

## Thiourea 부가결정화에 의해 $C_9^+$ 납사분해 잔사유로부터 Dimethylethylbenzene 분리

김광주 · 이철호

한국화학연구소 화학공학연구부  
(1993년 2월 10일 접수, 1993년 7월 26일 채택)

## Separation of Dimethylethylbenzene from $C_9^+$ Naphtha Cracking Raffinate by Adductive Crystallization Using Thiourea

Kwang-Joo Kim and Choul-Ho Lee

Dept. of Chem. Eng., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea  
(Received 10 February 1993; accepted 26 July 1993)

### 요 약

Thiourea 부가결정화를 이용하여 납사분해 공장에서 부생되는  $C_9^+$  잔사유로부터 dimethylethylbenzene (DMEB)을 분리하였다. Thiourea 부가에 미치는 inductor 영향, thiourea의 용매 영향, 부가결정화 온도의 영향 등을 검토하였다. DMEB는 4단의 thiourea 부가에 의하여 96 wt% 순도로 분리될 수 있었다. 본 연구에서 조사된 inductor중에 DMEB의 선택성이 가장 뛰어난 물질은 1,2,4-trichlorobenzene이었다. Thiourea의 알코올 용매에서 thiourea 부가에 미치는 용매의 선택성은 용매의 극성에 의존함을 알 수 있었다.

**Abstract**—The separation of dimethylethylbenzene(DMEB) from the  $C_9^+$  raffinate found in the process of ethylene production by the pyrolysis of naphtha was studied using adductive crystallization with thiourea. The effect of thiourea adduction were investigated on the inductors, solvent of thiourea and adduction temperature. DMEB could be separated by multistage adductive crystallization from  $C_9^+$  raffinate as a high purity. The most effective material of the inductor investigated in this study was 1,2,4-trichlorobenzene. The selectivity of solvents in thiourea adduction depended on the polarity of solvents(alcohols), and the most effective solvent of those was methanol.

### 1. 서 론

납사분해센터에서 부산되는  $C_9^+$  잔사유는 용제, 석유수지, 카본블랙의 원료 및 가솔린 브랜딩에 사용되고 있다. 이러한 용도는 다량 함유된 유용성분을 분리하지 않은채 활용되고 있다. 따라서 생산공장의 원가절감 및 자원활용 견지에서  $C_9^+$  잔사유에 함유된 유용성분 분리에 관한 연구는 매우 도전할 만한 가치가 있다.

$C_9^+$  잔사유는 100가지 이상의 혼합물과 다수의 이성체로 구성되어 있으므로 이들중 유용성분의 선택적 분리는 결코 쉬운 일이 아니다. 지금까지 이 분야에 연구가 부족한 원인이 이 다성분 혼합물의 유사한 물성 때문이다.  $C_9^+$  잔사유에 포함된  $C_{10}$  방향족 유분은 27.7 wt%이며  $C_9^+$  방향족 유분의 55.9 wt%를 차지한다. 이들  $C_{10}$  방향족 화합물은 벤젠고리에 메틸기 또는 에틸기들이 붙어있는 모양을 하고 있으므로 탈알킬화에 의해 치환된 알킬기를

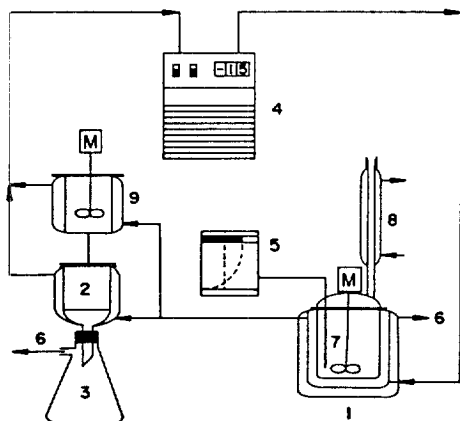


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |   |                          |
|---|--------------------------|
| 1. Crystallizer   | 5. Temperature recorder  |
| 2. Glass filter   | 6. Vacuum pump           |
| 3. Filtrate reservoir   | 7. Thermocouple          |
| 4. Thermostatic bath with programming controller and circulator | 8. Condenser             |
|   | 9. Washing media storage |

제거시키거나 알킬기를 재치환하면 유용한 BTX(벤젠, 톨루엔, 자일렌)와 PMB(polymethylbenzene)로 될 수 있다. 그러므로 먼저 이들로부터 방향족 화합물의 고순도 농축이 분리공정에 의해 이루어져야 한다. 납사분해 잔사유로부터 유용성분 분리연구는 thiourea를 이용한 부가결정화 기술에 의해  $C_9$  방향족 잔사유[1] 및  $C_6$  비방향족 잔사유[2]에 대하여 효과적으로 검토된 바 있다.

