

부텐 혼합물의 중합

趙義煥 · 朴贊彥

한국 과학원 화학 및 화학공학과

(1977년 9월 8일 접수)

Polymerization of Mixed Butenes

Iwhan Cho and Chan-Eon Park

*Department of Chemical Science,
Korea Advanced Institute of Science,
Seoul 131, Korea*

(Received September 8, 1977)

요약 : 납사 분해공정중의 부타디엔의 분리과정에서 얻어지는 부산물인 부텐혼합물을 여러가지 반응조건에서 양이온 중합시켜 폴리부텐을 얻었다. 부텐혼합물은 G.C.를 사용하여 그 조성을 분석하였던 바 불포화 화합물이 80%에 달했다. 중합촉매로는 황산과 프리델크래프트 촉매인 AlCl_3 와 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 를 사용하였으며 AlCl_3 는 2-nitropropane의 용액을 만들어 사용하였다.

황산촉매를 쓰면 dimer, trimer, tetramer가 주로 생성되었으며 AlCl_3 를 사용하면 점도가 큰 유체상의 중합체를 얻었고 G.P.C.로 분석한 결과 최고 분자량이 20,000 정도였다. 촉매의 농도를 증가시키면 폴리부텐의 수득율은 증가했으나 분자량이 작은 폴리부텐의 생성이 많았다.

알칼리 수용액을 써서 촉매를 제거할 때 현탁액이 형성되어 중합체와 쉽게 분리가 되지 않았으며 폴리부텐의 분석은 GC, IR, NMR을 사용하였는데 주로 이소부텐의 중합체임을 알았다.

Abstract: The product butene mixture (B-B raffinate) from butadiene production in naphtha cracking plant was directly polymerized under various reaction conditions in search for the possible application of otherwise wasted product.

Analysis of butene mixture by gas chromatography indicated that unsaturated components were added up to 80%. Sulfuric acid, aluminum chloride and boron trifluoride etherate were used as catalysts. Aluminum chloride was dissolved in 2-nitropropane before use. While sulfuric acid system yielded only oligomers of very low molecular weight product, aluminum chloride gave the high molecular weight product.

As the amount of catalyst increase, the total yield of polymer increased but large portion of the product was low molecular weight materials.

Difficulty was encountered in removing the catalyst after the reaction. Alkali washing often gave rather stable emulsion which did not separate readily on standing. Addition of inorganic salts helped somewhat. After washing and vacuum stripping of volatiles the resinous product was obtained as final products.

1. 서 론

부텐혼합물은 석유정제 과정에서 나오는 납사를 크래킹하여 얻어지는 C_4 유분에서 부타디엔을 제거한 나머지로써 isobutene, 1-butene, trans-2-butene, cis-2-butene, n-butane, isobutane 등으로 구성되어 있는데 본 연구는 이러한 부텐 혼합물을 성분별로 분리하지 않고 직접 중합시켜 수지상 재료를 합성하여 그 용도를 개발하여 보고저 하는 것이다.

주로 불포화 화합물로 구성되어 있는 부텐혼합물에 관한 연구는 1950년대까지는 주로 dimer에 해당하는 옥탄류를 만들어 휘발유로 사용하는데 주력하였고^{12~17}, 1960년대 이후 부터는 석유수지로서 개발되기 시작했다. 수지를 만들기 위하여 부텐 혼합물의 중합뿐만 아니라 styrene, acrylates, acrylonitrile, halogenated ethylene, vinylsters 등을 섞어서 공중합 하기도 했다¹.

중합은 황산이나, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3 같은 산을 촉매로 쓰는 양이온 개시제에 의한 첨가 중합반응이며 단일 중합체가 아니라 여러 가지 모노마의 공중합체라고 할 수 있다. 폴리부텐은 분자량에 따라 액체상태, 점도가 큰 유체상태 또는 플라스틱 같은 상태로도 나타나는데¹ 본 논문에서는 현재 대한 석유공사의 울산 공장에서 생산되는 부텐혼합물을 써서 촉매의 종류, 촉매의 양, 반응온도를 바꿔가면서 중합을 진행시켰고 얻어지는 중합체의 성질을 조사 추구하였다.

