J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.7, No.1, February 1996, 162-170

접촉분해경유에 함유된 2,6-dimethylnaphthalene의 분리, 정제(I)
-접촉분해경유에 함유된 dimethylnaphthalene이성체 혼합물의 농축-

김 수 진 · 김 상 채 · 川崎順二郎*

한국화학연구소 화학공학연구부, *동경공업대학 공학부 화학공학과
(1995년 10월 16일 접수, 1995년 12월 1일 채택)

Separation and Purification of 2,6-dimethylnaphthalene in the Light Cycle Oil(I)
-Concentration of a mixture of dimethylnaphthalene isomers in the light cycle oil-

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

Chemical Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejon 305-606, Korea
*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152
(*Received October 16, 1995, Accepted December 1, 1995*)

요 약 : 접촉분해경유(Light Cycle Oil : LCO)중에는 엔지니어링 플라스틱 및 고분자 액정 등의 기초 원료로서 각광받고 있는 2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMNA)이 함유되어 있다. 본 연구는, LCO중에 함유된 2,6-DMNA의 분리, 정제를 위한 전처리조작으로서 LCO중에 함유된 dimethylnaphthalene(DMNA)이성체 혼합물의 농축을 추출-증류의 조합에 의해 실험적으로 검토했다. 또, LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물의 농축에 대한 증류와 추출-증류의 조합을 비교, 검토하였다. Dimethylsulfoxide수용액을 용매로 사용한 회분병류 5회 평형추출로서 LCO중에 함유된 방향족 성분을 회수한 결과, 회수된 추출유중의 나프탈렌류 성분(탄소수 : 10-12)의 농도는 LCO중의 나프탈렌류 성분의 그것에 비해 높았으며, 나프탈렌류 성분의 수율은 탄소수가 작은 성분일수록 컸다. 5회 평형추출에 의한 DMNA이성체 혼합물의 회수율은 65wt%이었다. 추출유의 회분증류로서 얻어진 DMNA을 함유한 유출액을 재차 회분증류함으로서 60wt%의 고농도 DMNA이성체 혼합물을 함유한 유출액의 회수가 가능했다. LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물의 농축에는 LCO의 직접증류보다 추출-증류의 조합이 더 효과적이었다.

Abstract: Light cycle Oil(LCO) contains 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMNA) which is used as the basic material for high performance engineering plastics and liquid crystal polymer. This study was experimentally investigated to concentrate a mixture of dimethylnaphthalene(DMNA) isomers in the LCO by extraction-distillation combination as a pretreatment for separation and purification of 2,6-DMNA in the LCO. Furthermore, concentration of a mixture of DMNA isomers in the LCO compared between distillation and extraction-distillation combination. The recovery of aromatics in the LCO was performed by batch cocurrent multistage extraction with dimethylsulfoxide and water mixture as solvent. The concentration of naphthalene group(carbon number : 10-12) in the extracted mixture is higher than that in the LCO. The yield for naphthalene group increased with decreasing carbon number. The yield for a mixture of DMNA isomers obtained in 5 equilibrium ex-

traction runs was about 65wt%. The separation of individual components with extracted mixture was tested by batch distillation. Furthermore, for recovery of a mixture of DMNA isomers of high concentration, distillate containing DMNA was distilled. As a result, a mixture of DMNA isomers with high concentration such as 60wt% was recovered. The extraction-distillation combination was more effective than the distillation to concentrate a mixture of DMNA isomers in the LCO.

1. 서 론

접촉분해 가솔린 제조공정의 부산물의 하나인 접촉분해경유(Light Cycle Oil : 이후 LCO로 약기)는 많은 유용 방향족 성분을 함유하고 있다. 그 중에서도 특히 2,6-dimethylnaphthalene(이후 2,6-DMNA로 약기)은 엔지니어링 플라스틱 및 고분자 액정 등의 기초 원료로서 주목된다. 지금까지 중유에 혼합되어 연료로서만 사용되고 있는 LCO로부터 2,6-DMNA 등과 같은 유용 방향족 탄화수소를 분리, 정제하는 것이 가능하게 되면 그 의미는 대단히 큰 것이다.

LCO중에는 dimethylnaphthalene(이후 DMNA로 약기)이성체가 합계로 약 5wt%함유되어 있지만, 이 성체가 많아서 LCO중의 2,6-DMNA의 함유량은 약 1wt%정도이다. Table 1에 제시한 바와 같이 DMNA 각 이성체의 비점은 매우 근접해 있으므로 증류에 의한 성분간 분리는 곤란함을 알 수 있다. 따라서 LCO중에 함유된 2,6-DMNA의 분리, 정제를 위해서는 증류, 추출 등의 방법에 의해 LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물을 농축하여, 그 DMNA이성체 혼합물의 농축액으로부터 목적성분인 2,6-DMNA를 분리, 정제하는 다단계 처리가 필요할 것으로 생각된다.

