

임계온도 영역의 헥산에 의한 방향족 중질오일의 추출 특성

김철중* · 이보성 · 박소진†

*SK주식회사 대덕기술원
충남대학교 공과대학 화학공학과
(2000년 1월 11일 접수, 2000년 9월 4일 채택)

Extraction Characteristics of Aromatic Heavy Oil with Near-critical n-Hexane

Cheol-Joong Kim*, Bo-Sung Rhee and So-Jin Park†

*Daeduk Institute of Technology, SK corporation, Taejon 305-370, Korea
Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
(Received 11 January 2000; accepted 4 September 2000)

요 약

본 연구에서는 임계점 부근 조건의 n-hexane을 사용한 방향족 중질오일의 분리 정제 방법에 대해 검토하였으며, 온도 및 압력 변화가 추출 거동 및 추출 선택성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 대상제가 기-액 거동을 보이는 조건에서 추출 유분의 비점 분포는 방향족 중질오일의 비점 분포와 명확한 차이를 보였다. 온도 증가는 비점 분포 선택성을 유지하면서 단위 용매당 추출량을 증가시키는데 효과적이었으나, 압력 증가는 단위 용매당 추출량을 향상시키는 반면 비점 분포 선택성을 크게 저하시켰다. 운전조건 변화는 화학조성 선택성에 영향을 주지 않았다.

Abstract – In this study, Aromatic Heavy Oil has been extracted with near-critical n-hexane, and the dependence of temperature and pressure to extraction behavior and selectivity has been investigated. Boiling point distribution of extracts, extracted at vapor-liquid behavior conditions, was significantly different from that of Aromatic Heavy Oil. As increasing of extraction temperature, extraction quantity at unit solvent quantity was increased without the compensation for extraction selectivity of boiling point distribution. The increasing of extraction pressure, however, decreased the extraction selectivity of boiling point distribution though extraction quantity at unit solvent quantity was increased. The change of extraction conditions could not affect the selectivity of chemical compositions.

Key words: Aromatic Heavy Oil, Near-critical Solvent Extraction, Selectivity

1. 서 론

석유정제 고도화 공정, 에틸렌 제조 공정, 코크스 제조 공정 등으로부터 생산되는 방향족 중질오일(aromatic heavy oil, AHO)은 비점이 높고 비점 범위가 넓으며 방향족도가 높다. AHO는 중질 연료용 배합제로 사용하는 것이 일반적이나, 화석자원의 효율적 이용 및 부가가치 증대를 목적으로, 광학적 등방성 핏치(isotropic pitch) 및 이방성 핏치(anisotropic pitch)로 전환하여, 고성능, 고기능 탄소재료의 원료로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3].

AHO로부터 탄소재료용 핏치 제조를 위해 개발된 공정들은; (a) AHO를 분리 정제하여 탄소재료용 핏치 제조에 적합한 출발물질로 전환한 후 증축합 반응시키는 방법, (b) AHO를 증축합 반응을 통해 핏치로 전환하는 중 혹은 전환 후 탄소재료 제조에 적합한 성분만을 선택적으로 분리, 농축하는 방법, (c) 증축합 반응 중 불필요한 성분을 제거하

고 추가 반응을 통해 핏치의 물성을 탄소재료 제조에 적합하도록 개선하는 방법으로 구분할 수 있다[4-7].

이러한 제조 공정들은 불필요한 성분들을 제거하거나, 필요한 성분만을 분리, 농축하는 분리공정과, 화학 구조 제어를 위한 반응공정이 결합된 형태이며, 일반적으로 사용되는 분리공정으로는 용매추출, 불활성 가스 purging, 감압증류 등이 있다. 그러나 이들 분리공정은 재현성 결여, 낮은 분리 효율 등의 문제가 있어, 핏치 가공성 및 최종 탄소재료의 물성개선을 위해서는 이들을 대체할 수 있는 새로운 분리공정 개발이 필요하다.

