

결정성 Thiourea에 의한 유기 이성체 및 유사비점 혼합물의 분리

김 광 주 · 이 철 호* · 이 정 민

한국화학연구소 화학공학 연구부, *공주대학교 화학공학과
(1995년 9월 19일 접수, 1996년 1월 18일 채택)

Separation of Isomers and Close Boiling Mixtures by Crystalline Thiourea

Kwang-Joo Kim, Choul-Ho Lee*, and Jung-Min Lee

Chem. Eng. Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Kongju Univ., KongJu 314-701, Korea

(Received September 19, 1995, Accepted January 18, 1996)

요 약 : 여러 가지 탄화수소를 분리할 수 있는 활성화된 결정성 thiourea의 포집능력이 조사되었다. C₆부터 C₉의 탄화수소의 단일성분, 이성분계에 대한 포집 평형 자료가 제시되었다. 단일성분에 대한 활성 thiourea의 포집능력은 탄화수소의 분자크기에 불규칙적인 거동을 하였으며 온도에 무관함 알 수 있었다. 이성분계 분리에서 분자량이 낮은 탄화수소가 분자량이 높은 탄화수소보다 활성 thiourea에 선택성이 컸다. C₉방향족 이성체의 분리를 통하여 활성 thiourea는 메틸그룹의 위치 즉 분자의 형상(configuration)에 따라 영향을 미침을 알 수 있었다. C₉방향족 잔사유로부터 pseudocumene은 활성 thiourea에 의하여 99.5wt%순도로 분리가 가능하였다. 본 연구에서 조사된 이성분계에 대한 활성 thiourea의 분리능력은 증류, 추출결정화, 부가결정화보다 큼을 알 수 있었다.

Abstract: The entrapping capacity of the single hydrocarbons and the entrapping equilibrium data for binary mixtures of the C₆ to C₉ hydrocarbons on the activated thiourea have been investigated. The entrapping capacity of single component varied irregularly with molecular size and was independent of temperature. In the liquid phase entrapping from binary systems, the lower molecular weight hydrocarbon was entrapped preferentially. In the liquid phase entrapping from trimethylbenzene isomer and ethyltoluene isomer, selectivity was found to be related to the relative position of methyl groups in the molecules and hence the electronic configuration. Pseudocumene of a purity of 99.5wt% may be obtained from C₉ aromatic raffinate found in naphtha cracking center. Activated thiourea was more efficient than distillation, extractive crystallization and adductive crystallization in terms of separation factor.

1. 서 론

최근 국내 납사분해공장이 폭발적으로 증가함에 따라 납사분해시 부생되는 잔사유의 재활용과 용도개발이 시급하다. 특히 C₉ 방향족 잔사유는 에틸렌 톤당 약 0.1톤 부생되고 있으며 주로 연료 및 용제로 사

용되고 있다. C₉ 방향족 잔사유는 pseudocumene, hemimellitene, mesitylene 등을 포함한 10여개의 유사 비점물질로 구성되어 있다. 이중 pseudocumene은 산화반응을 통해 프라스틱을 가소제로 사용되는 trimellitic anhydride의 원료 물질로 사용되는 중요한 정밀화학 기초 원료이다. C₉ 방향족 잔사유중 me-

