

## 접촉분해경유중에 함유된 2,6-dimethylnaphthalene의 분리, 정제

김수진, 김상채, 김철웅, 김범식, 이정민, 川崎順二郎\*

한국화학연구소 화학공학연구부, \*동경공업대학 공학부 화학공학과

## Separation and Purification of 2,6-dimethylnaphthalene in Light Cycle Oil

Su Jin Kim, Sang Chai Kim, Chul Ung Kim,

Beom Sik Kim, Jung Min Lee and Junjiro Kawasaki\*

Chemical Engineering Division, KRICT

\*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology

### 서론

최근, 자원의 유효 이용이라는 관점에서 석유의 에너지 용도의 비율을 낮쳐, 자원재 용도로 전환시킬 필요성이 높아지고 있다. 이와같은 요구 중에서, 자원재 원료를 풍부하게 함유하고 있음에도 불구하고, 에너지 용도로서만 이용되는 중질 석유 제품에 접촉 분해경유(Light Cycle Oil : LCO)가 있다. LCO 중에 함유된 2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMNA)은 엔지니어링 플라스틱, 고분자 액정등의 기초 원료로서 주목되고 있다. 지금까지 중유에 혼합되어 연료로서만 사용되고있는 LCO로부터 2,6-DMNA등과 같은 유용 방향족 탄화수소의 분리,정제가 가능하게 되면 그 의미는 대단히 큰 것이다. 또, LCO의 탈 방향족에의해, 추진물의 세탄가의 향상이 기대되어 디젤유로서 이용될 가능성도 있다[1]. 본 연구는 추출-증류-결정법의 조합으로 LCO중에 함유된 2,6-DMNA의 분리를 실험적으로 검토했다.

### 원료(LCO)의 gas chromatogram

LCO의 GC 분석결과(Capillary:ULBON HR-1) 및 동정된 탄화수소의 성분명을 Fig. 1에, 정량된 성분의 조성을 Table 1에 각각 나타냈다. LCO 중에 함유된 방향족 성분의 함유량은 약 60-80mass%이고, 그 나머지는 파라핀 성분이 점유하고 있다. 10종류의 구조 이성체가 존재하는 dimethylnaphthalene (DMNA)는 5개의 봉우리로 나타났다.

### 추출법에 의한 LCO 중에 함유된 방향족의 분리, 회수

**Extraction** LCO A중에 함유된 유용 방향족성분(나프탈렌류 성분:탄소수10-12)의 분리를 회분 평형추출에의해 검토했다[2-5]. sulfolane, dimethylsulfoxide (DMSO), diethyleneglycol, dimethylformamide 수용액을 용매로 분배평형을 측정한 결과, 나프탈렌류 성분 $i$ 의 분배계수 $mE_i (=yE_i/xE_i)$  및 노난(No)을 기준성분으로한 선택도 $\beta E_i (=mE_i/mE_{No})$ 의 관점에서 DMSO 수용액이 제일 적당한 용매이었다. 이로부터, DMSO 수용액을 용매로 회분 평형추출을 행해 방향족-파라핀 및 방향족성분간에 대한 선택도와 탄소수와의 관계를 Fig. 2에 나타냈다(원료: LCO A). No를 기준성분으로한 방향족성분의 선택도는 파라핀성분의 그것에 비해서 훨씬 커다는것을 알 수 있으며, 또한 탄소수가 커질수록 방향족과 파라핀의 분리가 용이하게 되는것을 나타내고 있다. 실제로 LCO 중에 함유된 파라핀 성분의 탄소수는 No의 그것보다 2에서 16이 큰 것으로 예상되어, LCO 중에 함유된 어떠한 파라핀을 기준성분으로 할지라도 상기의 No를 기준성분으로한 분리의 선택도보다 높은 값을 나타낼 것으로 생각되어진다. 따라서, LCO 중에 함유된 파라핀 성분 전체를 기준으로한 방향족 성분 전체의 선택도도 매우 높을 것으로 예상되어, DMSO 수용액을 용매로한 추출법은

LCO의 탈 방향족법으로서 기대 되어진다. 탄소수가 다른 방향족 성분간에 있어서, 성분간의 탄소수의 차가 커질수록 분리가 쉽게 이루어지는것을 시사했다. 그러나, 같은 탄소수를 가진 방향족 성분간의 선택도는 거의 1을 나타내어, 이성체 성분간의 분리는 곤란하다는 것을 나타냈다.

