

합성 윤활유 제조를 위한 퍼옥사이드계 개시제를 이용한 이소파라핀의 단독 알킬레이션

카드카 로산 · 이상우 · 김용운* · 유재욱* · 임진형†

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부 고분자공학전공, *SK 이노베이션
(2014년 1월 21일 접수, 2014년 2월 17일 수정, 2014년 3월 7일 채택)

Single-molecule Alkylation of Isoparaffin Using Peroxide Initiator for Making Synthetic Lubricant

Roshan Khadka, Sang-Woo Lee, Yong-Woon Kim*, Jae-Wook Ryu*, and Jin-Heong Yim†

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Chungnam 330-717, Korea
*SK innovation, 140-1, Wonchon-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea

(Received January 21, 2014; Revised February 17, 2014; Accepted March 7, 2014)

초록: 폴리알파올레핀은 낮은 유동점, 높은 점도지수와 같은 물리화학적 특성이 기존의 광유보다 우수한 합성윤활유이다. 본 논문은 퍼옥사이드계 개시제를 이용하여 올레핀을 사용하지 않고 이소파라핀 분자간의 알킬레이션 반응을 통한 합성 윤활유 제조에 관한 새로운 경로를 제시한다. 평균 탄소수가 i-C₁₆, i-C₁₈, 그리고 i-C₂₃인 세가지 장쇄 이소파라핀의 알킬레이션과 i-C₁₈과 2-pentene의 알킬레이션을 di-tert butyl peroxide 라디칼 개시제를 사용하여 여러 가지 반응조건에서 수행하여 단독 알킬레이션 반응 경로를 확인하였다. 세가지 유분으로 제조된 알킬레이트를 합성 윤활유로의 적용 가능성을 알아보기 위하여 동점도, 점도지수, 및 유동점을 조사하였다. i-C₁₆ 및 i-C₁₈ 유분으로 제조된 단독 알킬레이트는 극초고점도지수(>140)와 낮은 유동점(<30 °C)을 보였다.

Abstract: Polyalphaolefin (PAO) is a synthetic lubricant that is superior to mineral-based lubricants in terms of physical and chemical characteristics such as low pour point (PP), and high viscosity index (VI). This paper first reports a novel preparation route for a synthetic lubricant via alkylation of isoparaffins using a peroxide initiator without olefin. Alkylation of three kinds of isoparaffins such as i-C₁₆, i-C₁₈, and i-C₂₃ as well as alkylation of i-C₁₈ with 2-pentene using di-tert butyl peroxide initiator were conducted under various conditions to confirm alkylation reaction from isoparaffins themselves i.e; Single-molecule alkylation. Various properties of each alkylates (VI and PP) were investigated as a synthetic lubricant. Single-molecule alkylation made from i-C₁₆ and i-C₁₈ showed ultra high VI (>140) and low PP (<30 °C).

Keywords: alkylation, lubricant, polyalphaolefin, iso-paraffin, viscosity index.

서 론

폴리알파올레핀(PAO)은 α -올레핀의 이온중합을 통하여 만들어진 탄화수소계 올리고머이다. 기존 PAO의 합성과정은 일반적으로 다음 세가지 단계; (i) C₄-C₂₀탄소 수를 가지는 α -올레핀의 올리고머화 반응, (ii) 포화탄화수소를 가지는 올리고머를 만들기 위한 수소화 공정, (iii) 100도에서의 동점도가 2에서 100 cSt를 가지는 다양한 용도의 합성 윤활유제조를 위한 분별증류 공정으로 구성되어 있다.^{1,2} PAO계 합성 윤활유는 기존의 광유보다 우수한 열산화 특성, 낮은 유동점, 높은 점도지수, 낮은 독성을 가져 고급 엔진오일, 기어오일, 트랜스미션오일, 컴프레셔/펌프 오일에 적용되어 오고 있다.

