

제올라이트 촉매상에서 1-Dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응

신홍선 · 이동규

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1999년 3월 5일접수: 1999년 6월 10일 채택)

Alkylation of Benzene over Zeolites with 1-Dodecene

Heung-Seon Shin · Dong-Kyu Lee

Dept. of Ind. Chem. Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., Cheongju 361-763, Korea
(Received March 5, 1999; Accepted June 10, 1999)

Abstract: The alkylation of benzene with 1-dodecene over Mordenite, Zeolite β and Zeolite Y was studied in the stirring batch reactor. The kinds of zeolites were found to have influenced the reaction conversion and distribution of phenyldodecane isomer in the product. Compared to the alkylation conducted over Zeolite Y and Zeolite β , the alkylation over Mordenite exhibited higher distribution of 2-phenyldodecane and the alkylation conducted over Zeolite Y and Mordenite, the alkylation over Zeolite β exhibited higher distribution of heavy alkylate which formed through oligomerization reaction readily deactivated the Lewis acid sites.

A special feature of the effect of the benzene to 1-dodecene ratio on the reaction conversion and selectivity of phenyldodecane isomer was found. At alkylation of benzene with 1-dodecene over Zeolite β , when the catalyst content in the system was high, the reaction will reach the optimal conversion at higher B/D.

When the benzene to 1-dodecene ratio was high, the selectivity of phenyldodecane isomer was high. It was also found that at the similar reaction conversion there was the same product distribution regardless of D/C ratio.

1. 서 론

최근에 산업공정으로부터 발생하는 오염을 제한하기 위하여 많은 국가들이 보다 많은 규제들을 제정하여 시행하고 있다. 제정된 규제들의 요구를 만족시키기 위하여 기존 여러 형태의 공정기술들이 재검토되고 최선의 방법들이 채택되어 환경오염을 감소하기 위하여 노력하고 있다.

예를 들면 푸르오르산이나 황산 또는 인산과 같은 액체 산 촉매들을 이용한 공정들은 장치의 부식, 공정의 위험성, 환경적 오염과 같은 많은

단점을 가지고 있다[1]. 그러므로 새롭게 선정되는 촉매들은 액체 산 촉매를 대체하기 위하여 고체 산을 이용하는 것이다. 제올라이트 고체 산 촉매들은 고옥탄가 가솔린을 생산하기 위하여, 부텐을 이용한 이소부탄의 알킬화와 세제 생산을 위한 긴 사슬 올레핀들을 이용한 벤젠의 알킬화 같은 공정에서 연구되어 왔다[2].

세제 산업은 1940년대 미국에서 경성세제인 알킬벤젠 술포네이트(ABS)의 일종인 TPS tetrapropylenebenzenesulfonate)로 시작되어 비누를 대부분 대체하였고, TPS는 60년대 중반까

지 가장 중요한 합성 음이온 계면활성제로 사용되었으나, 생분해 관점에서 수질 오염문제로 각국에서 규제를 받게 됨으로써 원료 공급업체와 세계 산업체에서 TPS대신 생분해성이 우수한 연성 ABS(linear alkylbenzenesulfonate : LAS)로 대체하게 되었다.

LAS는 생분해성이 좋은 계면활성제로서 용해성, 세정성, 기포특성 뿐만 아니라 경제적 관점에서 지난 25년 동안 전세계적으로 계면활성제로 선택되어 사용되어 왔다. 이러한 LAS세계의 중간생성물로서 선형알킬벤젠의 생산은 매우 중요한데 선형알킬벤젠은 촉매로서 무수 푸르오르산에서 혼합 올레핀을 이용한 벤젠의 알킬화에 의해 얻어진 C₉-C₁₄ 알킬벤젠들의 혼합물이다[3]. 모(母)올레핀에서 이중결합의 상대성에 따라 사슬에서 다른 탄소원자들에 부착된 페닐기를 가진 알킬벤젠의 혼합물이 얻어진다. 다른 이성체들 중에서 가장 선호되는 것은 유효특성이 우수한 2-페닐 이성체이다[4].

무수 푸르오르산은 위험한 성질, 비용, 장치의 부식, 환경오염과 같은 많은 문제점을 가지고 있기 때문에 보다 안정한 촉매들을 찾으려는 노력이 시작되었다. 선택적인 방법으로 고체 산 촉매들을 이용한 새로운 합성공정들이 발전되어 오고 있는데 이러한 노력의 일환으로 긴 사슬 올레핀을 이용한 벤젠의 알킬화는 heteropolyacids[5], clay[6], pillared clay[7], ZSM-12[7], HY[8], H-β[8]제올라이트와 같은 다양한 고체 산 촉매를 이용하려는 연구가 진행되었다. 이는 제올라이트 촉매의 종류에 따른 독특한 형상선택성에 의해 액체 산 촉매를 이용했을 때와 다른 이성체 생성물의 분포를 나타내어 여러 이성체중에 우수한 유효특성을 가지는 2-페닐 이성체의 선택도를 조절할 수 있기 때문이다. 여러 연구가들에 의하여 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화에서 생성물의 선택도를 결정하기 위한 가장 중요한 요소는 benzene/dodecene(B/D)의 비로 알려져 있는데 낮은 B/D비에서는 phenyldodecane 이성체의 선택도가 낮은 반면 높은 B/D비에서는 phenyldodecane 이성체의 선택도는 높은 것으로 알려져 있다.