임계점 부근 조건의 용매(near-critical solvent, NCS)는 온도 및 압력 변화에 따라 용질에 대한 용해도 및 선택성이 변화되는 특징이 있고, 대상물질에 맞게 용매를 선정하거나 공용매를 사용하는 등의 방법으로 적용범위를 확대할 수 있다. 중질유 분획에 NCS를 사용한 추출 공정(near-critical solvent extraction, NCSE)을 적용하기 위한 연구는 오래 전부터 이루어져, 운활기유 제조시 임계점 부근 조건의 프로판올 사용하여 왁스(wax), 레진(resin), 아스팔텐(asphaltene) 성분을 제거하는 방법과, 상압 잔사유(atmospheric residue)로부터 아스팔텐 제거(de-

†E-mail: sjpark@cnu.ac.kr

asphalted oil)를 얻기 위해 임계점 부근 조건의 부탄 혹은 펜탄을 사용하는 방법은 이미 상용화 되었다[8]. 그러나, NCSE를 탄소 재료용 펄치 제조 공정에 적용하기 위한 연구는 거의 이루어 지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 NCSE를 사용한 AHO 분리정제 가능성에 대한 검토를 목적으로, 온도 및 압력 변화가 추출 거동 및 추출 선택성에 미치는 영향을 고찰하였다. 대상 AHO의 비점을 고려하여 n-hexane을 용매로 사용하였고, 추출 선택성 파악을 위해 추출 유분의 비점 범위 및 화학 조성을 분석하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

실험에 사용한 AHO는 석유 정제 고도화 공정인 FCC(fluid catalytic cracking)공정에서 생산된 것으로(이하 F-AHO), F-AHO의 주요 물성 및 화학조성은 Table 1과 같다. 비점 범위가 넓고 비점이 높으며 약 90%가 다환방향족 탄화수소 성분으로 구성되어 있어 밀도 및 잔류탄소가 높다. 탄소재료로 성형 후 물성 저하의 원인이 되는 황함량은 1% 이하로 낮다.

추출 용매로 사용된 n-hexane(임계온도: 507.7 K, 임계압력: 3.01 MPa)은 동양화학사의 상용 시약(순도: 99.2%)으로 추가적인 정제과정 없이 그대로 사용하였다. TLC-FID 분석용 용매들은 모두 HPLC 급을 사용하였으며, 추가적인 정제과정은 거치지 않았다.

2-2. 장치 및 방법

실험에 사용된 반유통형 초임계 유체 추출 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

n-hexane의 이송 및 압축을 위해 고압정량펌프(Milton Roy, Simplex mini pump)를 사용하였고, 0.03 MPa 단위로 눈금을 읽을 수 있는 Bourdon 형 튜브 게이지(Ashcroft, Duragauge Q-4900)를 사용하여 압력을 측정하였다. 압력계는 고순도의 벤젠과 n-hexane의 포화증기압을 이용하여 ± 0.03 MPa 이내의 정확도로 교정 후 사용하였다. 추출기(Autoclave Engineers, Bolted closure packless autoclave)는 최대 730 K, 35 MPa까지 사용 가능하고 부피가 300 ml이며, 계가 신속히 평형에 도달하고 조성의 균일성을 유지할 수 있도록 자력장에 의해 구동되는 교반기를 부착하였다. 추출기의 내부 온도와 외부 가열기의 온도는 PID형 자동 온도 조절기(Autoclave Engineers, Modular controller series)를 이용하여 조절하였으며, 온도제어 및 지시에 사용된 K-type 열전대는 기준 온도계(ALS, F250)를 이용하여 ± 0.2 K 이내의 정확도로 교정하였다. 추출기를 거친 유체의 흐름량은 미량조절밸브(Autoclave Engineers, 60VRMM 4882-GY)를 이용하여 조절하였다. 모든 이송라인은 n-hexane의 응축을 방지하기 위해 비점 이상의 온도로 가열 유지하였다.

Table 1. Physical properties and chemical compositions of F-AHO

Density, kg/m ³ (@288.15 K)	1,068.9
Sulfur, wt%	0.98
Conradson carbon residue, wt%	7.89
True boiling point, K	
Initial boiling point	483.15
10%	613.15
50%	679.15
90%	796.15
Final boiling point	932.15
Compositions, wt%	
Saturate	9.76
Aromatic	84.89
Resin	3.57
Asphaltene	1.78