증류에 의한 LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물의 농축이 보고되어 있지만[1], 이 증류에 의한 농축으로는 LCO중의 방향족 성분과 파라핀 성분이 공비혼합물을 만들 가능성이 존재한다. 이와 같은 이유로 본 연구에서는, 추출-증류의 조합으로 LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물의 농축을 검토했다. 먼저, dimethylsulfoxide(이후 DMSO로 약기)수용액을 용매[2,3]로 사용한 회분병류 다회 평형추출에 의해서 LCO중에 함유된 방향족과 파라핀 성분간의 분리를 행하여 방향족 성분을 충분히 회수했다. 다음으로, 회수된 추출유을 원료로 회분증류에 의한 성분분리를 검토했다. 또, LCO를 직접 증류하여 LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물의 농축에 대한 증류와 상기의 추출-증류의 조합을 비교, 검토하였다.

Tabel 1. Boiling Points of Dimethylnaphthalene

Component	b.p.[a)][℃]	Component	b.p.[a)][℃]
2,6-DMNA[b)]	262.0	2,7-DMNA	262.3
1,7-DMNA	262.7	1,3-DMNA	264.8
1,6-DMNA	265.7	1,4-DMNA	265.0
2,3-DMNA	269.2	1,5-DMNA	269.1
1,2-DMNA	271.4	1,8-DMNA	270.0

a) : boiling point, b) : dimethylnaphthalene

2. 실험장치 및 방법

2. 1. 추출

본 연구에서는, LCO중에 함유된 방향족 성분의 충분한 회수와 방향족 성분의 회수에 대한 평형 단 추출의 예측을 주된 목적으로 회분병류 5회 평형추출을 행했다.

원료와 용매의 접촉장치로서는 내경 15cm, 높이 15cm의 원통형 glass제 교반조를 사용했다. impeller는 six-flatblade turbine type으로서, 그 위치를 중심축상에서 액심의 중간 높이에 설치했다. 또, 교반장치 본체의 외부에 설치한 jacket에 항온수를 순환시켜 조내의 온도를 일정하게 유지시켰다.

Fig. 1에 실험방법을 나타냈다. 소정양의 용매(DMSO수용액)를 교반조에 넣어서 실험온도(30℃)에 도달시킨 후, 실험온도로 유지시켜 놓은 원료의 소정양을 첨가해서 30분간 교반하여 평형에 도달시켰다. 평형도달 후, 정치시켜 추잔상과 추출상을 분상시켰다. 추잔상은 차회의 평형추출의 원료로 사용되었고, 그 때의 용매로서는 새로운 DMSO수용액을 사용했다. 또, 병류 5회 추출로부터 회수된 추출유는

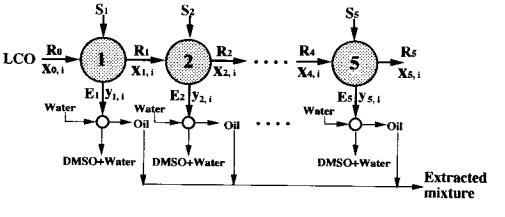


Fig. 1. Experimental method of batch cocurrent multistage extraction.

Table 2. Experimental Conditions for BCME[a)]

System	
Feed : LCO	
Solvent : Dimethylsulfoxide(DMSO)+Water	
contact time, [h]	0.5
initial mass fraction of water in solvent, [-]	0.03
number of stage, n[-]	1~5
rate of impeller, [s^{-1}]	6.67
temperature, [℃]	30
volume of liquid, [m^3]	$2\sim10^{-3}$
volume ratio of solvent and raffinate phase entering stage n, S_n/R_{n-1}[-](n=1-5)	1

a) : batch cocurrent multistage extraction

매회의 평형추출에 의해 얻어진 추출상을 수세하여 얻어진 추출액을 혼합했다.

DMSO의 gas chromatogram과 추출유의 그것은 중복되기 때문에, 20ml의 추출유에 120ml의 증류수와 20ml의 헥산을 첨가해서 1시간 동안 교반하여 추출유를 헥산상으로 역추출했다. 이렇게 얻어진 추출유를 포함하는 헥산상을 분석해서 추출유의 조성을 결정했다. 또, 추잔상에 대해서도 상기와 같은 이유로 10ml의 추잔상에 10ml의 증류수를 첨가해서 1시간 동안 교반하여 추잔상중에 혼입된 DMSO를 제거한 후 분석했다.

분석에는 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector : FID)가 장치된 gas chromatograph(島津製作所製 : capillary column ULBON HR-1)를, 용매중의 함수량의 측정에는 calfischer수분계(京都電子工業製 : MKC-3P)를 각각 사용했다. Table 2에 실험조건을 나타냈다.