이상에서 설명한 바와 같이 고체 산 촉매로서 제올라이트는 장치의 부식, 취급의 어려움, 생성물 분포 제어의 문제를 극복할 수 있으나, 부생되는 중합체에 의해 산점이 방해되어 빠른 촉매 노화의 문제점을 가지고 있다.

본 연구의 목적은 고체 산 촉매로서 Morde-

nite, Zeolite β와 Zeolite Y촉매상에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 실험변수로서 선형 알킬벤젠의 생산성과 생성물 분포에 영향을 미칠 것으로 생각되는 촉매의 종류, 즉 세공의 구조 및 크기, Si/Al비, 반응물 및 촉매의 물 조성과 반응온도 및 반응시간에 따른 phenyldodecane 이성체 합성을 연구하여 각각의 실험변수가 반응전환율과 생성물의 분포에 어떻게 영향을 미치는가를 비교, 검토하여 액체 산 촉매를 대체할 고체 산 촉매로서 제올라이트 촉매의 사용 가능성을 고찰해 보고자 한다.

II. 실험

II-1. 실험재료

실험에서 사용된 벤젠은 99.5% 순도의 일본 Matsunone Co.제를 사용하였으며, 1-dodecene은 95% 순도의 미국 Fluka Co.제가 사용되었다.

촉매로는 Table 1에 나타난 바와 같이, Zeolite Y, Mordenite와 Zeolite β가 사용되었으며 이들은 미국의 PQ Co.로부터 구매하였으며, 이들의 SiO₂/Al₂O₃ 비는 각각 5.1, 20, 25이고 비표면적은 925m²/g, 500m²/g, 680m²/g이며 모두 NH₄형 제올라이트이다.

Table 1. Properties of Zeolites

Catalyst	Name of Product*	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	Nominal Cation Form	Na ₂ O Weight %	Surface Area (m ² /g)
Zeolite Y	CBV300	5.1	NH ₄ ⁺	2.8	925
Mordenite	CBV20A	20	NH ₄ ⁺	0.08	500
Zeolite β	CP814E	25	NH ₄ ⁺	0.05	680

*Source of the materials : PQ. Co.

II-2. 실험장치

제올라이트 촉매상에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에 사용된 반응기의 용적은 100mL인 3구 플라스크로 테프론 교반날개가 연결된 강력 교반기를 사용하여 rpm 360으로 교반하였고, 벤젠과 1-dodecene은 정제를 위하여 Zeolite 5A 분말과 실리카겔이 충전된 관을 통과하여 탈수 후 반응기에 도입되도록 설계하였다. 반응기내에서 시료의 채취는 막 여과기

(membrane filter)가 연결된 1ml의 주사기를 사용하였고 반응기의 온도는 항온수조로 일정하게 유지하였다.

II-3. 실험방법

II-3-(1) 촉매활성을 위한 소성실험

제올라이트 촉매상에서 벤젠의 알킬화 반응이 브윈스테드 산점에서 진행되는가 또는 루이스 산점에서 진행되는가를 결정하고 각 제올라이트 촉매가 촉매활성을 보이기 위한 최적 소성조건을 선정하기 위해 소성온도 변화에 따른 벤젠의 알킬화 반응이 수행되었다. 촉매활성을 위한 소성실험은 각 제올라이트의 소성조건을 소성시간 4시간으로 고정 한 후 대기하에서 소성온도를 673, 773, 873, 923과 973K로 변화시켜 촉매를 준비한 후 벤젠의 알킬화 반응전환율로 평가하였다.

여러 소성온도에서 준비된 제올라이트 촉매는 반응기에 공급되고 대기 중에 포함된 수분에 의해 소성된 제올라이트 촉매의 루이스 산점이 브윈스테드 산점으로 변형되는 것을 최소화하기 위해 벤젠을 빠르게 공급하여 준다. 이때 벤젠 중에 포함된 물의 첨가에 의한 산점의 변형을 최소화하기 위해 충전관에 채워진 Zeolite 5A 분말을 이용해 탈수 후 반응기에 공급되고 반응기의 온도가 선정된 반응온도에 도달되었을 때 1-dodecene은 충전관에 채워진 실리카겔을 이용하여 탈수 후 반응기에 공급되고 동시에 알킬화 반응이 진행된다. 일정한 반응시간에 따라 반응물과 생성물은 채취, 분리하여 분석되었다.

II-3-(2) 제올라이트 촉매에서 벤젠의 알킬화 Mordenite와 Zeolite β 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 전환율과 생성물 분포에 영향을 미칠 것으로 생각되는 benzene/1-dodecene의 비 (in mol ratio 이하 B/D비라 약함), 1-dodecene/catalyst의 비 (in wt ratio 이하 D/C비라 약함), 반응시간의 영향을 조사하였다.

