

경막형 용융결정화에 의한 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌 혼합물로부터 나프탈렌의 분리

고주영, 김철웅*, 박소진†

한국화학연구원 미세공정기술연구센터
305-606 대전시 유성구 장동 100

†충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2006년 5월 29일 접수; 2006년 8월 23일 채택)

Purification of Naphthalene from Naphthalene and 2-methylnaphthalene System by Layer MelMelt-Crystallization

Joo-Young Koh, Chul-Ung Kim*, and So-Jin Park†

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

†Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong,
Daejeon 305-764, