

## 접촉분해경유에 함유된 2,6-dimethylnaphthalene의 분리, 정제(Ⅱ) - Dimethylnaphthalene 이성체 성분간 분리 -

김수진 · 김상채\* · 川崎順二郎\*\*

한국화학연구소 화학공학연구부, \*목포대학교 공과대학 환경공업교육과, \*\*동경공업대학 공학부 화학공학과  
(1996년 3월 12일 접수, 1996년 8월 23일 채택)

## Separation and Purification of 2,6-dimethylnaphthalene in the Light Cycle Oil(Ⅱ) - Separation of Individual Isomers of Dimethylnaphthalene -

Su Jin Kim, Sang Chai Kim\*, and Junjiro Kawasaki\*\*

Division Chemical Eng., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-606, Korea

\*Dept. of Environmental Engineering and Education, Mokpo Nat'l Univ., Muan, 534-729, Korea

\*\*Dept. of Chem. Eng., Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

(Received March 12, 1996, Accepted August 23, 1996)

**요 약 :** 접촉분해경유(LCO)중에 함유된 2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMNA)의 분리, 정제를 위한 후처리조작으로서 고농도의 dimethylnaphthalene(DMNA) 이성체 혼합물을 함유한 유출액으로부터 2,6-DMNA의 정제를 정석-재결정의 조합에 의해 검토했다. 유출액의 정석에 의해 회수된 결정중에는 2,6-DMNA, 2,7-dimethylnaphthalene(2,7-DMNA)과 2,3-dimethylnaphthalene(2,3-DMNA)이 농축되어, 이들 3 이성체와 그 외의 DMNA 이성체간 분리는 가능하였으나, 2,6-, 2,7-과 2,3-DMNA 이성체간의 분리는 곤란했다. 2,6-DMNA의 정제에 적합한 용매의 선정을 위해, 재결정 용매로 Hexane, iso-propyl ether, ethyl acetate와 ethanol을 사용하여 2,6-과 2,7-DMNA의 용해도를 측정한 결과, 2,6-DMNA의 정제에는 ethanol이 가장 적합한 용매이었다. 또, 원료로 정석에서 회수된 결정을, 용매로 ethanol을 사용하여 재결정을 행해 2,6-DMNA의 정제에 대한 조작인자의 영향을 검토한 결과, 재결정 온도의 상승 및 용매/원료 질량비가 증가함에 따라서 2,6-DMNA의 정제는 용이했다. 본 연구에서 채용한 정석-재결정법은 DMNA 이성체 성분간 분리에 대한 유효한 분리조합의 하나임이 입증되었다.

**Abstract:** Purification of 2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMNA) from the distillate containing a mixture of dimethylnaphthalene(DMNA) isomers of very high concentration was investigated by crystallization-recrystallization combination as a after-treatment for separation and purification of 2,6-DMNA in the light cycle oil(LCO). The separation of individual isomers of DMNA was studied by crystallization with the distillate as a feed. 2,6-DMNA, 2,7-dimethylnaphthalene(2,7-DMNA) and 2,3-dimethylnaphthalene(2,3-DMNA) were concentrated to crystal, and it was found that separation between a group of 2,6-, 2,7-, 2,3-DMNA isomers and a group of the other DMNA isomers was possible. However, it was not possible to separate 2,6-, 2,7- and 2,3-DMNA from one another. To select the most suitable recrystallization solvent for purification of 2,6-DMNA, several conventional solvents, which have been employed commercially as recrystallization solvents for high purity performance, were tested, through measurement of solubility of 2,6- and 2,7-DMNA. The solvent used were hexane, iso-propyl ether, ethyl acetate and ethanol. From the solubility

results for 2,6- and 2,7-DMNA, ethanol seemed to be the most suitable solvent for purification of 2,6-DMNA. Finally, with crystal recovered by crystallization as a feed and ethanol as a solvent, recrystallization experiments were conducted under various conditions. Purification of 2,6-DMNA was easily done with increasing operating temperature and solvent to feed ratio. These results show that the crystallization-recrystallization combination is an effective one for separation of individual isomers of DMNA.

## 1. 서 론

석유의 에너지 용도의 비율을 낮춰, 자원재 용도로 전환시킬 필요성이 높아지고 있는 석유공업의 현실을 감안할 때, 지금까지 중유에 혼합되어 에너지 용도로 서만 사용되고 있는 접촉분해경유(Light Cycle Oil: 이후 LCO로 약기)로부터 2,6-dimethylnaphthalene (엔지니어링 플라스틱, 고분자 액정의 기초 원료, 이후 2,6-DMNA로 약기)과 같은 유용성분의 분리, 정제가 가능하면 그 의미는 대단히 크다.

