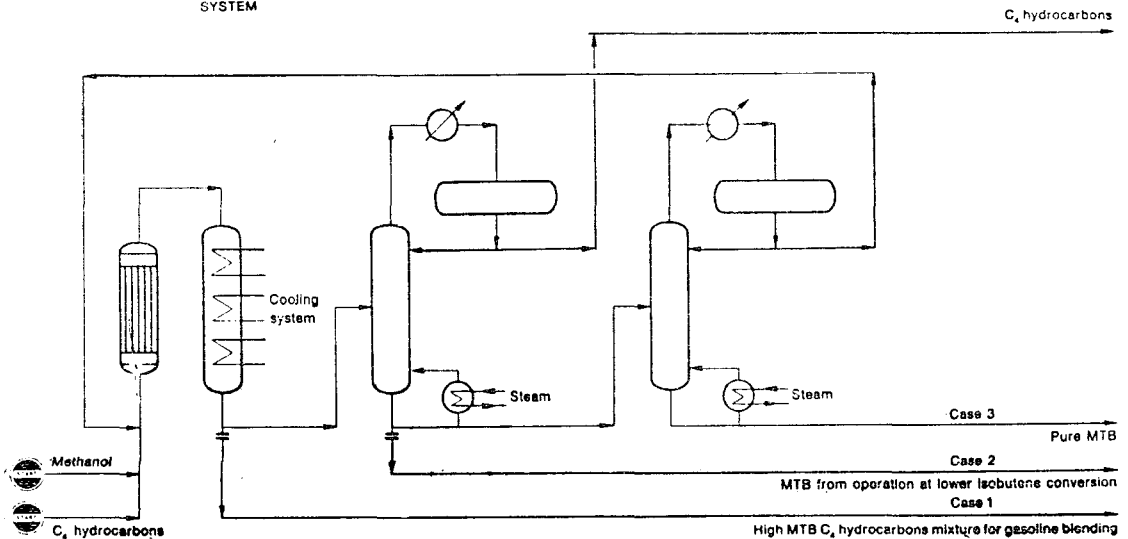


그림 10. C<sub>4</sub> 溜分과 메탄올로 부터 MTBE의 製造를 위한 工程圖<sup>18)</sup>

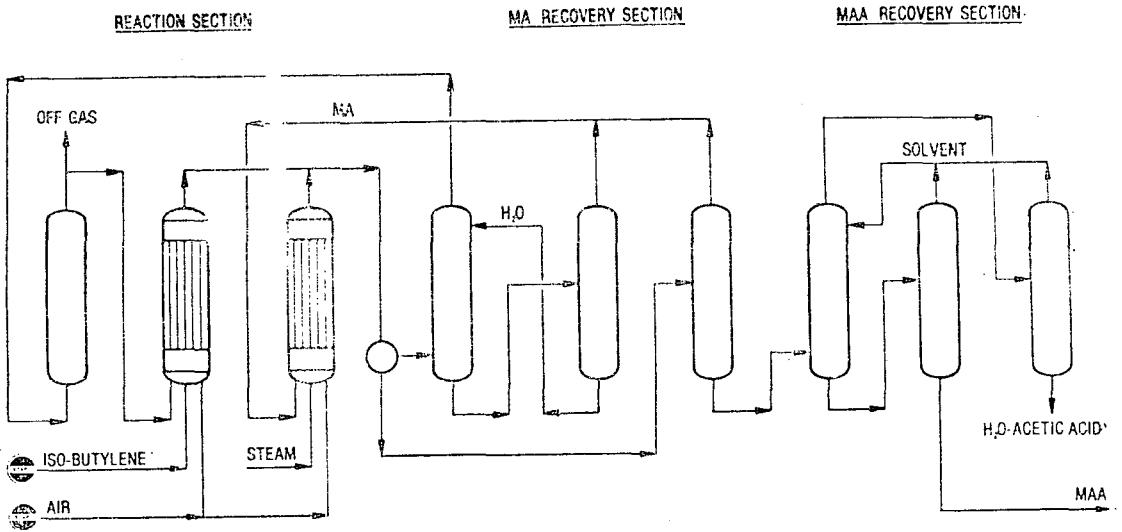
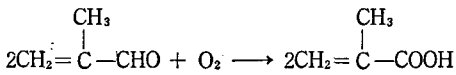
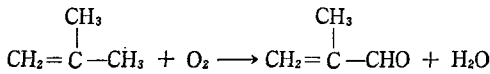


그림 11. 이소부틸렌의 2段階 酸化에 의한 메타아크릴酸的 製造工程圖<sup>26)</sup>



이소부틸렌과 메타아크로레인 은 각각 酸化反應이 다르기 때문에, 이것은 그림 11과 같이 2段階 過程을 거친다.<sup>26)</sup>

이소부틸렌의 酸化로 얻어지는 메타아크로레인의 反應條件은 다음과 같다.