한편, 알킬레이션 반응은 석유화학업계에서 전통적으로 C₄계 이소파라핀과 올레핀을 불산 또는 황산촉매를 이용하여 고옥탄가의 가솔린을 제조하는 공정에 응용되어 왔다.^{3,4} 하지만, 강산촉매는 부식성과 환경적으로 독성을 가지기 때문에 이온성 액체촉매와^{5,6} 제올라이트 촉매가⁷⁻⁹ 이소파라핀과 올레핀의 알킬레이션 공정적용을 위하여 연구되어져 왔다. 알킬레이션 공정은 주로 C₄-C₅와 같이 낮은 탄화수소의 이소파라핀과 올레핀의 반응으로 연구되어져 왔으나, 최근에 장쇄의 탄소수(>C₁₀)를 가지는 이소파라핀과 올레핀의 알킬레이션을 통하여 고점도지수와 낮은 유동점을 가지는 윤활유 적용연구도 보고되고 있다.^{10,11} 고급 윤활유로의 응용을 위해서는 높은 점도지수(viscosity index; VI)와 낮은 유동점(pour point; PP)을 가지는 것이 필수적이다. 높은 점도지수는 윤활

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr

유가 온도의 급격한 변화에도 점도가 적게 변하는 것을 의미한다. 유동점은 중력에 의해서 자연스럽게 유동하는 최저 온도를 의미한다. Le 등은 라디칼 개시제인 *ditertiary butyl peroxide*(DTBP)를 이용하여 장쇄의 이소파라핀과 올레핀의 알킬레이션 반응으로 높은 점도지수와 낮은 유동점을 가지는 윤활유를 제조할 수 있다고 보고한 바 있다.¹¹ DTBP계 라디칼 개시제는 알킬레이션 반응과정중에 부산물로 *tert*-부탄올로 전환되게 된다. *tert*-부탄올은 과산화수소의 반응으로 DTBP로 재생이 가능하기 때문에 DTBP를 이용한 알킬레이션 공정은 환경친화적이고 경제적이다.^{12,13}

현재까지 보고된 이소파라핀의 알킬레이션 반응에서 올레핀의 사용은 필수불가적이었다. 그러나 본 논문에서는 올레핀을 사용하지 않는 이소파라핀의 알킬레이션, 소위 “단독 알킬레이션”에 대하여 처음으로 보고한다. 퍼옥사이드계 개시제를 이용하여 올레핀의 첨가없이 장쇄 이소파라핀의 단독 알킬레이션으로부터 PAO와 유사한 초고점도지수를 가지는 알킬레이트 제조를 위한 연구를 수행하였다. 평균 탄소수가 *i*-C₁₆, *i*-C₁₈, 그리고 *i*-C₂₃인 세가지 장쇄 이소파라핀의 알킬레이션과 *i*-C₁₈과 2-pentene의 알킬레이션을 DTBP 라디칼 개시제를 사용하여 여러 가지 반응조건에서 수행하여 알킬레이션 반응을 확인하였다. 제조된 알킬레이트를 합성 윤활유로의 적용 가능성을 알아보기 위하여 동점도, 점도지수, 유동점을 조사하였다.

실 험

시약 & 재료. 라디칼개시제로 사용된 *di-tert butyl peroxide* (Sigma-Aldrich)와 알킬레이션 반응에 사용된 2-pentene (Sigma-Aldrich)은 별도의 정제없이 사용하였다. 세가지 종류의 이소파라핀(*i*-C₁₆, *i*-C₁₈, and *i*-C₂₃) 유분은 SK 이노베이션에서 공급받아 사용하였다. 평균 탄소수가 16인 *i*-C₁₆는 탄소수가 15~18의 분포를 보이는 *normal*-파라핀, *iso*-파라핀의 혼합물로 *iso*-파라핀의 함량이 >79%이고, 평균 탄소수가 18인 *i*-C₁₈는 탄소수가 거의 18의 *normal*-파라핀, *iso*-파라핀의 혼합물로 *iso*-파라핀의 함량이 >86%이고, *i*-C₂₃는 탄소수가 15~30의 분포를 보이는 *normal*-파라핀, *iso*-파라핀의 혼합물로 *iso*-파라핀의 함량이 >53%이었다.

이소파라핀 알킬레이션 반응. *i*-C₁₈ 유분과 2-pentene간의 알킬레이션 반응을 반응시간, 온도, 개시제량, 올레핀/이소파라핀의 몰비를 변화시키며 고압반응기에서 수행하였다. 질소 분위기하에서 이소파라핀 및 2-pentene을 메스실린더에 정량하고 케틀러로 고압반응기에 투입하였다. 반응온도에 도달하면 DTBP를 주사기로 반응기에 주입하여 알킬레이션 반응을 시작하였다. 반응이 끝나면 4구 플라스크에 생성물을 옮긴 후 에 후처리를 실시하였다. 분액 깔대기를 사용하여 에탄올과 증류수로 수 차례 세척하여 미반응 개시제와 부산물로 나오

는 *tert*-부탄올을 제거하고 110도 진공하에서 미반응 올레핀을 제거하였다. 이소파라핀만으로 수행된 단독 알킬레이션은 2-pentene을 사용하지 않는 점 외에는 상기 알킬레이션 절차와 동일하게 실시하였다.