stylylene과 hemimellitene는 합성에 의해서 제조되지만 pseudocumene은 현재 미국 KOCH사에서 C₉ reformat를 초다단 증류하여 분리하고 있다[1]. 그러나 이 초다단 증류 조작에도 불구하고 pseudocumene은 다른 유사비점 물질의 방해때문에 97% 이상의 순도로 분리가 불가능 하였다. McCandless[2]는 추출결정화에 의해 이들 혼합물을 분리하였지만 낮은 회수율, 결정화기에서 24시간 이상 소요되는 체류시간, 추출용매의 후처리 등의 문제점으로 인하여 대체공정으로 부적합함이 확인되었다. 추출결정화는 추출용매에 의한 상평형 변화에 기인하여 액상으로 분리하는 조작인 반면 부가결정화는 포접 매체를 부가하여 고상으로 분리하는 조작으로써 포접 매체를 용해하여 상분리에 의하여 순수한 부가물질을 얻는 방법이다. 최근의 연구에서 부가 결정화에 의한 납사 분해 잔사유의 분리[3, 4, 5]는 높은 수율과 효율을 보였을 뿐만 아니라 고정투자비와 운전비가 기존공정에 비해 작게 소요됨이 제시되었다. 그러나 부가 결정화 조작을 보다 더 단순한 공정으로 개선하기 위해 thiourea를 용해하기 위해 사용되는 용매의 최소화가 요구된다. 추출결정화 및 부가결정화에서 사용되는 용매로는 메탄올 및 추출제(CCl₄, 1,2,4-TCB 등)이 있으며 이들은 thiourea의 2~4배 정도 사용된다[2, 4, 5]. 결정성 host를 이용한 포접분리[6, 7]는 부가 결정화의 추출결정화에서 사용되는 용매를 사용하지 않는 기술으로써 활성화된 결정성 host의 고정층으로 guest를 투입하여 선택적인 포접체를 형성시키는 것이다. 결정성 host를 이용한 포접기술은 host cage의 크기에 따른 선택성에 의하여 host에 분자크기와 분자형상이 적절한 guest가 포접하여 분리하는 것이다. 이미 host로써 결정성 요소(crystalline urea)를 이용하여 석유유분중의 직쇄상 탄화수소의 분리에 대한 연구가 수행되었다. Matishev 등[6]은 고정층의 결정성 urea를 이용하여 mesitylene용액으로부터 n-nonane을 분리하였다. Hassan[7]는 석유유분으로부터 탄소수 10개부터 20개를 갖는 직쇄상 탄화수소를 효과적으로 분리한 바 있다. Urea는 기공(cage)의 크기가 5Å로써 직쇄상 탄화수소의 분리에 용이한 반면 thiourea는 기공의 크기가 6~8Å로써 주로 방향족 탄화수소의 분리에 용이하였다[5, 8]. 따라서 지금까지 결정성 host의 포접분리는 urea에 대하여 연구가 진행되어 왔지만 naphthen, isoparaffin, 방향족 유도체 등에 선택성을 가진 thiourea에 대한 연구

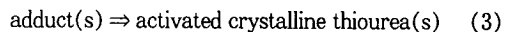
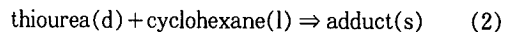
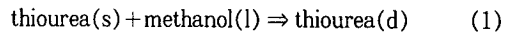
는 거의 진행되지 않고 있다.

본 연구에서는 활성화된 결정성 thiourea를 이용하여 C₉ 방향족 잔사유로부터 pseudocumene을 분리하였다. 또한 여러 가지 방향족 화합물 및 naphthens의 이성체, 이성분계, 단일성분에 대하여 결정성 thiourea의 포접능력이 제시되었다. 이성분계의 분리도로부터 결정성 thiourea와 고전적인 분리기술 간의 성능이 비교되었다.

2. 실험

2.1. 결정성 thiourea제조

활성화된 결정성 thiourea는 다음의 순서에 의하여 제조되었다.












여기서 s, l 및 d는 고상, 액상 및 용해상을 각각 나타낸다. 제조 순서는 (1)과 같이 thiourea를 메탄올에 용해하고 용해된 thiourea를 (2)와 같이 cyclohexane과 부가 시켜서 부가체를 형성하게 한다. 사용된 실험장치는 이전에 보고[4, 5]된 장치와 동일하였다. 장치는 결정화기, 여과기 및 냉각조로 구성되어 있다. 결정화기는 1리터 용량의 삼중관으로 되어 있으며 교반기가 부착되어 있다. 여기서 부가체의 형성조건은 냉각속도 0.23°C/min, 최종결정화 온도 -12.3°C, methanol/thiourea 무게비 2.7, cyclohexane/thiourea 무게비 1.1 등이었다. 활성화된 thiourea는 80°C, 10Torr에서 3시간 동안 부가체에 포획된 cyclohexane을 제거함으로써 제조되었다. 제조된 활성화된 결정성 thiourea의 입도는 편광현미경이 부착된 image analysis system(VIDAS)에 의해서 분석되었다.

