

알킬 방향족 화합물의 촉매 수소화 반응에 의한 알킬 나프텐 기유의 제조에 관한 연구

최주환 · 한홍구 · 최응수 · 권오관

한국과학기술연구원 Tribology 연구실

A Study on the Synthesis of Alkyl Naphthenic Oil by the Catalytic Hydrogenation Reactions of Alkyl Aromatic Compound

Ju-Hwan Choi, Hung-Gu Han, Ung-Su Choi, Oh-Kwan Kwon

Tribology Laboratory, KIST

Abstract—The naphthenic base oil has been formulated to insulating and refrigerating oils. In the views of decreasing of the naphthenic crude oil, new sources as its replacement have been needed. To solve this situation, the synthesis of naphthenic oil has been carried under hydrogenation reactions of alkyl aromatic compounds using various catalysts. The structure of reaction products has been investigated using spectroscopic methods such as NMR, UV, IR and HPLC. On the basis of the experimental results, it was convinced that unsaturated aromatic ring was saturated to saturated rings, and also optimum conditions established. Throughout this study, new resource as the replacement of conventional naphthenic oil has introduced.

1. 서 론

일반적으로 광유계 윤활기유는 파라핀계와 나프텐계 기유로 크게 나눌 수 있는데 이들중 자동차, 항공기 및 선박 등의 내연기관용과 산업용 윤활유의 기유로서는 점도지수 등 물리화학적 성능이 우수한 전자가 광범위하게 사용되고 있으나 저온유동성 등의 몇가지 한계가 있다. 저온유동성, 화학적안정도 등이 요구되는 윤활 시스템, 즉 냉동기, 변압기 등의 윤활을 위한 기유로서 후자인 나프텐기유가 주로 사용된다.

현재 세계적으로 원유수급을 고려해 볼때 나프텐 기유를 생산키 위해 사용되는 나프텐계 원유의 양은 감소되고 있는 추세로 이를 생산할 수 있는 새로운 자원이나 대체품의 개발에 대한 관심이 대두되고 있다.

최근 나프텐기유의 대체 가능한 탄화수소 화합물로 Al_2O_3 촉매 알킬화 공정을 이용한 알킬 방향족 화합물의 부산물인 중질 알킬 방향족 화합물을 Raney-Ni[1-4], Pd [5] 등을 이용한 촉매 수소화 반응으로 중질 알킬시클로헥산으로 전환시켜 알킬 나프텐기유의 제조 및 알킬 방향족화합물의 정제를 위한 연구가 보고된 바 있다[1,

5].

본 연구에서는 불화수소 촉매를 이용한 알킬화반응에 의한 알킬벤젠 제조시 부산물인 중질 직쇄형 알킬벤젠 화합물의 촉매 수소화 반응을 통하여 Ni 촉매를 포함한 여러가지 수소화 촉매에 따른 반응 생성물들의 구조변화, 윤활기유로서의 물리화학적 성질의 변화를 통한 적정촉매와 최적반응조건 설정을 위한 기초자료를 얻는데 그 목적을 두고 있다.

2. 실 험

2-1. 재료

촉매 수소화 공정에 사용한 알킬 방향족 화합물은 세계 원료로 사용되고 있는 연성 알킬벤젠 제조시 부산물인 연성 중질 알킬벤젠이었으며 촉매들은 Co-Mo/ Al_2O_3 , Ni-Mo/ Al_2O_3 , Pd촉매 및 Ni 촉매 등을 사용하였다. 이들중 Co-Mo/ Al_2O_3 [6], Ni-Mo/ Al_2O_3 [6] 및 Pd 촉매[5]는 윤활기유의 수첨개질 공정에서 사용되고 있는 촉매들로서 구입 사용하였으며 Ni 촉매들은 Engelhard의 Harshaw 촉매들로서 이들 조성과 물성은 Table 1에 수록하였다.