알킬레이트 특성분석. 동점도(Kinematic viscosity; KV)는 모세관형 HOUILLON viscometer(ISL 사)를 사용하여 측정하였다. 표준오일(CANNON Instrument Company)을 사용하여 점도를 보정하여 동점도를 결정하였다. 점도지수는 상기 점도계를 사용한 40 °C와 100 °C에서 측정된 값으로 계산하였다. 생성 알킬레이트의 끓는점 및 탄소수 분포는 SIMDIS (ASTM D2887, 6890 GC, Agilent Technologies)를 사용하여 측정하였고 유동점은 MPP 5Gs(ISL 사)를 이용하여 측정하였다. 생성 알킬레이트의 분자질량분포는 Field-desorption-time-of-flight mass spectrometer(FD-TOF-MS, JMS-T100GC; JEOL, JAPAN)를 이용하여 분석하였다.

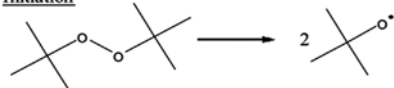
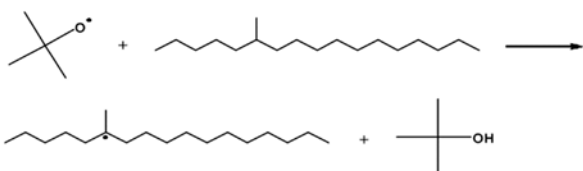
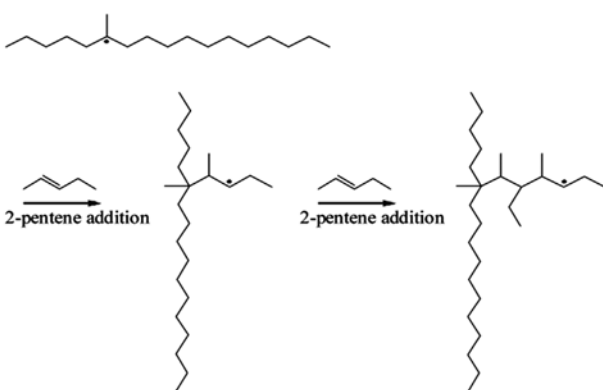
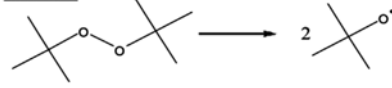
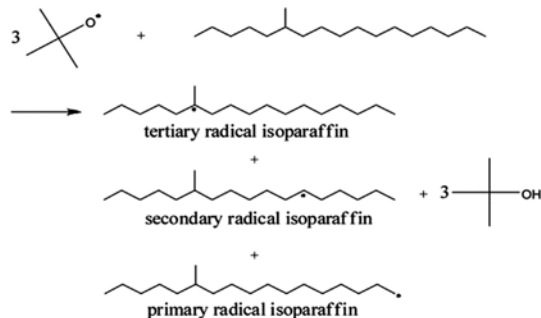
결과 및 토론

Table 1은 알킬레이션 반응온도, 온도, DTBP 함량과 2-

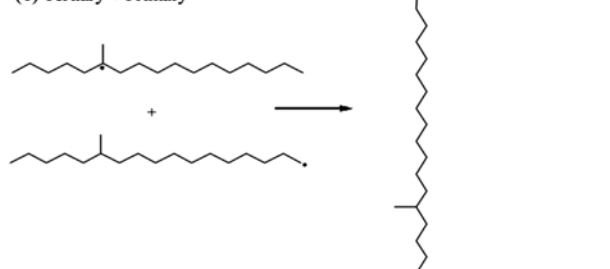
Table 1. Variations of Kinematic Viscosity of Products from Alkylation of Isoparaffin (*i*-C₁₈) and 2-pentene under Various Experimental Conditions^a