2.2. 실험방법 및 순서

실험에 전형적으로 사용된 탄화수소 양과 활성화된 thiourea 양은 각각 75g 및 40g이었으며 포접은 일정온도에서 3~4시간 접촉하면서 이루어 진다. 활성화된 결정성 thiourea의 분리능력을 측정하기 위하여 단일성분과 이성분계에 대한 평형실험이 실행되었다. 평형실험은 200cc의 3구 잭킷형 glass vessel에서 행하여 졌다. 3구는 시료채취, 온도측정, 시료투

Table 1. Composition and Physical Properties of C₉ Aromatic Raffinate

| Compound | Composition(wt.%) | Boiling Point(°C) | Freezing point(°C) | Structure |
|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|---|
| Cumene | 0.4 | 152.4 | -96.1 |  |
| n-propylbenzene | 0.5 | 159.2 | -99.0 |  |
| m-ethyltoluene | 11.9 | 161.3 | -95.2 |  |
| p-ethyltoluene | 2.3 | 162.0 | -62.3 |  |
| o-ethyltoluene | 1.6 | 164.7 | -45.2 |  |
| Mesitylene | 20.0 | 165.2 | -81.0 |  |
| Pseudocumene | 51.7 | 169.3 | -43.8 |  |
| Hemimellitene | 5.9 | 176.1 | -25.4 |  |
| Indane | 1.1 | 178.0 | -51.4 |  |

입에 사용되었다. 냉각온도는 평형 vessel의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 사용되었다. 액체 시료는 마이크로 실린지에 의하여 주기적으로 채취되었으며 gas chromatography(HP5890 II)에 의해 신속하게 분석되었다. 결정성 thiourea에 포접된 탄화수소는 진공 증류조작에 의해 결정성 thiourea로부터 회수되었다. 검출기는 FID였으며 GC신호는 면적계산기(HP3396 II)를 이용하여 해석하였다. GC의 column은 SE-30 capillary 30m를 사용하였다. 결정성 thiourea의 평형 포접량은 이성분계 혼합물의 알려진 주입조성을 농도변화에 의하여 계산되었다.

2.3. 원료

사용된 원료물질은 납사분해공정의 Tatoray 공정

Table 2. Comparison of Surface Area Between Original Thiourea and Activated Thiourea

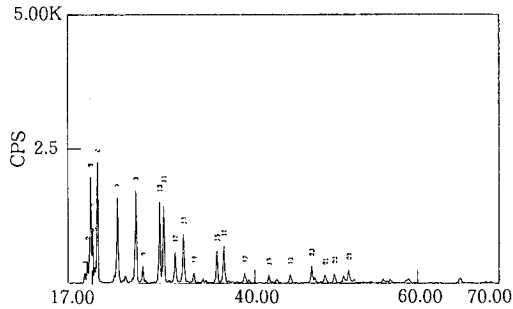
| Crystal | Area(m ² /g) |
|--------------------|-------------------------|
| Thiourea crystals | 0.05 |
| Activated thiourea | 5.67 |

에서 부생되는 C₉ 방향족 잔사유이며 이 물질의 조성은 Table 1과 같다. 활성 thiourea의 포접능력을 조사하기 위하여 도입된 물질은 pseudocumene, mesitylene, hemimellitene, ethyltoluene isomers, cyclohexane, methylcyclopentane, n-hexane, benzene 등이다. 평형 포접량은 단일 성분과 11개 조합의 이성분계 혼합물에 대하여 조사되었다. 단일 물질과 이성분계 혼합물에 대하여 -10°C, 0°C, 10°C 및 20°C에서 결정성 thiourea의 포접능력을 실험적으로 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정성 thiourea의 특성