수 백성분으로 구성되어진 LCO 중에는 2,6-DMNA 가 약 0.8 wt% 함유되어 있지만, 2,6-DMNA의 비점에 근접한 성분이 많아 종류에 의한 분리는 곤란하므로 LCO 중에 약 0.8 wt% 함유된 2,6-DMNA의 분리, 정제를 위해서는 종류, 추출 등의 방법에 의해 LCO 중에 약 5 wt% 정도 함유된 dimethylnaphthalene(이후 DMNA로 약기) 이성체 혼합물을 농축하여, 이 농축액으로부터 목적성분인 2,6-DMNA를 분리, 정제하는 다단계 처리가 필요할 것으로 생각된다.

LCO 중의 방향족분리는 액막법[1]과 추출법[2, 3]에 의한 검토가 보고되어 있으며, DMNA 이성체

성분간 분리는 Table 1에 제시한 바와 같이 DMNA 각 이성체의 비점은 매우 근접하여 종류에 의한 분리는 곤란하다. 따라서, 각 이성체 성분간의 용점 및 분자경의 차 등을 이용한 분리법이 제안되어 있다. 지금까지 제안된 DMNA 이성체 분리법을 대별하면, 착색생성을 이용한 분리법[4-8], 흡착분리법[9-11]과 분별 재결정법[12-16]의 3법이 있다. 이와 같이, LCO 중의 방향족분리 및 DMNA 이성체 분리에 대한 연구는 다수 보고되어 있지만, LCO 중에 함유된 2,6-DMNA의 실용적인 분리공정을 검토한 예는 지금까지 찾아볼 수 없다. 따라서, 저자 등은 LCO 중의 2,6-DMNA의 실용적인 분리공정의 개발을 목적으로 연구를 진행해 왔다. 전보[17]에서는 LCO 중에 함유된 2,6-DMNA의 분리, 정제를 위한 전단계 조작으로서 LCO 중에 함유된 DMNA 이성체 혼합물의 농축을 추출-증류의 조합에 의해 검토한 결과를 보고했다. 본보에서는, 그 후단계조작으로서 고농도의 DMNA 이성체 혼합물을 함유한 유출액으로부터 2,6-DMNA의 정제를 정석-재결정의 조합에 의해 검토했다. 먼저, 유출액을 원료로 사용한 정석에 의해 고융점 DMNA 이성체(2,6-DMNA, 2,7-dimethylnaphthalene(이후 2,7-DMNA로 약기), 2,3-dimethylnaphthalene(이후 2,3-DMNA로 약기))의 농축을 검토했다. 다음으로, 정석조작으로부터 회수된 고체를 원료로 재결정에 의한 2,6-DMNA의 정제를 검토했다. 이 검토를 위하여, 먼저 재결정 용매로서 공업적으로 널리 사용되고 있는 hexane(이후 Hx로 약기), iso-propyl ether(이후 Ipe로 약기), ethyl acetate(이후 Ea로 약기), ethanol(이후 Et로 약기)을 사용하여 2,6-과 2,7-DMNA의 용해도를 측정하여, 이들 2성분간 분리에 적합한 용매를 선정했다. 다음으로, 선정된 용매와 정석에서 회수된 결정을 사용하여 재결정조작을 행해 2,6-DMNA의 정제에 대한 실험조건의 영향을 검토했다.

**Table 1.** Physical Properties of Dimethylnaphthalene Isomers

Component		b.p. <sup>a)</sup> [°C]	m.p. <sup>b)</sup> [°C]	c.d. <sup>c)</sup> [Å]
2,6-DMNA <sup>d)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	262.0	112.0	5.80
2,7-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	262.3	98.0	5.80
1,7-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	262.7	-14.0	6.55
1,3-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	264.8	-4.2	6.55
1,6-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	265.7	-16.0	6.20
1,4-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	265.0	6.0	7.20
2,3-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	269.2	105.0	5.80
1,5-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	269.1	82.0	6.20
1,2-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	271.4	-3.5	6.20
1,8-DMNA	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	270.0	65.0	6.55

a): boiling point, b):melting point, c): critical dimensions of molecules, d): dimethylnaphthalene

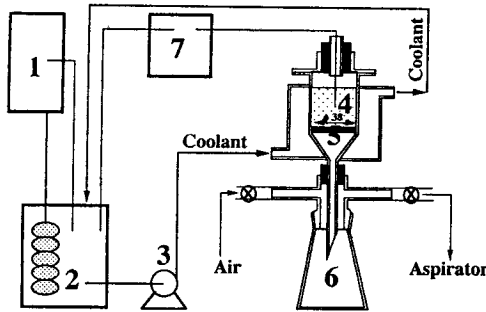


Fig. 1. Schematic diagram of crystallization apparatus. 1: cooler, 2: cooler tank, 3: pump, 4: crystallizer, 5: glass filter, 6: reservoir, 7: temperature recorder.

## 2. 실험

### 2.1. 장치 및 방법

실험장치의 제작도를 Fig. 1에 나타냈다. 실험장치로서는 내경 3.8 cm의 pyrex제 glass여과기를 사용했다. 정석장치 본체의 외부에 설치한 jacket내에 온도 조절기로부터 냉각한 냉매(메탄올)를 순환시켜 장치내의 온도를 일정하게 유지시켰다. 정석장치 본체내부의 온도측정에는 동 콘스탄탄 열전대를 사용했으며, 본체 외부에 설치한 jacket 외부는 glass wool로 보온했다. 또, 건조공기로 glass filter 하부를 가압하여 filter로부터 액체가 새어나오는 것을 방지하였으며, 여과효율의 향상을 위하여 aspirator에 의해 흡인여과를 할 수 있도록 하였다. 장치내의 노결방지의 일환책으로서 뚜껑을 설치하여 외기와 차단하였다.

Fig. 2에 실험방법을 나타냈다. 장치내 온도가 일정하게 유지된 후, 건조공기로 glass filter하부를 가압하여 filter로부터의 액체가 새어나오는 것을 방지하며, 소정량의 원료(정석조작시) 혹은 용매에 소정량의 원료를 녹인 용액(재결정조작시)을 장치내에 투입했다. 2시간 동안 정치하여 고-액 분리를 행한 후, aspirator로 흡인 여과하여 여액을 회수했다. 석출된 결정은 결정에 부착한 여액의 제거를 위하여 미리 정석온도로 냉각시켜 놓은 세정용매를 사용하여 결정을 세정한 후, 아세톤으로 용해시켜 회수했다. 결정 및 여액의 조성은, 각각의 회수에 사용된 아세톤 및 세정용매를 증발시킨 후, 헥산에 녹여 결정했다. 분석에는 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector: FID)가 장치된 2종류의 gas chromatograph (鳥津製作所製: GC-8A capillary column ULBON

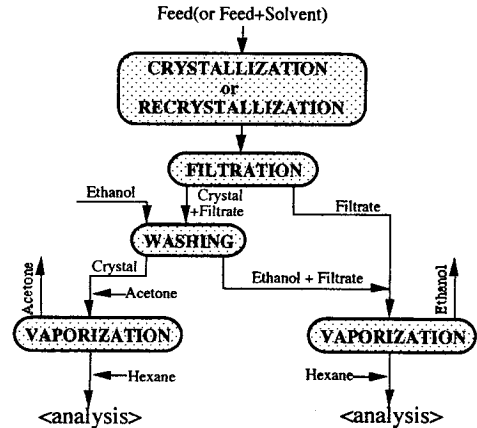


Fig. 2. Experimental method.

Table 2. Systems and Experimental Conditions

Crystallization	
System	Feed: distillate*
	Washing solvent: ethanol
operating time, [h]	2.0
temperature, T[°C]	-44.5 ~ -12
mass of feed, [kg]	$1.0 \times 10^{-5}$
Recrystallization	
System	Feed I : pure 2,6- or 2,7-dimethylnaphthalene
	II : crystal recovered by crystallization of distillate
Solvent:	hexane, isopropyl ether, ethyl acetate, ethanol
	Washing solvent: ethanol
mass ratio of solvent and feed, S/F[-]	5.0 ~ 15.0
operating time, [h]	2.0
operating temperature, T[°C]	-50.0 ~ -10.0
mass of feed, [kg]	$(2.5 \sim 7.5) \times 10^{-4}$

\*: distillate containing a mixture of DMNA isomers of high concentration recovered from LCO by extraction-distillation combination[17]

HR-1, GC-8A capillary column PLC)를 사용했다.

### 2.2. 물질계 및 조건

Table 2에 각 조작에 사용된 물질계와 실험조건을

**Table 3.** Composition of Feed\* for Crystallization

Component	mass fraction
Naphthalene	0.0
2-Methylnaphthalene	0.00853
1-Methylnaphthalene	0.01244
a mixture of 9 isomers of DMNA	0.58694
a: 2,6- and 2,7-DMNA mixture	0.16802
b: 1,7-, 1,3- and 1,6- DMNA mixture	0.29302
c: 1,4-, 2,3- and 1,5- DMNA mixture	0.08264
d: 1,2-DMNA	0.04326

\*: distillate[17]

나타냈다. 정석의 원료로서는 추출-증류의 조합에 의해 LCO로부터 회수한 DMNA 이성체 혼합물의 농축액을 사용했다[17]. Table 3에 정량된 탄화수소 성분의 조성을 나타냈다. 농축액중에는, 함유량이 매우 적어 정량이 곤란한 1,8-dimethylnaphthalene(이후 1,8-DMNA로 약기)을 제외한 9종류의 DMNA 이성체가 합계로 약 60 wt% 함유되어 있었으며, 2,6-과 2,7-DMNA의 합계농도는 17 wt% 정도이었다. 재결정의 원료로서는 순수한 2,6-, 2,7-DMNA(和光純藥製: 각각의 순도 99.5% 이상)와 상기의 정석조작에서 회수된 결정들, 재결정의 용매로서는 Hx, Ipe, Ea, Et를 사용했다. 또, 각 조작으로부터 추출된 결정의 세정용매로서는 Et를 사용했다.

조작시간을 일정하게 유지시켜, 조작온도, 용매/원료 질량비를 변화시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 정의식

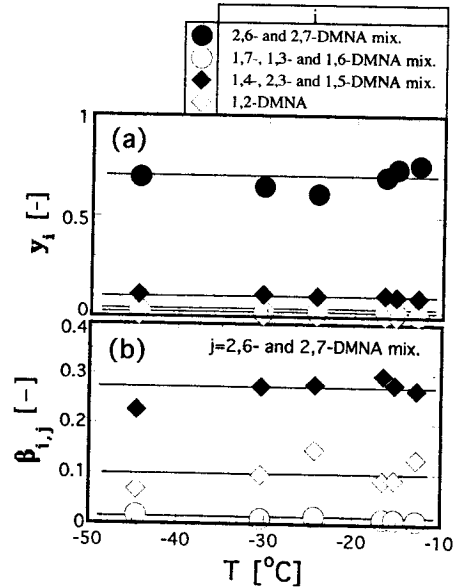
수율 각 조작에서 얻어진 성분(혹은, 혼합물)  $i$ 의 수율  $Y_i$ 는 다음의 식으로서 정의하여 산출했다.

$$Y_i = (C \cdot y_i) / (F_0 \cdot y_{i,0}) \quad (1)$$

여기서  $C$ ,  $F_0$ 는 각각 각 조작에서 얻어진 결정의 질량, 각 조작에 사용된 원료의 초기질량률, 그리고  $y_i$ 와  $y_{i,0}$ 는 각각 각 조작에서 얻어진 결정중의 성분  $i$ 의 질량분율, 각 조작에 사용된 원료중의 성분  $i$ 의 초기질량분율을 나타낸다.

선택도 각 조작에서 얻어진 선택도  $\beta_{i,j}$ 는 다음의 식으로 정의했다.

$$\beta_{i,j} = (y_i/x_i) / (y_j/x_j) \quad (2)$$



**Fig. 3.** Effects of operating temperature, (a) for concentration of component(or mixture)  $i$  in crystal. (b) for selectivity of component(or mixture)  $i$  in reference to 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalene mixture. feed: distillate containing a mixture of dimethylnaphthalene isomers recovered from LCO by extraction-distillation combination[17].

여기서  $i$ ,  $j$ 는 각각 임의의 성분(혹은, 혼합물), 기준이 되는 성분(혹은, 혼합물)을, 그리고  $x_i$ ,  $x_j$ 는 각각 각 조작에서 회수된 여액중의 성분  $i$ ,  $j$ 의 질량분율을 나타낸다.

#### 3.2. 정석

본 절에서는, 유출액의 회분정석을 통해 고융점 DMNA 이성체의 결정중의 농축을 검토했다.

Fig. 3-(a), (b)에 추출된 결정중의 성분(혹은, 혼합물)  $i$ 의 농도와 혼합물  $j$ ( $j=2,6\text{-과 }2,7\text{-DMNA}$  혼합물)를 기준으로, 식(2)에 의해 산출한 성분(혹은, 혼합물)  $i$ 의 선택도에 미치는 정석온도의 영향을 각각 나타냈다. 본 연구의 정석온도 범위내에서는, 각 성분(혹은, 혼합물)의 결정중의 농도에 대한 정석온도의 영향은 찾아볼 수 없었으나, 고융점 성분의 조합인 2,6-과 2,7-DMNA 혼합물만이 결정중에 농축되어, 그 농도는 원료중의 2,6-과 2,7-DMNA 혼합물

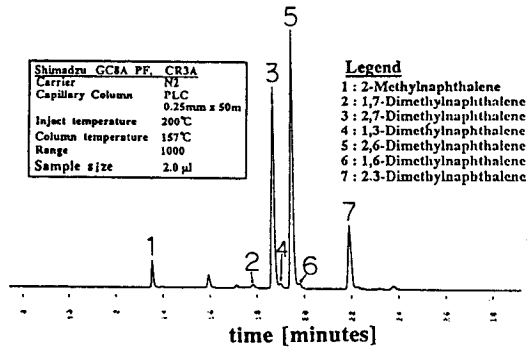


Fig. 4. Gas chromatogram of crystal recovered by crystallization. T = -44.5°C, feed: distillate [17].