Reaction time (min)	Reaction temperature (°C)	DTBP amount (%)	2-pentene/ <i>i</i> -C ₁₈ molar ratio	Kinematic viscosity cSt @ 40 °C	Remark
-	-	-	-	3.6	<i>i</i> -C ₁₈ feed
30	150	20	0.33	4.3	-
60	150	20	0.33	4.5	-
120	150	20	0.33	5.6	-
180	150	20	0.33	5.3	-
240	150	20	0.33	5.5	-
120	120	20	0.33	3.9	-
120	150	20	0.33	5.4	VI=137
120	180	20	0.33	7.6	-
120	200	20	0.33	7.6	-
120	150	5	0.33	4.4	-
120	150	10	0.33	4.9	-
120	150	20	0.33	5.4	-
120	150	30	0.33	9.3	-
120	150	20	0.33	5.4	-
120	150	20	0.20	6.9	-
120	150	20	0.13	7.3	-
120	150	20	0.05	8.1	-
120	150	20	0.00	8.6	VI=150

^aReaction pressure = 5 atm.

(a) $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ alkylationInitiationPrimary radical transferAlkylation(b) $i\text{-C}_{18}$ alkylationInitiationPrimary radical transferRecombination

(1) Tertiary + Primary



Scheme 1. Simple plausible alkylation pathways of (a) $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$; (b) $i\text{-C}_{18}$ only using DTBP initiator.

pentene/ $i\text{-C}_{18}$ 몰비 변화에 따른 40°C 에서 측정된 생성물의 동점도의 변화를 나타내었다. DTBP가 20%, 반응온도 150°C 에서 반응시간 120분까지는 동점도가 상승하다가 그 이후부터는 일정한 값을 보이는 경향을 보인다. 같은 온도/개시제의 함량에서는 120분이 경과하면 $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 과의 반응에서 DTBP가 분해되고 $i\text{-C}_{18}$ 에 대한 2-pentene의 알킬레이션이 거의 종결된다는 것을 의미한다(Scheme 1참조). 생성물의 동점도는 반응온도에 따라 증가하는 경향이었으나 180°C 이상에서는 거의 변하지 않았다. 이것은 Scheme 1에서 보여주듯이 알킬레이션 단계에서 높은 온도로 인하여 2-pentene의 첨가가 두 분자 이상이 진행되어 상대적으로 높은 분자량의 $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 알킬레이트가 생성되었기 때문이라고 생각된다. 같은 반응온도/시간조건에서 DTBP의 함량을 증가시킨 경우 DTBP 분자의 분해로 인한 라디칼 농도가 높아져 알킬레이션 전환율이 높아져 생성물의 동점도가 커진다. 2-pentene/ $i\text{-C}_{18}$ 몰비를 변화시키며 이소파라핀과 올레핀간의 최적 조건을 도출하고자 하였다. 그런데 2-pentene/ $i\text{-C}_{18}$ 몰비를 감소할수록(올레핀 도입량의 감소) 생성물의 동점도가 지속적으로 상승하는 예상치 못한 결과를 얻었다.

Table 1의 2-pentene을 반응에 사용하지 않은 조건(2-pentene/ $i\text{-C}_{18}$ mol ratio = 0.00)에서 가장 높은 동점도(8.6 cSt)를 가지는 생성물을 형성하였다. 이것은 이소파라핀($i\text{-C}_{18}$) 분자끼리의 단독 알킬레이션(single-molecule alkylation)이 일어났음을 강력히 시사하는 것이다. Scheme 1(b)에 나타낸 것처럼 primary radical transfer가 일어나면 3종의 1차, 2차, 3차 라디칼이 생성될 수 있다. 이러한 라디칼들은 재결합과정을 통하여 긴 가지(branch)를 가지는 고분자화된 알킬레이트로 전환될 수 있다. Scheme 1(b)은 단순히 두 분자끼리의 재결합과정을 통한 이량체(dimer)를 묘사하였으나, 실질적으로는 두 분자의 이상의 재결합을 통하여 삼량체(trimer), 사량체(tetramer) 이상의 고분자량의 알킬레이트도 함께 생성될 수 있다.