Mordenite와 Zeolite β 촉매는 소성실험에서 선정된 소성조건을 이용하여 준비하였으며 B/D = 4 ~ 20, D/C = 3 ~ 9, 반응온도 373K과 371K의 반응조건에서 60분 동안 수행되었으며 반응물과 생성물은 초기 30분까지는 5분 간격으로 그 이후는 10분 간격으로 반응기에서 채취하여 반응시간에 따른 전환율과 생성물 분포를 검토하였다.

II-4. 분석방법

제올라이트 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 생성물은 일정한 반응시간에 따라 채취되어 HP-1(Film thickness : 0.25 μ m, Length : 30m, Phase Ratio : 30, Column ID : 0.32mm) 모세관(capillary column)이 연결된 gas chromatography(DS6200, Donam Co.)를 이용하여 FID방식에 의해 분석하였다.

생성물의 정성 및 정량분석은 R. D. Swisher et al. 등의 논문[4]에서 보여준 6-, 5-, 4-, 3-, 2-phenyldodecane의 검출순서 및 경향성을 참고하여 실제 반응에서 1차 카르보늄 이온의 최소 안정화에 의해 생성되지 않은 1-phenyldodecane을 내부 표준물질로 선정하여 분석하였다. 정량분석은 1 μ l의 1-phenyldodecane, 반응기에서 채취된 생성물 100 μ l, 벤젠 1ml의 분석용액을 제조 후 수행하였다. 이때 GC의 분석조건은 Detector Temp. : 350 $^{\circ}$ C, Injector Temp. : 350 $^{\circ}$ C, Initial Temp. : 100 $^{\circ}$ C, 승온속도 : 3 $^{\circ}$ C/min, Final Temp. : 300 $^{\circ}$ C의 온도 프로그램과 1 ml/min의 운반기체 유속으로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 촉매활성을 위한 소성실험

III-1-(1) 제올라이트 촉매의 최적 소성조건

제올라이트 촉매의 산성도는 소성 등 전처리 조건에 따라서 달라진다. NH₄-Mordenite, Zeolite β , Zeolite Y 촉매를 여러 온도에서 소성 후 동일한 반응물비(B/D = 4, D/C = 6), 반응온도 373K에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 반응시간에 따른 반응전환율의 변화를 검토하였다. 이때 반응전환율로 1-dodecene의 전환율을 이용하였는데 이는 1-dodecene의 자체중합으로부터 부생성물의 생성을 최소화하기 위해 높은 B/D의 반응물 물비를 선정하였기 때문에 반응전환율을 보다 명확하게 하기 위해 선택되었다.

반응전환율은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{전환율(\%)} =$$

$$\left(\frac{\text{반응된 1-dodecene의 농도}}{\text{초기 1-dodecene의 농도}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Mordenite촉매는 반응시간 60분 후 673, 773, 873, 923과 973K의 소성조건에서 5.2, 23.3, 36.9, 9.6, 3.1%의 반응전환율, Zeolite β 촉매는 1.2, 1.9, 11.6, 5.5, 3.4%의 반응전환율, Zeolite Y촉매는 7.9, 6.0, 10.1, 38.9, 0.7%의 반응전환율을 각각 나타내었다.

Mordenite와 Zeolite β 촉매는 923과 973K의 소성조건에서, Zeolite Y촉매는 973K의 소성조건에서 활성도의 감소를 보이는데 이는 고온에 의한 결정구조의 변형 때문이라 생각되며 위의 실험결과로부터 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에 대한 Mordenite와 Zeolite β 촉매의 최적 소성조건을 873K로, Zeolite Y촉매의 최적 소성조건을 923K으로 각각 선정하였다.

제올라이트 촉매의 산성도는 소성온도에 따라 산점의 종류가 변형되어지는데 NH_4 형 제올라이트는 약 250 ~ 300°C 가열에 의해 암모니아가 제거되어 H형 제올라이트로 변형되고 H형 제올라이트에 존재하는 양성자는 쉽게 제거될 수 있어 브린스태드 산점이 생성된다. 이를 500°C 이상에서 가열하면 탈수되어 두 가지 형태로 변형되어지는데 하나는 전자쌍을 받을 수 있어 루이스 산점을 생성하는 형태로 변형되어진다.

Mordenite, Zeolite β 와 Zeolite Y촉매는 소성온도가 각각 873, 873, 923K인 조건에서 최적 활성도를 나타내었는데 이 결과로부터 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응이 루이스 산점에서 진행됨을 알 수 있었다.

973K에서 소성된 Zeolite Y촉매는 동일한 온도에서 소성된 Mordenite나 Zeolite β 촉매와 비교해 상대적으로 낮은 활성도를 가지는데 이는 Zeolite Y촉매의 낮은 Si/Al비 조성에 의해 설명될 수 있을 것이다. 높은 Si/Al비, 즉 낮은 산점밀도를 갖는 제올라이트 촉매가 보다 큰 열안정성을 유도하는 것은 잘 알려진 사실이다 [9].

III-1-(2) 제올라이트계 촉매의 활성 비교

앞에서 설명한 바와 같이 알킬화 반응은 배치 반응기에서 수행되었으며, B/D = 4, D/C = 6, 반응온도 373K가 최적 실험조건으로 선정되어 1 ~ 60분동안 일정시간에 따라 시료는 채취, 분석되었다. 사용된 Mordenite, Zeolite Y와 Zeolite β 촉매는 각각 873, 923, 873K로 4시간 소성 후 사용되었다. 각각의 제올라이트 촉매에서 반응시간에 따른 반응전환율은 Fig. 1에 나타내었다.

결과는 Mordenite, Zeolite Y와 Zeolite β 촉매에서 각각 36.9, 38.9, 11.6%의 반응전환율을 나타내었다. 이로부터 사용된 제올라이트계 촉매 중 Zeolite Y촉매의 활성도가 가장 우수함을 알 수 있었다.

6-, 5-phenyldodecane 이성체는 체류시간 간격의 차이가 작기 때문에 선정된 분석조건 및 HP-1 모세관(capillary column)으로는 두 물질 을 분리하여 정량분석하지 못하였다.

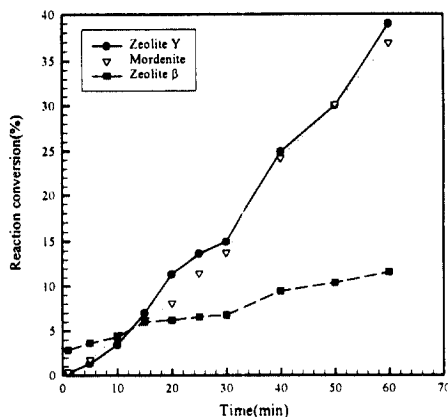


Fig. 1. Reaction conversion versus the reaction time under different Zeolites at 373K.

Table 2는 60분 반응 후 각각의 제올라이트 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에 대한 생성물 분포를 보여준다.

1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응은 상대적으로 작은 분자들로부터 큰 분자를 생산하는 공정이다. 제올라이트계 촉매들에서 생성물의 분포는 생성물의 형상선택성에 의해 조절될 수 있을 것이다. 제올라이트 촉매에서 흡착물의 확산은 확산 활성화에너지와 상관관계를 가진다. 또한 생성물 형상선택성 반응에서 선택도와 확산도는 상관관계를 가지고 있다. 제올라이트 촉매에 흡착된 큰 분자들은 보다 큰 확산 활성화에너지를 가지는데 반응전환율의 증가, 예를 들면 보다 높은 반응온도 또는 긴 반응시간에서 보다 큰 분자들의 확산 활성화에너지는 빠르게 감소한다. 그러므로 생성물에서 보다 큰 분자크기를 가지는 6-, 5-, 4-phenyl-dodecane 이성체의 분포는 반응전환율의 증가에 따라 증가하며, 작은 분자크기를 가지는 2-phenyldodecane의 분

또는 감소한다.[1] 이 이론은 Fig. 2에서 제시된 Zeolite Y 촉매에서 반응전환을 증가에 따른 생성물 분포의 실험적 결과들과 잘 일치한다. 그러나 Fig. 3~4에서 나타난 바와 같이, Zeolite β 와 Mordenite 촉매에서 반응전환을 증가에 따른 생성물의 분포는 거의 변화하지 않고 일정하게 유지된다. 이들 확산에 의한 생성물 분포는 Fig. 2~4의 제올라이트 촉매 종류에 따른 생성물 분포 결과를 설명할 수 있다. Mordenite, Zeolite β 와 Zeolite Y는 12 member ring으로 이루어진 넓은 세공 제올라이트로 분류되어지는데 Mordenite는 단일방향의 세공(6.7×7.0Å), Zeolite β 는 복잡한 3-D세공계(7.3×5.5Å)를 가지는 반면에 Zeolite Y는 3-D세공계(7.3Å)를 따라 큰 동공(13Å)을 가진다. 그러므로 Zeolite Y, Zeolite β , Mordenite 촉매 순서로 생성물의 세공내 체류시간은 감소한다.

Table 2. Distribution of Products from Alkylation of Benzene with 1-Dodecene

Products	Catalysts			
	Mordenite ^a	Zeolite Y ^b	Zeolite β ^c	HF ^d
2-phenyldodecane	87.33	41.97	78.24	16.68
3-phenyldodecane	6.80	24.64	9.52	16.00
4-phenyldodecane	-	17.69	0.83	17.53
6+5-phenyldodecane	-	15.65	-	24.14
Other products	5.88	0.05	11.42	25.65

Note.

^a Temperature = 373K, benzene/1-dodecene = 4
1-dodecene/catalyst = 6, conversion of 1-dodecene = 36.91%

^b Temperature = 373K,
benzene/1-dodecene = 4
1-dodecene/catalyst = 6, conversion of 1-dodecene = 38.96%

^c Temperature = 373K, benzene/1-dodecene = 4
1-dodecene/catalyst = 6, conversion of 1-dodecene = 11.62%

^d Composition of parent olefin mixture not known, LAB obtained from commercial sources; liquid phase reaction; WHSV indeterminate.

The large amount of the 2-phenyldodecane and 3-phenyldodecane is probably due to their carry over from the fractionator

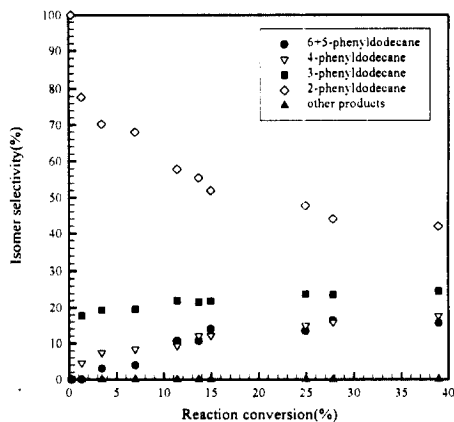


Fig. 2. Reaction conversion versus isomer selectivity over Zeolite Y at 373K.

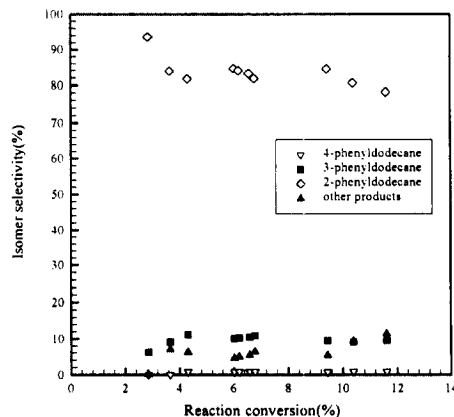


Fig. 3. Reaction conversion versus isomer selectivity over Zeolite β at 373K.

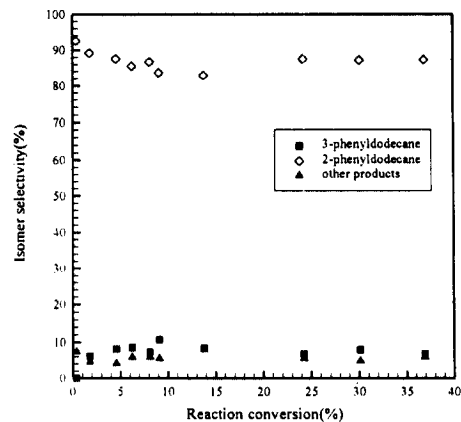


Fig. 4. Reaction conversion versus isomer selectivity over Mordenite at 373K.

Mordenite와 Zeolite β 촉매는 Zeolite Y 촉매보다 높은 2-phenyldodecane의 선택도를 가지는데 이는 Mordenite와 Zeolite β 촉매에서 세공구조에 기인한 생성물의 형상선택성이 상대적으로 높은 2-phenyldodecane 선택도를 나타내는 데 중요한 역할을 하는 것 같다.

Mordenite 촉매는 단일방향의 세공구조에 기인한 생성물의 형상선택성 때문에 6-, 5-, 4-phenyldodecane을 전혀 생성하지 못하는 반면에 Zeolite Y 촉매는 이들에 비해 생성물의 형상선택성 결핍을 제시한다. 이러한 제올라이트 촉매의 세공구조에 따른 형상선택성은 사용된 제올라이트 촉매의 비표면적 비교에서도 잘 나타난다. Zeolite Y는 925 m²/g, Zeolite β 는 680 m²/g, Mordenite는 500 m²/g의 비표면적을 가지는데 유사한 세공크기를 가지는 이들 제올라이트 촉매에서 비표면적의 차이는 확산에 의한 생성물의 형상선택성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.[10]

Table 2에서 나타낸 바와 같이, Zeolite β 촉매에서 상대적으로 낮은 활성도는 Mordenite와 Zeolite Y 촉매에 비해 상대적으로 높은 Si/Al비 조성에 기인하는 것으로 생각된다. K. D. de JONG은 그의 연구에서 높은 산점밀도 즉 낮은 Si/Al비의 조성비는 촉매 수명을 증진하기 위한 주요한 인자임을 제시하였다[1]. 실제로 각 제올라이트 촉매에서 벤젠의 알킬화 반응의 생성물 분포 비교를 살펴보면 Zeolite Y, Mordenite, Zeolite β 촉매의 순서로 other product의 분포가 증가하는데 이는 산점을 방해해 촉매의 수명을 저하시키는 부생 중합물(heavy alkylate)로 생각된다.

Mordenite 촉매에서의 상대적으로 높은 활성도는 중합물의 생성을 방해 할 것으로 보이는 단일 방향 세공구조에 기인한 빠른 확산 때문으로 생각된다.

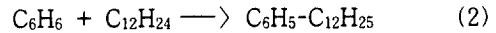
이 결과로부터 생분해성이 우수한 2-phenyldodecane의 높은 형상선택성을 나타내는 Mordenite와 Zeolite β 촉매를 선정하여 반응물의 물비 변화에 따른 반응전환율과 생성물 분포를 알아보려 한다.

III-2. Mordenite 촉매에서 phenyldodecane 이성체의 생산

III-2-(1) B/D와 D/C비 변화에 따른 반응전환율

본 실험에서 수행한 1-dodecene을 이용한 벤

젠의 알킬화 반응은 아래와 같다.