Table 2는 활성화된 결정성 thiourea와 원래 thiourea의 표면적을 BET측정에 의하여 비교한 것이다. 활성 thiourea의 표면적은 원래 thiourea의 111.4배였다. 이 증가는 부가체 표면에서 관측된 표면의 불균일성으로 표현될 수 있을 것이다. 또한 이 활성 thiourea의 표면적 5.67m²/g은 McAdie[9]에 의하여 조사된 urea complex의 3.45m²/g보다 다소 컸으며 이는 urea와 thiourea의 선택성의 차이로 판단된다. 활성화된 결정성 thiourea는 thiourea-cyclohexane 부가체로부터 얻어졌으므로 결정의 형태 및 습성은 이전에 보고[4]된 부가체의 image analysis 결과와 동일하였다. 활성화된 결정성 thiourea의 형태는 침상(길이와 폭의 비가 약 10)이었으며 구형으로 가정된 평균입경은 150μm이었다. 순수 thiourea 결정의 길이와 폭의 비는 약 1.5였다. 이는 부가결정화에서 부가체의 형성구조가 guest의 부가에 기인한 부가체의 성장속도에 기인한 것으로 알려졌다[4]. 이전의 부가체에 대한 SEM분석 결과[4]에서 보듯이 thiourea결정은 편평한 외관 형태를 보였지만 부가체의 표면은 매우 불규칙하며 외관형태는 불투명하였다. 이 또한 부가결정체의 누적에 기인한 것으로써 부가체의 형성구조에서 설명된다. 이전의 부가체의 XRD 분석결과[4]에서 보였듯이 thiourea 결정은 결정격자가 마름모 형태이며 격자 파라미터는 a=7.659, b=



| hkl | 2θ _{obs} | 2θ _{cal} | d | hkl | 2θ _{obs} | 2θ _{cal} | d |
|-----|-------------------|-------------------|-------|-----|-------------------|-------------------|-------|
| 101 | 19.82 | 19.81 | 4.473 | 220 | 31.24 | 31.24 | 2.657 |
| 020 | 20.67 | 20.67 | 4.288 | 221 | 35.35 | 35.34 | 2.534 |
| 200 | 23.14 | 23.13 | 3.637 | 112 | 36.22 | 36.21 | 2.477 |
| 210 | 25.38 | 25.38 | 3.502 | 321 | 44.37 | 44.37 | 2.039 |
| 211 | 30.21 | 30.27 | 2.953 | 240 | 48.63 | 48.62 | 1.869 |
| | | | | 312 | 49.81 | 49.81 | 1.828 |

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of activated crystalline thiourea.

8.556 및 $c=5.489$ 이었다. 어떤 탄화수소의 부가에 의해 형성된 thiourea 부가체도 결정격자의 변화없이 마름모 형태이었으며 격자 파라미터는 $a=7.665$, $b=8.560$ 및 $c=5.492$ 였다. 따라서 thiourea 부가에 의한 포접현상은 thiourea 결정이 용매에 용해된 용액 상태에서 결정상으로 성장하면서 형성된 cage속으로 탄화수소가 들어가서 안정된 부가체가 생성되는 것이다. 이전의 이 결과는 형성된 부가체의 cage속에 포접된 탄화수소를 제거하면 빈 cage를 갖는 활성화된 결정성 thiourea가 제조될 수 있음을 제시한다. Fig. 1은 활성화된 결정성 thiourea의 XRD결과를 나타낸 것이다. 이 XRD자료로부터 KRICT software에 의해 계산된 격자 파라미터는 $a=7.665$, $b=8.562$ 및 $c=5.491$ 이었다. 이 결과는 이전의 thiourea와 부가체의 격자 파라미터와 유사하였으므로 격자의 변화는 없음을 알 수 있다. 따라서 활성화된 결정성 thiourea의 제조시 탄화수소의 제거를 위한 진공 조작에서는 urea 부가체에서 보여진 부가체의 용해현상은 보이지 않았다. Urea 부가체가 진공하에 있으면 빠른 용해가 일어나고 결정은 격자가 육각형에서 사각형으로 변형된다는 보고[6]가 있다. 이 원인은 고체 탄화수소의 승화현상과 유사한 것이다. 고상의 사슬에 대하여 같은 모양이 부가체 격자의 사슬에도 존재하기 때문에 thiourea cage에 둘러 쌓인 탄화