2. 실험

2.1. 모노마의 분석

모노마의 액화: 대한 석유공사에서 나온 부텐혼합물의 수분을 제거하기 위하여 molecular sieve $4\text{\AA}$ 를 통과시킨다음 dry ice-methanol(-78°C)을

채운 냉각장치를 써서 액화시킨 뒤 냉장고(-10°C)에 보관하면서 사용했다.

Gas Chromatography: Column은 직경 $1/8''$ 의 동관 16 ft에 20% DMS*에 Chromosorb W를 채워 사용하였다.

이때 온도는 얼음과 소금을 써서 $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ 를 유지시켰으며 detector는 FID**, 헬륨 가스 유속은 15ml/min을 사용하였으며 이때 retention time은 50분 정도였다.

*DMS: Dimethylsulfolane

**FID: Flame Ionization Detector

2.2. 중합반응

촉매의 조제: 황산(함량 97%), boron trifluoride etherate는 직접 부텐혼합물에 가하였고, aluminum chloride는 2-nitropropane 1 ml 당 2×10^{-3} mol을 녹여서 사용하였다²⁰.

실험방법: Dewar bottle을 써서 온도를 일정하게 유지시키면서 7시간 동안 방치하여 중합시킨 뒤 petroleum ether로 중합체를 녹여서 분액깔때기에 옮겨 담고 즉시 10% NaOH 수용액으로 일정량 가하여 흔들어 주어 촉매를 제거한다. 10% NaOH 수용액으로 세번 씻고 물로 한번 씻는다.

위에서 얻은 petroleum ether에 녹아 있는 중합체의 무게를 용매를 날린 뒤 재고, 다시 진공 증류한 뒤 무게를 재어 수득율을 계산하였다.

2.3. 중합체의 분석

미반응물의 분석: 중합시킨 다음 반응하지 않은 부분을 채취하여 G.C.로 분석하고 원래의 모노마와 비교하여 중합체의 조성을 추정하였다. G.C.는 Varian M 2800을 사용하였다.

IR 및 NMR 분석: 각 조건에서 얻은 중합체를 KBr pellet으로 만들어 I.R.을 찍고 CCl_4 에 녹여

NMR을 찍었다. 또한 진공증류에서 얻은 액체를 CCl_4 에 녹여 NMR을 찍어 비교하였다.

I. R.은 Perkin-Elmer Model 267을 NMR은 Varian T-60A를 사용하였다.

Gel Permeation Chromatography (G. P. C.): G. P. C. 분석에서 용매는 THF를 사용하였고 농도는 0.25 W/V%로 맞추었으며 굴절율 검출기를 사용하였다. Column은 waters 제품의 styragel column과 M-styragel column은 세공크기가 100A과 10⁴A 자리를 연결하여 사용하였다. 기기는 Waters Associate ALC/GPC 244를 사용했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모노마의 분석

현재 우리나라에서 생산되는 부텐혼합물의 조성은 대한 석유공사에서 얻은 G. C. 자료와 비교해서 검토하였는데 propane, propylene, isobutane, n-butane, 1-butane, isobutane, trans-2-butene, cis-butene, methylacetylene, 1,3-butadiene, 1,2-butadiene, ethylacetylene, vinylacetylene, C_5^+ 등으로 10가지가 넘는 성분을 갖는 복잡한 혼합물임을 알 수 있었다.

본 실험에서는 DMS column을 사용했는데 Figure 1은 DMS column을 쓴 gas chromatogram이며 그 분석값은 Table I에 보였다.