Table 1. The composition and physical properties of Ni-catalysts

Catalysts	Form (")	Appa. Bulk Density g/cc	Surface Area m ² /g	Total Pore Volume cc/g	Nickel % wt.
H-32	P1/8"	0.80	150	--	50
	E1/16"	0.80	150	0.50	50
H-64	P1/8"	0.80	180	--	56
	T3/16"	1.20	180	0.30	56
H-0.3	T1/8"	1.15	85	0.30	11

*E; Extrusion, T; Tablet, P; Powder

Table 2. Physico-Chemical Properties of Heavy Linear Alkyl Benzenes Used for the Catalytic Hydrogenation Reactions

Properties	I	II	III
Viscosity @40°C	29.31	33.28	32.52
cSt @100°C	4.61	5.08	4.91
Viscosity Index	52	68	56
Bromine Number	7.2	7.35	7.35
Color, ASTM	L1.5	L1.5	--
Flash Point, COC, °C	201	211	207
Pour Point, °C	-45	-55	-52
Aniline Point, °C	60	63	62

그리고 실험에 사용된 알킬 방향족 화합물의 물리화학적 특성은 Table 2에 나타내었다.

2-2. 실험조건 및 방법

촉매 수소화 반응은 PAAR Model 4842 고압 반응기를 이용하여 반응온도 120~280°C, 수소압력 84~800 psig 및 LHSV 1.0-7.5l/hr 등의 반응조건하에서 수행되었다. 반응조건들의 변화에 따라 생성된 반응생성물들은 유탄기유의 물성시험항목들중 동점도(40°C와 100°C), 점도지수, 브롬값, 색깔 등을 측정하였으며 NMR, IR, UV, HPLC의 분석기기를 이용하여 구조변화를 관찰하였다. 이들에 대한 조건들은 아래와 같다.

*¹³C-NMR (Bruker WM 250 FT-NMR Spectrometer) 실험조건

• 시료제조 : 시료 25%와 D-Chloroform 73% 그리고 Fe (AcAc)₃ 2%를 혼합하여 제조하였다.

• 측정조건 : 1) Tube - 10 mm

2) SF - 62.93 MHz

*IR (Nicolet 8210 FT-IR Oil Analyzer) 실험조건[1]

• 측정 파수범위 : 660~780 cm⁻¹
675~950 cm⁻¹
1700~2000 cm⁻¹

*UV (Cary 17D Spectrophotometer) 실험조건

• 측정용기 : 0.1 cm matched pair of far UV silica cells, fitted with stoppers

• 측정과장범위 : 186~300 nm

*HPLC (Waters 441 HPLC) 실험조건

• Column: C18 μ -bondapak Column

• Flow rate: 1.0 ml/min (Solvent: n-Hexane + MeOH)

• Detector: UV Detector

그리고 촉매 수소화 반응 생성물들에 대한 유탄기유로서의 안정도 시험을 위하여 산화안정도(RBOT Test, ASTM D-2112) 시험을 140°C, 100 rpm에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

알킬 방향족 화합물의 촉매 수소화 반응은 두가지 관점, 즉 알킬기에 포함된 이중결합의 단일결합화 반응과 벤젠고리를 공격하여 시클로hex산 고리로 전환시켜 알킬 나프텐 기유를 제조하는 합성기술로 고려되나, 본 연구에서는 후자를 중심으로 실험을 진행하였다.

알킬 방향족 화합물을 6가지의 촉매를 사용하여 다양한 반응조건 하에서 수소화 반응을 시킨 후 각 반응 생성물에 대한 점도, 점도지수 및 브롬값 등의 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.