Table 3. Single Component Entrapping Capacity

| Component | -5°C | 5°C | 15°C | 25°C |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Cyclohexane | 0.432 | 0.425 | 0.421 | 0.420 |
| Methylcyclopentane | 0.205 | 0.200 | 0.198 | 0.196 |
| Benzene | 0.332 | 0.320 | 0.316 | 0.302 |
| n-Hexane | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| Ethylbenzene | 0.126 | 0.124 | 0.120 | 0.115 |
| Toluene | 0.205 | 0.198 | 0.194 | 0.186 |
| p-Ethyltoluene | 0.017 | 0.017 | 0.015 | 0.014 |
| m-Ethyltoluene | 0.014 | 0.014 | 0.012 | 0.012 |
| o-Ethyltoluene | 0.012 | 0.012 | 0.010 | 0.010 |
| Pseudocumene | 0.098 | 0.095 | 0.092 | 0.090 |
| Hemimellitene | 0.062 | 0.060 | 0.058 | 0.057 |
| Mesitylene | 0.016 | 0.015 | 0.013 | 0.012 |

수소가 부가반응 계면에 형성되어 전 결정을 통하여 전과된 것으로 보여진다. Thiourea complex는 어떤 용매와 적당한 분자크기를 가진 탄화수소가 존재할 때 형성하며 형성된 부가체는 결정의 누적에 의하여 부피에서 현저한 증가가 나타난다. 또한 미시적인 부가체의 변화는 결정 unit의 크기가 수 면에서 전반적인 증가이다. 이것은 thiourea의 cage에 탄화수소가 포접하므로써 일어나는 현상에 기인한다.

3. 2. 단일물질의 포접능력

여러 가지 탄화수소에 대한 평형포접량이 Table 3에서 제시되었다. 평형포접량은 활성화된 thiourea 1g에 포접된 탄화수소의 g수로 나타내었다. 이들 data에 대한 측정오차는 활성 thiourea 100g당 탄화수소 0.4g이었다. 포접된 무게량을 기준으로할때 평형포접량은 온도의 증가에 따라 감소하였다. 그러나 부피 기준으로 하면 주어진 탄화수소에 대하여 평형포접능력은 실험된 전 온도구간에서 온도에 무관하였다. 또한 활성 thiourea의 평형포접량은 탄화수소의 분자량과 무관함을 보였다. 본 연구에서 사용된 비교 물질들 n-hexane과 isopentane은 활성 thiourea에 거의 포접되지 않았다. 이는 이들 탄화수소가 활성 thiourea와 안정적인 포접을 못하는 것으로써 thiourea에 포접될 수 있는 분자크기는 약 6Å 이상이어야 한다는 부가체 형성 메카니즘[3, 4]을 따르고 있음을 알 수 있다. 따라서 활성 thiourea의 포접능력은 비 포접물질의 존재함과 무관하다. 평형포접 능력은 활성 thiourea의 양과 형성조건에 영향을 미쳤다. 단일물질에 대한 실험에서 활성 thiourea에 대한 방

방향족 화합물의 포집 경향은 다음과 같았다.

benzene > toluene > xylene > pseudocumene

활성 thiourea에 의한 방향족 화합물의 포집은 분자 형태상으로 분자구조가 가장 작은 benzene이 가장 잘 포집되었다. Urea에 의한 직쇄상 탄화수소의 포집은 분자량이 큰 화합물에 선택성이 높다고 보고 [10]되고 있다. 그러나 위의 결과로 보아 thiourea에 의한 방향족 화합물의 포집은 분자량이 작은 화합물에 대하여 선택성이 크음을 알 수 있다. 이는 보다 밀집한 분자 구조를 가진 화합물이 thiourea의 cage에 들어가서 안정된 결합을 하기 위한 steric 요구도를 분자량이 큰 화합물보다 더 만족할 수 있다. 따라서 이 결과는 활성 thiourea에 의한 포집이 steric 영향이 크게 작용함을 나타낸다. 이런 결과는 zeolite [11] 및 molecular sieve [12]에서 직쇄상 탄화수소의 흡착능과 경향이 유사하다.