2. 2. 증류

회분증류 장치의 상세도를 Fig. 2에 나타냈다. 사용된 증류탑은 내경 3cm, 높이 1m의 pyrex glass제 충진탑이며, 탑내에는 3mm의 자성 raschig ring을 충진했다. still(1000ml의 pyrex glass flask)은 mantle heater로 가열하였으며, 탑 외부는 리봉 heater 및 glass wool로 보온하였다. 탑 상부의 증기온도는 증기출구에 설치한 동 콘스탄탄을 사용하여 측정했다. 환류비는 응축기 내부의 냉각관을 회전시켜 조절했다.

Fig. 3에 실험방법을 나타냈다. 소정양의 원료(추출유)를 still내에 넣어서 가열하여 응축액의 유량과

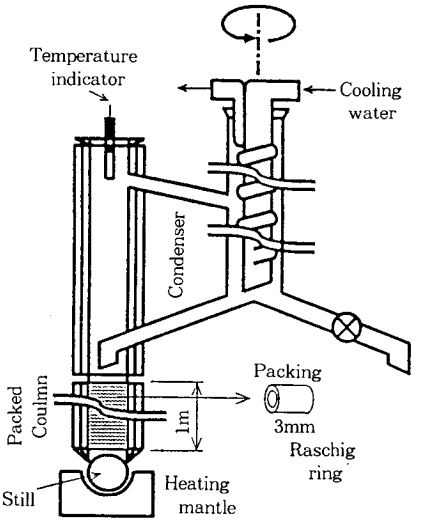


Fig. 2. Details of batch distillation apparatus.

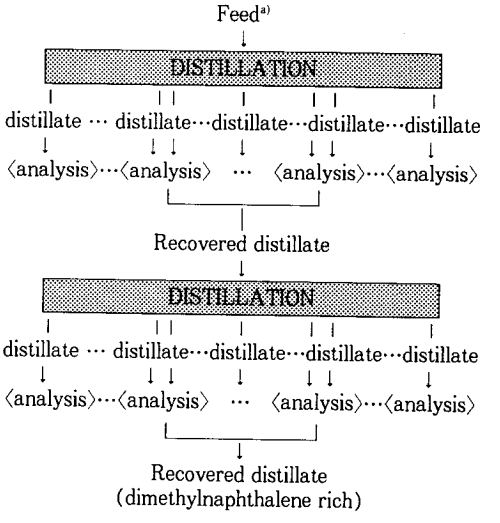
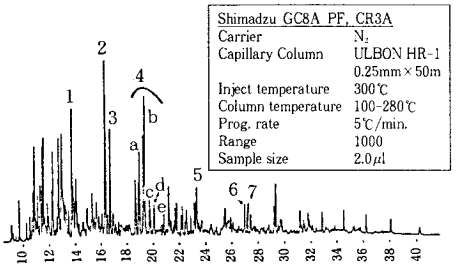


Fig. 3. Experimental method of batch distillation. a) : extracted mixture obtained batch cocurrent multistage extraction.

탑 상부의 증기온도가 일정하게 유지된 후에 환류비를 조절했다. 이 때, 환류액과 유출액의 방울수(滴數)로서 냉각관 하부에 대한 환류비(계략치)를 구했다. 유출율 5vol%의 각각의 유출액을 별도의 용기에 회수했다. 각각의 유출액에 대해서 회수직후의 증기온도를 그 유출액의 유출온도로 간주했다. 또한, 원

Table 3. Experimental Conditions for Batch Distillation

System	
Feed	
1) LCO	
2) Mixture extracted by BCME	
3) Distillate recovered by batch distillation of extracted mixture	
reflux ratio, [-]	7
volume fraction of recovered disitillate, [-]	0~0.7
volume of feed, [m^3]	$4\sim10^{-4}$



Legend

1 : Naphthalene, 2 : 2-Methylnaphthalene, 3 : 1-Methylnaphthalene,
4 : a mixture of 10 isomers of Dimethylnaphthalene
a : 2,6-and 2,7-Dimethylnaphthalene mixture
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. 4. Gas chromatogram of LCO.

료중에 함유된 탄화수소의 산화 방지 및 본 연구의 착목성분인 2,6-DMNA가 유출율 70vol% 이후의 유출액중에는 함유되어 있지 않았으므로 유출율 70 vol%까지의 유출액을 회수했다.

이렇게 얻어진 각 유출액중에서 DMNA를 함유한 유출액을 혼합하여 재차 회분증류를 행했다. Table 3에 실험조건을 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. LCO의 구성성분 및 조성

LCO중에는 방향족 성분이 약 60~80wt% 함유되어 있다. 그 나머지를 파라핀 성분이 점유하고 올레핀 성분은 거의 함유되어 있지 않다. 방향족 성분으로는 단환을 비롯하여 2환, 3환 방향족 성분이 존재한다. 단환 방향족으로는 알킬벤젠 및 인단류 성분이, 2환 방향족에는 나프탈렌, biphenyl, fluolene류 성분이, 3환 방향족으로는 안트라센류 성분이 함유되어 있다. Fig. 4에 원료 LCO의 gas chromatogram과 동정된 탄화수소의 성분명을 나타냈다. 봉우리 1이 나프탈렌, 6이 페란트렌이라는 점으로 미루어 볼 때, 본 연구에 사용된 LCO중에는 1환 및 2환 방향족 성분이 다량 함유된 것으로 생각된다. 10종류의 구조 이성체가 존재하는 DMNA는 5개의 봉우리로 나타났지만, 본 연구에서는 이들의 농도를 합계해서 한 성분으로 취급했다. Table 4에 정량된 탄화수소 성분의 조성을 나타냈다.

Table 4. Composition of LCO

Component	mass fraction
Naphthalene($C_{10}H_8$)	0.01218
2-Methylnaphthalene($C_{11}H_{10}$)	0.02604
1-Methylnaphthalene($C_{11}H_{10}$)	0.01165
a mixture of 10 isomers of DMNA($C_{12}H_{12}$)	0.05120
a: 2,6-and 2,7-DMNA mixture	0.01440
b: 1,7-, 1,3-and 1,6-DMNA mixture	0.02194
c: 1,4-, 2,3-and 1,5-DMNA mixture	0.00682
d: 1,2-DMNA	0.00563
e: 1,8-DMNA	0.00241

3. 2. 추출

추출조작에 있어서, 양상(추잔상, 추출상)의 밀도차는 처리속도를 좌우하는 중요한 하나의 요소이다. 따라서, Fig. 5(a)에 n번째 평형추출에서 얻어진 추잔상과 추출상의 밀도를 나타냈다. 추잔상의 밀도는 평형추출의 횟수가 증가함에 따라서 감소하였으나, 추출상의 밀도는 평형추출의 횟수에 관계없이 거의 일정하였다. 이 경향은, LCO중에 함유된 방향족 성분의 밀도가 파라핀 성분의 그것보다 클 것으로 예상되어 추출조작을 되풀이함으로서 LCO중의 방향족 성분이 추출상으로 추출되어 추잔상중에는 파라핀 성분의 농도가 높아져 추잔상의 밀도는 감소되어 나타나는 것으로 생각되어진다. 또, 매회의 평형추출에서 얻어진 용매를 포함하지 않은 추출액의 밀도는 추출횟수에 관계없이 1에서 1.1사이를 나타내어 용매의 밀도와 거의 같았다. 따라서, 추출상의 밀도는 평형추출의 횟수에 관계없이 거의 일정하였다. 5번째 평형추출로부터 얻어진 양상의 밀도차는 추출조작 이전의 양상의 그것에 비해 약 1.4배 증가하였다. 이로부

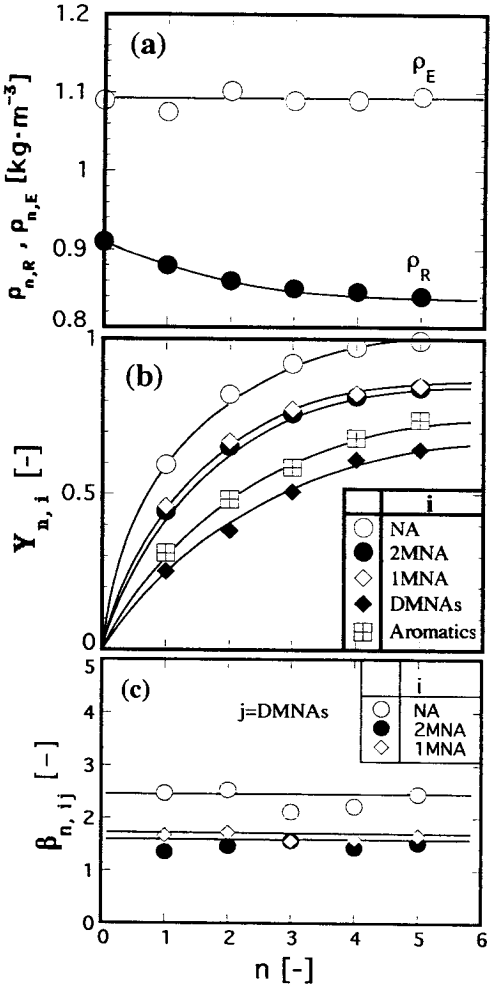


Fig. 5. Effects of equilibrium stage number.
(a) for density of raffinate and extract, (b) for yield of aromatics and naphthalene group, (c) for selectivity. NA : naphthalene, 2MNA : 2-methylnaphthalene, 1MNA : 1-Methylnaphthalene, DMNAs : a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene.

터, LCO중의 방향족 분리에 대한 처리속도의 향상이 기대된다.

원료 LCO의 gas chromatogram에 있어서 파라핀 성분과 방향족 성분의 봉우리의 중복으로 파라핀-방향족 성분간의 분리에 대한 검토는 곤란했지만, 본 추출실험 조건에서는 LCO중에 함유된 탄소수 11이상의 파라핀 성분은 거의 추출되지 않는다는 것이 확인되었다[3]. 따라서, 추출상으로 추출된 성분을 전부 방향족 성분이라고 가정하여 n번째 평형추출에서 얻어진 방향족 성분 전체에 대한 수율$Y_{n,Aroma}$과 나프탈렌류 성분 i의 수율$Y_{n,i}$를 다음의 식으로서 정의하여 산출한 결과를 Fig. 5(b)에 나타냈다.

$$Y_{n,Aroma}=\left\{\sum_{i=1}^{n} R_k \cdot (1-x_{k,DMSO})\right\}/(0.7 \cdot R_0) \quad (1)$$

$$Y_{n,i}=(\sum_{k=1}^{n} E_k \cdot y_{k,i})/(R_0 \cdot x_{0,i}) \quad (2)$$

여기서 식(1)의 분자중에 내포된 상수 0.7은 LCO중에 방향족 성분이 70wt% 함유되어 있다고 가정한 값이다.

5회 평형추출에 의해서 얻어진 방향족 성분 전체의 수율은 74%이었고, 나프탈렌류 성분의 수율은 탄소수가 작은 성분일수록 큰 값을 나타내어 나프탈렌, DMNA이성체 혼합물의 수율은 각각 100%, 65%이었다. 이로부터 추출유중에는 탄소수 13이상의 방향족 성분도 다량 함유된 것으로 예상된다. 또, 추출횟수가 증가할수록 나프탈렌류 성분 및 방향족 성분 전체에 대한 수율은 곡선적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 이 경향은, 병류다회 평형추출 조작은 매회의 추출에 같은 체적의 용매를 공급하는 것이 일반적이지만, 본 실험에서는 $S_n/R_{n-1}=1$(n=1-5, n : 추출횟수)로서 조작되어 추출횟수가 증가할수록 공급된 용매의 양이 감소되어서 나타나는 것으로 생각되어진다. 따라서, 매회의 추출조작에 같은 체적의 용매가 공급되었다고 가정하면 매회의 평형추출에서 얻어지는 수율은 직선적으로 증가하여 방향족 성분 전체, 나프탈렌, DMNA이성체의 혼합물은 각각 4, 2, 5단의 평형추출로서 거의 회수가 가능할 것으로 예상된다.

방향족 성분간에 대한 분리의 검토를 위하여, n번째 평형추출에서 얻어진 선택도 $\beta_{n,ij}$를 다음의 식으로 정의했다.

$$\beta_{n,ij}=(y_{n,i}/x_{n,i})/(y_{n,j}/x_{n,j}) \quad (3)$$

여기서 i는 임의의 성분을, j는 기준이 되는 성분을 각각 나타낸다. DMNA이성체 혼합물을 기준성분(j=DMNAs)으로, 식(3)에 의해 산출된 각 나프탈렌류 성분의 선택도 $\beta_{n,iDMNAs}(=(y_{n,i}/x_{n,i})/(y_{n,DMNAs}/x_{n,DMNAs}))$의 결과를 Fig. 5(c)에 나타냈다. 탄소수가 다른 방향족 성분간에 있어서는 성분간의 탄소수의 차

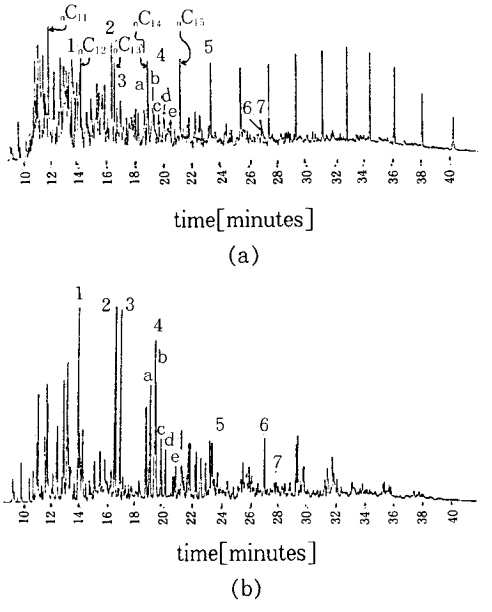


Fig. 6. Gas chromatogram (a) of raffinate(R_5), (b) of extracted mixture (legend is shown in Fig. 4).