Figure 1에서 보듯이 3번째의 가장 큰 피크가 굴곡을 가지고 있는데 이것은 1-butene과 iso-

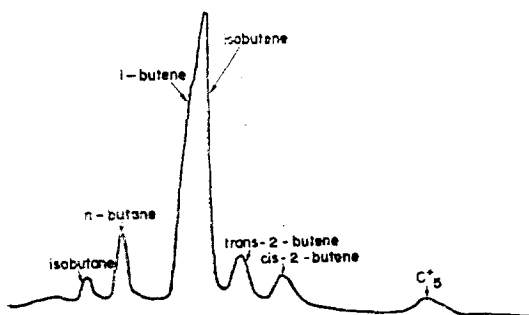


Figure 1. Gas chromatogram of butene mixture column: Dimethylsulfolane-Chromosorb W 1/8 Inch Diameter, 16ft long, at -10°C

Table I. Composition of the Butene Mixture Used in the Present Work

Compounds	wt%
isobutane	2.9
n-butane	8.6
1-butene & isobutene	66.8
trans-2-butene	10.7
cis-2-butene	7.0
C_5^+	3.7

butene이 아직 분리되지 않았기 때문이다. 분리하려면 column의 길이를 50 ft 정도로 늘이면 가능하다고 보여진다¹⁹. Table I은 중합반응에 참여할 수 있는 불포화 탄화수소가 80 % 이상임을 보여주고 있다.

3.2. 중합반응

황산 촉매: 97 % 황산을 사용했을 때 중합체는 점도가 비교적 낮은 액체상태이며 0.4mmHg의 진공증류에서 대부분 증류되고 말았다.

진공 증류를 하고 남은 나머지 중합체도 액체 상태이며 증류온도로부터 생성물이 주로 dimer, trimer, tetramer임을 알 수 있다. Table II에서 보면 황산촉매의 양이 증가함에 따라 수득율이 증가함을 알 수 있다.

Table II. Sulfuric Acid-Catalyzed Polymerization: Effect of Catalyst Concentration on Polymer Yields. Polymerization Temperature -20°C

Butenes Feed (g)	Sulfuric Acid (ml)	Polymer (g)	Yield (%)	Amount of Volatiles Distilled Under Vacuum (g)
21.6	0.119	0.3	1.4	0.2
20.9	0.230	4.3	20.6	4.2
21.5	0.472	7.6	35.3	6.5
20.7	0.909	11.1	53.6	9.2

Borontrifluoride etherate 촉매: 중합체가 액체 상태이며 진공 증류 후에는 약간 끈적끈적해졌으며 여전히 상태는 액체상태라고 할 수 있다. 중합실험의 결과가 Table III에 정리되었다.

Aluminum Chloride 촉매: 생성된 중합체는 점도

Table III. Boron Trifluoride Etherate-Catalyzed Polymerization: Effect of Catalyst Concentration on Polymer Yields. Polymerization Temperature -20°C .

Butenes Feed (g)	Borontrifluoride etherate (ml)	Polymer (g)	Yield (%)	Amount of Volatiles Distilled Under Vacuum (g)
19.4	0.490	11.9	61.3	4.0
20.3	1.240	12.3	60.6	4.6
20.8	2.099	13.4	64.4	4.4
21.6	4.360	11.8	54.6	3.5

가 높은 액체 상태였다. 분액깔대기를 써서 촉매를 제거하는 과정에서 10% NaOH 수용액으로 촉매를 불활성화시키고 분리하려 노력하였는데 AlCl_3 가 NaOH와 반응해서 백색 고체상인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 형성하여 일부는 침전하고 일부는 petroleum ether 층에 분산되어 있어 침전한 것은 제거가 용이하나 분산되어 있는 것은 분리하는데 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라 완전히 제거하기 어려웠다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 완전히 제거하기 위하여서는 여러차례의 세척과정이 필요하였다. 또한 물층에서 중합체를 완전 분리하지 않고서 정확한 수득율을 알기는 어려웠다. 본 실험에서 촉매를 제거하려면 할수록 수득율이 감소했는데 이것은 촉매를 제거할 때 중합체의 손실이 크기 때문이다.

Table IV. Aluminum Chloride-Catalyzed Polymerization: Effect of Catalyst Concentration on Polymer Yields. Temperature -20°C .