C₉이성체에 대한 활성 thiourea의 포집성능은 다음과 같았다.

pseudocumene > hemimellitene > mesitylene

이것은 이전 연구 [5]에서 보여진 부가결정화에 의해서 포집되는 경향과 같다. 위 이성체는 분자량이 같은 반면 메틸기의 위치만 상이하다. 따라서 활성 thiourea의 선택도는 분자의 크기 외에도 thiourea와 탄화수소간의 van der Waals 힘, 수소결합 등의 인자가 중요한 영향을 미치는 것으로 보여진다. 또한 ethyltoluene 이성체에 대한 결정성 thiourea의 포집 경향은 다음과 같았다.

p-ethyltoluene > m-ethyltoluene > o-ethyltoluene

위의 두 종류의 이성체에 대한 실험결과로부터 한 쌍의 메틸기가 para 위치에 치환된 화합물에서 선택성이 크음을 알 수 있다. 이전의 보고 [5]에서 hemimellitene, mesitylene 및 pseudocumene의 분자크기는 각각 6.687 Å, 6.783 Å 및 6.99 Å 이었으며 o-ethyltoluene, m-ethyltoluene 및 p-ethyltoluene의 분자크기는 각각 7.219 Å, 7.662 Å 및 8.207 Å 이었다. 이 분자크기를 비교하여 볼때 이성체의 포집은 분자크기에 선택성이 의존하지 않음을 알 수 있고 분자크기가 중요한 molecular sieve의 선택성과는 다를 수 있다. 그러므로 이성체의 포집경향으로부터 결정성 thiourea의 선택성은 thiourea와 guest간의

Table 4. Relative Entrapping Capacity for Binary Systems

| Binary mixture | K _{st} | K _{st} [4, 5] | K _{dis} * | K _{cc} [2] |
|--------------------------------|-----------------|------------------------|--------------------|---------------------|
| Cyclohexane-methylcyclopentane | 8.1 | 7.9 | 1.38 | 7.1 |
| Cyclohexane-benzene | 3.0 | - | | |
| n-Hexane-Cyclohexane | >1500 | 92 | 1.52 | |
| n-Hexane-methylcyclopentane | >1500 | 52 | 1.10 | - |
| p-Ethyltoluene-methyltoluene | 8.9 | 4.2 | 1.02 | 2.9 |
| p-Ethyltoluene-o-ethyltoluene | 12.4 | 3.4 | 1.08 | 1.03-1.4 |
| Pseudocumene-hemimellitene | 3.5 | 3.5 | 1.24 | 1.96 |
| Pseudocumene-mesitylene | 812 | 980 | 1.14 | 708 |
| Hemimellitene-mesitylene | 260 | 470 | 1.42 | 165 |
| Cyclohexane-pseudocumene | 73 | - | | - |
| Benzene-pseudocumene | 54 | - | | - |

* Reference : Weast(1989)

van der Waals 힘, 수소결합 등의 인자가 중요한 영향을 미치는 것으로 보여진다.

C₆계에 대한 포집경향은 다음과 같았다.

cyclohexane > methylcyclopentane > n-hexane

이 결과 또한 분자 크기 및 구조에 의해 활성 thiourea의 선택성이 결정됨을 알 수 있으며 직쇄상 탄화수소는 thiourea 부가에서 얻어진 결과와 마찬가지로 포집이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이것은 활성 thiourea가 6~8 Å의 cage를 가지기 때문에 5 Å 정도인 직쇄상 탄화수소와는 안정된 포획이 이루어 지지 않음을 나타낸다.