Figure 1은 $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 알킬레이트와 $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레이트의 탄소수 분포를 나타내었다. $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 알킬레이트의 경우에 $\text{C}_{20}\sim\text{C}_{30}$ 사이에서 2-pentene이 일분자, 이분자, 삼분자가 각각 첨가되어 만들어진 알킬레이트 분자의 피크를 관찰할 수 있었다. 탄소수 C_{23} 은 $i\text{-C}_{18}$ 분자에 2-pentene이 일분자가 알킬레이션 된 것이고 C_{28} 은 2-pentene이 두 분자가

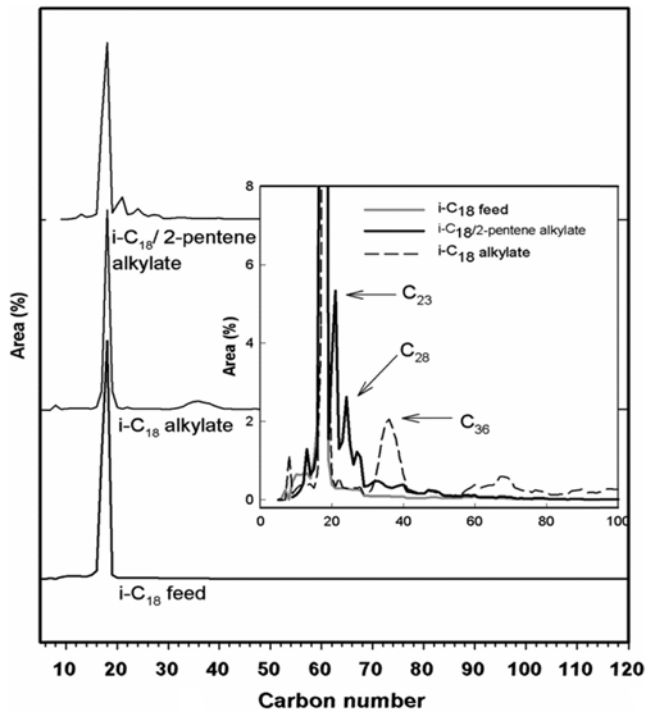


Figure 1. Carbon number distribution of the products made from the alkylation of $i\text{-C}_{18}$ /2-pentene and $i\text{-C}_{18}$. Experimental condition: reaction time = 120 min, reaction temperature = 150 °C, DTBP amount = 20 wt%, $i\text{-C}_{18}$ /2-pentene mole ratio = 3.

알킬레이션 된 것이다. 반면에, $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레이트의 경우에는 $i\text{-C}_{18}$ 두 분자가 알킬화반응으로 이량체의 생성을 나타내는 C_{36} 피크를 명확하게 보인다. 또한 $i\text{-C}_{18}$ 분자의 삼량체, 사량체를 나타내는 $\text{C}_{55}\sim\text{C}_{75}$ 넓은 분포의 피크가 존재하여 다양한 알킬레이트가 공존함을 알 수 있다.

Figure 2는 $i\text{-C}_{18}$ /2-pentene 알킬레이트와 $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레

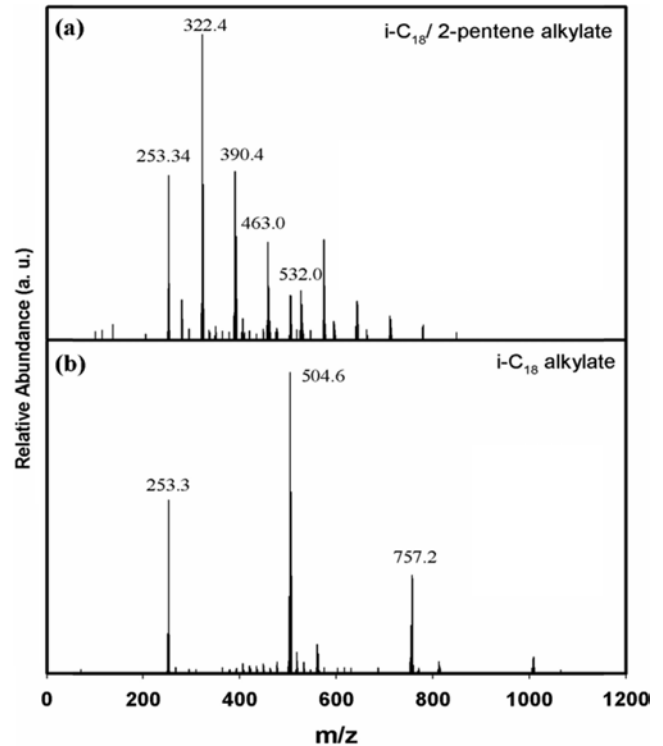


Figure 2. Mass distribution of the products made from the alkylation of (a) $i\text{-C}_{18}$ /2-pentene; (b) $i\text{-C}_{18}$ by TOF-MA spectroscopy.