본 연구는  $C_9$  잔사유로부터 dimethylethylbenzene (DMEB)을 효과적으로 분리할 수 있는 기술을 제시하는 것으로써 thiourea 부가에 미치는 inductor 영향, thiourea의 용매 영향, 결정화 온도의 영향 등을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 결정화기는 pyrex로 제작되었으며, 500 cc의 용량을 갖는 삼중관으로 되어 있다. 결정화기의 바깥쪽 자켓은 진공을 유지하여서 결정화기의 단열과 동시에 icing 방식을 통하여 결정화기의 내부를 투시할 수 있도록 하였으며, 두번째 자켓에는 가열 및 냉각용 매체를 순환시켜 결정화기의 온도를 조절하였다. 결정화기의 냉각속도는 냉동기의 온도조절기(Eurotherm 808)에 의해 조절되며,

교반속도는  $520 \pm 20$  rpm으로 하였다. 부가체의 세척액을 결정화 온도와 동일하게 유지하기 위하여 자켓형의 세척액 탱크 및 여과기를 제작하였다. 결정화기의 원료 주입구에 니들 밸브를 설치하여 포화상태의 thiourea 용액에 원료를 천천히 주입하였으며 결정화 초기에 발생될 수 있는 응집현상을 억제하였다.

### 2-2. 실험순서

본 연구에서 사용된 thiourea 용매는 메탄올이다. 부가체는 원료용액  $C_9$  잔사유를  $63^\circ\text{C}$ 의 포화된 thiourea 용액에 혼합하고 온도를 낮추면 형성된다. 실험의 조건은 이전의 연구[1]에서 얻어진 최적조건을 사용하였다. 실험의 전형적인 원료주입 조건은  $C_9$  잔사유 41 g, thiourea 41 g 및 메탄올 112 g이며, 결정화기의 냉각속도는  $0.23^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다. 부가체의 형성은 일정한 기간의 유도기간을 가지며, 낮은 온도까지의 냉각은 부가체의 수율을 향상시킨다. 결정화 후 생성된 부가체는 여과에 의해 잔여액(residue)으로부터 분리된다.

여과된 부가체의 표면에 부착된 잔여액은 n-hexane 500 cc를 사용하여 3회 세척하였으며, 세척액의 온도는 부가체의 용해를 방지하기 위하여 결정화 온도와 동일하게 유지하였다. 세척된 부가체는  $80^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조한 후  $90^\circ\text{C}$ 의 물에 의해 분해된다. 이 때 부가체에 포획된  $C_9$  방향족 혼합물은 상등액에 존재하며 층 분리에 의해 쉽게 회수된다.

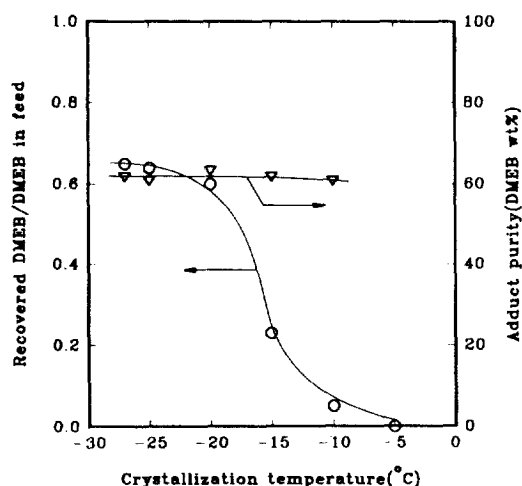
분리된  $C_9$  잔사유는 gas chromatography 및 GC-MS에 의해서 정량·정성 분석하였다. GC는 Hewlett Packard 5890 Series II를 사용하였으며 검출기는 FID였다. GC 신호는 면적계산기(HP)를 이용하여 해석하였다. GC의 column은 SE-30 capillary column 30m를 사용하였다.