3. 3. 이성분계 포집평형

이성분계에 대한 활성 thiourea의 분리능력은 분리도(separation factor)에 의해서 해석 될 수 있다.

$$K = \frac{x_{a1}/x_1}{x_{a2}/x_2} \quad (4)$$

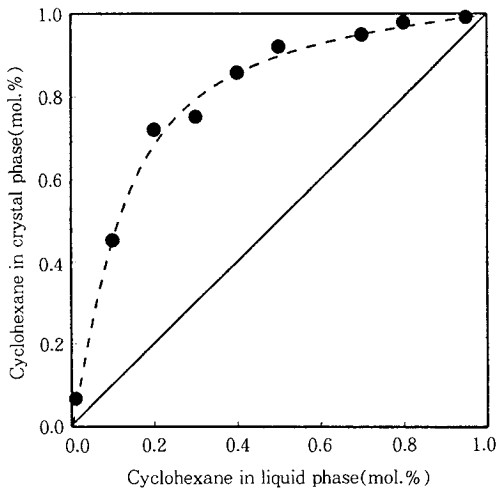


Fig. 2. Equilibrium for cyclohexane-methylcyclopentane system.

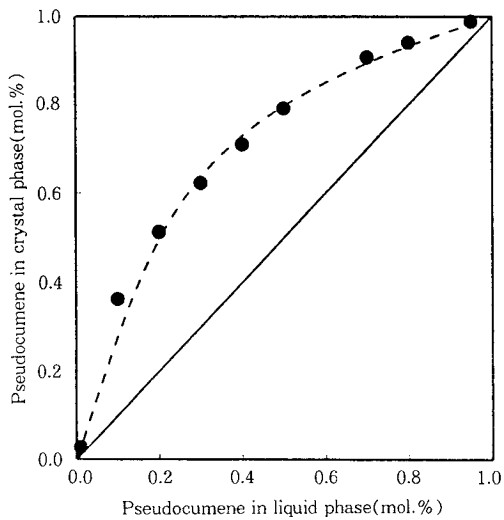


Fig. 3. Equilibrium for pseudocumene-hemimellitene system.

여기서 X_c 와 X_l 는 평형상태에서 포집된 탄화수소의 몰수 및 포집되지 않은 모액상의 탄화수소의 몰수를 나타낸다. 조성 1은 우선적으로 포집되는 탄화수소를 의미한다. 따라서 K는 항상 1보다 크다.

11개의 이성분계에 대한 활성 thiourea의 포집자료는 Table 4에 제시되었다. Fig. 2와 Fig. 3은 methylcyclopentane - cyclohexane 계 및 pseudocumene -

Table 5. Separation of C₉ Aromatic Raffinate by Activated Thiourea

| Compound | 1 stage | 2 stages | 3 stages | 4 stages |
|-----------------|---------|----------|----------|----------|
| Cumene | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| n-propylbenzene | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| m-ethyltoluene | 1.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| p-ethyltoluene | 0.9 | 0.1 | 0.0 | 0.0 |
| o-ethyltoluene | 0.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Mesitylene | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Pseudocumene | 88.2 | 96.1 | 98.4 | 99.5 |
| Hemimellitene | 7.9 | 3.8 | 1.6 | 0.5 |
| Indane | 0.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

hemimellitene계의 포집평형을 나타내었다. 활성 thiourea에 의한 methylcyclopentane-cyclohexane계의 평균분리도는 8.1이었으며 이는 부가 결정화에서 얻어진 7.9[4]과 비교해서 비슷한 분리성능을 보이고 있다. 또한 활성 thiourea에 의한 pseudocumene-hemimellitene계의 평균분리도는 3.5이었으며 이는 추출 결정화의 1.96[2]보다는 높은 분리능력을 보이고 있으며 부가결정화의 3.5[5]와는 같은 경향을 보이고 있다.

또한 증류조작의 한 이상단에서 얻을 수 있는 분리도[13]와 비교하면 전반적인 유사비점물질에 대하여 결정성 thiourea의 분리능력이 매우 큼을 알 수 있었다. Benzene-pseudocumene 및 cyclohexane-pseudocumene의 포집평형 결과에서 보듯이 활성화된 결정성 thiourea의 분리능력은 낮은 분자량에 대하여 선택성이 컸다. 이 결과는 앞의 단일성분 평형결과와 일치하였다.