의 농도에 비해 약 4배 이상 높았다. 이와는 반대로, DMNA 중에서 저융점 성분의 조합인 1,7-dimethylnaphthalene(이후 1,7-DMNA로 약기), 1,3-dimethylnaphthalene(이후 1,3-DMNA로 약기)과 1,6-dimethylnaphthalene(이후 1,6-DMNA로 약기) 혼합물은 원료중에서는 가장 높은 농도를 나타냈음에도 불구하고, 결정중의 농도는 대단히 낮았다. 2,6-과 2,7-DMNA 혼합물을 기준으로한 각 성분(혹은 혼합물)의 선택도는 0.3 이하를 나타내어, 정석에 의해 2,6-과 2,7-DMNA 혼합물과 1,2-dimethylnaphthalene(이후 1,2-DMNA로 약기) 및 그 밖의 DMNA 혼합물과의 분리가 가능함을 알 수 있다. DMNA 각 이성체의 융점을 반영하여(1,7-, 1,3-과 1,6-DMNA 혼합물), (1,2-DMNA), (1,4-dimethylnaphthalene(이후 1,4-DMNA로 약기), 2,3-DMNA와 1,5-dimethylnaphthalene(이후 1,5-DMNA로 약기)) 혼합물의 순으로 2,6-과 2,7-DMNA 혼합물과의 분리가 용이했다.

정석조작에 의한 DMNA 이성체 성분간 분리의 검토를 위해서는, 10종류의 DMNA 이성체가 전부 분석 가능한 gas chromatograph의 사용이 요구된다. 따라서, capillary column PLC를 사용하여 -44.5°C의 정석에 의해 회수된 결정을 분석한 결과를 Fig. 4에, 정량된 탄화수소 성분의 조성을 Table 4에 각각 나타냈다. Table 4에는 정석조작에 의한 각 성분간 분리의 검토를 위하여 정석원료의 조성도 첨가했다. 원료와 결정중의 2,6-, 2,7-과 2,3-DMNA의 농도의 비교를 통해, 정석에 의한 이들 3이성체간의 분리는 곤란하다는 것을 알 수 있었다. 결정중의 2,6-, 2,7-, 2,3-DMNA와 2-methylnaphthalene(이후 2-MNA로

Table 4. Composition for Feed\* of Crystallization and Crystal Recovered by Crystallization at -44.5°C

Component	mass fraction	
	Feed	Crystal
2-Methylnaphthalene	0.00853	0.03179
1-Methylnaphthalene	0.01244	-
2,6-DMNA	0.09000	0.41028
2,3-DMNA	0.4370	0.11003
2,7-DMNA	0.07800	0.28441
1,5-DMNA	0.01870	-
1,8-DMNA	-	-
1,4-DMNA	0.02020	-
1,2-DMNA	0.04330	-
1,3-DMNA	0.10430	0.01111
1,7-DMNA	0.09340	0.00834
1,6-DMNA	0.09530	0.01253

\*: distillate[17]

약기)의 농도는 원료중의 2,6-, 2,7-, 2,3-DMNA와 2-MNA의 그것에 비해 높게 나타났으나, 이들 4성분 이외의 성분의 결정중의 농도는 1.3 wt% 이하를 나타내어 정석조작에 의한 2,6-, 2,7-과 2,3-DMNA의 3이성체의 농축이 가능했다.

### 3.3. 재결정

#### 3.3.1. 용매선정

상술한 바와 같이, 정석에 의한 2,6-, 2,7-과 2,3-DMNA의 3성분간의 분리는 곤란했으므로, 본 절에서는 2,6-과 2,7-DMNA의 각종 용매에 대한 용해도를 측정하여 이들 2성분간의 분리에 적합한 용매를 선정했다.

Fig. 5에 각 용매를 사용한 경우의 2,6-DMNA의 용해도(이후 H<sub>26</sub>으로 약기)와 H<sub>26</sub>과 2,7-DMNA의 용해도(이후 H<sub>27</sub>로 약기)의 비(H<sub>26</sub>/H<sub>27</sub>)와의 관계를 나타냈다. H<sub>26</sub> 및 H<sub>26</sub>/H<sub>27</sub>은 Et < Hx < Ipe < Ea의 순서를 나타냈다. Et는 수산기를 함유하고 있으므로 본 연구에 사용된 용매 중에서는 극성이 가장 높은 용매로 생각되어지며, 또 2,7-DMNA는 2,6-DMNA에 비해 분자내 대칭성이 낮아 극성이 높을 것으로 생각된다. 일반적으로 극성이 높은 용매는 극성이 높은 화합물을 잘 용해시키므로 Et를 용매로 사용한 경우에 있어서 H<sub>26</sub> 및 H<sub>26</sub>/H<sub>27</sub>이 가장 낮게 나타난 것으로

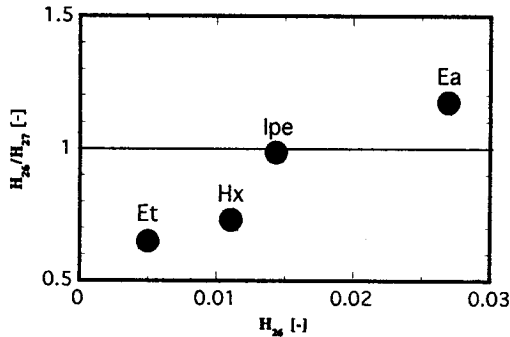


Fig. 5. Solvent comparison.  $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $H_{26}$ : solubility of 2,6-dimethylnaphthalene,  $H_{27}$ : solubility of 2,7-dimethylnaphthalene, Et: ethanol, Ipe: iso-propyl ether, Ea: ethyl acetate, Hx: hexane.