Benzene/1-dodecene의 비(B/D in mol)는 선형알킬벤젠 합성에 대한 임계 파라미터이다. 전체 반응전환율을 정확하게 하고 1-dodecene의 중합으로부터 부생성물을 감소하기 위해 높은 B/D비가 요구되는 반면 높은 B/D비는 많은 양의 벤젠을 생산물로부터 분리, 재생이 요구된다. 그러므로 반응전환율에 관한 최적의 B/D비가 결정되어야 한다.

Mordenite 촉매를 873K에서 소성시킨 후 B/D비를 각각 4, 10, 20으로 변화시키고 반응온도 373K, 반응시간 1~60분 동안 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응 결과는 Table 3에 나타내었다. 이때 반응전환율은 식-(1)에서 계산된 식을 적용하였다.

결과는 D/C비를 3, 6, 9로 변화시킨 모든 실험조건에서 B/D비가 10일 때 동일한 반응시간에서 최고의 반응전환율을 나타내었다. 즉 B/D비 증가에 따라 반응전환율이 증가되고 최대값에 도달한 후 감소함을 보여준다.

Mordenite 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 반응전환율에 대한 D/C비의 영향이 또한 조사되었다.

D/C비를 3, 6, 9로 변화시키고 B/D비가 4, 10, 20일 때 반응전환율을 조사하였다. 이 때 D/C비의 효과를 명확하게 하기 위해 반응전환율은 아래의 식을 적용하였다.

$$\text{전환율(\%)} = \left(\frac{\text{반응된 1-dodecene의 농도}}{\text{초기 1-dodecene의 농도}} \right) \div \text{촉매의 무게비} \times 100 \quad (3)$$

결과는 본 실험에서 선정된 모든 B/D비의 범위에서 D/C비가 9일 때 즉 가장 낮은 D/C비에서 가장 높은 반응전환율을 얻을 수 있었다.

이상의 결과로부터 Mordenite 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 반응전환율은 반응물의 물비 즉 B/D, D/C비에 의존하며 적절한 B/D, D/C비의 선정이 중요함을 알 수 있었다.

III-2-(2) 반응전환율과 생성물 분포

알킬벤젠의 생성물 분포는 세제 물성치에 크

계 영향을 줄 것이다. 예를 들면 알킬벤젠 슬폰산에 기초한 세제의 성분해성은 LAB의 생산물에서 2-phenyldodecane의 분포가 증가할 때 증진되어진다.

Mordenite 촉매에서 반응전환율에 따른 phenyldodecane 이성체 분포는 Table 3에 나타나었다.

Table 3. Reaction Conversion versus Distribution of Phenyldodecane Isomer under different B/D and D/C Ratio at 373K using Mordenite

Reax. Time	Moi ratio	4(B/D)			10(B/D)			20(B/D)		
		3 (D/C)	6 (D/C)	9 (D/C)	3 (D/C)	6 (D/C)	9 (D/C)	3 (D/C)	6 (D/C)	9 (D/C)
1 min	3-P	8.2	0	0	9.8	8.6	6.8	0	0	-
	2-P	90.9	92.6	100	90.1	91.4	93.2	100	100	-
Conv.(%)		4.3	0.4	0.4	3.5	3.8	2.6	3.4	3.4	0
10 min	3-P	9.0	8.2	2.3	10.7	10.2	8.4	8.3	7.9	7.1
	2-P	87.9	87.6	97.7	88.6	88.6	90.0	91.7	90.5	92.9
Conv.(%)		8.1	4.6	3.9	19.2	21.4	12.9	21.5	14.8	8.1
20 min	3-P	8.9	7.4	8.6	10.8	10.3	8.5	9.3	8.3	8.0
	2-P	87.5	86.7	89.5	87.0	87.7	90.4	88.9	89.7	91.6
Conv.(%)		10.9	8.1	12.6	41.1	40.3	24.7	25.6	22.4	18.8
30 min	3-P	10.7	8.9	10.1	13.4	11.2	9.9	10.2	9.1	7.5
	2-P	84.1	83.9	86.9	83.4	86.5	88.5	88.1	89.5	91.5
Conv.(%)		18.9	13.8	20.2	76.8	49.9	38.0	35.9	30.2	24.4
40 min	3-P	10.8	6.9	10.3	12.3	12.6	10.2	10.4	9.6	8.6
	2-P	83.9	87.6	85.7	84.7	84.4	87.6	87.4	88.7	89.8
Conv.(%)		23.5	24.2	28.6	88.0	69.9	47.0	38.7	36.4	34.1
50 min	3-P	11.3	7.9	10.2	14.0	12.6	10.3	10.7	10.1	8.2
	2-P	83.1	87.2	85.9	82.7	84.7	87.6	86.6	88.1	90.2
Conv.(%)		31.1	30.1	30.4	93.6	73.7	56.4	50.9	41.3	36.3
60 min	3-P	11.7	6.8	10.0	14.8	12.9	10.2	11.2	10.1	8.3
	2-P	79.7	87.3	86.0	81.8	84.4	87.0	86.5	88.0	90.1
Conv.(%)		42.8	36.9	31.8	97.6	80.3	67.0	64.4	51.0	37.9

결과는 반응전환율에 증가에 따라 2-phenyl-

dodecane분포가 80~90%, 3-phenyldodecane분포가 10~15%, other products분포가 0~5%로 유지되며 6-, 5-, 4-phenyldodecane의 생성은 관찰되지 않았다.