이트의 분자무게 분포를 나타내었다. 분자무게(m/z)가 253.3은 미반응한 $i\text{-C}_{18}$ 의 어미이온의 피크이다. 그리고 분자무게(m/z)가 322.4, 463.0, 532.0은 각각 탄소 분포곡선에서 나타났던 2-pentene의 한 분자, 두 분자, 세 분자의 알킬레이트를 나타낸다. 탄소 분포곡선에서 나타나지 않았던 4분자에서 8분자까지의 2-pentene 알킬레이트도 넓은 분포로 공존하였

Table 2. Various Properties of Isoparaffin Alkylates Using Different Feeds of DTBP Initiator^a

Feed	DTBP amount (%)	Conversion (%) ^b	Kinematic viscosity		Viscosity index	Pour point (°C)	Remark
			cSt @ 40 °C	cSt @ 100 °C			
$i\text{-C}_{18}$	-	-	3.6	1.4	-	-	$i\text{-C}_{18}$ feed
	20	39	8.6	2.6	150	-30	-
$i\text{-C}_{16}$	-	-	2.9	n.m. ^c	-	-	$i\text{-C}_{16}$ feed
	10	n.m. ^c	4.4	n.m. ^c	n.m. ^c	n.m. ^c	
	20	36	6.4	2.1	150	-32	
	30	n.m. ^c	13.4	n.m. ^c	n.m. ^c	n.m. ^c	
$i\text{-C}_{23}$	-	-	12.2	3.6	104	-	$i\text{-C}_{23}$ feed
	10	n.m. ^c	20.0	n.m. ^c	n.n. ^c	n.m. ^c	
	20	37	41.2	6.9	124	-39	
	30	n.m. ^c	102.6	n.m. ^c	n.m. ^c	n.m. ^c	

^aExperimental condition : reaction time = 120 min, reaction temperature = 150 °C, reaction pressure = 5 atm. ^bConversion was measured by boiling point distribution curve. ^cNot measured.

다. 반면에, $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레이트의 경우에는 분자무게(m/z) 504.6과 757.2에서 $i\text{-C}_{18}$ 의 이량체와 삼량체에 해당하는 피크를 확인하여 단독 알킬레이션이 진행됨을 알 수 있었다.

이상에서 장쇄의 이소파라핀이 올레핀이 존재하지 않더라도 퍼옥사이드계 라디칼 개시제에 의하여 이소파라핀 2~4분자간의 단독 알킬레이션이 일어나 고비점의 알킬레이트 생성물을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

Table 2에서 세 가지의 장쇄 이소파라핀 유분의 단독 알킬화 반응을 수행하여 제조된 알킬레이트의 특성 분석을 수행하였다. $i\text{-C}_{16}$ 과 $i\text{-C}_{23}$ 유분에서도 DTBP 개시제의 함량이 증가할수록 동점도가 증가하였다. 이는 탄소수 15~25 범위의 장쇄의 이소파라핀 유분들이 라디칼 개시제에 의하여 효과적인 단독 알킬레이션이 일어난다는 것을 의미하는 것이다. 20%의 DTBP를 사용하여 제조한 장쇄 이소파라핀 단독 알킬레이트의 점도지수와 유동점을 살펴보면, 세 가지 단독 알킬레이트의 점도지수는 초고점도지수(>120) 이상을 만족하였다. 특

히 $i\text{-C}_{16}$ 과 $i\text{-C}_{18}$ 유분에서 만들어진 단독 알킬레이트는 극초고점도지수(>140)를 보였다. $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 알킬레이트와 $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레이트의 점도지수를 비교해 보면, $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레이트(VI=150)의 점도지수가 $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 알킬레이트(VI=137)보다 우수하였다.

이는 Scheme 1에서 보는 것처럼 $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 알킬레이트보다 $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레이트의 분자의 구조가 보다 장쇄의 가지(branch)를 가지기 때문이다. 세가지 유분에서 만들어진 단독 알킬레이트의 유동점도 윤활기유로 사용할 수 있는 낮은 값($<-30^\circ\text{C}$)을 보였다. Figure 3은 단독 알킬레이트의 끓는점 분포 곡선이다. 단독 알킬레이트의 질량 분율 60% 정도에서 반응물의 끓는점보다 높은 값을 보인다. 이것은 반응 유분이 알킬레이션 반응을 통하여 고분자량의 알킬레이트로 전환됨에 따른 끓는점의 상승이다. 따라서 전환율은 끓는점 분포곡선에서 반응물과 유리되는 질량분율에서 계산할 수 있다.