예측된다. 한편, 2,6-DMNA는  $H_{26}/H_{27} > 1$ 인 경우에는 여액쪽, 반대로  $H_{26}/H_{27} < 1$ 인 경우에는 결정쪽에 농축된다. 2,6-DMNA의 정제에 있어서는 2,6-DMNA이 결정 혹은 여액중 어느쪽에 농축되었는지 상관없으므로,  $H_{26}/H_{27}$ 값이 가장 작은 용매 혹은 가장 큰 용매가 적합하다. 따라서,  $H_{26}/H_{27}$ 이 가장 작은 Et의  $1/(H_{26}/H_{27})$ 과  $H_{26}/H_{27}$ 이 가장 큰 Ea의  $H_{26}/H_{27}$ 를 비교한 결과, Et를 사용한 경우의 값이 Ea를 사용한 경우의 그것보다 컸다. 이로부터, 본 연구에 사용된 4종류의 재결정 용매중에서는 Et가 2,6-과 2,7-DMNA의 분리에 가장 적합한 용매로 생각되었다. 또한, Et를 용매로 사용한 재결정에서는 2,6-DMNA가 결정중에 농축된다는 것을 알 수 있다.

### 3.3.2. 정석조작에서 회수된 고체의 재결정

본 절에서는 Et를 재결정 용매로, 상기의 정석조작에서 회수된 결정을 원료로 사용하여 회분 재결정실험을 행해 2,6-DMNA의 정제에 대한 실험조건의 영향을 검토했다.

Fig. 6-(a), (b)에 석출된 결정중에 함유된 각 성분의 농도와 2,6-DMNA를 기준 성분으로한 각 성분의 선택도에 미치는 조작온도의 영향을 각각 나타냈다. 조작온도가 상승함에 따라서 결정중의 2,6-DMNA의 농도는 증가하였으나, 2,7- 및 2,3-DMNA의 농도는 감소하였다. 2,6-DMNA를 기준성분으로한 2,7- 및 2,3-DMNA의 선택도는 조작온도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타냈다. 또, 각 이성체간 분

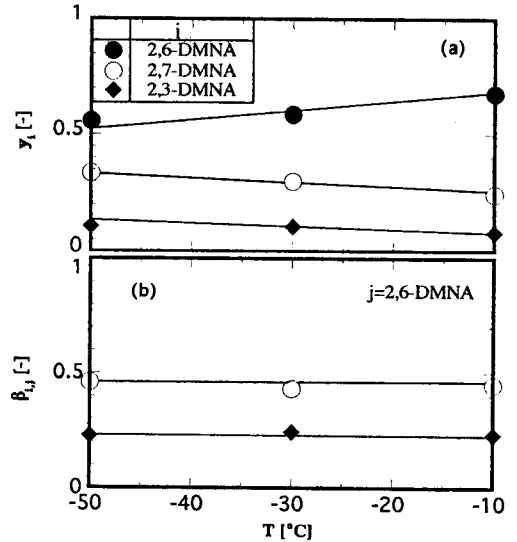


Fig. 6. Effects of operating temperature, (a) for concentration of component  $i$  in crystal. (b) for selectivity of component  $i$  in reference to 2,6-dimethylnaphthalene.  $S/F = 10$ , feed: crystal recovered by crystallization at  $T = -44.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

리에 있어서는 2,7-DMNA에 비하여 2,3-DMNA가 2,6-DMNA와 용이하게 분리가 이루어짐을 알 수 있다. 그림은 생략했지만, 각 이성체의 수율은 조작온도 상승에 따른 용해도의 증가로 인하여 감소되는 재결정조작의 일반적인 경향을 나타냈다. 또, 각 성분의 수율로부터 Et에 대한 각 성분의 용해도는  $H_{23} > H_{27} > H_{26}$ 의 순임을 충분히 예측할 수 있었다.