3. 4. C₉ 방향족 잔사유의 분리

Table 5는 온도 10℃에서 활성 thiourea를 이용하여 C₉ 방향족 잔사유를 다단 분리한 후 포집된 혼합물의 조성을 나타낸 것이다. 여기서 다단분리조작은 회분식 분리조작을 여러회 실행함을 뜻한다. 4단의 활성 thiourea에 의하여 99.5wt%의 순도를 갖는 pseudocumene이 얻어질 수 있음을 알 수 있다. 포집체에서 C₉ 방향족 혼합물중에 hemimellitene만이 pseudocumene의 최종 불순물에서 작용하였으며 나머지 화합물은 포집됨이 없이 회석제로 작용하였다. 또한 이 연구에서 방향족 이성체인 pseudocumene, hemimellitene 및 mesitylene에 대한 결정성 thiourea의 포집경향은 pseudocumene > hemimellitene >

>mesitylene순이었으며 혼합물 상태에서 mesitylene의 포접은 전혀 이루어 지지 않았다. 이 결과는 앞의 단일성분 및 이성분계의 실험결과와 일치하였다.

4. 결 론

여러 가지 탄화수소를 분리할 수 있는 활성 thiourea의 포접성능이 조사되었다. 활성 thiourea의 포접에 의한 분리는 분자량이 낮은 화합물에 대하여 보다 더 높은 선택성을 보였으며 온도의 증가에 따라 포접능력은 일정하지 않았다. C₆계 및 C₉계 탄화수소의 이성분계 분리에서 분리도는 각각 3.0~1500 및 3.5~850이었으며 C₆계에 대해서는 guest분자의 형상에 의존하였다. C₉방향족 이성체의 분리를 통하여 활성 thiourea의 선택성은 p>m>o-ethyltoluene 및 pseudocumene>hemimellitene>mesitylene이었으며 이는 메틸그룹의 위치 즉 분자의 형상(configuration)에 따라 영향을 미침을 알 수 있었다. C₉ 방향족 잔사유로부터 pseudocumene은 활성 thiourea에 의하여 99.5wt%순도로 분리가 가능하였다. 본 연구에서 조사된 이성분계에 대한 활성 thiourea의 분리능력은 증류, 추출결정화, 부가결정화보다 큼을 알 수 있었다. 따라서 활성 thiourea를 이용한 분리조작이 C₉방향족 잔사유의 분리를 위한 대체공정으로 적용될 수 있다.

사용 기호

a : lattice parameter for a-axis[Å]
 b : lattice parameter for b-axis[Å]
 c : lattice parameter for c-axis[Å]
 d : interplanar distance[Å]
 hkl : reflection index
 X_{a1} : mole fraction of component 1 in the crystal phase
 X_l : mole fraction of component 1 in the liquid solution phase
 X_{a2} : (1-X_{a1})

X₂ : (1-X₁)

2θ : reflection angle of X-ray[°]

K_{at} : separation factor in activated thiourea

K_{ac} : separation factor in adductive crystallization

K_{dist} : separation factor in distillation

K_{ec} : separation factor in extractive crystallization

참고 문헌

1. R. D. Kirk, and D. F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Super. 2, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York (1960).
2. F. P. McCandless, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 483(1982).
3. K. J. Kim, C. H. Lee, and S. K. Ryu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 118(1994).
4. C. H. Lee, K. J., Kim, and S. K. Ryu, *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, 585(1992).
5. K. J. Kim, C. H. Lee, and S. K. Ryu, *Hwahakgonghak*, **29**, 276(1993).
6. V. A. Matishev, and Ben-Tarkar, *Chem. Technol. Fuels & Oils*, **15**, 303(1980).
7. N. M. Hassan, *Separations Technology*, **4**, 62 (1994).
8. C. J. Santhannan, *Chem. Eng.*, June, **6**, 195 (1966).
9. H. G. McAdie, and G. B. Frost, *Can. J. Chem.*, **36**, 635(1958).
10. C. N. Satterfield, and C. S. Cheng, *AIChE J.*, **18**, 720(1972).
11. C. N. Satterfield, and J. K. Smeets, *AIChE J.*, **20**, 618(1974).
12. D. W. Sundstrom, and F. G. Klautz, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 223(1968).
13. R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC press, Cleveland OH(1989).