가 커질수록 분리가 용이하지만, 동일한 탄소수의 방향족 성분간의 선택도는 거의 같아서 이성체 성분간의 분리는 곤란함을 알 수 있다.

Fig. 6(a), (b)에 회분병류 5회 평형추출에 의해 회수된 용매를 포함하지 않은 추잔상 및 추출상의 gas chromatogram과 동정된 탄화수소의 성분명을 나타냈다. (a)의 추잔상의 gas chromatogram은 원료 LCO의 그것과 매우 다름을 알 수 있다. 추출조작으로 LCO중에 함유된 방향족 성분이 추출되어 방향족 성분의 봉우리의 높이는 낮아졌지만, 파라핀 혹은 파라핀 성분으로 예측되는 봉우리는 현격히 높아져 추잔상중의 파라핀 농도가 높아졌다. 이로부터, 추잔상의 세탄가 상승이 기대되어 디이젤유로서의 이용가능성이 시사되었다. 또, (a)로부터 본 연구에 사용된 LCO중에는 탄소수가 11에서 25까지의 중질 파라핀이 함유되어 있는 것으로 생각된다.

여기서 평형추출에 따른 추잔상의 색의 변화를 첨가해서 언급하면, 원료 LCO는 흑색에 가까운 짙은 갈색을 띄고 있으나, 평형추출이 진행됨에 따라서 노란, 무색으로 변화하였다. 파라핀 성분이 무색인 것을 감안하면, 추출횟수가 증가할수록 추잔상중의 파라핀 농도가 높아지고 있는 것을 재확인할 수 있었다.

Table 5. Composition of Mixture Extracted by BCME

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

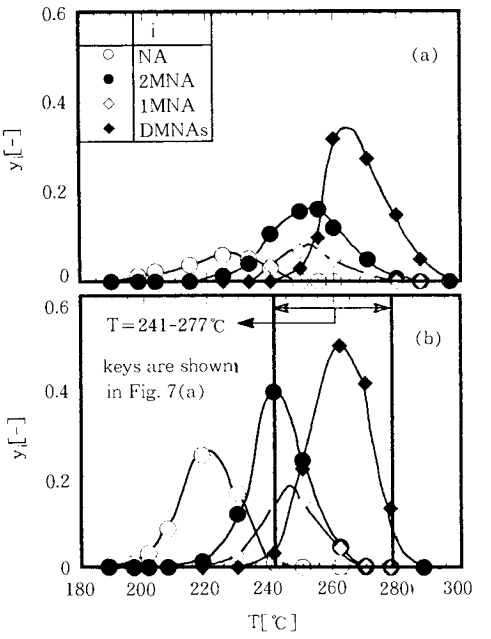


Fig. 7. Relation between mass fraction of naphthalene group in distillate and distilled temperature. feed : (a) LCO, (b) extracted mixture.

(b)에 제시한 추출상의 gas chromatogram을 원료 LCO의 그것과 비교하면, 본 연구에서 동정된 2환, 3환 방향족 성분의 봉우리, 그리고 방향족 성분으로 생각되어지는 봉우리 높이의 증가가 확인되었다. Table 5에 추출유중에 함유된 나프탈렌류 성분의 조성을 나타냈다. 추출유중의 나프탈렌류 성분의 농도는 원료 LCO중의 나프탈렌류 성분의 그것과 비교하여 높았다. 추출유중의 1,8-DMNA의 함유량은 대단히 낮았기 때문에 정량할 수 없었다.

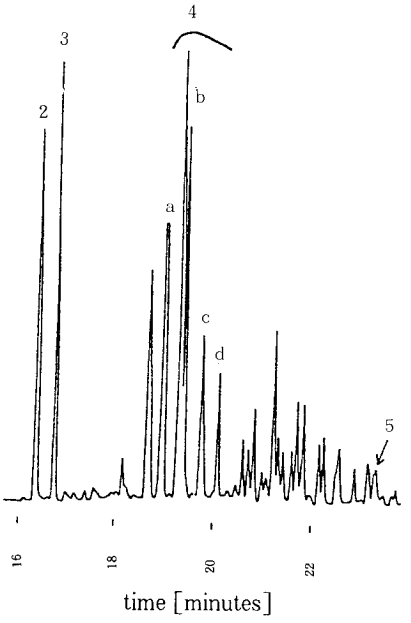


Fig. 8. Gas chromatogram of distillate at a temperature range of 241-277℃ (legend is shown in Fig. 4).