Fig. 7-(a), (b)에 석출된 결정중에 함유된 각 성분의 농도와 2,6-DMNA를 기준 성분으로한 각 성분의 선택도에 미치는 용매/원료 질량비의 영향을 각각 나타냈다. 용매/원료 질량비가 증가함에 따라서 결정중의 2,6-DMNA의 농도는 증가하였으나, 결정중의 2,7- 및 2,3-DMNA의 농도는 감소하였다. 2,6-DMNA와 2,7- 및 2,3-DMNA간의 분리는 용매/원료 질량비의 증가에 의해 용이하게 되었다. 각 성분 에 대한 수율은 용매/원료 질량비가 증가함에 따라서 감소했다.

재결정 조작의 채용에 의해, 정석조작으로는 분리가 곤란했던 2,6-, 2,7-과 2,3-DMNA의 3성분간 분리가 가능하여, 재결정( $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S/F = 15$ )에 의해 회수된 결정중의 2,6-DMNA의 농도는 재결정에

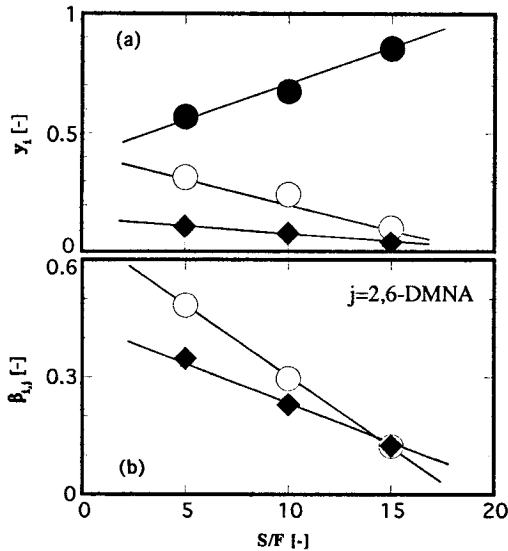


Fig. 7. Effects of solvent/feed ratio, (a) for concentration of component *i* in crystal. (b) for selectivity of component *i* in reference to 2,6-dimethylnaphthalene.  $T = -10^\circ\text{C}$ , feed: crystal recovered by crystallization at  $T = -44.5^\circ\text{C}$  (keys are shown in Fig. 6).

사용된 원료중의 2,6-DMNA의 그것에 비해 2배 이상 높았다. Fig. 8에 회수된 결정의 gas chromatogram을 나타냈다. 재결정에 사용된 원료중에 함유된 2,6-, 2,7-과 2,3-DMNA를 제외한 성분들은 재결정에 의해 회수된 결정중에 함유되어 있지 않았다. 일반적으로 1회의 재결정조작으로는 고순도의 정제를 기대할 수 없으므로, 재결정조작을 수회 되풀이하여 행함으로써 더욱 고순도의 2,6-DMNA의 정제가 가능할 것으로 기대된다.

3.4. 각 조작에서 얻어진 2,6-dimethylnaphthalene의 농도 및 수율의 변화

LCO중에 함유된 2,6-DMNA의 분리에는 수 많은 분리순서가 있다고 생각되어지나, 지금까지 본 연구는 LCO의 구성성분과 DMNA의 물성을 고려해 추출-증류-정석-재결정의 조합으로 LCO 중에 함유된 2,6-DMNA의 분리, 정제를 검토했다. 본 절에서는, 각 조작에서 얻어진 2,6-DMNA의 농도 및 LCO 중에 함유된 2,6-DMNA의 양을 기준으로한 수율의 변화를 검토했다. 그 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 추출조

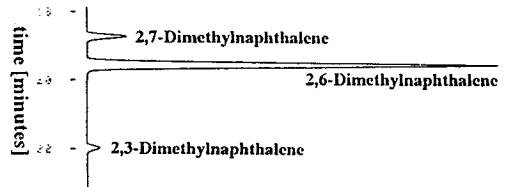


Fig. 8. Gas chromatogram of crystal recovered by recrystallization.  $S/F=15$ ,  $T = -10^\circ\text{C}$ , feed: crystal recovered by crystallization at  $T = -44.5^\circ\text{C}$ .

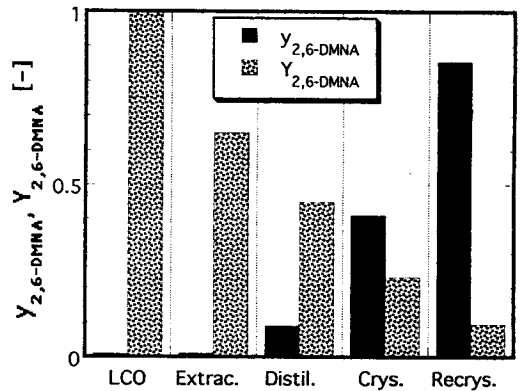


Fig. 9. Concentration and yield of 2,6-dimethylnaphthalene obtained by each operation. LCO: light cycle oil, Extract.: extraction, Distil.: distillation, Crys.: crystallization, Recrys.: recrystallization.