파라핀계 유탄기유의 수소화 정제시[6] 일반적으로 사용되는 촉매인 Co-Mo/Al₂O₃와 Ni-Mo/Al₂O₃의 경우 일정반응온도 하에서 수소압력을 변화시키며 수소화 반응을 한 결과 낮은 압력인 94 psig에서의 브롬값이 보다 크게 감소함을 볼 수 있었다. 최근 수소화 반응 촉매로서 많이 사용되고 있는 Pd 촉매의 경우 반응생성물의 점도와 점도지수 값은 기존의 촉매 사용시 얻어지는 생성물과 거의 변화가 없으나 브롬값에서 다소 감소하는 경향을 보였다. Ni계 촉매인 H-32, H-64, H-03의 경우 반응온도 280°C, 수소압력 94 psig, LHSV 1.0인 동일한 반응조건 하에서의 반응결과를 비교해 볼때 H-32 사용시 물성치의 변화가 가장 크며 그 중에서도 브롬값의 감소가 현저하였다. 이상과 같은 실험결과에서 볼때 Co-Mo[6], Ni-Mo[6] 및 Pd[5] 등의 촉매들은 알킬기에 포함되어 있는 이중결합의 단일결합화를 일으키는 촉매로, Ni계 촉매는 벤젠고리를 수소화 시켜 시클로hex산으로 전환시키는 촉매로 작용하기 때문인 것으로 사려되므로 Ni계 촉매인 H-32촉매의 수소화 반응성을 조사하기 위해 반응조건들을 변화 시켰다.

Ni계 촉매인 H-32 촉매에 대해 여러가지 반응조건하

Table 3. Test Results of the Catalytic Hydrogenation of Alkyl Aromatic Compound by Various Catalysts

Catalysts		Reaction Condition			Test Results					
		Temp. °C	H ₂ press. psig	LHSV l/hr	Viscosity, cst		VI	BN	Remarks	
					@40°C	@100°C				
Feed Base	1				33.28	5.08	68	7.35	color L1.5	
	2				32.52	4.91	56	7.35		
1	Co-Mo/Al ₂ O ₃	280	94	1.0	32.90	5.03	66	3.83	color L0.5	
		280	700	2.5	25.97	4.41	63	4.7	color L0.5	
		280	800	5.0	32.65	5.04	70	5.4		
	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	280	94	1.0	23.70	4.55	65	3.29	color L0.5	
		280	700	5.0	31.75	4.94	67	4.4	color L0.5	
	2	Ni-Cat.	H-32	280	300	1.0	34.19	5.07	60	1.53
			280	94	1.0	37.23	5.32	61	0.40	
H-64		280	94	1.0	32.88	4.97	59	0.82		
		H-03	280	94	1.0	32.76	4.93	57	3.40	
Pd-Catalyst		150	84	1.0	32.69	4.92	56	3.10		
		150	140	1.0	32.56	4.94	57	2.57		
		200	300	1.0	33.03	4.95	57	2.47		
		200	460	1.0	33.37	4.98	57	2.40		

Table 4. Test Results of Catalytic Hydrogenation of Alkyl Aromatic Compound by Ni-Catalysts

		Reaction Condition			Test Results				
		Temp. °C	H ₂ press. psig	LHSV l/hr	Viscosity, cst		VI	BN	IR Anal.
					@40°C	@100°C			
Feed Base					29.31	4.61	52	7.2	X
H-32	120	100	7.5	29.81	4.62	52	3.0	X	
	150	100	7.5	29.90	4.66	51	2.8	X	
		200	5.0	30.72	4.66	53	2.8	X	
	200	100	7.5	30.59	4.73	54	2.3	X	
		200	5.0	32.93	4.94	57	0.51	X	
	230	100	7.5	30.87	4.76	54	1.1	O	
		200	5.0	34.88	5.12	59	0.4	O	

에서 수소화 반응후 그반응 생성물들의 물성을 Table 4에 수록하였다. 반응조건을 수소압력 100 psig, Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) 7.5 l/hr와 200 psig, 5.0 l/hr으로 일정하게 유지하고 반응온도를 120°C에서 230°C까지 변화시키면서 수소화 반응을 실시한 결과 반응 온도가 높을수록 점도와 점도지수가 증가하며 브룸값은 감소하는 경향을 보였다. 특히 반응온도가 230°C에서 브룸값이 0.4로 큰 감소를 보였다. 다음은 반응온도를

일정하게 유지하며 수소압력을 100 psig로부터 200 psig까지 변화시키며 수소화 반응을 실시한 결과 수소압력이 높아질 수록 점도와 점도지수값은 증가하였으며 브룸값은 반응온도가 200°C와 230°C에서 압력에 따라 큰 차이를 보였다. 이러한 결과들로부터 H-32촉매의 수소화 반응성은 반응온도 200°C 이상 수소압력 200 psig, LHSV 5.0 이상에서 좋은 결과를 나타내었다.