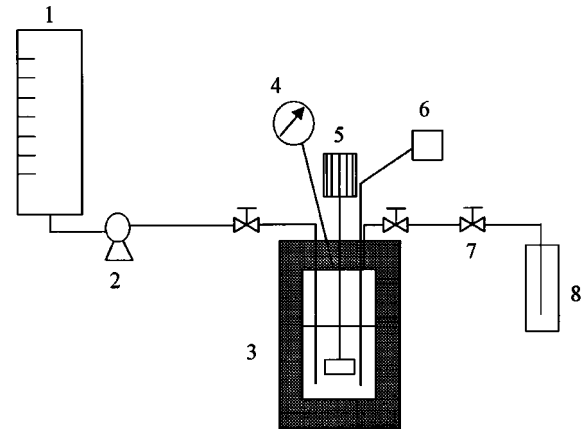


Fig. 1. Simplified schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Solvent reservoir
2. Pump
3. Heating system
4. Pressure gauge
5. Magnetic drive stirrer
6. Temperature control and monitoring system
7. Micrometering valve
8. Trap

실험을 위해 F-AHO 10 g을 정확히 칭량하여 추출기에 넣은 후 장치를 조립하고, 실험온도까지 5 °C/min의 승온 속도로 가열하였다. 실험온도에 도달하면 미량조절밸브 전단에 부착된 Shut-off 밸브를 닫고 n-hexane을 펌핑하여 추출기가 실험 압력에 도달토록 하고 30분간 유지하였다. 추출 조작을 위해 약 240 ml/hr의 속도로 n-hexane을 펌핑하면서 shut-off 밸브를 완전히 열은 후 미량조절밸브의 개폐도를 조절하여 추출기의 압력을 일정하게 유지하였다. 추출액은 미량조절밸브를 통과하여 상압 상태로 팽창 후 액상으로 회수되었다. 추출기를 통과한 추출액을 시료병에 받는 동안 질량을 지속 칭량하여 얻어진 양이 30 g에 도달하면 한 개의 시료로 정하였으며(단위 추출 fraction), 누적 추출량이 270 g에 도달하면(총 9개 fraction) 실험을 중단하였다. 실험 중 추출기의 온도는 ± 0.5 K, 압력은 ± 0.05 MPa 범위에서 조절되었다.

실험 후 얻어진 각 시료들은 상온에서 질소를 흘려보내면서 더 이상의 무게 변화가 없을 때까지 건조하고, 잔류량을 칭량하여 오일의 분율을 계산하였다. 각 실험조건에서 3회 이상 반복 측정하여 얻어진 결과들을 평균하여 실험값으로 기록하였다.

2-3. 분석

F-AHO 및 추출 유분들의 비점 분포 파악을 위해 GC-SIMDIS(gas chromatography-simulated distillation)분석을 실시하였다[11]. Cross-linked methyl-silicone gum으로 코팅된 capillary column(length: 10 m, ID: 0.2 mm, film thickness: 0.09 μ m)을 사용하였고, n-paraffin 표준시료(Supelco, D-2887 quantitative calibration mix.)로 검정선을 작성하였다.

화학조성 파악을 위해 TLC-FID(Mark V, Iatron Laboratories) 분석을 실시하였다. 직경 5 μ m인 실리카 입자로 균일하게 코팅된 길이 152 cm, 직경 1 mm chromorod를 사용하였다. 시료는 Dichloro methane을 용매로 하여 1% 용액으로 제조하였고, n-hexane, toluene, methanol+dichloro methane(5 : 95)을 사용하여 순차적으로 develop하였다. n-hexane에 의해 develop된 유분은 saturate, toluene에 의해 develop된 유분은 aromatic, methanol과 dichloro methane 혼합물에 의해 develop된 유분은 resin, develop되지 않고 남은 유분은 asphaltene이다[12].

3. 결과 및 고찰

3-1. 추출거동

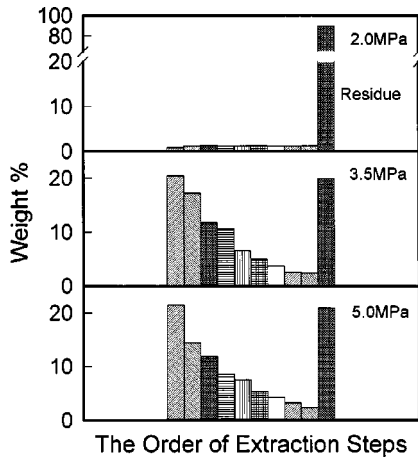


Fig. 2. Comparison of extraction behavior with varying pressure at 493.15 K. Extraction yield at each fraction is arranged follow the order of extraction steps, and the last data shows residue yield left in the extraction cell after finishing nine extraction steps.