- 溫度 350~450°C
- 壓力 15~25psig
- 觸媒 酸化몰리브덴의 錯化合物
- 收率 80~90%

메타아크로레인의 酸化로 얻어지는 메타아크릴酸的 反應條件은 다음과 같다.

- 溫度 250~350°C
- 壓力 15~25psig
- 觸媒 몰리브덴化合物 및 助觸媒
- 收率 70~80%

用途面에 있어서 메타아크릴酸은 메탄올과 에스테르화하여 메틸메타아크릴레이트(MMA) ( $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOCH}_3) - \text{CH}_3$ )가 얻어지는데 이것은 cast sheet, 모울드와 押出用 粉末, 塗料用 重合體로 製造하여 使用된다.

### 6. 헵텐類(heptenes)

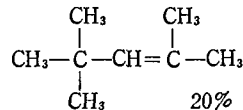
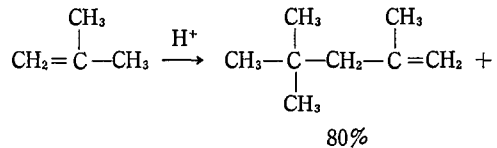
이소부틸렌과 프로필렌을 磷酸 또는 鹽化알루미늄을

在下列 二量化하여 混合 헵텐類( $\text{C}_7\text{H}_{14}$ )를 만든다.

헵텐類의 用途로서 이의 混合物를 하이드로포물화(hydroformulation 또는 Oxo reaction)하고 水素化하여 이소옥탄올(isooctanol)을 얻는다. 이 알코올混合物는 프탈레이트 可塑劑 製造에 使用되며 그 외에 2-에틸헥사놀과 비슷한 用途에 使用된다.

### 7. 디이소부틸렌(diisobutylene)

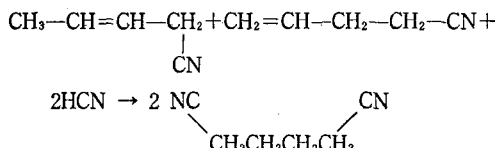
디이소부틸렌( $\text{C}_8\text{H}_{16}$ )은 黃酸으로 이소부틸렌을 抽出할 때에 副產物로 얻어진다.



이것은 헵텐類와 마찬가지로 Dimersol 프로세스로 製造되는 바, 이 方法의 特徵은 各種 精製스트립<sup>27)</sup>으로부터 나오는 프로필렌 또는 부틸렌을 二量化 또는 共二量化(codimerization)하는 것이며 反應條件은 低溫과 低溫 및 溶解性 觸媒下에서 液相反應이다.

디이소부틸렌은 非이온性 洗滌劑의 原料인 옥틸페놀製造에 使用된다. 노닐알코올類는 Oxo 反應으로 製造되며 可塑劑에 使用된다. 헵텐類 및 디이소부틸렌類 2가지 모두가 揮發油의 옥탄價 向上에 使用된다.



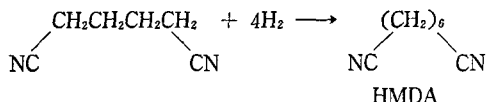


이의 反應條件은

- 溫度 90°C
- 壓力 液相(THF 에서)
- 觸媒  $\text{Ni}(\text{tolylphosphites})_3 + \text{SnCl}_2$
- 收率 90%

아디포니트릴은 아크릴로니트릴의 電氣的 二量化(electrodimerization)로 얻을 수 있다.<sup>31)</sup>

아디포니트릴은 液相에서 水素化하여 HMDA를 얻는다.