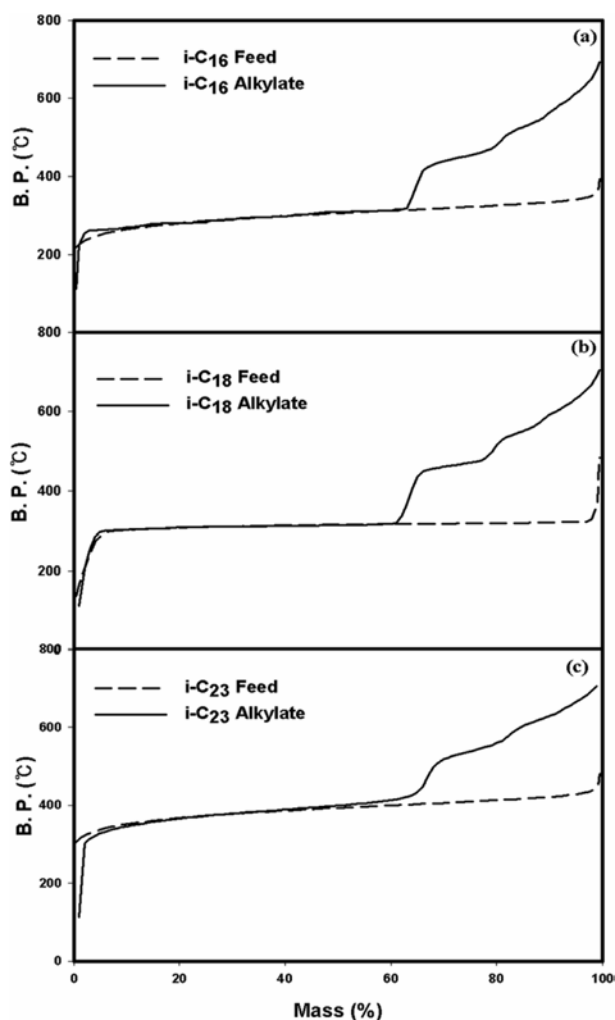


Figure 3. Boiling point distributions of various isoparaffin alkylates under the reaction at 150°C with 20 wt% DTBP initiator.

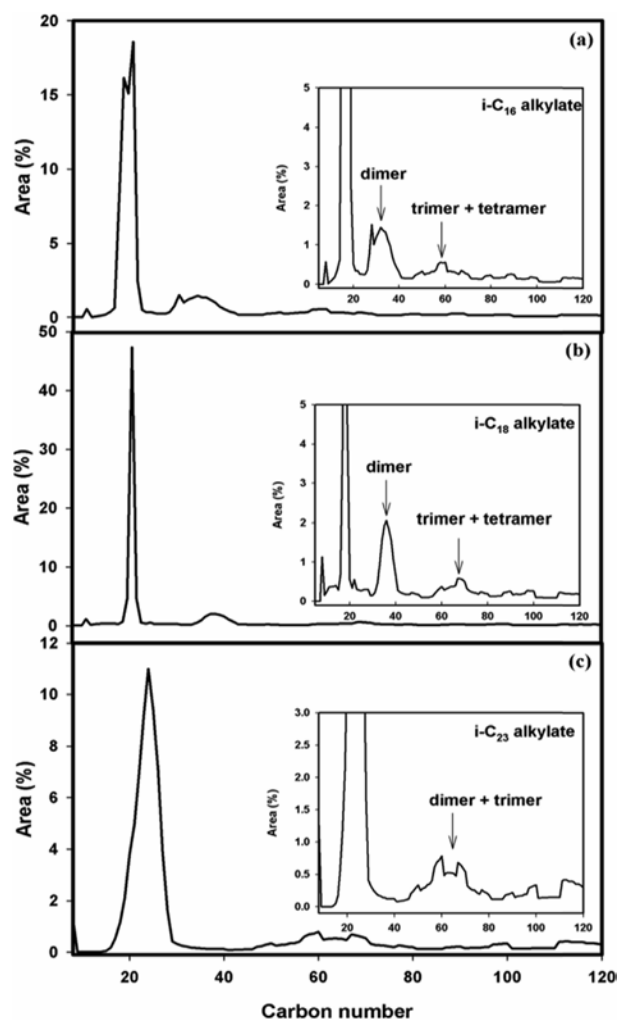


Figure 4. Carbon number distributions of various isoparaffin alkylates under the reaction at 150°C with 20 wt% DTBP initiator.