Feed Base와 이를 촉매 수소화 반응시킨 생성물인

Table 5. Comparative Table of Physical Properties of Feed Base and the Hydrogenated Product

Test Items	Samples	Feed Base	Hydrogenated Alkyl Aromatics
Viscosity @40°C		29.31	32.36
cSt @100°C		4.61	4.91
Viscosity Index		52	59
Bromine Number		7.2	0.39
Color, ASTM		1.5	Saybolt + 30
Flash Point, COC, °C		201	197
Pour Point, °C		-45	-45
Aniline Point, °C		60	73

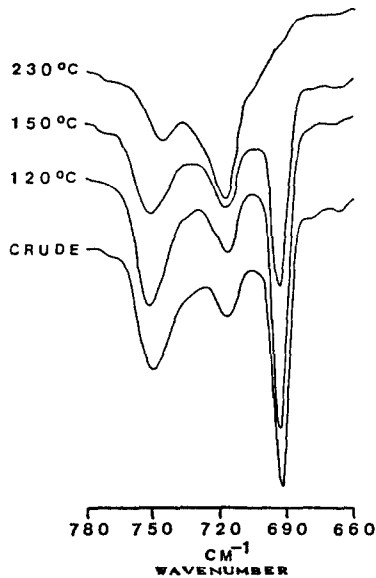


Fig. 1. Infrared spectra of catalytic hydrogenated products by H-32 catalyst and feed base according to reaction temperature in the range between 780 cm⁻¹ and 660 cm⁻¹

물성들의 비교를 Table 5에 나타내었으며, Table 6에는 Feed Base, Mineral Base 그리고 촉매 수소화된 생성물인 알킬 나프텐 기유에 대한 윤활기유로서의 ASTM D-2112에 의한 산화안정도 시험 결과들을 비교하여 나타내었다.

실험결과 촉매 수소화된 생성물들은 기존 사용되고 있는 광유계 나프텐 기유에 비해 산화안정성이 좋았으며 윤활기유로서의 성능실험 등은 추후 계속 진행코져 한다.

Fig. 1은 H-32 촉매를 이용 반응온도를 120°C로부터 230°C까지 변화시키며 수소화 반응을 실시한 결과 그

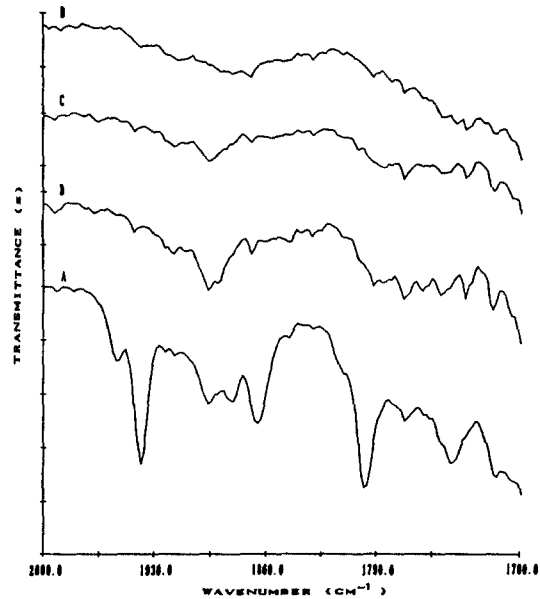


Fig. 2. Infrared spectra of catalytic hydrogenated products by H-32 catalyst, feed base, and naphthenic oil according to H₂ pressure in the range between 2000 cm⁻¹ and 1700 cm⁻¹

- A; Feed Base
- B; H-32, 300 psi, 280°C LHSV=10.0
- C; H-32, 600 psi, LHSV=10.0, 280°C
- D; Naphthenic oil

반응생성물들에 대해 660 cm⁻¹와 780 cm⁻¹ 사이의 파수영역에서의 적외선 스펙트럼을 나타낸 것으로 660 cm⁻¹와 780 cm⁻¹의 영역은 방향족 C-H의 out-of-plane-bending vib. mode에 의한 흡수 피크가 나타나는 영역으로 반응온도가 높아질 수록 방향족고리가 수첨에 의해 포화되면서 690 cm⁻¹와 750 cm⁻¹에서의 피크는 크게 감소되면서 포화탄화수소의 (CH₂)_n rocking vib. mode인 720 cm⁻¹ 피크는 증가하는 경향을 보였다.

이와 같은 사실로부터 반응온도 230°C에서 수소화 반응 생성물은 구조적인 면에서 벤젠고리가 시클로헥산고리로 완전히 전환되었음을 알 수 있다[1].

Fig. 2와 3은 H-32 촉매를 사용 반응온도 280°C, LHSV 10.0, 수소압력 300 psig와 600 psig의 반응조건으로 수소화 반응시킨 후 그 반응 생성물에 대해 2000 cm⁻¹와 1700 cm⁻¹ 그리고 950 cm⁻¹와 675 cm⁻¹ 사이의 파수영역에서의 적외선 스펙트럼들과 시판 naphthenic oil에 대한 적외선 스펙트럼을 비교해 나타낸 것이다. 2000 cm⁻¹에서 1700 cm⁻¹ 사이의 영역은 방향족 고리의 overtone/combination band를 나타내는 영역으로 벤젠고리 치환 패턴을 알 수 있는 파수영역으로 역시 벤젠고리의

Table 6. RBOT (ASTM D-2112) Test Results as Base Oils

Test Items	Feed Base	Mineral Oil	Hydrogenated Product 1	Hydrogenated Product 2
Time, min	17	14	19	21
TAN, mg KOH/g	3.03	3.23	2.40	2.06
Color, ASTM	4.5	4.5	3.0	2.0

* Experimental Condition: 140°C, 100 rpm, ± 5%

* Hydrogenated Product 1: H-32 Catalyst

Hydrogenated Product 2: H-32 + Ni-Mo/Al₂O₃ Catalyst

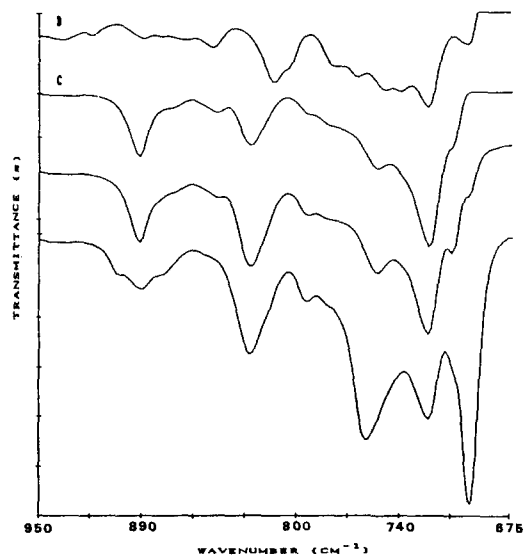


Fig. 3. Infrared spectra of catalytic hydrogenated products by H-32 catalyst, feed base, and naphthenic oil according to H₂ pressure in the range between 950 cm⁻¹ and 675 cm⁻¹

A; Feed Base

B; H-32, 300 psi, 280°C

C; H-32, 600 psi, LHSV = 10.0, 280°C

D; Naphthenic oil

변화를 관찰할 수 있다. 이 비교 스펙트럼에서 수소압력이 높을수록 690 cm⁻¹에서의 흡수 피크가 감소하여 naphthenic oil의 흡수 피크와 유사한 경향을 보여주고 있으며, 이것은 수소압력이 높을수록 벤젠고리가 공격을 받아 시클로헥산고리로 잘 전환된다는 사실을 뒷받침하여 준다[1].

알킬 방향족 화합물과 니켈 촉매를 이용한 촉매 수소화 반응후 그 반응 생성물과의 구조변화를 규명하기 위해 NMR, HPLC 및 UV 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다.