### 2-3. 원료 조성

$C_9$  잔사유는 납사분해공정의 방향족 추출공정 이전의 분해중류 제거공정에서 얻어진다.  $C_9$  잔사유에 포함된 성분은 paraffin, naphthen, aromatic 등으로 나눌 수 있으며 조성은 각각 34.7%, 0.5%, 64.8%의 중량비로 나타난다. 이 중 paraffin은 주로  $C_{10}$ 계이며 aromatic은  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ 계가 각각 2.7%, 25.9%, 27.7%, 8.5%의 중량비로 분포한다.  $C_9$  유분중의  $C_9$  방향족 화합물의 조성 및 물성은 이전의 보고[1]에서 제시한 바 있다. Table 1은  $C_9$  잔사유중  $C_{10}$  방향족 화합물의 성분과 조성을 나타내었다.  $C_{10}$  방향족 유분은 전체  $C_9$  잔사유의 27.7 wt%로써  $C_9$  방향족 유분의 55.9 wt%를 차지한다.

Table 1. Composition of  $C_{10}$  aromatics in  $C_9^+$  raffinate

Compound	BP ( $^{\circ}\text{C}$ )	FP ( $^{\circ}\text{C}$ )	Based on total $C_9^+$ fraction	Based on total $C_{10}$ aromatics
Isobutylbenzene	173	-52	0.05%	0.2%
1-Methyl-1-iso-propylbenzene(o-Cymene)	178	-72	2.41	8.7
1,3-Dimethylbenzene	181	-84	1.07	3.9
1-Methyl-3-n-propylbenzene	182	-	0.77	2.8
1-Methyl-4-n-propylbenzene	183	-63	1.11	4.0
1,2-Diethylbenzene	183	-32	0.01	0.04
1,3-Dimethyl-5-ethylbenzene	184	-	0.57	2.0
1-Methyl-2-n-propylbenzene	185	-	0.25	1.0
Dimethyl-ethylbenzene	187	-54	14.26	51.4
1,2,4,5-Tetramethylbenzene(durene)	196	+79	0.17	0.6
1,2,3,5-Tetramethylbenzene(isodurene)	198	-24	0.16	0.6
1,2,3,4-Tetramethylbenzene(Prehnitene)	205	-6.1	3.32	12.0
Unidentified $C_{10}$ aromatics			3.55	12.8
Total			27.7	100.0

Fig. 2. Effect of crystallization temperature on recovery of DMEB from  $C_9^+$  naphtha cracking raffinate.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 결정화온도 영향

결정화에서 온도는 결정화의 기본적인 용해도의 차이를 야기시켜 수율에 영향을 미치는 중요한 인자이다. Fig. 2는 thiourea 부가가  $C_9^+$  잔사유로부터 dimethyl-ethylbenzene(DMEB)의 분리에서 회수율과 순도에 미치는 결정화온도의 영향을 나타낸 것이다.

Thiourea 부가에서  $C_9^+$  잔사유로부터 DMEB의 회수도는 온도가 감소함에 따라 역 S자 형태로 증가한다. 회수도는  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서 4.1 wt%로부터  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 58

wt%까지 증가하였으며 부가체중의 DMEB의 조성은 전 온도범위에서 68%로 일정하였다. 따라서  $0.23^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각속도에서 결정화온도는 thiourea 부가에서 순도에 무관하고 수율만을 변화시킴을 알 수 있었다. 부가체 형성과정에서 부가체에 포접된 guest의 순도변화가 없는 현상은 thiourea의 cage가 형성될 때 guest들이 포접되는 확산속도가 일정함을 의미하며, 이는 이전의 연구[1]에서 보였듯이 용매비 및 교반속도의 최적조건에서 실험되었기 때문에 입자 사이의 응집이나 결정의 수지상의 성장이 배제되었기 때문으로 판단된다. 그리고  $-5^{\circ}\text{C}$  이상에서는 부가체의 형성없이 thiourea만 석출되었다. 따라서  $C_{10}$  방향족 화합물과 thiourea가 부가체를 형성할 수 있는 최소온도는  $-5^{\circ}\text{C}$ 임을 알 수 있다. 이 결과는 이전에 보고된  $C_9$  방향족 화합물[1] 및  $C_6$  비방향족 잔사유[2]의 부가체 형성을 위한 최소온도가 각각  $3^{\circ}\text{C}$  및  $60^{\circ}\text{C}$ 임과 비교된다. 따라서 포접물질의 탄소수가 증가할수록 부가체의 형성을 위한 최소온도가 감소하는 경향을 보이는 것으로써 부가체의 안정성이 포접물질의 탄소수의 증가에 따라 감소함을 나타낸다.

