

결정화조작에 의한 접촉분해경유 유분에 함유된 2,6-디메틸나프탈렌의 분리·정제

김수진

청운대학교 화학공학과
(2018년 7월 15일 접수, 2018년 7월 20일 심사, 2018년 8월 6일 채택)

Separation and Purification of 2,6-Dimethylnaphthalene Present in the Fraction of Light Cycle Oil by Crystallization Operation

Su Jin Kim

Department of Chemical Engineering, Chungwoon University, Incheon 22100, Korea
(Received July 15, 2018; Revised July 20, 2018; Accepted August 6, 2018)

초 록

결정화조작에 의해 접촉분해경유(LCO) 유분 중에 함유된 2,6-디메틸나프탈렌(2,6-DMN)의 분리·정제를 검토했다. LCO 유분을 원료로, 이소프로필알코올을 결정화 용매로 각각 사용하여 solute crystallization (SC)을 수행했다. 결정화 조작온도의 상승과 용매/원료의 체적비(S/F)의 증가는 2,6-DMN의 순도를 향상시켰으나, 역으로 수율의 저하를 초래시켰다. LCO 유분(13.9% 2,6-DMN)과 이소프로필알코올을 사용한 SC, SC에 의해 회수한 결정과 메틸아세테이트를 사용한 re-crystallization 1 (RC 1), RC 1에 의해 회수한 결정과 메틸아세테이트를 사용한 RC 2의 3단계로 결정화조작을 행한 결과, 19.5%의 수율로 99.9% 2,6-DMN의 결정을 회수할 수 있었다. SC, RC 1, RC 2의 각 조작을 통해 얻어진 실험적 결과를 이용하여 LCO 유분 중에 함유된 2,6-DMN의 분리·정제공정을 검토했다.

Abstract

The separation and purification of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN) present in the light cycle oil (LCO) fraction was investigated by a crystallization operation. Solute crystallization (SC) was performed using LCO fraction and iso-propyl alcohol as a raw material and a SC solvent, respectively. Increasing the operation temperature and volume ratio of the solvent to the raw material (S/F) resulted in improving the purity of 2,6-DMN, whereas the yield decreased. As a result of the crystallization operation in three steps containing the SC using LCO fraction (13.9% 2,6-DMN) and isopropyl alcohol, the re-crystallization 1 (RC 1) using the crystals recovered by SC and methyl acetate, and RC 2 using the crystals recovered by RC 1 and methyl acetate, the crystal with 99.9% 2,6-DMN was recovered with 19.5% yield. Furthermore, the separation and purification process of 2,6-DMN present in the LCO fraction was reevaluated by using the experimental results obtained through each operations of SC, RC 1, and RC 2.

Keywords: 2,6-dimethylnaphthalene, light cycle oil fraction, crystallization, purification

1. 서 론

2,6-디메틸나프탈렌(2,6-DMN)의 산화반응에 의해 얻어지는 2,6-나프탈렌다이카르복시산(2,6-NDA)은 에틸렌글리콜과의 에스테르반응과 중축합반응을 경유하여, 폴리에틸렌테레프타레이트(PET)를 능가하는 중내열성 폴리에스테르인 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN)를 제조하기 위한 단량체로 사용될 뿐만 아니라 방향족 폴리에스테르인 폴리아릴레이트의 단량체로도 주목을 받고 있다. 이 고분자는 2,6-NDA와 디올, 디카르복산, 히드록시 카르복산의 방향족 단량체와 적절한 조합에 의해 용융액정을 형성할 수 있기 때문에 성형 및 방사 등의 용융가

공에 의해 고배향성이 발현되므로 통상 250 °C 이상의 내열성과 우수한 역학적 물성을 갖는 시트, 필름, 섬유 등의 다양한 상품으로의 용도전개가 기대된다[1,2].

접촉분해 가솔린 제조공정의 부산물의 하나인 접촉분해경유(LCO)는 많은 유용 방향족 성분을 함유하고 있다. 그중에서도 특히 2,6-DMN은 상술한 바와 같이 PEN, 고분자 액정 등의 기초 원료로서 주목된다. 지금까지 증류에 혼합되어 연료로서만 사용되고 있는 LCO로부터 2,6-DMN 등과 같은 유용 방향족 탄화수소를 분리, 정제하는 것이 가능하게 되면 자원의 유용이용이라는 관점에서 그 의미는 매우 크다[1-6].

LCO 중에는 10종류의 디메틸나프탈렌(DMN) 이성체가 합계로 약 5% 함유되어 있지만, 이성체가 많아서 LCO 중에 함유된 2,6-DMN는 약 1% 정도이다[1-6]. 10종류의 DMN 이성체의 비점은 매우 근접해 있으므로 증류에 의한 성분간 분리는 곤란하다[1-6]. 따라서 LCO 중

Author: Chungwoon University,
Department of Chemical Engineering, Incheon 22100, Korea
Tel: +82-32-770-8187 e-mail: sujkim@chungwoon.ac.kr

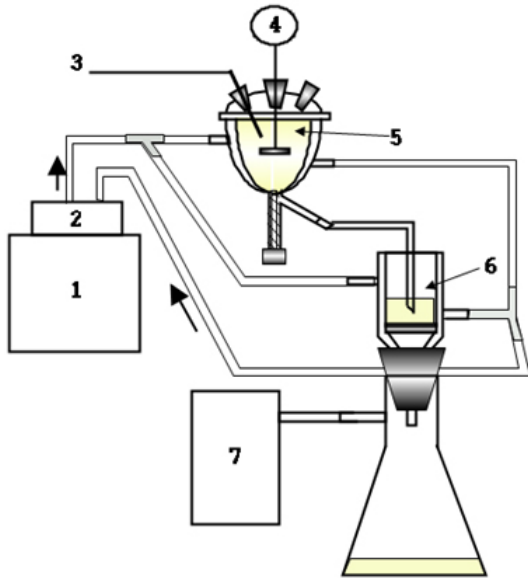


Figure 1. Schematic diagram of batch crystallization apparatus[2,13]. 1: circulator, 2: PID controller, 3: digital thermometer, 4: variable-speed mixer, 5: crystallizer with a double jacket, 6: glass filter, 7: aspirator.

에 함유된 2,6-DMN의 고순도 정제를 위해서는 증류[3,13], 용매추출 [3-5,7-13], 액막 투과[6,14-16] 등의 방법에 의해 LCO 중에 함유된 DMN 이성체 혼합물을 농축한 후, 이 DMN 이성체의 농축액을 원료로 이용하여 각 이성체 성분 간의 융점 및 분자경의 차이를 이용한 흡착[20-22], 결정화[1,2,13,17-19,23] 등의 방법에 의해 목적성분인 2,6-DMN를 정제하는 다단계 처리가 필요할 것으로 생각된다[1-6].

지금까지 저자 등은 증류-추출의 조합에 의해 LCO로부터 회수한 DMN 이성체 농축액을 원료로 사용하여 결정화조작을 행해 LCO 중에 약 1% 함유된 2,6-DMN의 고순도 정제를 검토한 결과를 이전 논문[1,2]에 보고했으나, 증류-추출-결정의 조합으로 구성된 공정의 복잡성이 실용화의 걸림돌로 작용했다. 따라서 본 연구는 공정의 간소화를 목적으로 SK 에너지로부터 제공받은 LCO의 유분(DMN 이성체 농축액)을 원료로 사용하여 결정화조작을 행해 2,6-DMN의 분리·정제를 검토했다.

2. 실험

2.1. 장치 및 방법

본 연구에 사용된 회분 결정화 장치의 개략도를 Figure 1에 나타냈다[2,13]. 장치로서는 내경 6 cm, 높이 8 cm의 파이렉스 유리 여과기를 사용했다. 장치 본체의 외부에 설치한 재킷 내에 온도 조절기로부터 냉각한 냉매(50 vol% 에탄올 수용액)를 순환시켜 장치 내의 온도를 일정하게 유지시켰다. 장치 본체 내부의 온도측정에는 디지털 온도계를, 고-액 분리에는 아스피레이터를 각각 사용했다.

일정한 체적(혹은 질량)의 용매에 일정한 체적(혹은 질량)의 원료를 용해시킨 용액을 장치 내에 투입, 냉각(냉각속도 1 °C/min)하여 실험 온도에 도달시켰다. 실험온도에 도달된 용액을 일정한 교반속도로 일정한 시간동안 결정화 조작을 행한 후, 아스피레이터로 흡인 여과하여 고-액 분리했다. 석출된 결정은 그대로 혹은 결정에 부착된 불순물의 제거를 위하여 미리 결정화조작 온도보다 -3 °C 낮게 냉각시켜 놓

Table 1. Material Systems and Experimental Conditions for Each Operation

Material systems		
Operation	Feed	
SC*	Feed I (LCO fraction)	
RC* 1:	Feed II (crystal recovered by SC)	
RC 2:	Feed III (crystal recovered by RC 1)	
	Solvent	
SC:	acetone, acetonitrile, diethyl ether, diisopropyl ether, ethanol, ethyl acetate, heptane, hexane, isopropyl alcohol, isopropyl acetate, methyl acetate, methanol, toluene, methanol (60 vol%) + acetone	
RC 1:	methyl acetate	
RC 2:	methyl acetate	
	Washing solvent	
RC 2:	methyl acetate	
Experimental conditions		
	Impeller speed, N (s ⁻¹)	1.25~5
	Operating temperature, T (°C)	-20~-10
	Operating time, t (h)	0.5~3
	Volume (or mass) ratio of solvent to feed, S/F (-)	1~9

* solute crystallization, ** re-crystallization.