Butenes Feed (g)	*Aluminum Chloride (ml)	Polymer (g)	Yield (%)	Amount of Volatiles Distilled Under Vacuum (g)
22.4	1.12	5.9	26.3	1.6
22.6	2.26	5.8	25.7	1.4
23.9	4.78	9.7	40.6	2.1
26.4	10.56	10.0	37.9	1.9
23.4	18.72	9.9	42.3	1.9

* 2×10^{-3} M/ml AlCl_3 in 2-nitropropane

Table IV에서 촉매의 양이 증가함에 따라 수득율이 증가하는 것을 알 수 있으나 비례관계를 나타내지 않는 것은 촉매 제거 과정에서 촉매의 양

이 많을수록 더 많은 횟수의 세척이 필요하여 중합체의 손실이 더 많아지기 때문이다. 합체를 가열하면 색이 없던 중합체가 붉은색을 띠게 되며 점차로 검붉은 색으로 변하는데 색이 변해 가면서 점성도는 떨어지며 투명도도 떨어지는 것을 알았다. 이와 같은 현상은 중합체에서 촉매제거가 완전히 되지 않아서 남아있는 촉매가 중합체와 반응하여 중합체가 분해되기 때문이라고 생각된다. 또한 촉매의 제거가 잘 될수록 색이 변하는 온도가 높아지는 것을 관찰했다.

황산, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, AlCl_3 의 3가지 촉매를 비교하여 볼 때 프리델크래프트 촉매가 산 촉매보다 활성이 크며 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 촉매보다 AlCl_3 촉매가 더 활성이 컸으며 분자량이 큰 중합체를 얻을 수 있었다.

3.3. 중합체의 분석

Gas Chromatography: 중합에 사용한 분헨 혼합물의 G.C.와 중합반응 후 반응하지 않은 부분의 G.C.를 비교하면 isobutene과 1-butene만의 분율이 줄고 나머지는 증가함을 보여준다.

Table V는 중합반응에는 주로 isobutene과 1-butene이 참가했음을 보여준다. 2-Butene들은 중합에 참여할 것으로 기대되나 오히려 중합체의 분자량을 감소시키는 것으로 보고되어 있다⁵.

Table V. Composition of Butene Mixture before and after Polymerization.

Compounds	Composition of Feed Butene Mixture (%)	Composition of Effluent Butene Mixture after polymerization (%)
Isobutane	6.0	6.3
n-butane	8.9	11.7
1-butene & isobutene	68.9	46.9
trans-2-butene	8.9	17.2
cis-2-butene	4.3	14.1
C_5^+	3.0	3.9

중합체의 구조: 합성된 중합체의 I.R.와 N.M.R. 스펙트럼이 Figure 2와 3에 보였는데 Figure 2는 AlCl_3 촉매로 만든 폴리부텐의 I.R.인데 이것은 이소부텐의 I.R.과 거의 일치함을 알 수

있다. Figure 2의 I.R. 스펙트럼에서 7.2와 7.3의 흡수띠는 gemdimethyl 기의 특성흡수띠이며 Figure 3은 AlCl_3 를 촉매로 만든 폴리부텐의 N.M.R. 인데 1.49와 1.28 ppm에서의 두 피크의 양성자 수의 비가 1대 3에 접근하는 것으로 보아 다음의 구조식과 같은 폴리이소부텐