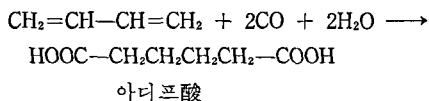
이때의 反應條件은

- 溫度 200°C
- 壓力 440psi
- 觸媒 코발트
- 收率 98%

이 외에 HMDA의 製造는 아디프酸과 암모니아로부터 만들 수 있으며, 이의 用途는 아디프酸과 重合하여 나일론-66을 만든다.

## 2. 아디프酸(adipic acid)

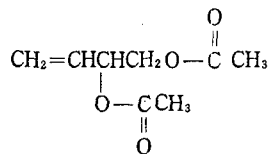
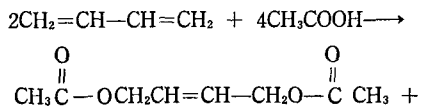
아디프酸은 부타디엔의 카르보닐화로 液相에서 製造된다.<sup>30)</sup>



## 3. 1,4-부탄디올(butandiol)

1,4-부탄디올(1,4-BDO)은 프로필렌으로부터 만들 수 있으나 收率이 77%이다. 그러나 부타디엔을 出發로 하면 反應은 3段階이지만 收率이 約 84%로 向上된다.<sup>32)</sup>

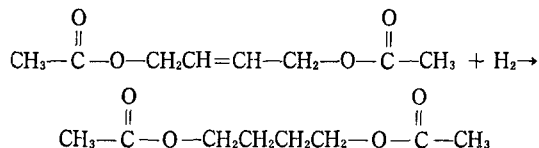
첫째, 부타디엔을 液相에서 아세톡시화(acetoxylation)하여 1,4-디아세톡시-2-부텐이 되며



이때의 反應條件은

- 溫度 80°C
- 壓力 27kg/cm<sup>2</sup>
- 觸媒 Pd-Te on carbon
- 收率 1,4-디아세톡시-2-부텐 91%
- 3,4-디아세톡시-1-부텐 8%

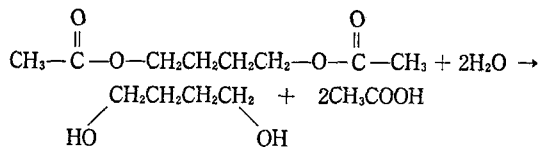
1,4-디아세톡시-2-부텐을 水素化하여 1,4-디아세톡시부탄으로 만드는 것이 第2段階 反應이다.



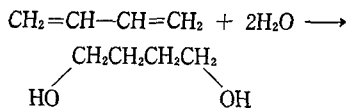
이때의 反應條件은

- 溫度 80°C
- 壓力 880 psi
- 觸媒 硅藻土上的 Ni-Zn
- 收率 98%

第3段階 反應은 在來와 같이 加水分解하여 1,4-BDO를 얻는 것이다.



全體反應은 다음과 같다.



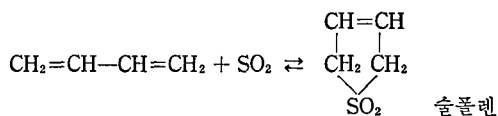
1,4-BDO의 製造方法은 이 외에도 無水 말레酸을 出發物質로 한 것이 있으나 이것은 다음 機會에 紹介하기로 한다.

1,4-BDO의 主用途는 테트라히드로푸란의 製造에 57%, 아세틸렌誘導體化合物에 26% 所要<sup>33)</sup>된다. 其他 폴리우레탄, 合成고무, 熱可塑性 폴리에스테르와 可塑劑工業에 使用된다.

## 4. 숄폴란(Sulfolane)

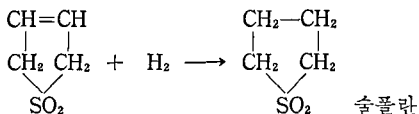
숄폴란은 테트라메틸렌숄폰(tetra methylene sulfone)

이러 하는데 이것은 숄폴렌(sulfolene)의 水素化로 얻어진다. 숄폴렌은 부타디엔과 亞黃酸가스로 부터 製造된다.



이 反應은 約 75°C 에서 가역반응을 하며 結晶 숄폴렌은 約 125°C에서 부타디엔과 亞黃酸가스로 分解된다. 亞黃酸가스는 부렌類의 存在下에 부타디엔과 排他的으로 反應하기 때문에 이 方法을 應用하여 부타디엔과 노르말-부렌類의 混合物로 부터 순수한 부타디엔의 抽出方法으로 活用된다.