**Reextraction** DMSO의 비점(189°C)은 추출성분의 비점(180-350°C)과 중복되기 때문에 증류조작만으로는 추출상중의 추출성분을 회수할 수 없다. 따라서, LCO를 원료로 회분 평형추출에의해 얻어진 추출상을 역추출의 원료로 사용해서 추출상에 함유된 추출성분의 회수를 검토했다[6]. 우선, Benzene(B), Toluene(Tl), m-Xylene(Xl), Hexane(Hx), Octane(Ot)을 용매로 2액상의 형성가능성을 검토했다. B 및 Tl은 본 역 추출 실험조건 범위내에서 2액상이 형성되지 않았으므로 Xl, Hx, Ot을 용매로 분배 평형을 측정했다. 그 결과, 비점뿐만아니라 전체 추출성분의 회수면에있어서 Hx가 제일 적당한 용매이었다. Fig. 3(a), (b)에 용매로서 Hx를 사용한 경우의 전체 추출 성분(EM)의 분배계수  $m_{REEM} (=y_{REEM}/x_{REEM})$  및 각 나프탈렌류 성분*i*의 분배계수  $m_{REi} (=y_{REi}/x_{REi})$ 와 용매/원료 체적비와의 관계를 나타냈다. 전체 추출성분 및 각 나프탈렌류 성분의 분배계수는 용매/원료 체적비에 영향을 받지않았다. 나프탈렌류 성분의 분배계수는 상기의 추출조작과는 역으로 DMSO 수용액에 용해되기 어려운 탄소수가 큰 성분일수록 큰 분배계수를 나타냈다.

**증류법에 의한 DMNA 이성체 혼합물의 농축[5]**

상기의 역추출에의해 얻어진 추출상을 이용한 추출성분의 회수는 사용된 용매(Hx)의 증발을 위하여 장시간이 소모된다. 이와같은 실험상의 이유로인하여, 회분 5회 평형추출에의해 회수한 추출성분을 원료로 사용하여 충전탑에의한 회분증류를 행했다. 원료조성을 Table 2에, 증류장치를 Fig. 4에 나타냈다. 추출성분을 환류비 7(R=7)로 증류한 경우의 각 유출액중에 함유된 나프탈렌류 성분의 농도를 Fig. 5에 나타냈다. x축의 T는 5vol%의 유출액이 유출되었을시의 온도를 나타낸다. 또한, Fig. 6에는 추출성분의 증류로 회수된 고농도의 DMNA 이성체 혼합물을 함유한 유출액(T=241-277°C)을 원료로 사용하여 R=7로 재증류한 결과를 나타냈다. T=260-270°C의 유출액의 회수에 의해서, 보다 고농도의 DMNA 이성체 혼합물을 함유하는 유출액의 회수가 가능했다. 회분 증류에의한 DMNA 이성체 성분간의 분리는 곤란했다.

**결정법에 의한 DMNA 이성체 성분간의 분리[5, 7]**

**Crystallization** 상기의 증류에의해 회수된 T=260-270°C의 유출액을 원료로 DMNA 이성체 성분간의 분리를 검토했다. Fig. 7에 결정장치의 계략도를 나타냈다. 냉매로서는 Ethanol(Et)를 사용했다. Fig. 8(a), (b)에 결정중의 각 DMNA 성분의 농도와 2,6- 및 2,7-DMNA 혼합물을 기준성분*j*로한 그외의 DMNA 성분(혼합물)*i*의 선택도  $\beta_{RCij} (= (y_C/x_C)/(y_C/x_C))$ 와 결정온도와의 관계를 나타냈다. 결정중에는 2,6-과 2,7-DMNA 혼합물만이 농축되었다. 또한, 2,6-, 2,7-DMNA 및 2,3-DMNA와 그밖의 DMNA 이성체와의 분리는 가능했으나, 2,6-, 2,7-, 2,3-DMNA간의 분리는 이루어지지 않았다 (capillary column PLC사용: 10종류의 DMNA를 전부 분석가능).