Fig. 3은 결정화 온도가  $-8^{\circ}\text{C}$ 에 도달 후 결정화기의 체제시간(holding time)에 따른 부가체에 포접된 guest와 부가체의 비 및 석출된 host의 수율변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보듯이 부가체 형성이 정상상태 도달시간은 120초인 것으로 보여진다. 부가체 형성을 위한 정상상태 도달시간이 짧은 것은 host(thiourea) 및 guest( $C_9^+$  잔사유)와 잘 섞이는 용매의 선택과 thiourea 용액의 완전 포화상태에서 guest가 부가된 것에 기인한다. 이 결과는 이전의 urea miscible 용액에서 정상상태 도달시간이 수 분 이내 이루어졌다는 보고[3]와

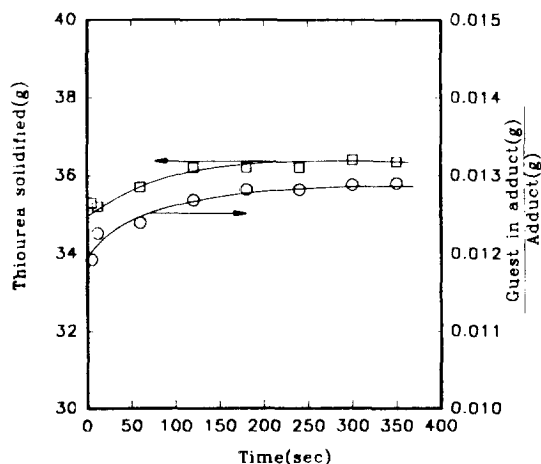


Fig. 3. Time to obtain equilibrium for host(thiourea) and guest( $C_9^+$  raffinate) in thiourea adduction.

잘 부합한다. 이를 근거로 하여 thiourea에  $C_9^+$  잔사유의 부가는 냉각온도를  $-25^\circ\text{C}$  이하로 조작하고 체재시간은 120초로 설정하여야 한다.

### 3-2. Inductor 영향

Inductor는 thiourea 부가체 형성에서 guest의 선택성을 촉진시키는 것으로서 알려져 있다[2, 4]. 본 연구에서는 inductor에 대한 영향을 고찰하기 위하여 몇 가지 할로젠화 탄화수소를 선택하여 실험하였다. 실험에 사용된 inductor 물질로는 1,2,4-trichlorobenzene(1,2,4-TCB), carbon tetrachloride(CTC), trichloroethane(TCE), trichlorotoluene(TCT), methylene chloride(MC) 등이다. 실험조건은 inductor(g)/thiourea(g) = 0.2 및 온도 =  $-16^\circ\text{C}$ 이며 그외는 전형적인 조건과 같다. 여러 inductor에 대한 수율에 미치는 영향은 Table 2와 같다. 이로부터 1차 부가에서 부가체에 포접되는 guest의 수율은 1,2,4-TCB가 가장 우수하며 부가체에 포접된 guest중 DMEB의 순도는 CTC와 TCE가 큼을 알 수 있다. 일반적으로 thiourea와 안정한 부가체는 benze-

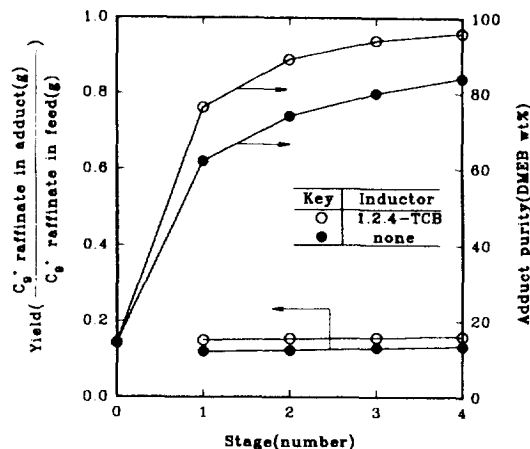


Fig. 4. Multistage separation of DMEB from  $C_9^+$  naphtha cracking raffinate by with using inductor and without its use.

noid 화합물이 부가될 수 있는 side group을 가지지 않는다면 형성되지 않는다. Welling[5]에 의하면 탄화수소(guest)에 메틸그룹이 특정위치에 존재할 때 thiourea(host)와 수소결합이 형성되며, thiourea의 N-H 그룹과 guest의 메틸그룹 사이의 수소결합이 부가체 형성에 중요한 인자이다.