작에 의한 2,6-DMNA의 농도변화는 거의 없었으나, 이후의 증류, 정석, 재결정조작을 진행함에 따라서 2,6-DMNA의 농도는 급격히 상승하여, LCO중에 0.8 wt% 함유된 2,6-DMNA이 재결정후의 결정중에는 87 wt%까지 함유되어 있었다. 한편, LCO를 기준으로한 2,6-DMNA의 수율은 조작을 진행함에 따라서 감소되어 재결정조작 후에는 약 10%이었다. 그러나, 수율의 향상은 최적실험조건에 의한 운전 및 탐식장치들을 채용한 다단접촉에 의해 가능할 것으로 생각된다. 이로부터, 2,6-DMNA의 농도와 LCO를 기준으로한 수율만을 고려한 평가에 불과하나, 본 연구에서 채용한 추출-증류-정석-재결정의 조합은 LCO중에 함유된 2,6-DMNA의 분리에 대한 유효한 분리조합의 하나임이 입증되었다. 급후, 실험과 계산 자료를 더욱 축적한 후, 경제성(용매 회수성, 생산속

도 등) 등을 고려한 평가를 행할 필요가 있다.

차후의 보고에서는 지금까지 축적된 실험 data에 불충분한 실험 data를 더욱 보충하여, 이들 실험 data를 기초자료로 LCO 중에 함유된 2,6-DMNA의 분리공정을 검토한 결과를 소개하기로 한다.

#### 4. 결 론

정석-재결정의 조합에 의해 고농도의 dimethylnaphthalene 이성체 혼합물을 함유한 유출액으로부터 2,6-dimethylnaphthalene의 정제를 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

유출액을 사용한 정석조작으로 2,6-, 2,7-과 2,3-dimethylnaphthalene의 3성분과 그 밖의 dimethylnaphthalene 이성체 성분간의 분리는 가능하였으나, 2,6-, 2,7-과 2,3-dimethylnaphthalene의 3성분간의 분리는 곤란했다.

Hexane, iso-propyl ether, ethyl acetate, ethanol을 재결정 용매로 사용하여 2,6-과 2,7-dimethylnaphthalene의 용해도를 측정된 결과, 2,6-dimethylnaphthalene의 정제에는 ethanol이 가장 적합한 용매이었다.

Ethanol을 용매로, 정석에서 회수된 고체를 원료로 사용한 재결정조작에 의해 2,6-, 2,7-과 2,3-dimethylnaphthalene의 3성분간 분리가 가능했다. 조작온도의 상승 및 용매/원료 질량비가 증가함에 따라 2,6-dimethylnaphthalene과 2,7- 및 2,3-dimethylnaphthalene간의 분리가 용이하게 되어, 석출된 결정 중의 2,6-dimethylnaphthalene의 농도는 증가되었다.

#### 감 사

접촉분해경유를 제공하여 주신 이데미쯔 홍산 주식 회사에 감사드립니다.

#### 사용기호

C : mass of crystal	[kg]
F : mass of feed	[kg]
H : solubility	[kg/kg]
S : volume of solvent	[m <sup>3</sup> ]

T : operating temperature	[°C]
x : mass fraction in filtrate	[-]
Y : yield defined by Eq. (1)	[-]
y : mass fraction in feed or crystal	[-]
$\beta$ : selectivity	[-]

#### 하첨자

i = component or mixture i
j = component or mixture j
0 = at initial
2,3-DMNA or 23 = 2,3-dimethylnaphthalene
2,6-DMNA or 26 = 2,6-dimethylnaphthalene
2,7-DMNA or 27 = 2,7-dimethylnaphthalene

#### 참 고 문 헌

1. S. J. Kim, H. C. Kang, S. C. Kim, J. M. Lee, and J. Kawasaki, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 1141(1995).
2. S. J. Kim, R. Egashira, and J. Kawasaki, The Third Korea-Japan symposium on Separation Technology, 595(1993).
3. S. J. Kim, R. Egashira, and J. Kawasaki, *Sekiyu Gakukaishi*, **38**, 114(1995).
4. U.S. Patent, 3,665,043, Sun Oil Co.
5. 特公昭 57-55691, 帝人.
6. 特公昭 55-447351, 三井石油化學.
7. 特公昭 52-2905, 三菱化成.
8. 特開昭 50-100040, 帝人.
9. J. A. hedge, *Molecular Sieve Zeolites - II* (advance in chemistry series 102), 238(1971).
10. 特公昭 52-43825, 三菱化學.
11. 特公昭 49-27578, 帝人.
12. U. S. Patent, 3,839,479, Sun R & D Co.
13. U. S. Patent, 3,485,885, Sun Oil Co.
14. U. S. Patent, 3,249,644, Sun Oil Co.
15. 特開昭 50-108247, 帝人.
16. 特公昭 51-24505, 帝人.
17. S. J. Kim, S. C. Kim, and J. Kawasaki, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 162(1996).