**Recrystallization** 2,6-, 2,7-, 2,3-DMNA간의 분리를 회분 재결정에의해 검토했다. Hx, iso-propyl ether, ethyl acetate, Et를 용매로 사용하여 2,6- 및 2,7-DMNA의 용해도를 측정한 결과, Et가 2,6-, 2,7-DMNA간의 분리에는 제일 적당한 용매이었다(2,6-DMNA는 결정중에 농축). 따라서, Et를 용매로, 상기의 Crystallization에서 회수한 결정(T=44.5°C)를 원료로 사용하여 회분 재결정을 행한 결과의 일 예를 Fig. 9(a), (b)에 나타냈다. 용매/원료 질량비가 증가함에따라서 2,6-DMNA와 2,7-, 2,3-DMNA와의 분리는 용이했다( $\beta_{RCij} (= (y_{RCj}/x_{RCj})/(y_{RCi}/x_{RCi}))$ , j=2,6-DMNA). Fig. 10에 -10°C의 Recrystallization에의해 얻어진 결정의 gas chromatogram를, Table 3에 그 조성을 각각 나타냈다.

각 조작에 따른 2,6-DMNA 의 농도 및 수율의 변화

Fig. 11에 각 조작에서 얻어진 2,6-DMNA 의 농도 및 LCO를 기준으로한 수율을 나타냈다. 추출조작에 의한 2,6-DMNA 의 농도변화는 거의 없었으나, 이후의 distillation, crystallization, recrystallization의 조작을 진행함에따라서 2,6-DMNA 의 농도는 증가되었다. 한편, 2,6-DMNA 의 수율은 조작을 진행함에따라서 감소되어 recrystallization에서 약10mass%였다. 그러나, 수율의 감소는 실험조건, 탑식 장치를 채용한 다단접촉등에의해 가능할 것으로 생각된다.

결론

추출-증류-결정법의 조합으로 LCO 중에 함유된 2,6-DMNA 을 분리, 정제할 수 있었다. 금후, 실험 및 계산자료를 축적한 후, 생산속도, 경제성등을 검토할 필요가 있다.

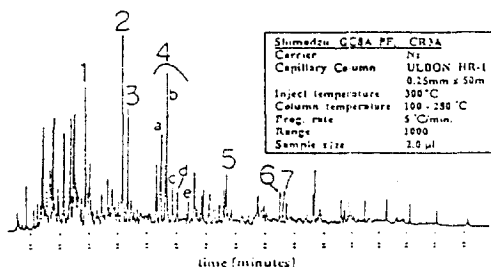
[Nomenclature] EM: mass of extracted mixture[kg], m: equilibrium distribution coefficient[-], R: reflux ratio[-], T: operation temperature[°C], x: mass fraction in raffinate or filtrate[-], Y: yield[-], y: mass fraction in extract phase, distillate and crystal[-],  $\beta$ : selectivity[-] <Subscripts> DMNAs: a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene, EM: extracted mixture, i: component i, j: component j, NA: naphthalene, No: nonane, Ot: octane, W: water, 0: at initial(t=0), 1MNA: 1-methylnaphthalene, 2MNA: 2-methylnaphthalene, 2,6-DMNA: 2,6-dimethylnaphthalene, 2,7-DMNA: 2,7-dimethylnaphthalene, 2,3-DMNA: 2,3-dimethylnaphthalene <Superscripts> E: extraction, RE: reextraction, DI: distillation (of extracted mixture), D2: distillation (of distillate), C: crystallization, RC: recrystallization

[Literature cited] 1) Benham, A. L. et al., Hydrocarbon Processing, 46(9), 134 (1967) 2) kim, S. J. et al., Sekiyu Gakkaishi, 38, 114 (1995) 3) kim, S. J. et al., The Third Korea-Japan Symposium on Separation Technology (1993) 4) kim, S. J. et al., Preprints of the 59th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan (1994) 5) Tamate, T. et al., Preprints of the 59th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan (1994) 6) kim, S. J. et al., Preprints of the 60th Annual Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan (1995) 7) Tamate, T. et al., Preprints of the 26th Sectional Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan (1993)