그러나 부가되지 않거나 선택성이 낮은 물질에 inductor를 도입함으로써 thiourea에 포접되는 guest의 수율과 선택성이 향상될 수 있다고 보고된 바 있다[4, 6]. 본 연구의 결과로부터도 inductor에 따라 thiourea에 부가되는 guest의 선택성이 다름을 알 수 있었다. 이들 선택도와 수율에 미치는 inductor의 역할에 대한 정확한 메커니즘은 정확히 규명되지 않고 있지만 thiourea 부가체의 안정성이 inductor와 guest에 대한 steric factor와 electronic factor에 기인한다는 점을 암시한다.

Fig. 4는  $C_9^+$  잔사유의 다단분리 결과를 inductor(1,2,4-TCB)의 사용 유무에 대해 비교 도식한 것이다. 이 그림에서 보듯이 inductor(1,2,4-TCB) 사용했을 때 4단

Table 2. Effect of various inductors on the separation of  $C_9^+$  naphtha cracking raffinate

Inductor	Guest in adduct(wt%)	$C_9^-$	DMEB	$C_{10}$	$C_{11}^+$	Yield ( $C_9^+$ raffinate in adduct(g) $C_9^+$ raffinate in feed(g))	Yield (DMEB in adduct(g) DMEB in feed(g))
	Feed(wt%)						
1,2,4-TCB	0.9	29.1	14.3	48.1	8.5	0.15	0.79
TCE	1.2	29.1	75.0	15.1	8.7	0.12	0.58
TCT	1.0	29.1	71.5	15.7	11.8	0.11	0.51
TCTFE	1.1	29.1	69.0	18.8	11.1	0.10	0.45
CTC	1.3	29.1	75.1	17.6	6.0	0.09	0.42
MC	0.8	29.1	67.0	15.7	16.5	0.06	0.13

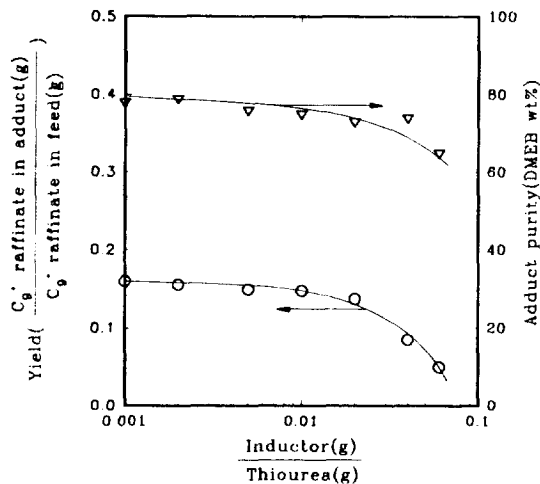


Fig. 5. Effect of inductor to thiourea ratio on thiourea addition in using 1,2,4-TCB as inductor.

부가에서 96 wt% DMEB를 얻을 수 있는 반면 inductor (1,2,4-TCB) 사용이 없을 때 84% DMEB를 얻을 수 있었다. 또한 부가체에 포집되는 수율은 inductor를 사용했을 때 15%이었으며 inductor를 사용하지 않았을 때 13% 정도로 큰 차이가 있었다. 따라서 이 결과는 inductor의 선택성에 의해 thiourea 부가의 효율이 개선될 수 있음을 제시한다.

Fig. 5는 1,2,4-TCB의 도입량에 따른 DMEB 분리의 순도 및 수율을 나타낸 것이다. 이 결과는 inductor 주입비[inductor(g)/thiourea(g)]가 0.001-0.1 범위에서 얻어진 것이다. 이 영역에서 inductor의 주입비가 증가함에 따라 순도는 거의 일정하지만 수율은 0.15에서 0.05까지 감소하였다. Inductor 양의 증가에 따라 수율의 감소는 이 범위[inductor(g)/thiourea(g)=0.001-0.1]에서 1,2,4-TCB는  $C_9^+$  잔사유중에서 DMEB 보다는  $C_{10}^+$  화합물에 선택성이 있음을 나타낸다. 이전의 연구[6]에서 부가되지 않는 guest가 어떤 임계농도의 inductor와 함께 주입되었을 때 선택성의 향상을 보였으며 inductor의 양에 따라 포집되는 guest의 선택물질이 변하는 현상이 보고된 바 있다. Inductor에 의한 부가체 형성 메카니즘은

이 분야의 응용확대를 위하여 향후 보다 더 체계적인 연구가 수행될 것이다.