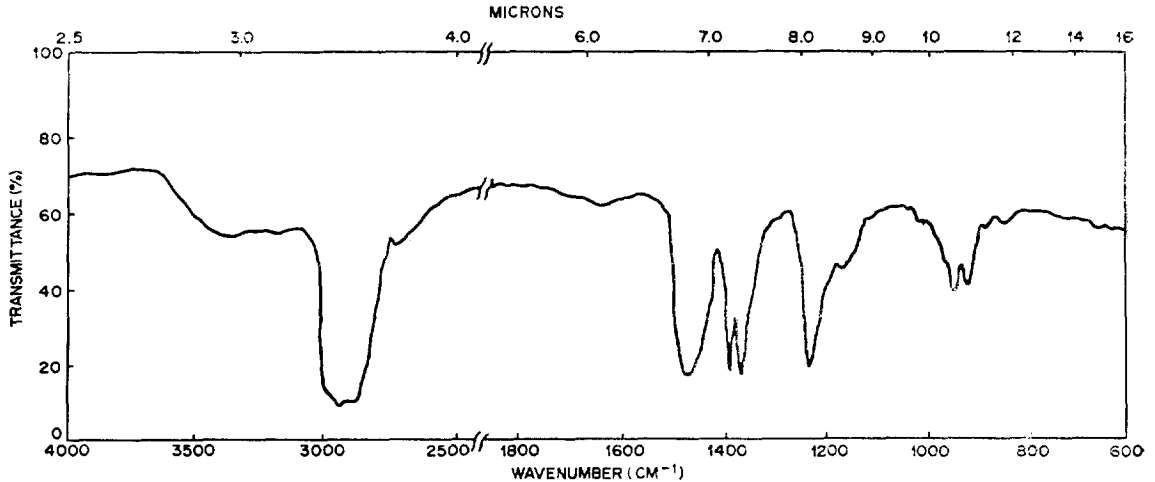
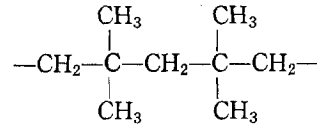


Figure 2. I.R. spectrum of the Polymer from butene mixture

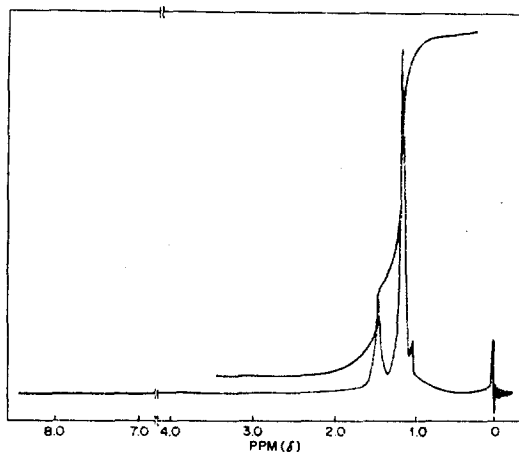


Figure 3. NMR spectrum of the Polymer from butene mixture

위에서 살펴본 G.C., I.R., N.M.R.의 자료로부터 폴리부텐은 거의 이소부텐만이 중합하여 이루어졌고 약간의 1-부텐과 2-부텐들이 중합반응에 참가하는 것을 알 수 있다. 이것은 이소부텐이 다른 모노마보다 반응성이 강하기 때문이

다¹.의 골격을 찾아 낼 수가 있다².

다¹.

이소부텐만의 반응이라면 분자량이 큰 중합체가 생성되는데 1-butene, trans-2-butene, cis-2-butene이 있어 중독작용을 해서 분자량을 떨어뜨리고 있으며 이소부텐의 중합반응에서 1-butene 함량이 증가할수록 반비례로 분자량이 감소하고 또한 2-butene이 1-butene보다 더 분자량을 낮추는 역할을 한다고 보고되어있다⁵.

Gel permeation chromatography: G.P.C.의 굴절을 검출기로 여러가지 조건에서 생성된 폴리부텐을 분석하여 보니 저 분자량 부분이 negative peak로 나타나서 분자량 분포에 대한 정량적인 분석이 어려웠다.

각조건에서 얻어진 폴리부텐의 G.P.C. 분석자료에서 제일 먼저 나오는 부분의 elution volume을 가지고 폴리스티렌을 표준으로 하여 검정한 뒤 분자량을 계산하여 보면 Table VI와 같다.

Table VI에서 보면 촉매의 농도가 증가함에 따라 분자량이 감소하는 것을 알 수 있으며 촉매로서 AlCl_3 를 사용하면 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 를 사용할

Table V. Polymer Molecular Weights Estimated by Gel Permeation Chromatograms.