은 세정용매를 사용하여 세정한 후, 회수했다. 결정의 조성은 결정화 용매 혹은 세정용매를 증발시킨 후, 아세톤에 녹여 분석했다. 분석에는 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장치된 GC (Shimadzu사 GC-2010, 길이 30 m, 내경 0.25 mm 캐필러리(capillary) 칼럼 PLC)를 사용했다. 캐필러리(capillary) PLC를 사용함으로써 10종류의 DMN 이성체의 분리 분석이 가능했다. 각 샘플의 GC분석은 매개 가스 N₂ (유속 1 mL/min), 주입부 온도 300 °C, 샘플량 2 μL, 분할비 100 : 1, 초기온도 120 °C (유지시간 25 min), 승온속도 3 °C/min, 최종온도 200 °C의 조건으로 행했다[2].

2.2. 물질계 및 조건

본 연구의 각 조작에 사용된 물질계와 실험조건을 Table 1에 나타냈다. 본 연구의 solute crystallization (SC)의 원료로서는 전술한 SK 에너지로부터 제공받은 LCO 유분(Feed I)을, re-crystallization 1 (RC 1)의 원료로서는 Feed I를 원료로 사용한 SC에 의해 회수한 결정(Feed II)을, RC 2의 원료로서는 RC 1에 의해 회수한 결정(Feed III)을 각각 사용했다. SC의 용매로서는 비점, 융점과 밀도를 고려하여 13종류(아세톤, 아세토니트릴, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 에탄올, 에틸아세테이트, 헵탄, 헥산, 이소프로필알코올, 이소프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 메탄올, 톨루엔)의 순수한 용매와 1종류(60 vol% 메탄올 + 아세톤)의 혼합용매를, RC 1과 RC 2의 용매로서는 메틸아세테이트를 각각 사용했다. RC 2의 세정용매로서는 메틸아세테이트를 사용했다.

임펠러 속도(N), 결정화조작 시간(t), 결정화조작 온도(T)와 용매/원료의 체적(혹은 질량)비(S/F)를 변화시켰다.

Table 2. Composition of LCO Fraction (Feed 1) and Crystal Recovered via Each Operation

Component	Composition (%)			
	LCO fraction	SC*	RC 1**	RC 2***
2-methylnaphthalene (2-MN)	6.38	6.03	2.30	0.00
1-methylnaphthalene (1-MN)	5.74	3.77	1.08	0.00
1-ethylnaphthalene (1-EN)	1.23	0.78	0.22	0.00
2-ethylnaphthalene (2-EN)	3.97	2.82	0.86	0.00
diphenyl	3.09	2.34	0.68	0.00
1,7-dimethylnaphthalene (1,7-DMN)	12.09	8.29	2.44	0.00
2,7-dimethylnaphthalene (2,7-DMN)	13.31	21.22	10.29	0.10
1,3-dimethylnaphthalene (1,3-DMN)	13.34	9.14	2.71	0.00
2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN)	13.86	29.81	74.35	99.90
1,6-dimethylnaphthalene (1,6-DMN)	10.49	7.35	2.24	0.00
other	16.50	8.45	2.83	0.00

Experimental conditions: *: without washing, T = -15 °C, S/F = 1, N = 2.5 s⁻¹ and t = 1 h, **: T = -20 °C, S/F = 5, N = 2.5 s⁻¹ and t = 1 h, ***: with washing (methyl acetate), T = -20 °C, S/F = 9, N = 2.5 s⁻¹ and t = 1 h.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료(Feed I)의 조성

Table 2에 SK 에너지로부터 제공받은 SC 원료(Feed I)의 조성을 나타냈다. Feed I 중에는 2-메틸나프탈렌(2-MN), 1-MN, 1-에틸나프탈렌(1-EN), 2-EN, 디페닐, 1,7-디메틸나프탈렌(1,7-DMN), 2,7-DMN, 1,3-DMN, 2,6-DMN, 1,6-DMN 등이 함유되어 있었다. 본 연구에 의해 동정 및 정량된 상기 DMN 이성체 5종류 이외의 나머지 DMN 이성체 5종류는 원료 중에 소량 함유되어 있는 관계로 정량 및 동정이 곤란했다. 본 연구에 사용된 Feed I 중에는 분리의 목적성분인 2,6-DMN가 13.86% 함유되어 있었다.

3.2. 결정화조작

3.2.1. 결정화 용매의 비교

Feed I을 원료로 사용한 SC (S/F = 2, T = -20 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h)에서 결정이 석출되지 않은 디에틸에테르와 톨루엔을 제외한 12종의 용매를 사용한 SC에 의해 석출된 결정 중의 2,6-DMN의 순도 (Y_{2,6-DMN,SC})와 수율(Y_{2,6-DMN,SC})을 Figure 2에 나타냈다. SC에 의한 Y_{2,6-DMN,SC}는 다음과 같이 정의하여 산출했다.

$$Y_{2,6-DMN,SC}(\%) = \frac{C_{SC} \cdot x_{2,6-DMN,SC}}{F_0 \cdot x_{2,6-DMN,0}} \times 100\% \quad (1)$$

여기서 F₀와 C_{SC}는 각각 초기(t = 0 s) 원료(Feed I)와 SC에 의해 석출된 결정의 질량을, x_{2,6-DMN,0}와 x_{2,6-DMN,SC}는 초기(t = 0 s) 원료(Feed I)와 SC에 의해 석출된 결정 중의 2,6-DMN의 질량분율을 각각 나타낸다. T = -20 °C에서 2,6-DMN의 용해도가 가장 낮은 이소프로필알코올을 사용하여 12종류의 용매로부터 얻어진 결정을 세정한 결과, 결정이 전부 이소프로필알코올에 용해되어 결정을 회수할 수 없었다. 이는 결정 중의 2,6-DMN의 순도가 비교적 낮아 결정이 불안정하여 생길 현상으로 사료된다. 따라서 그림에 제시된 용매에 따른 2,6-DMN의 순도와 수율은 각각의 용매를 사용하여 석출된 결정을 이소프로필알코올을 사용하여 세정하지 않았을 때의 그것을 나타낸다.

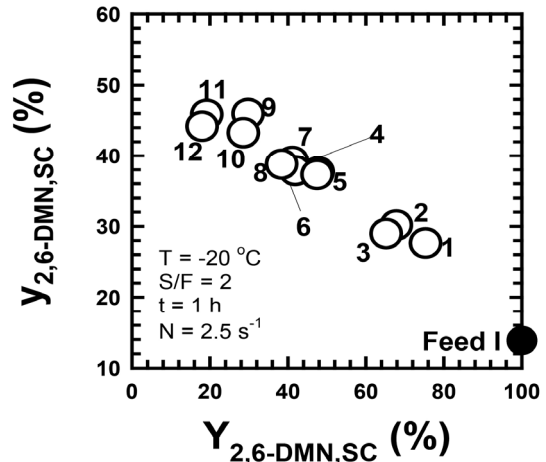


Figure 2. Solvent comparison for purification of 2,6-DMN (without washing) at SC. Feed used: Feed I, solvent used: 1 Isopropyl alcohol, 2 Methanol, 3 Ethanol, 4 Hexane, 5 Methanol (60 vol%) + acetone, 6 Acetonitrile, 7 Heptane, 8 Isopropyl ether, 9 Methyl acetate, 10 Isopropyl acetate, 11 Acetone, 12 Ethyl acetate.

용매의 극성을 반영하여, 본 연구에 사용된 용매 중에서 이소프로필알코올과 메틸아세테이트의 수율은 각각 약 75.3, 29.8%이었다. 이소프로필알코올과 메틸아세테이트를 용매로 사용한 경우, Feed I 중에 13.86%가 함유된 2,6-DMN가 결정 중에는 각각 약 27.7, 46.0% 정도 함유되어 있었다. 2,6-DMN의 고순도 정제에 적합한 용매를 선정함에 있어서는 2,6-DMN의 순도와 수율을 동시에 고려할 필요가 있으나, 그림에 나타난 결과로부터 알 수 있듯이 순도와 수율의 균형이 적합한 용매를 선정하기 곤란했다. 따라서 본 연구는 SC에 있어서는 2,6-DMN의 수율을 순도에 우선하여 이소프로필알코올을 선정한 후, SC의 후단계 조작(RC 1, RC 2)에서는 순도의 향상에 적합한 메틸아세테이트를 선정하여 2,6-DMN의 분리·정제를 검토했다.

3.2.2. 이소프로필알코올을 사용한 SC

Figure 3(a)에 Feed I을 원료로 사용한 SC 조작에서 N (S/F = 9, T

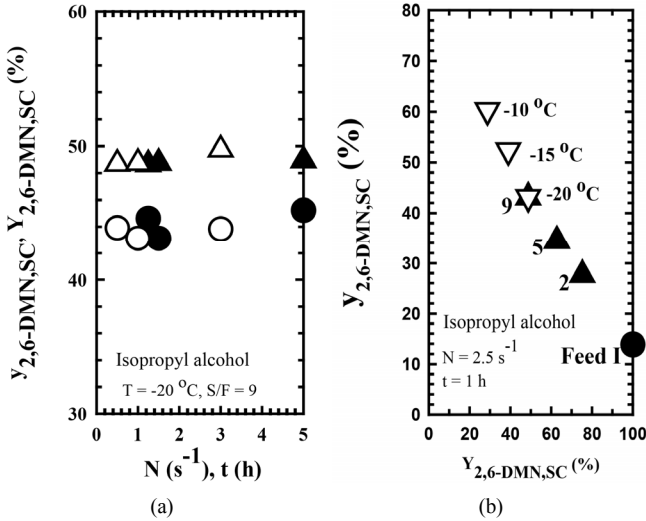


Figure 3. Effect of (a) impeller speed (N) and operating time (t), and (b) volume ratio (S/F) and operation temperature (T) for purification of 2,6-DMN (without washing) through SC. Feed used: Feed I. Keys: (a) ● N (t = 1 h), $y_{2,6-DMN,SC}$, ▲ N (t = 1 h), $Y_{2,6-DMN,SC}$, ○ t (N = 2.5 s⁻¹), $y_{2,6-DMN,SC}$, △ t (N = 2.5 s⁻¹), $Y_{2,6-DMN,SC}$, and (b) ▲ S/F (T = -20 °C), ▽ T (S/F = 9).

= -20 °C, t = 1 h)와 t (S/F = 9, T = -20 °C, N = 2.5 s⁻¹)가 $y_{2,6-DMN,SC}$ 와 $Y_{2,6-DMN,SC}$ 에 미치는 영향을 검토한 결과를 동시에 나타냈다. N와 t에 관계없이 $y_{2,6-DMN,SC}$ 와 $Y_{2,6-DMN,SC}$ 는 거의 일정한 값을 나타내어 $y_{2,6-DMN,SC}$ 와 $Y_{2,6-DMN,SC}$ 에 미치는 N와 t의 영향은 인정할 수 없었다. t의 결과로부터, 본 연구에 사용된 물질계는 단시간(t = 0.5 h)에 고-액 평형에 도달함을 알 수 있었다.

Feed I을 원료로 사용한 SC 조작에서 S/F (T = -20 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h)와 T (S/F = 9, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h)가 $y_{2,6-DMN,SC}$ 와 $Y_{2,6-DMN,SC}$ 에 미치는 영향을 검토한 결과를 Figure 3(b)에 나타냈다. S/F의 증가와 T의 상승은 $y_{2,6-DMN,SC}$ 를 향상시켰으나, 역으로 $Y_{2,6-DMN,SC}$ 의 저하를 초래시키는 일반적인 결정화조작의 경향을 나타냈다[2,13]. S/F = 9와 T = -10 °C의 조건에서 얻어진 $y_{2,6-DMN,SC}$ 는 각각 약 43.1, 60.26% 정도이었다.

3.2.3. 이소프로필알코올을 사용한 SC, 메틸아세테이트를 사용한 RC 1과 RC 2

Figure 4에 LCO 유분(Feed I)을 원료로, 이소프로필알코올을 용매로 각각 사용하여 일정한 조건(S/F = 1, T = -15 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h)하에서 SC를 행해 얻어진 결정(Feed II), Feed II를 원료로, 메틸아세테이트를 용매로 각각 사용하여 일정한 조건(S/F = 5, T = -20 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h)하에서 RC 1을 행해 얻어진 결정(Feed III)과 Feed III을 원료로, 메틸아세테이트를 용매로 각각 사용하여 일정한 조건(S/F = 9, T = -20 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h)하에서 RC 2를 행해 얻어진 결정 중의 2,6-DMN 순도와 수율을 나타냈다. 그림에는 SC, RC 1과 RC 2의 결정화 단계별 2,7-DMN의 순도 및 수율의 변화도 동시에 나타냈다. SC, RC 1과 RC 2에 의한 2,6-DMN과 2,7-DMN의 수율 $Y_{i,SC}$, $Y_{i,RC1}$ 과 $Y_{i,RC2}$ (i = 2,6-DMN, 2,7-DMN)는 다음과 같이 정의하여 각각 산출했다.

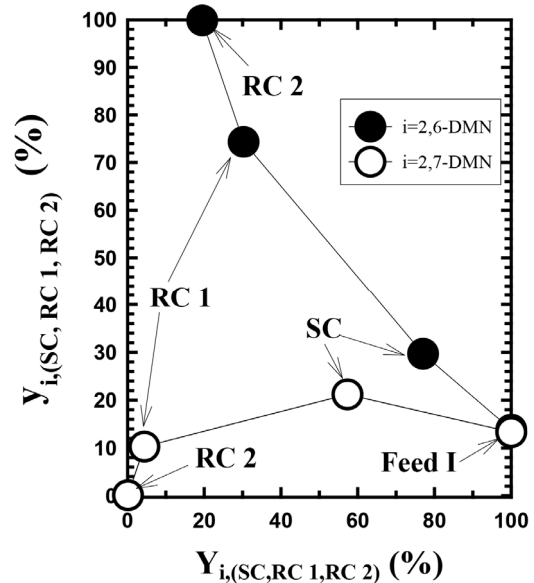


Figure 4. Change of purity and yield of 2,6-DMN and 2,7-DMN according to each operation. Conditions: SC (Feed used: Feed I, solvent used: isopropyl alcohol, without washing, S/F = 1, T = -15 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h), RC 1 (Feed used: Feed II, solvent used: methyl acetate, without washing, S/F = 5, T = -20 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h), RC 2 (Feed used: Feed III, solvent used: methyl acetate, with washing using methyl acetate, S/F = 9, T = -20 °C, N = 2.5 s⁻¹, t = 1 h).

$$Y_{i,SC}(\%) = \frac{C_{SC} \cdot x_{i,SC}}{F_0 \cdot x_{i,0}} \times 100\% (i = 2,6-DMN, 2,7-DMN) \quad (2)$$

$$Y_{i,RC1}(\%) = \frac{C_{RC1} \cdot x_{i,RC1}}{F_0 \cdot x_{i,0}} \times 100\% (i = 2,6-DMN, 2,7-DMN) \quad (3)$$

$$Y_{i,RC2}(\%) = \frac{C_{RC2} \cdot x_{i,RC2}}{F_0 \cdot x_{i,0}} \times 100\% (i = 2,6-DMN, 2,7-DMN) \quad (4)$$

여기서 C_{SC} , C_{RC1} 와 C_{RC2} 는 각각 Feed I을 사용한 SC 조작에 의해 석출된 결정(Feed II)의 질량, Feed II을 사용한 RC 1 조작에 의해 석출된 결정(Feed III)의 질량과 Feed III을 사용한 RC 2 조작에 의해 석출된 결정의 질량을 나타낸다. $x_{i,SC}$, $x_{i,RC1}$ 과 $x_{i,RC2}$ 은 Feed I을 사용한 SC 조작에 의해 석출된 결정(Feed II) 중의 성분 i의 질량분율, Feed II을 사용한 RC 1 조작에 의해 석출된 결정(Feed III) 중의 성분 i의 질량분율과 Feed III을 사용한 RC 2 조작에 의해 석출된 결정 중의 성분 i의 질량분율을 각각 나타낸다. SC와 RC 1을 통해 생성된 결정을 이소프로필알코올과 메틸아세테이트를 사용하여 각각 세정한 결과, 결정 중의 2,6-DMN의 순도가 비교적 낮음으로 인해 결정이 불안정하여 세정용매에 전부 용해되어 결정을 회수할 수 없었다. 따라서 그림에 제시된 SC와 RC 1에 의한 2,6-DMN과 2,7-DMN의 순도와 수율은 석출된 결정을 세정하지 않았을 때의 그것을 나타낸다. 반면에, 결정 중의 2,6-DMN의 순도가 높아 결정이 매우 안정한 RC 2에 의한 2,6-DMN과 2,7-DMN의 순도와 수율은 석출된 결정을 메틸아세테이트를 사용하여 세정하였을 때의 그것을 나타낸다. Feed I 중에 약 13.9% 함유된 2,6-DMN이 SC, RC 1, RC 2의 3단계로 진행된 결정화

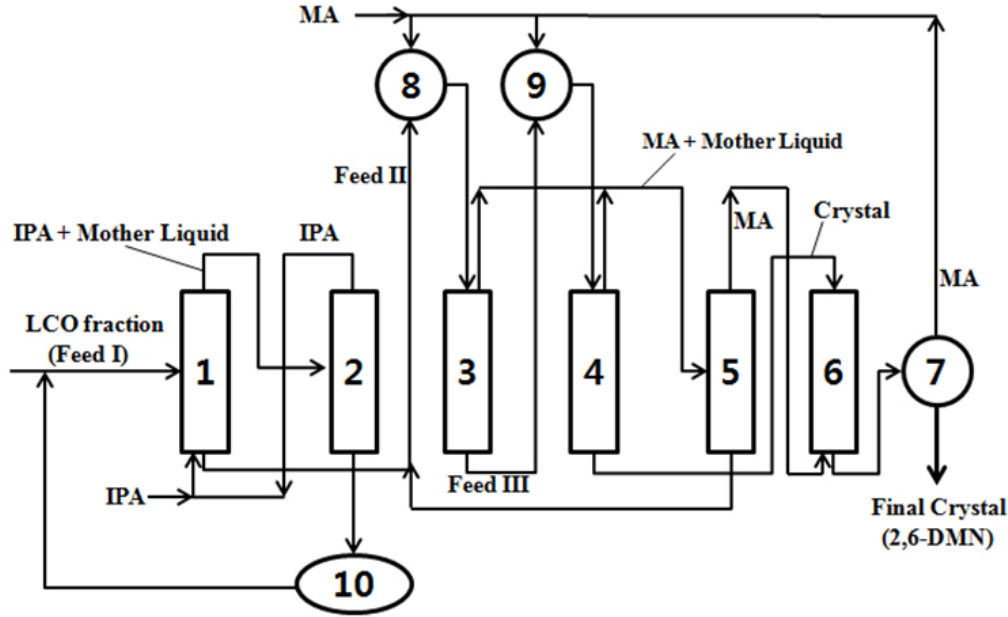


Figure 5. Separation and purification process of 2,6-DMN from LCO fraction. Tower nos. 1, 3, 4: crystallization towers; Tower nos. 2, 5: distillation towers; Tower no. 6: washing tower; 7: dryer; tank nos. 8, 9: dissolution tanks; 10: isomerization reactor. MA: methyl acetate, IPA: isopropyl alcohol.

조작에 의해 2,6-DMN의 순도가 약 99.9%로 상승했으나, 2,6-DMN의 수율은 역으로 결정화조작의 단계가 진행됨에 따라 감소하여 RC 2에서 약 19.5%를 보였다. 수율의 향상은 최적실험조건에 의한 운전 및 탑식장치의 채용에 의한 다단접촉을 통해 가능할 것으로 생각된다. 한편, 2,7-DMN의 농도는 Feed I 중에 약 13.3%이었으나, SC를 통해 약 21.2% 상승한 후, RC 1과 RC 2로 진행될수록 급격히 감소하여 RC 2 조작에서 회수한 결정 중에는 약 0.1% 불순물로서 존재했다.

SC에서 세정을 하지 않고 회수한 결정(Feed II), RC 1에서 세정을 하지 않고 회수한 결정(Feed III)과 RC 2에서 메틸아세테이트를 사용하여 세정을 행한 후에 회수한 결정의 조성을 Table 2에 나타냈다. 결정화조작의 원료(Feed I)와 비교하면 SC, RC 1, RC 2의 3단계로 진행된 결정화조작에 의해 2,6-DMN의 순도가 급격히 상승함을 재확인할 수 있었다. 특히 본 연구의 최종 정제물질(RC 2에서 얻어진 결정)은 99.9% 2,6-DMN으로서, 극소량의 불순물인 2,7-DMN을 포함하고 있는 것을 재차 확인 가능했다. 이는 추후 산화반응을 통해 해당 메틸기가 카르복실기로 전환이 되면, 얻어진 생성물에 극소량의 2,7-NDA를 함유하고 있을 가능성이 있다고 판단되어지나, 고분자 생성반응에 있어서 2,7-NDA는 목적물질인 2,6-NDA의 구조이성질체이기 때문에 중합반응에 있어 디올과의 화학당량비에 영향을 미치지 못하므로 통상 단량체에 함유된 불순물로부터 기인되는 고분자의 분자량 저하를 유발하지는 않을 것으로 사료된다[1,2].

3.2.4. 2,6-DMN의 분리·정제 공정

SC, RC 1과 RC 2의 단계별 실험을 통해 얻어진 실험기초자료를 이용하여 LCO 유분 중에 함유된 2,6-DMN의 분리·정제 공정을 검토한 결과를 Figure 5에 나타냈다. 본 연구에 의해 검토·제안된 공정은 LCO 유분 중에 함유된 2,6-DMN의 분리·정제를 위한 3개의 결정탑(탑 1: SC 탑, 탑 3: RC 1 탑, 탑 4: RC 2 탑), 결정탑 1과 3에서 배출되는 결정을 결정화 용매(메틸아세테이트)에 용해하기 위한 2개의 용해조(8, 9), 결정탑 1, 3과 4에서 배출되는 결정화 용매를 회수하기 위

한 2개의 증류탑(탑 2, 5), 결정탑 4에서 배출되는 결정을 세정하기 위한 1개의 세정탑(탑 6), 탑 6에서 배출되는 세정된 결정을 건조하기 위한 1개의 감압 건조기(7)와 증류탑 2에서 배출되는 모액의 이성화 반응을 위한 1개의 이성화 반응기(10)로 구성되어 있다. 본 연구에 의해 검토·제안된 공정은 LCO 유분 중에 함유된 2,6-DMN의 분리·정제에 유효한 하나의 공정으로 판단된다.

4. 결 론

LCO 유분 중에 함유된 2,6-DMN의 분리·정제를 결정화조작에 의해 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

- 2,6-DMN의 정제성능에 대한 용매의 비교를 위해 14종류의 용매를 사용하여 일정한 조건하에서 SC (원료: LCO 유분)를 행한 결과, 메틸아세테이트는 2,6-DMN의 순도의 측면에서, 이소프로필알코올은 2,6-DMN의 수율의 측면에서 타 용매에 비해 우수했다.
- 원료로서 LCO 유분을, 결정화 용매로서 이소프로필알코올을 각각 사용한 SC에 있어 결정화 온도의 상승과 S/F의 증가는 2,6-DMN의 순도를 향상시켰으나, 역으로 수율의 저하를 초래시켰다.
- LCO 유분(13.9% 2,6-DMN)과 이소프로필알코올을 사용한 SC, SC에 의해 회수한 결정과 메틸아세테이트를 사용한 RC 1, RC 1에 의해 회수한 결정과 메틸아세테이트를 사용한 RC 2의 3단계로 결정화조작을 진행한 결과, 19.5%의 수율로 99.9% 2,6-DMN의 결정을 회수할 수 있었다.
- 본 연구의 SC, RC 1, RC 2의 각 조작에서 얻어진 실험기초자료를 사용하여 검토한 LCO 유분 중에 함유된 2,6-DMN의 분리·정제 공정은 3개의 결정탑, 2개의 용해조, 2개의 증류탑, 1개의 세정탑, 1개의 감압 건조기와 1개의 이성화 반응기로 구성되었다. 본 연구에 의해 검토·제안된 공정은 LCO 유분 중에 함유된 2,6-DMN의 분리·정제에 유효한 하나의 공정으로 판단된다.