Table 1 Compositions of feed (LCO, LCO A)

Component		mass fraction	
		LCO	LCO A
Heptane	C7H16	0	0.005
Octane	C8H18	0	0.005
Nonane	C9H20	0	0.005
Naphthalene	C10H8	0.01218	0.01200
2-Methylnaphthalene	C11H10	0.02604	0.02565
1-Methylnaphthalene	C11H10	0.01165	0.01148
a mixture of 10 isomers of DMNA <sup>a)</sup>	C12H12	0.04879	0.04872
a: 2,6- and 2,7-DMNA mix.		0.01440	0.01484
b: 1,7-, 1,3- and 1,6-DMNA mix.		0.02194	0.02161
c: 1,4-, 2,3- and 1,5-DMNA mix.		0.00682	0.00672
d: 1,2-DMNA		0.00563	0.00555

a) Dimethylnaphthalene



Legend  
 1: Naphthalene, 2: 2-Methylnaphthalene, 3: 1-Methylnaphthalene  
 4: a mixture of 10 isomers of Dimethylnaphthalene  
 a: 2,6- and 2,7-Dimethylnaphthalene mixtures  
 b: 1,7-, 1,3- and 1,6-Dimethylnaphthalene mixture  
 c: 1,4-, 2,3- and 1,5-Dimethylnaphthalene mixture  
 d: 1,2-Dimethylnaphthalene  
 e: 1,8-Dimethylnaphthalene  
 5: Hexadecane, 6: Phenanthrene, 7: Anthracene

Fig. 1 Gas chromatogram of LCO.

Table 2 Composition of feed<sup>a)</sup> for batch distillation

Component	mass fraction
Naphthalene	0.01948
2-Methylnaphthalene	0.03932
1-Methylnaphthalene	0.01753
a mixture of 10 isomers of DMNA	0.06116
a: 2,6- and 2,7-DMNA mixture	0.01787
b: 1,7-, 1,3- and 1,6-DMNA mixture	0.03066
c: 1,4-, 2,3- and 1,5-DMNA mixture	0.00693
d: 1,2-DMNA	0.00570

a) mixture extracted by batch cocurrent multistage extraction

Table 3 Composition of crystal recovered by batch recrystallization at T=-10°C and S F=1.5

Component	mass fraction
2,6-Dimethylnaphthalene	0.8571
2,7-Dimethylnaphthalene	0.1026
2,3-Dimethylnaphthalene	0.0403

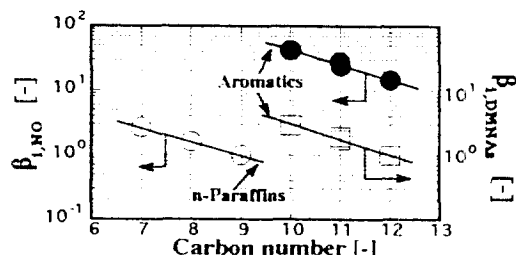


Fig. 2 Effects of carbon number on selectivity of hydrocarbons in feed. feed=LCOB.  $y_{w,0}=0.03$ ,  $S^2/F=1$ ,  $T=30^\circ\text{C}$

NO: Nonane, DMNAs: a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene

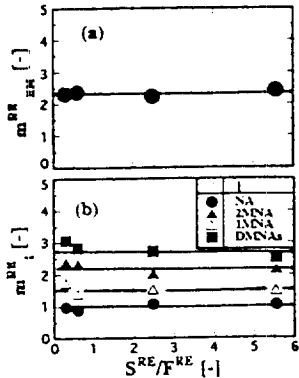


Fig. 3 Effects of solvent/feed mass ratio (a) for distribution coefficient of extracted mixture (b) for distribution coefficient of naphthalene group solvent-benzene. T=30°C. NA: naphthalene, 2,6-DMNA: 2,6-dimethylnaphthalene, 1,6-DMNA: 1-methyl naphthalene, DMNA: a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene

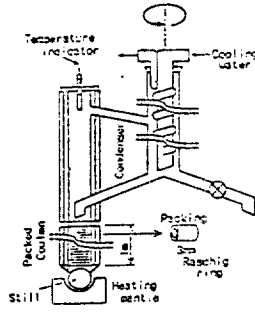


Fig. 4 Details of batch distillation apparatus

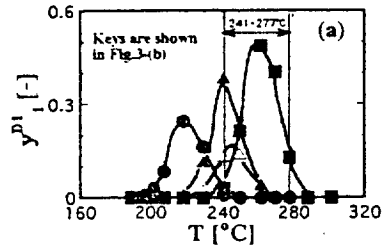


Fig. 5 Relation between mass fraction of component i in distillate and distilled temperature; feed: extracted mixture. R=7

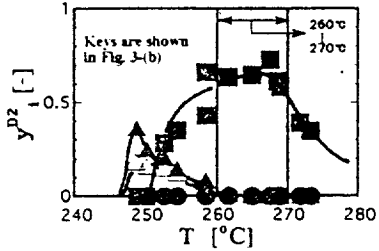


Fig. 6 Relation between mass fraction of component i in distillate and distilled temperature. feed: distillate at a temperature range of 241-277°C recovered by distillation of extracted mixture. R=7

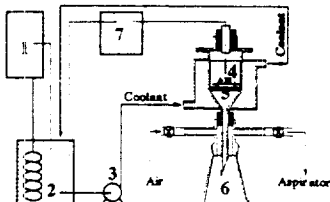


Fig. 7 Schematic diagram of batch crystallization apparatus  
1: Cooler, 2: Cooler tank, 3: Pump, 4: Crystallizer, 5: Glass filter, 6: Reservoir, 7: Temperature recorder, 8: Aspirator

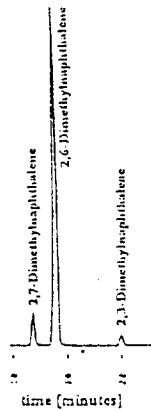


Fig. 8 Gas chromatogram of crystal recovered by batch re-crystallization at T=-10°C.  $S_{RC1}/F_{RC}=15$ .

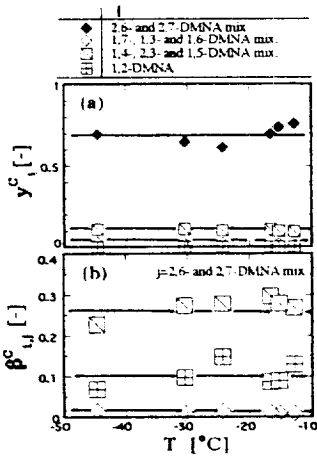


Fig. 9 Effects of operation temperature (a) for concentrations of component i in crystal (b) for selectivity. feed: distillate at a temperature range of 260-270°C

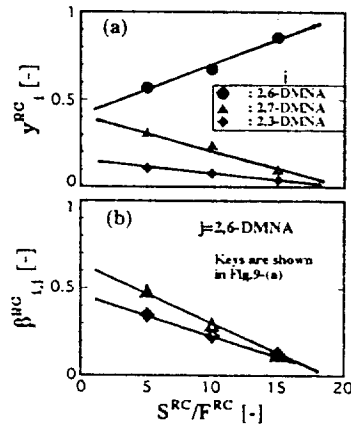


Fig. 10 Effects of solvent feed mass ratio (a) for concentration, (b) selectivity solvent: ethanol, T=-10°C

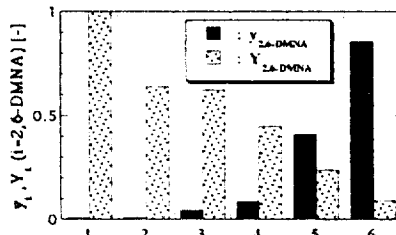


Fig. 11 Concentration and yield 2,6-dimethylnaphthalene obtained by each operation  
E: Extraction of LIGNOCOME, D1: Distillation of extracted mixture, D2: Distillation of distillate, C: Crystallization of distillate, RC: Re-crystallization of crystal