Scheme 1의 개시단계에서는 보여주는 바와 같이 DTBP 한 분자는 두 분자의 라디칼을 만들기 때문에 이론적으로 20%의 DTBP를 개시제를 사용하는 경우 약 40%의 전환율을 보일 수 있다. Table 2에서 20%의 DTBP를 개시제로 사용한 경우, 36~39%의 전환율을 나타내어 대부분의 DTBP분자가 단독 알킬레이션 반응에 참가했다고 판단된다. Figure 4는 세 가지 단독 알킬레이트의 탄소수 분포를 나타내었다. $i\text{-C}_{16}$ 과 $i\text{-C}_{18}$ 유분에서 만들어진 단독 알킬레이트의 주성분은 이량체인 반면에 $i\text{-C}_{23}$ 유분으로부터 만들어진 단독 알킬레이트의 주성분은 이량체로부터 삼량체까지의 넓은 분포를 보였다. 알킬레이트 분자구조가 가지화를 이룰 때 점도지수가 높기 때문에 가지형 구조를 가지는 $i\text{-C}_{16}$ 과 $i\text{-C}_{18}$ 유분에서 만들어진 단독 알킬레이트의 이량체가 Table 2에서 보이는 높은 점도지수(VI=150)에 기여했다고 생각된다. 반면에 망상형 구조가 예상되는 $i\text{-C}_{23}$ 유분으로부터 만들어진 단독 알킬레이트의 삼량체는 상대적으로 낮은 점도지수(VI=124)를 보였다. 고급 윤활유 제조를 위한 이소파라핀 반응물은 분자량 분포가 좁은 이소파라핀 유분을 쓰는 것이 점도지수 측면에서 유리하다고 판단된다.

결 론

기존에 보고된 알킬레이션 공정은 올레핀 분자가 이소파라핀에 첨가되는 것이었으나 본 논문에서는 처음으로 이소파라핀끼리의 알킬레이션이 가능함을 보고하였다. DTBP 개시제를 이용하여 세 가지 이소파라핀 분자($i\text{-C}_{16}$, $i\text{-C}_{18}$, and $i\text{-C}_{23}$) 간의 단독 알킬레이션 반응을 통하여 성공적으로 고급 윤활기유를 제조할 수 있었다. $i\text{-C}_{18}$ 단독 알킬레이트가 장쇄의 분자를 가지기 때문에 $i\text{-C}_{18}/2\text{-pentene}$ 알킬레이트보다 우수한 점도지수 특성을 보였다. 상대적으로 분자량 분포가 비교적

좁은 이소파라핀 유분($i\text{-C}_{16}$, $i\text{-C}_{18}$)으로 제조된 단독 알킬레이트는 극초고점도지수(>140)와 낮은 유동점(<-30 °C)을 보여 고급 합성 윤활유로써 적용이 가능하였다.

감사의 글: 이 논문은 2013년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7752 (2009).
2. R. Benda, J. Bullen, and A. Plomer, *J. Syn. Lub.*, **13**, 41 (1996).
3. M. R. Murphy, D. A. Blain, and A. S. Galiano-Roth, *J. Syn. Lub.*, **18**, 301 (2002).
4. C. B. Linn and A. V. Grosse, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 924 (1945).
5. L. F. Albright and K. V. Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2110 (1997).
6. S. J. Aschauer and A. Jess, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 16288 (2012).
7. S. I. Hommeltoft, U.S. Patent 7,923,594 (2011).
8. N. Rosenbach, Jr. and C. J. A. Mota, *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**, 691 (2005).
9. A. Feller, J.-O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo, and J. A. Lercher, *J. Catal.*, **220**, 192 (2003).
10. S. V. Nayak, P. A. Ramachandran, and M. P. Dudukovic, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 335 (2010).
11. S. Elomari, U.S. Patent 7,756,740 (2009).
12. Q. N. Le, R. A. Ware, and S. S. Wong, U.S. Patent 4,990,713 (1991).
13. M. K. Faraj, U.S. Patent 5,488,176 (1996).
14. F. H. Dickey, J. H. Raley, F. F. Rust, R. S. Treseder, and W. E. Vaughan, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1673 (1949).