3. 3. 증류

LCO와 추출유를 증류하여 분취한 각 유출액중에 함유된 나프탈렌류 성분의 농도와 유출온도와의 관계를 Fig. 7(a),(b)에 나타냈다. (a)의 LCO의 직접증류에 비해서, (b)의 추출유를 증류한 경우가 니프탈렌(b.p.:217℃), 2-메칠 나프탈렌(b.p. : 242℃), 1-메칠 나프탈렌(b.p.:243℃) 및 DMNA이성체 혼합물(b.p.:262~271.44℃)의 최대 농도가 각 성분의 비점에 접근함을 알 수 있다. 또, 추출액을 증류한 경우가 LCO를 직접 증류한 경우보다 나프탈렌류 성분간 분리가 용이하여 유출액중의 DMNA이성체의 혼합물의 농도가 약 2배 높았다. 이로부터, DMNA이성체 혼합물의 농축에 대한 추출-증류법의 유효성이 입증되었다.

원료에 관계없이 DMNA의 일부는 2-, 1-메칠 나프탈렌과 함께 유출되었지만, 비점차가 큰 나프탈렌과 DMNA이성체의 혼합물은 증류에 의한 분리가 가능했다. 그러나, 증류에 의한 DMNA이성체 성분(혹은 혼합물)간의 분리는 곤란했다.

Fig. 8에 추출유를 증류한 경우의 DMNA를 함유하고 있는 유출액을 혼합하여 분석한 gas chromatogram을, Table 6에 그 조성을 각각 나타냈다. 유출액중에는 2-메칠 나프탈렌의 이전, 세탄 이후의 성분의 봉우리는 존재하지 않았다. 유출액중의 DMNA이성체의 혼합물의 농도는 상기의 추출액중의 DMNA이성체의 혼합물의 그것과 비교하여 약 5배 높았다.

Table 6. Composition of Distillate at a Temperature Range of 241~277℃ Recovered by Batch Distillation of Extracted Mixture

Component	mass fraction
Naphthalene	0.0
2-Methylnaphthalene	0.06738
1-Methylnaphthalene	0.04466
a mixture of 10 isomers of DMNA	0.30867
a: 2,6-and 2,7-DMNA mixture	0.08497
b: 1,7-, 1,3-and 1,6-DMNA mixture	0.14966
c: 1,4-, 2,3-and 1,5-DMNA mixture	0.04655
d: 1,2-DMNA	0.02754

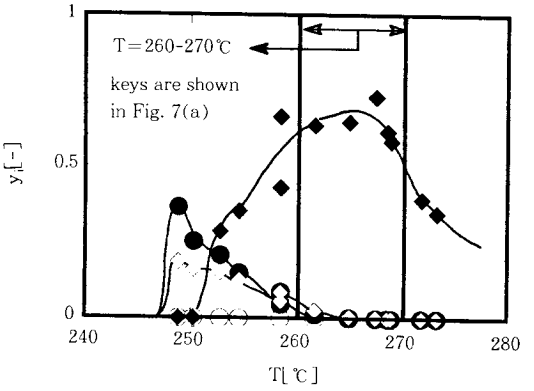


Fig. 9. Relation between mass fraction of naphthalene group in distillate and distilled temperature. feed : distillate at a temperature range of 241~277℃ recovered by distillation of extracted mixture.

더욱 고농도의 DMNA이성체 혼합물을 함유한 유출액의 회수를 위해서, 상기의 DMNA를 포함하는 유출액을 원료로 사용하여 재차 회분증류한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. DMNA의 일부는 2-메칠 나프탈렌과 1-메칠 나프탈렌이 함께 유출되었지만, DMNA의 비점범위의 유출액을 분취함으로서 2-메칠 나프탈렌 및 1-메칠 나프탈렌과 DMNA의 분리가 가능하게 되어 고농도의 DMNA이성체 혼합물을 얻을 수 있었다. DMNA를 함유한 유출액을 재차 증류한 경

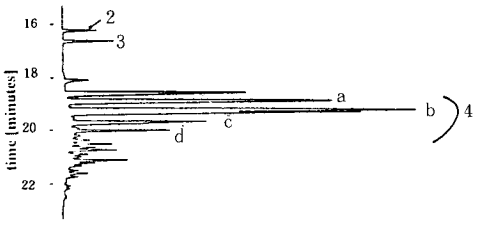


Fig. 10. Gas chromatogram of distillate at a temperature range of 260~270℃. (legend is shown in Fig. 4).

Table 7. Composition of Distillate at a Temperature Ranqe of 260~270℃ Recovered by Batch Distillation of Distillate.

Component	mass fraction
Naphthalene	0.0
2-Methylnaphthalene	0.00853
1-Methylnaphthalene	0.01244
a mixture of 10 isomers of DMNA	0.58964
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

우에 있어서도 상기의 추출유의 증류와 마찬가지로 DMNA이성체 성분간의 분리는 곤란했다.