References

1. H. C. Kang and S. J. Kim, Separation of 2,6-dimethylnaphthalene in dimethylnaphthalene isomers mixture by crystallization operation, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 116-120 (2014).
2. S. J. Kim and H. J. Jeong, High-purity purification of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN) in Light cycle oil-Purification of 2,6-DMN from concentrate of DMN isomers by crystallization-, *Appl. Chem. Eng.*, **19**, 105-110 (2008).
3. S. J. Kim and S. C. Kim, Separation and recovery of dimethylnaphthalene isomers from light cycle oil by distillation-extraction combination, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 4097-4118 (2003).
4. S. J. Kim, R. Egashira, and J. Kawasaki, Extraction of aromatics in the light cycle oil - Extraction equilibrium and extraction rate of naphthalene group, *J. Japan Pet. Inst.*, **38**, 114-120 (1995).
5. S. J. Kim, S. C. Kim, and J. Kawasaki, Separation and recovery of bicyclic aromatic components in the light cycle oil, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 179-199 (2003).
6. S. J. Kim and S. C. Kim, Separation of valuable bicyclic aromatic components from light cycle oil by an emulsion liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 1093-1109 (2004).
7. T. A. Al-Sahhaf and E. Kapetanovic, Measurement and prediction of phase equilibria in the extraction of aromatics from naphtha reformat by tetraethylene glycol, *Fluid Phase Equilib.*, **118**, 271-285 (1996).
8. G. R. Vakili-Nezhaad, H. Modarress, and G. A. Mansoori, Thermodynamic modeling and experimental studies of dearomatization process from a complex petroleum fraction, *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 743-754 (2000).
9. G. M. Radwan, S. A. Al-Muhtaseb, and M. A. Fahim, Liquid-liquid equilibria for the extraction of aromatics from naphtha reformat by dimethylformamide/ethylene glycol mixed solvent, *Fluid Phase Equilib.*, **129**, 175-186 (1997).
10. T. T. Jiao, X. L. Zhuang, H. Y. He, C. S. Li, H. N. Chen, and S. J. Zhang, Separation of phenolic compounds from coal tar via liquid-liquid extraction using amide compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 2573-2579 (2015).
11. H. C. Kang and S. J. Kim, Comparison of methanol with formamide on separation of nitrogen heterocyclic compounds from model coal tar fraction by batch cocurrent multistage equilibrium extraction, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **36**, 754-757 (2016).
12. S. J. Kim and Y. J. Chun, Separation of nitrogen heterocyclic compounds from model coal tar fraction by solvent extraction, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 2095-2109 (2005).
13. S. J. Kim, Separation and purification of indole in model coal tar fraction of 9 compounds system, *Polycycl. Aromat. Compd.*, Doi:10.1080/10406638.2016.1259170 (2016).
14. R. Egashira and J. Kawasaki, Decrease in aromatics content in motor gasoline by O/W/O emulsion liquid membrane process, *J. Japan Pet. Inst.*, **40**, 107-114 (1997).
15. S. J. Kim, H. C. Kang, Y. S. Kim, and H. J. Jeong, Liquid membrane permeation of nitrogen heterocyclic compounds contained in model coal tar fraction, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1143-1148 (2010).
16. A. Sharma, A. N. Goswami, B. S. Rawat, and R. Krishina, Effect of surfactant type on selectivity for the separation of 1-methylnaphthalene from dodecane using liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, **32**, 19-30 (1987).
17. M. Motoyuki, K. Yamamoto, S. Yoshida, S. Yamamoto, A. V. Sapre, J. P. McWilliams, S. P. Donnelly, and S. D. Hellring, Isomerization of dimethylnaphthalene to produce 2,6-dimethylnaphthalene, *US Patent* 6,018,087 (2000).
18. Y. Yamamoto, Y. Sato, T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahasi, Y. Mito, H. Tanabe, N. Nishiguchi, and K. Nagaoka, Separation of high purity indole from coal tar by high pressure crystallization, *Fuel*, **70**, 565-566 (1991).
19. M. Motoyuki, K. Yamamoto, A. V. Sapre, J. P. McWilliams, and S. P. Donnelly, Process for preparing 2,6-dimethylnaphthalene, *US Patent* 6,018,086 (2000).
20. H. Uchida, Y. Iwai, M. Amiya, and Y. Arai, Adsorption behaviors of 2,6- and 2,7-dimethylnaphthalenes in supercritical carbon dioxide using NaY-type zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 424-429 (1997).
21. I. Mochida, Y. Q. Fei, and K. Sakanishi, Capture and recovery of basic nitrogen species in coal tar pitch using nickel sulfate as adsorbent, *Chem. Lett.*, 515-518 (1990).
22. S. Hall, R. Tang, J. Baeyens, and R. Dewil, Removing polycyclic aromatic hydrocarbons from water by adsorption on silicagel, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **29**, 160-183 (2009).
23. M. Motoyuki, K. Yamamoto, A. V. Sapre, and J. P. McWilliams, Process for preparing dialkylnaphthalene, *US Patent* 6,011,190 (2000).