Catalysts	Concentration (mol/g)	Reaction Temperature (°C)	Elution Volume (ml)	Molecular Weight*
AlCl ₃	0.2×10^{-3}	-20	26.8	19000
AlCl ₃	0.8×10^{-3}	-20	27.25	16000
AlCl ₃	0.2×10^{-3}	0	26.25	22000
AlCl ₃	0.8×10^{-3}	0	27.25	16000
BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	0.2×10^{-3}	-20	28.30	12000
BF ₃ O(C ₂ H ₅) ₂	0.8×10^{-3}	-20	28.35	10000

* Highest molecular weights of mixed Butenes estimated from G. P. C. data

때보다 분자량이 훨씬 큰 폴리부텐을 얻었다. 또한 반응 온도가 -20°C 일때와 0°C 일때 분자량을 비교해 보면 별로 차이가 없는 것으로 나타났다. 반응을 dry ice-methanol (-78°C) 중에서 진행시켰는데 반응이 거의 일어나지 않았다.

4. 결 론

부텐혼합물을 G. C.를 써서 분석한 결과 주로 isobutane, n-butane, 1-butene, isobutene, trans-2-butene, cis-2-butene 및 C₅⁺로 구성되어 있으며 그중 중합에 참가할 수 있는 불포화 화합물이 대략 80~90 %를 차지하였다.

부텐혼합물중 주로 isobutene이 중합하여 폴리부텐을 형성하며 약간의 1-butene과 2-butenes가 중합반응에 참가하나 분자량의 감소를 초래함을 알았다.

황산촉매를 사용하여 중합시키면 주로 dimer, trimer, tetramer가 생성되었으며 프리델 크래프트 촉매를 사용하면 점도가 큰 유체의 폴리부텐이 얻어지는 데 AlCl₃ 촉매를 사용할 때 BF₃·O(C₂H₅)₂ 촉매를 사용할 때 보다 분자량이 큰 폴리부텐을 얻었다. 촉매의 양이 증가함에 따라 수득율이 증가했으나 분자량은 감소하였다. 촉매의 완전한 제거에 있어 많은 문제점이 있으며 새로운 제거방법의 모색이 필요함을 알았다.

인 용 문 헌

1. C. E. Morell, "Butylenes," *Encyclopedia of*

Chemical Technology, Vol. 3, 2nd ed., 1966, pp. 830~865.

2. D. J. Buckley, "Butylene Polymers," *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 2, 1965, pp. 745~795.

3. J. Findlay, "Petroleum Resins," *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 9, 1968, pp. 853~860.

4. P. O. Powers, "Hydrocarbon Resins," *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, 2nd ed., 1966, pp. 242~262.

5. R. M. Thomas, W. J. Sparks, P. Frolich, M. Otto and M. Mueller-Cunardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 276 (1940).

6. A. Taketa, *Chemical Economy and Engineering Review*, **8**(3), 26~30 (1976).

7. J. P. Kennedy and R. M. Thomas, *J. Polymer Sci.*, **46**, 233 (1960).

8. J. P. Kennedy and R. M. Thomas, *ibid.*, **49**, 189 (1961).

9. J. P. Kennedy and R. M. Thomas, *ibid.*, **46**, 481 (1960).

10. 手塚七五郎, 石油と石油化学, **14** (5), 96 (1968).

11. W. F. Haddon, Jr., R. S. Porter, and J. F. Johnson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1371 (1964).

12. V. N. Ipatieff, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1067 (1935).

13. A. Farkas and L. Farkas, *Ind. Eng. Chem.*, **34**(6) (1942).

14. V. N. Ipatieff and R. E. Schaad, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 596 (1938).

15. J. W. Brooks, *Ind. Eng. Chem.*, **41**(8), 1964 (1949).

16. C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **37**(6), 543 (1945).

17. M. Van Sinkle, "Aviation Gasoline Manufacture", pp. 133~49 New York, McGraw-Hill Book Co., 1944.

18. R. Feinland, A. J. Andreatch and D. P.

부텐 화합물의 중합

- Cotrupe, *Analyt. Chem.*, **33**(8), 991 (1961). 21. Japanese patent, 70-25,710 (August 25, 1970).
19. E. M. Fredericks and F. R. Brooks, *Analyt. Chem.*, **28**(3), 297 (1956). 22. Japanese patent, 72-45,831 (November 18, 1972).
20. L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.*, **40**(11), 2072 (1948). 23. Japanese patent, 74-26,517 (July 9, 1974).