Fig. 10에 유출액을 증류한 경우의 고농도의 DMNA이성체 혼합물을 함유한 유출액(T=260℃~270℃)을 혼합하여 분석한 gas chromatogram을, Table 7에 그 조성을 각각 나타냈다. DMNA의 비점 범위에 근접한 방향족 성분이 많고, DMNA이성체 혼합물의 증류에 의한 회수율을 고려하면 DMNA이성체 혼합물의 농도는 60wt%가 한도였다.

3. 4. 각 조작에 의한 dimethylnaphthalene이성체 혼합물의 농도 및 수율의 변화

지금까지 본 연구는 추출, 증류의 조합으로 LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물의 농축을 실험적으로 검토했다. 본 절에서는 각 조작에서 얻어진 DMNA이성체 혼합물의 농도 및 LCO중에 함유된 DMNA이성체 혼합물의 양을 기준으로한 수율의 변화를 검토했다. 그 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 추출조작에 의한 DMNA이성체 혼합물의 농도변화는 거의 없었으나, 이후의 추출유 및 유출액의 증류조작을

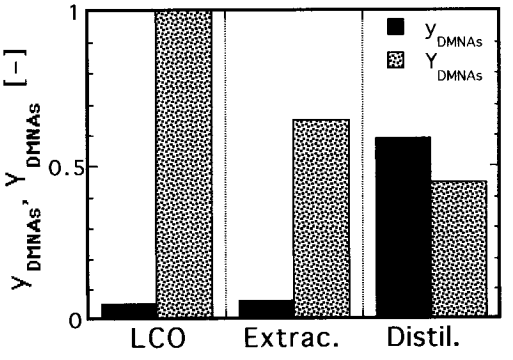


Fig. 11. Concentration and yield of a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene obtained by each operation. Extrac. : extraction, Distil. : distillation.

진행함에 따라서 DMNA이성체 혼합물의 농도는 증가되어, LCO중에 5wt%함유된 DMNA이성체 혼합물이 증류후에는 60wt%까지 농축되었다. 한편, DMNA이성체 혼합물의 수율은 조작을 진행함에 따라서 감소되어 증류조작 후에는 약 46%이었다. 본 연구의 각 조작에서 얻어진 상기의 DMNA이성체 혼합물의 농도와 수율은 실험조건 및 탑식 장치를 채용한 다단접촉 등에 의해 더욱 높게 실현될 것으로 생각된다.

이상과 같이, 추출-증류의 조합으로 회수한 고농도의 DMNA이성체 혼합물을 함유한 유출액을 사용하여 DMNA이성체 성분간의 분리를 검토한 결과에 대해서는 차후의 보고에서 소개하기로 한다.

4. 결 론

접촉분해경유중에 함유된 dimethylnaphthalene이성체 혼합물의 농축을 실험적으로 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

Dimethylsulfoxide수용액을 용매로 사용한 회분병류 5회 추출로서 접촉분해경유중에 함유된 방향족 성분을 회수한 결과, 회수된 추출성분중의 나프탈렌류 성분(탄소수:10~12)의 농도는 접촉분해경유중의 나프탈렌류 성분의 농도에 비해 높았다. 나프탈렌류 성분의 수율은 탄소수가 작은 성분일수록 컸다.

추출성분의 회분증류로서 얻어진 dimethylnaphthalene을 함유한 유출액을 재차 증류함으로서 고농

도의 dimethylnaphthalene이성체 혼합물을 함유한 유출액의 회수가 가능했다.

접촉분해경유중에 함유된 dimethylnaphthalene이성체 혼합물의 농축에는 접촉분해경유의 직접증류보다 추출-증류의 조합이 더 효과적이었다.

감 사

접촉분해경유를 제공하여 주신 이데미쯔 흥산 주식회사에 감사드립니다.

사용기호

E : mass of extract phase [kg]
n : number of stage [-]
R : mass or volume of raffinate phase [kg] or[m^3]
S : volume of solvent [m^3]
T : distilled temperature [℃]
x : mass fraction in raffinate phase [-]
Y : yield [-]
y : mass fraction in extract phase, distillate [-]
ß : selectivity [-]
ρ : density [kg/m^3]

하첨자

Aroma =aromatics
DMNAs =a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene
DMSO =dimethylsulfoxide
E =extract phase
i =component i
j =component j
n =number of stage
NA =naphthalene
R =raffinate phase
0 =at initial(t=0)
1MNA =1-methylnaphthalene
2MNA =2-methylnaphthalene

참고문헌

1. 白戸義美, アロマティックス, **43**, 83 (1991)
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 Gakkaishi*, **38**, 114 (1995)