### 3-3. Thiourea의 용매 영향

부가결정화에서 용매는 host의 용해도, host와 guest와의 혼합성 등에 의해 선택된다. Urea 및 thiourea를 부가결정화에서 가장 많이 사용되는 host의 용매는 알코올과 물이다. Urea 수용액을 이용한 방법[7]은 주로 석유 유분의 n-paraffin 분리에 이용되며 urea 알코올 용액[8]은 불포화 지방산 분리에 사용되어 왔다. Thiourea는 알코올 용매를 사용하여 xylene 분리[9],  $\beta$ -phellendrene 분리[10], trimethylpentane[11] 등에서 사용되었다. Thiourea 수용액과 탄화수소의 부가는 수용액 상에서 탄화수소의 비혼합성 때문에 정상상태 도달시간이 매우 길고 수율이 낮다[12]. Table 3은  $C_1$ - $C_4$  알코올에 대한 DMEB의 선택도와 수율을 나타낸 것이다. DMEB의 수율은 메탄올>에탄올>프로판올>부탄올로써 낮은 탄소수의 알코올에서 높게 나타났다. 용매에 따라 수율이 변하는 이유는 알코올의 탄소수가 증가할수록 극성이 감소하여 thiourea 용해도가 낮아지는 것[12]에 기인한다. 따라서 thiourea의 용해도가 낮음에 따라 용매의 양이 증가하기 때문에 결정화중에 thiourea에 부가될 수 있는 guest의 확률이 감소하므로 수율과 선택도가 감소한다고 판단된다. 용매에 대한 분리도 영향은 thiourea 부가체가 형성될 때 수소결합의 크기에 기인하는 부가체의 안정도로부터 예측할 수 있을 것이다.

## 4. 결 론

Thiourea를 이용한 4단의 부가결정화는  $C_9^+$  납사분해 잔사유의 14% DMEB를 96% DMEB로 분리할 수 있었다. 연료, 용제 등으로 사용되는  $C_9^+$  잔사유로부터 유용성분의 분리는 석유화학산업의 공정수율 향상과 분리 기술의 새로운 가능성을 제시한다고 볼 수 있다. Inductor는 thiourea에 guest의 포집을 위한 촉진제 역할을 하며 수율과 순도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. Thiourea 부가에서 가장 최적의 용매는 알코올 용매중

Table 3. Effect of solvent on thiourea addition for separation of  $C_9^+$  naphtha cracking raffinate

Solvent	Guest in adduct(wt%)	$C_9^-$	DMEB	$C_{10}$	$C_{11}^+$	Yield ( $C_9^+$ raffinate in adduct(g) $C_9^+$ raffinate in feed(g))	Yield (DMEB in adduct(g) DMEB in feed(g))
	Feed(wt%)	29.1	14.3	48.1	8.5		
Methanol	1.2	61.1	23.3	14.4		0.142	0.61
Ethanol	1.3	61.3	22.8	14.6		0.098	0.42
1-Propanol	1.1	58.2	28.6	12.1		0.069	0.28
1-Butanol	1.1	62.1	27.4	9.4		0.062	0.27

극성이 가장 큰 메탄올임을 알 수 있었다. Thiourea에 DMEB의 포접은  $-5^{\circ}\text{C}$  이상에서는 형성되지 않았으며 guest의 분자량이 증가할수록 부가체의 형성을 위한 안정도가 감소함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Kim, K. J., Lee, C. H. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**(6), 673(1992).
2. Lee, C. H., Kim, K. J. and Ryu, S. K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **25**(5), 585(1992).
3. Redlich, O.: *JACS*, **72**, 4153(1950).
4. McCandless, F. C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**(4), 612(1980).
5. Welling, R.: M.S. Thesis, Montana State University, Bozeman, MT(1982).
6. McCandless, F. P.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**(3), 483(1982).
7. Domask, W. G.: *Petroleum Refiner*, **31**(1), 125(1952).
8. Domask, W. G.: *Petroleum Refiner*, **31**(1), 106(1952).
9. McCandless, F. P.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**(3), 2141(1974).
10. McCandless, F. P.: *ibid*, **12**(2), 132(1973).
11. McCandless, F. P.: *ibid*, **10**(4), 406(1971).
12. Kim, K. J.: Ph. D dissertation, Chapter 2, Chungnam National Univ., Taejon(1993).