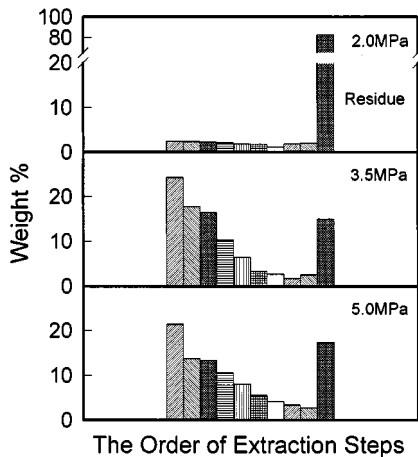


Fig. 3. Comparison of extraction behavior with varying pressure at 513.15 K.

Fig. 2-5에는 온도 및 압력 변화에 따른 추출 거동을 파악하기 위해 각 추출 온도 및 압력에서 추출 fraction별로 얻어진 추출물 및 잔류물의 분율을 도시하였다. 각 그림에 첫번째 추출 fraction에서 아홉번째 추출 fraction까지의 추출 분율을 순차적으로 도시하였고, 가장 우측에 잔류물의 분율을 도시하였다.

압력이 2.0 MPa일 때는 각 추출온도에서 추출 fraction별 추출 분율이 동일하거나, 추출 fraction증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보인다. 압력이 5.0 MPa일 때는 2.0 MPa일 때 보다 각 추출 fraction별 추출 분율의 절대량이 매우 크고, fraction 증가에 따라 추출 분율이 크게 감소한다. 한편, 3.5 MPa에서는 온도별로 추출 양상이 매우 상이하게 나타나는데, 온도가 낮은 경우(493.15 K 및 513.15 K)에는 추출 거동이 5.0 MPa일 때와 유사하게 나타나고, 온도가 높은 경우(533.15 K 및 553.15 K)에는 2.0 MPa일 때와 유사하게 나타난다.

식유제 중질 오일을 임계점 부근의 용매로 추출 하는 경우 일정 온도에서 압력을 변화 시키면 저압 조건에서는 단위 용매당 추출량도 작고 용매 누적 흐름량이 증가함에 따라 누적 추출량도 선형적으로 증가하는 경향을 보이나, 압력이 증가함에 따라 추출 초기 단위 용매당 추출량이 급격히 증가하여 용매 누적 흐름량 증가에 따라 누적 추출량이 비선형적인 증가 경향을 보이는 것으로 알려져 있다[9]. 이러한 추출

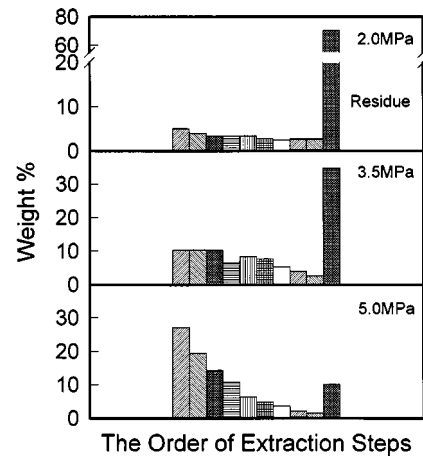


Fig. 4. Comparison of extraction behavior with varying pressure at 533.15 K.

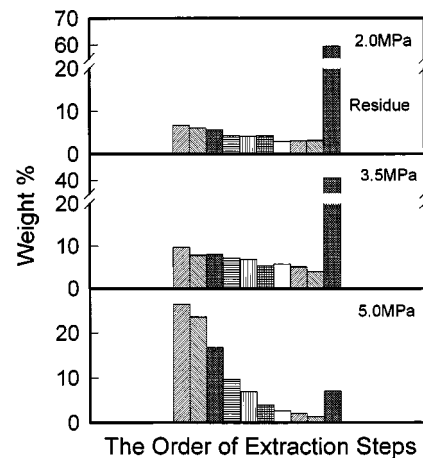


Fig. 5. Comparison of extraction behavior with varying pressure at 553.15 K.

거동은 대상 계가 저압 조건에서는 기-액 상거동을 보이다가, 압력이 증가함에 따라 액-액 혹은 단일 액상을 형성하기 때문인 것으로 해석되고 있다[10].