반응전환율 증가에 따른 생성물 분포를 살펴 보면 D/C비 변화에 관계없이 반응전환율에 따라 phenyldodecane 이성체 분포가 거의 일치함을 보여준다.

B/D비의 변화에 따른 phenyldodecane 이성체의 선택도는 Fig. 5에 나타내었는 바, 반응전환율 증가에 따라 phenyldodecane 이성체의 선택도는 B/D = 10과 20일 때는 유사한 phenyldodecane 이성체의 선택도를 보이는 반면 B/D = 4일 때는 낮은 phenyldodecane 이성체의 선택도를 나타내었다. 이는 높은 B/D비에 의해 1-dodecene의 증합에 의한 부생성물의 감소 때문이라 생각된다.

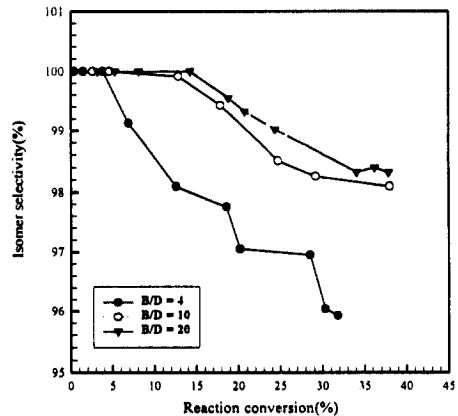


Fig. 5. Reaction conversion versus phenyldodecane isomer selectivity under different B/D ratio at 373K using Mordenite.

III-3. Zeolite β 촉매에서 phenyldodecane 이성체의 생산

III-3-(1) B/D와 D/C비 변화에 따른 반응전환율

본 실험은 Zeolite β 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 반응전환율에 관한 B/D와 D/C비의 영향을 조사하기 위해 수행하였다. 실험의 조건은 Mordenite촉매를 이용한 벤젠의 알킬화 반응과 동일하게 수행하였다.

결과는 Table 4에 나타내었는 바, D/C비가 3과 9일 때는 B/D비가 20일 때 60분 반응 후 최고의 반응전환율을 보이는 반면 D/C비가 6일 때는 B/D비가 10일 때 60분 반응 후 최고의 반응전환율을 보였다. 이 결과로부터 Zeolite β 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 반응전환율은 B/D비에 의존함을 알 수 있었다.

Table 4. Reaction Conversion versus Distribution of Phenyldecane Isomer under different B/D and D/C Ratio at 371K using Zeolite β

Mol. ratio	Rex. Time	4(B/D)			10(B/D)			20(B/D)		
		3 (D/C)	6 (D/C)	9 (D/C)	3 (D/C)	6 (D/C)	9 (D/C)	3 (D/C)	6 (D/C)	9 (D/C)
1 min	4-P	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-P	-	-	-	8.3	-	-	-	-	-
	2-P	100	100	100	91.7	100	100	100	100	100
Conv.(%)		0.5	0.1	0.3	2.1	0.6	0.3	0.5	1.1	1.2
10 min	4-P	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-P	6.2	4.3	-	9.2	7.9	-	4.4	7.9	2.3
	2-P	93.8	95.7	100	82.5	92.1	100	75.3	92.1	97.7
Conv.(%)		1.5	1.1	0.4	3.9	3.0	0.8	3.9	1.9	2.4
20 min	4-P	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-P	8.5	4.1	3.5	9.2	9.2	-	5.5	7.0	10.4
	2-P	89.1	95.9	96.5	82.7	85.5	81.4	70.4	93.0	89.6
Conv.(%)		1.9	1.7	0.7	6.4	4.6	1.9	6.8	2.5	3.6
30 min	4-P	-	-	-	0.5	trace	-	-	-	-
	3-P	9.0	5.1	5.2	10.2	9.8	2.2	9.1	6.0	10.4
	2-P	78.8	81.5	94.8	78.5	85.3	82.9	68.0	94.0	89.6
Conv.(%)		2.5	2.3	0.9	7.8	7.2	2.4	9.5	4.3	4.3
40 min	4-P	0.6	-	-	0.6	0.3	-	-	-	-
	3-P	9.3	6.1	6.0	10.4	9.6	2.1	9.2	7.1	11.0
	2-P	81.0	80.0	94.0	77.8	85.4	81.6	67.5	92.0	89.0
Conv.(%)		3.3	2.4	1.1	8.3	8.0	2.6	9.8	5.0	4.5
50 min	4-P	1.2	-	-	0.8	0.5	-	-	-	-
	3-P	11.1	9.5	6.8	10.3	12.2	8.0	7.5	8.5	10.8
	2-P	80.1	78.7	93.2	74.0	82.9	76.4	66.2	89.9	89.3
Conv.(%)		4.6	3.0	1.1	9.0	9.0	3.2	13.1	5.5	4.9
60 min	4-P	2.2	-	-	1.0	0.7	-	9.3	-	-
	3-P	11.9	9.0	7.3	11.9	11.3	11.5	2.6	9.9	10.3
	2-P	78.4	80.8	91.4	71.0	83.8	73.9	61.6	87.9	89.7
Conv.(%)		6.1	3.7	1.2	9.6	9.8	3.5	15.2	6.5	5.5

Zeolite β 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 반응전환율에 관한 D/C 비의 영향이 또한 조사되었다.