Fig. 4의 ¹³C-NMR 비교 스펙트럼에서는 벤젠고리의

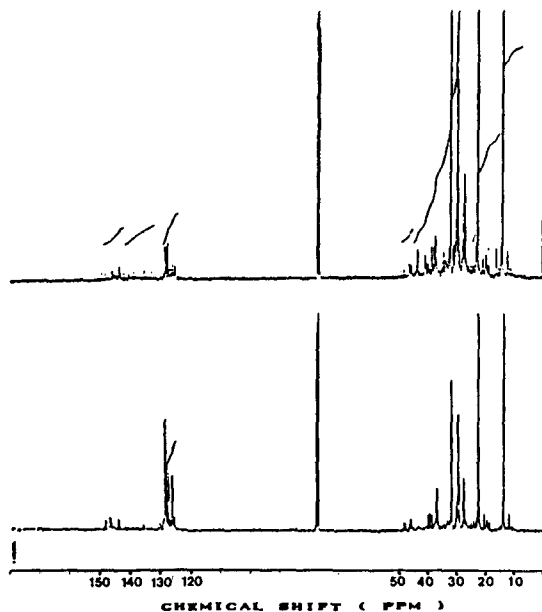


Fig. 4. ¹³C-NMR Spectra of catalytic hydrogenated product by H-32 catalyst and feed base

A; Feed Base, B; H-32, 280°C, 94 psi

치환되지 않은 탄소원자가 나타나는 128.5 ppm, 146~149 ppm에서 나타나는 벤젠고리의 치환된 탄소원자 피이크, 치환된 알킬기 탄소원자들과 시클로헥실고리의 탄소원자들이 나타내는 10~50 ppm 사이의 영역에서의 피이크들로 대별하여 검토해 볼때 H-32 촉매에 의한 촉매 수소화 반응 생성물의 128.5 ppm 근처에서의 피이크의 큰 감소와 10~50 ppm 사이, 특히 시클로 알칸의 탄소원자에 의한 30 ppm 근처에서의 피이크 면적비의 증가로 볼때 H-32촉매에 의한 생성물은 벤젠고리가 많은 양 수첨 포화되어 시클로헥실고리로 전환되었음을 말해 주고 있다.

Fig. 5에는 액체 크로마토그래피에 대한 비교 실험 결과를 나타내었다.

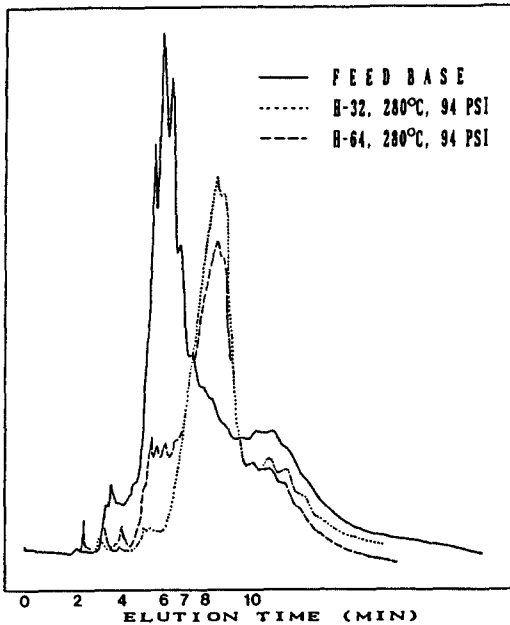


Fig. 5. High performance liquid chromatograms of catalytic hydrogenated products by H-32 and H-64 catalysts and feed base

Ni-촉매에 의한 촉매 수소화 반응생성물의 HPLC 그림에서는 Feed base보다 분자량이 조금 증가한 새로운 화합물이 생성 되었음을 알 수 있다.

이 실험결과들로부터 Ni-촉매에 의한 촉매 수소화 반응생성물은 알킬 방향족 화합물의 벤젠고리가 포화되어 시클로헥산 고리로 변화하였다는 것을 알 수 있었다.