본 연구에서도 이러한 이전의 연구결과와 유사하게 저압조건(2.0 MPa)에서는 용매 누적 흐름량 증가에 따라 추출량이 선형적으로 증가하는 경향을 보이고, 고압 조건(5.0 MPa)에서는 추출량이 비선형적으로 증가하는 것으로 보아, 압력 변화에 따라 대상계가 기-액 상거동을 보이거나 액-액 혹은 단일 액상을 형성하는 것으로 추론할 수 있다[9, 10]. 즉, 압력이 3.5 MPa인 경우에는 온도가 낮을 때(493.15 K 및 513.15 K)에는 5.0 MPa일 때와 유사하게 액-액 혹은 단일 액상을 형성하다가, 온도가 높아지면(533.15 K 및 553.15 K) F-AHO 및 용매의 증기압이 상승하여 기-액 상거동을 보이고 이에 따라 기상에서의 용매의 용해도가 액상 대비 상대적으로 낮아지고 단위 용매당 추출량이 감소하는 것으로 판단된다.

한편, 압력이 2.0 MPa인 조건에서 온도 증가에 따라 단위 용매당 추출량이 다소 증가하는 경향을 보이는데, 이는 본 실험온도 조건하에서는 대상계가 기-액 상거동을 보이고, 이에 따라 기상에서의 용매의 용해도가 F-AHO의 증기압에 의해 좌우되기 때문인 것으로 판단된다. 533.15 K 및 553.15 K 조건에서는 대상계가 동일하게 기-액 상거동을 보이는 것으로 판단되므로 일정 온도에서 압력이 2.0 MPa에서 3.5 MPa로 증가함에 따라 단위 용매당 추출량이 크게 증가하는 경향을 보이는데, 이는 압력 증가에 따라 용매의 밀도가 증가하고, 이에 따라 용해도가 상승한 때문

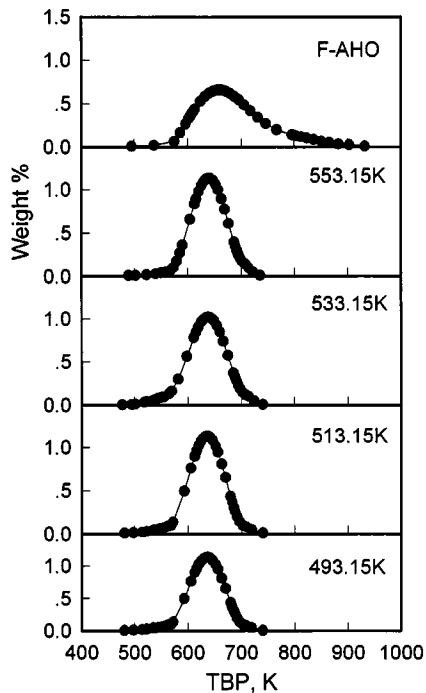


Fig. 6. Comparison of true boiling point distribution of F-AHO and the first fractions extracted at various temperatures(P: 2.0 MPa)

으로 판단된다.

3-2. 추출 선택성

동일 압력에서 온도 변화가 추출 선택성에 미치는 영향을 파악하기 위해, 압력이 2.0 MPa일 때 각 온도별 첫번째 추출 fraction에서 얻어진 추출물의 비점 분포를 분석하여 Fig. 6에 나타냈다. 모든 온도에서 추출 유분의 비점 분포 형태는 유사하나, 온도 증가에 따라 고비점 유분의 분율이 다소 증가하는 경향을 보이는데, 이는 온도 증가에 따라 F-AHO의 증기압이 전반적으로 상승하면서 고비점 유분의 비휘발도도 증가한 때문으로 판단된다. 한편, 추출물의 비점 분포는 원료 F-AHO

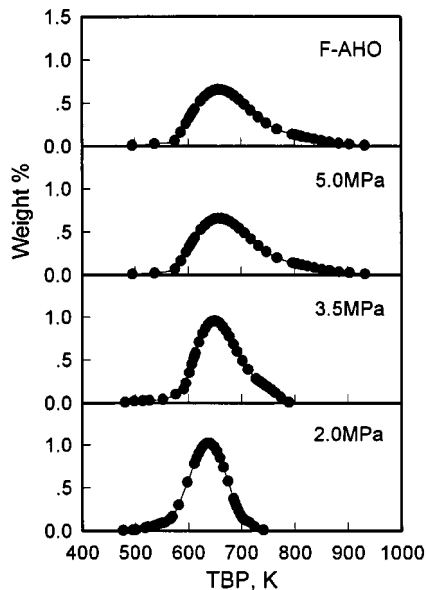


Fig. 7. Comparison of true boiling point distribution of F-AHO and the first fractions extracted at various pressures(T: 533.15 K).