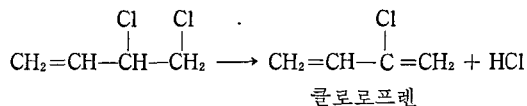
숄폴렌은 水素化하여 숄폴란을 얻는다.



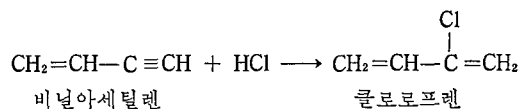
用途에 있어서, 숄폴란과 디소프로판올아민類 混合物는 氣體 酸의 除去, 特히 Sulfinol 프로세스<sup>32)</sup>라 하여 炭酸가스의 除去에 이용된다. 또한 숄폴란은 石油 또는 코크스源으로 부터 芳香族化合物의 抽出에도 사용되는데 이때 生成되는 芳香族化合物의 純度は 매우 높다.<sup>32)</sup> 揮發油에 混合하여 사용되는 高 燻炭價의 芳香族 化合物도 同 方法으로 製造할 수 있다.

### 5. 클로로프렌(Chloroprene)

클로로프렌(2-chloro-1,3-butadiene)은 다음과 같이 부타디엔의 高溫 鹽素化하여 얻어지는 3,4-디클로로-1-부렌의 脫鹽化水素化(dehydrochlorination)하여 얻어진다.



클로로프렌의 在來 製造方法은 비닐아세틸렌에 鹽化水素의 添加에 의해 만들었다.

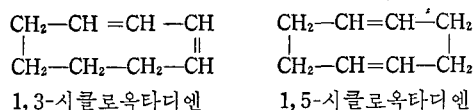


클로로프렌을 重合하면 耐油性, 耐溶劑性, 耐오존性 등이 우수한 폴리클로로프렌 彈性體가 얻어진다.

### 6. 二量體(Dimer)

부타디엔은 TiCl<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub> 觸媒存在下에 二量化하여

1,3-시클로옥타디엔(1,3-cyclooctadiene) 또는 1,5-시클로옥타디엔을 얻는다.



시클로옥타디엔類는 시클로옥탄논 옥심(cyclooctanone

oxime)을 경유하던가 수베르酸(suberic acid, HO-C

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---C---OH} \end{array}$ 을 경유하여 나일론-8로 轉換될 수 있다. 수베르酸은 또한 潤滑油製造에도 사용된다. 1,5-시클로옥타디엔은 에틸렌-프로필렌고무(EPDM)製造時 第3의 共重合體로 이용된다.

부타디엔의 三量體(trimer)인 1,5,9-시클로도데카트리엔(1,5,9-cyclododecatriene)은 나일론-12의 製造에 이용된다.

### 參考文獻

1. Hatch, Lewis F., and Matar, Sami, *Hydrocarbon Processing*, **57** (1), 135-139(1978)
2. Guercio, V. J., *The Oil and Gas Journal*, Feb. (21), 68 (1977)
3. *Chemical Week*, Nov. (16), 49 (1977)
4. *Hydrocarbon Processing*, 1975 Petrochemical Handbook, **54** (11), 118 (1975)
5. Hatch, Lewis F., and Matar, Sami, *Hydrocarbon Processing*, **57** (6), 149-162 (1978)
6. Hatch, Lewis, F., and Matar, Sami, *Hydrocarbon Processing*, **56** (11), 349-357 (1977)
7. Hatch, Lewis, F., and Matar, Sami, *Hydrocarbon Processing*, **57** (4), 155-166 (1978)
8. Anderson, E. V., *Chemical & Engineering News*, Aug. (16), 10 (1976)
9. Austin, G. T., *Chemical Engineering*, June(24), 153(1974)
10. Hatch, Lewis, F., and Matar, Sami, *Hydrocarbon Processing*, **56** (10), 153-163 (1977)
11. Krönig, W., *The Proceedings of the 7th World Petroleum Congress*, **5**, 59-65 (1967)
12. *Hydrocarbon Processing*, 1977 Petrochemical Handbook **56** (11), 120 (1977)
13. Hucknall, D. J., *Selective oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, London-New York 1974