그리고 Fig. 6에는 방향족 화합물에 대한 확인 영역인 186 nm와 250 nm 사이의 파장영역에서의 자외선 비교 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 단환 방향족 고리의 자외선 흡수 파장영역인 190 nm 근처에서의 촉매 수소화 반응 생성물의 흡수 피이크가 크게 감소하고 있다. 이것은 알킬 방향족 화합물의 벤젠 고리가 수첨 포화되어 많은 양이 소멸되었다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

알킬 방향족 화합물의 촉매 수소화 반응은 사용한 촉매에 따라 두 가지 부류로서, 그 하나는 Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃, Pd 촉매 등에 의한 알킬기에 포함된 이중결합의 수소첨가에 의한 단일결합화이고 다른 하나는 Ni계 촉매에 의한 벤젠고리의 시클로헥산고리로의 전환 이었다.

본 연구실험 목적과 잘 부합되는 후자의 반응에 대해서 최적반응 조건을 찾기위하여 반응조건을 변화시켜 가면

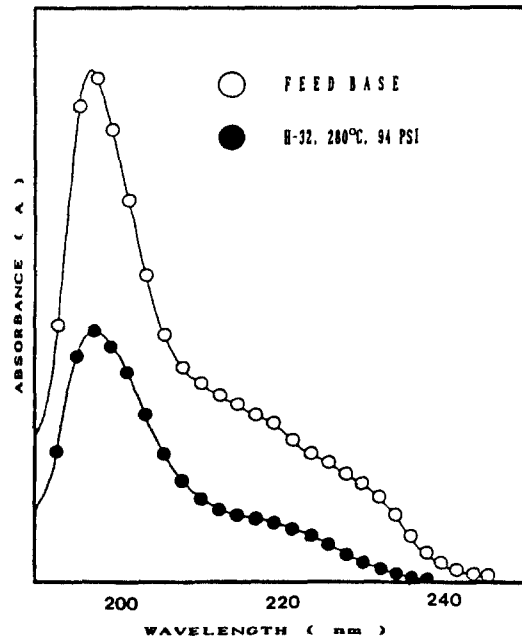


Fig. 6. UV spectra of catalytic hydrogenated product by H-32 catalyst and feed base

서 실험을 진행한 결과 아래와 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 일정한 수소압력과 LHSV 하에서 반응시킨 결과 반응온도가 높을 수록 수소화 반응이 잘 진행되며, 반응온도 230~280°C에서 반응이 잘 일어났다.
2. 일정한 반응온도에서는 수소압력이 높아질수록 반응이 잘 진행되었으며, 수소압력이 200-300 psi 사이에서 반응이 잘 일어났다.
3. 가혹한 산화안정도 시험인 RBOT 시험결과 Ni계 촉매에 의한 수소화 반응생성물은 기존 알킬 방향족 화합물 보다 산화안정성 및 Color의 결과가 좋았으며, 기존 상용되고 있는 광유계 나프텐 기유보다도 역시 산화안정도가 좋았다.

이상의 결과 Ni계 촉매에 의한 Batch type 촉매 수소화 반응의 최적 반응조건 으로는 수소압력 200~300 psi, 반응온도 230~280°C였으며, 앞으로 Scale Up된 Pilot Plant 실험[7]에서는 이들 조건을 중심으로 LHSV 조건 확립 등 최적반응조건 수립을 위해 계속 연구실험을 추진코져 하며 윤활기유로서의 성능시험 역시 계속 진행코져하며 이들에 대한 국내외 특허출원을 계획하고 있다.

참 고 문 헌

1. J. Jovanovic, D. Skala and M. Bastic, Bulletin de

1. la Societe Chimique Beograd, 47(9), 489, 1982
2. J. Jovanovic, M. Orlovic and M. Bastic, Yugoslav Federal Patent Agency, Application 2078/80
3. Ibid, Application 2079/80
4. Ibid, Application 768/80
5. 片岡有信, 日本特許 58-45408
6. J.B. Gilbert, R. Kartzmark and L.W. Sproule, J. Inst. Pet., 53, 317, 1967
7. D. Skala, J. Jovanovic, I. Stojanovic, 7th Int. Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation, Prague 1981