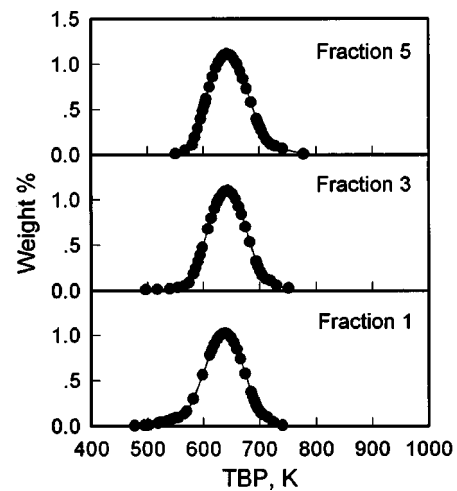


Fig. 8. Comparison of true boiling point distribution of extracts(T: 533.15 K, P: 2.0 MPa).

의 비점 분포 보다 매우 좁고, 비점도 낮은 온도 영역에 치우쳐 있어 추출 조작에 의해 원료 F-AHO로부터 비점 분포가 확연히 다른 유분들을 추출해 낼 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에는 533.15 K에서 압력 변화에 따라 첫번째 추출 fraction에서 얻어진 추출물의 비점 분포를 비교하여 나타냈다. 3.5 MPa에서 추출된 추출물이 2.0 MPa에서 추출된 것에 비해 넓은 비점 분포를 가지는데 이는 압력 상승에 따라 용매인 n-hexane의 밀도가 증가하고, 이에 따라 용해도가 증가하여 고비점 유분도 함께 용해하기 때문으로 판단된다. 압력 증가에 따라 추출 유분의 비점 분포가 넓어져 추출 선택성이 저하되기는 하지만, 3.5 MPa에서 추출된 추출물도 원료 F-AHO에 비해서는 매우 좁은 비점 분포를 보인다. 한편, 5.0 MPa에서 추출된 추출물의 비점 분포는 원료 F-AHO의 비점 분포와 동일하게 나타나, 5.0 MPa에서는 대상체가 액-액 거동이 아닌 단일 액상 혼합물을 형성함을 보여 준다.

동일 온도, 압력에서 fraction 증가에 따른 영향을 파악하기 위해, 533.15 K에서 압력이 각각 2.0 MPa 및 3.5 MPa일 때 fraction 증가에 따라 얻어진 추출물의 비점 분포를 Fig. 8 및 9에 각각 나타냈다. 압력에 관계 없이 fraction 증가에 따라 고비점 유분이 증가되는 경향을 보이며, 2.0 MPa에서 보다는 3.5 MPa에서 추출된 추출물에서 고비점 유분의 분율

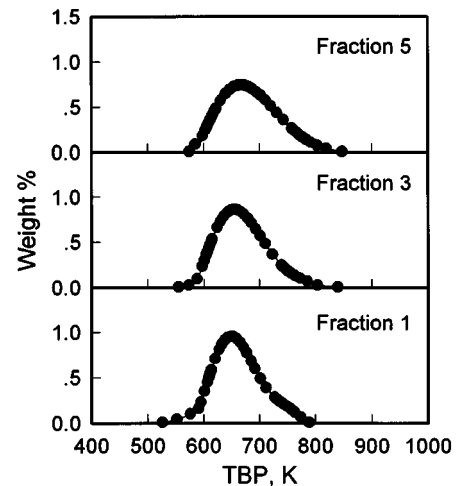


Fig. 9. Comparison of true boiling point distribution of extracts(T: 533.15 K, P: 3.5 MPa).