결과는 반응계에서 촉매의 함량이 높을 때 즉, D/C비가 작을 때 보다 낮은 B/D비에서 높은 반응전환율을 보이는 반면 반응계에서 촉매의 함량이 낮을 때 즉 D/C비가 높을 때 보다 높은 B/D비에서 높은 반응전환율을 보여준다.

III-3-(2) 반응전환율과 생성물 분포

Zeolite β 촉매에서 반응전환율에 따른 phenyldecane 이성체 분포는 Table 4에 나타내었다.

결과는 반응전환율의 증가에 따라 2-phenyldecane의 분포가 100%에서 61.6%(반응전환율 15.2%에서)까지 감소하였고 3-phenyldecane의 분포가 9~11%로 유지되었으며 other products의 분포가 0에서 16%까지 증가됨을 보여준다. 또한 동일한 반응전환율에서는 D/C비 변화에 관계없이 phenyldecane 이성체 분포가 거의 유사함을 보여준다.

B/D비 변화에 따른 phenyldecane 이성체의 선택도는 Fig. 6에 나타내었다. 결과는 B/D비가 높을 수록 높은 phenyldecane 이성체의 선택도를 보이는데 이는 높은 B/D비에 의해 1-dodecene의 자체중합이 억제되어 부생성물이 감소되었기 때문이라 생각되어진다.

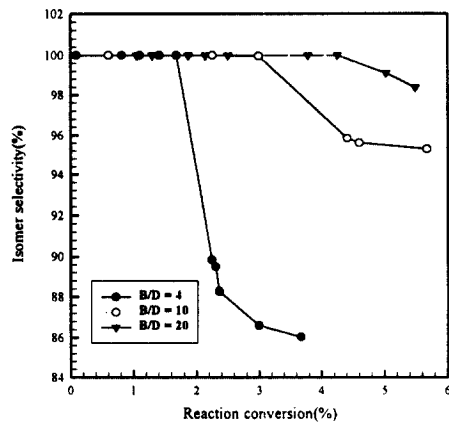


Fig. 6. Reaction conversion versus phenyldecane isomer selectivity under different B/D ratio at 371K using Zeolite β .

N. 결 론

다양한 제올라이트 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 제올라이트의 종류, 반응물의 몰비, 반응시간에 따라 phenyldodecane 이성체를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Mordenite, Zeolite β 와 Zeolite Y촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 최적의 활성도를 나타내는 소성온도는 각각 873K, 873K, 923K이었으며 이로부터 알킬화 반응이 루이스 산점에서 진행됨을 알 수 있었다.

2. Mordenite, Zeolite β 와 Zeolite Y촉매에서 phenyldodecane이성체의 분포는 제올라이트 계에서 생성물의 형상선택성에 의해 조절되며, Zeolite Y, Zeolite β , Mordenite촉매의 순서로 높은 2-phenyldodecane의 선택도를 나타내었다.

3. Mordenite, Zeolite β 와 Zeolite Y촉매에서 heavy alkylate의 분포는 제올라이트 촉매의 Si/Al비에 의해 조절되며, Zeolite Y, Mordenite, Zeolite β 촉매의 순서로 높은 부생 중합물 (heavy alkylate)의 선택도를 나타내며 이로 인해 반응전환율의 감소를 나타내었다.

4. 제올라이트 촉매에서 1-dodecene을 이용한 벤젠의 알킬화 반응에서 반응전환율은 B/D, D/C비에 의존함을 알 수 있었으며 이로부터 적절한 반응물의 조성비 선정이 중요함을 알 수 있었다. 또한 B/D비 증가에 따라 생성물에서 phenyldodecane 이성체의 선택도가 증가함을 보여주는데 이는 높은 B/D의 비에 의해 1-dodecene의 중합이 억제되어 부생성물이 감소되었기 때문이다.

V. 참 고 문 헌

1. Wugeng Ling., Yong Jin., Zhiqing Yu., Zhan Wen Wang., and Bingbing Han., *Zeolite*, **17**, 297 - 303(1996)
2. W. G. Ling and J. X. Zhu., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4651 -4658(1997)
3. Pujado. P. R., in *Handbook of Petroleum Refining Process*, McGraw-Hill, New York(1986)
4. Vora. B. V., Pujado. P. R., Paper Presented in *Recent Advances in the Detergent Industry*, Society of Chemical Industry, Univ. of Cambridge, England, 26 -28(1990)
5. Sebulsky. R. T., and Henke. A. M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10** (2), 272(1971)
6. Berna. T. J. L., and Moreno. D. A., *Eur. Pat. Appl., EPO353*, 813(1991)
7. Young. L. B., *US. Pat.*, **4**, 301, 317(1981)
8. Lyle F. Albright., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2514 - 2516(1997)
9. Donald W. Breck., *Zeolite Molecular Sieves*(1974)
10. Thaddeus E. Whyte., *Perspectives in Molecular Sieve Science*(1988)