Table 2. Chemical compositions of extracts sampled at various extraction conditions

Temperature, K	493.15		513.15			533.15			553.15				F-AHO
Pressure, MPa	2.0		2.0		2.0	3.5			5.0		2.0		
Fraction no.	1	1	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	
Saturate, wt%	10.15	10.00	10.25	11.15	11.34	11.89	12.25	13.51	8.90	9.50	9.24	10.00	9.76
Aromatic, wt%	87.50	87.60	87.44	86.80	86.07	84.75	85.31	83.70	86.80	85.17	85.7	87.50	84.89
Resin, wt%	2.35	2.40	2.31	2.05	2.59	3.36	2.44	2.79	3.10	3.53	3.61	2.50	3.57
Asphaltene, wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20	1.80	1.45	0.00	1.78

이 큰 폭으로 증가한다. 동일하게 기-액 상거동을 보이는 것으로 보이는 조건임에도 압력에 따라 추출물의 조성이 다른 것은, 저압조건에서는 용매의 밀도가 낮아 용해도가 감소하여 용해하기 쉬운 저비점 유분들을 주로 용해하나, 압력 증가에 따라 밀도가 증가하고 이에 따라 용해도가 증가하여 저압조건에서 용해하기 어려웠던 고비점 성분들도 함께 용해하기 때문인 것으로 판단된다.

탄소 재료용 원료 제조에 있어 비점 분포를 최대한 좁고 균일하게 제어하는 것 이외에도, 원료 중에서 탄화하기 어려운 성분(주로 포화 탄화수소 성분)을 선택적으로 제거하는 것이 중요하다. 따라서, F-AHO 분획시 비점 분포 이외에 화학 조성에 있어서도 선택성이 변화되는지 파악하기 위해, 추출 유분들에 대한 화학 조성분석을 실시하고, 그 결과를 Table 2에 나타냈다. 온도, 압력, 추출 fraction 변화에 관계없이 화학 조성이 거의 동일하게 나타나, 운전 조건 변화에 따른 화학조성상의 선택성 변화는 거의 없는 것으로 판단된다. 다만 원료 F-AHO에 존재하던 약 2%의 asphaltene 성분이 기-액 상거동을 보이는 조건에서 추출된 유분들에서는 나타나지 않아, asphaltene은 선택적으로 제거할 수 있는 것으로 판단된다. 한편, 5.0 MPa에서 추출된 유분들의 조성은 원료 F-AHO의 조성과 거의 동일하게 나타나, 계가 액-액 거동이 아닌 단일 액상을 형성하는 것으로 다시 한번 확인되었다.

4. 결 론

임계온도 영역의 핵산을 이용하여 F-AHO로부터 평균 비점 및 비점 분포가 명확히 다른 저비점 유분을 선택적으로 추출할 수 있었다. 온도 증가시 비점분포 선택성을 저해하지 않으면서도 단위 용매당 추출

량을 증가시킬 수 있었으며, 압력 증가는 단위 용매당 추출량을 크게 증가 시키기는 하지만 비점분포 선택성을 크게 저하시켰다. 따라서, 본 실험조건에서는 고온, 저압 조건에서 추출하는 것이 비점분포 선택성을 유지하면서 단위 용매당 추출량을 증가시키는데 유리하였다. 한편, 운전 조건 변화로 화학조성 선택성을 변화시키는 것은 불가능하였으나, F-AHO중의 asphaltene 제거 효과는 확인하였다.

참고문헌

1. Chwastiak, S., Barr, J. B. and Diechenko, R.: *Carbon*, **17**, 49(1979).
2. Singer, L. S.: *Fuel*, **60**, 839(1981).
3. Hwang, J. S., Lee, C. H., Cho, K. H., Kim, M. S., Kim, C. J., Ryu, S. K. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 551(1995).
4. Singer, L. S.: U.S. Patent, no.3,919,387(1975).
5. Diefendorf, R. T. and Riggs, D. M.: U.S. Patent, no.4,208,267(1980).
6. Otani, S.: Japanese Patent, 57-100186.
7. Hutchenson, K. W., Roebers, J. R. and Thies, M. C.: *The Journal of Supercritical Fluids*, **4**, 7(1991).
8. Vilorio, D. A., Krasuk, J. H., Rodriguez, O., Buenafama, H. and Lubkowitz, J.: *Hydrocarbon Processing*, 109, March(1977).
9. Hwang, J. S.: Ph.D. Dissertation, University of Utah(1992).
10. Orr, F. M. Jr., Silva, M. K. and Lien, C.: *SPEJ*, **23**, 281(1983).
11. American Society for Testing and Materials: D 6352(2000).
12. Ray, J. E., Oliver, K. M. and Wainwright, J. C.: *Proc., Inst. Pet.(London) Symp.Petroanalysis 1981*, London, October 27~29(1981).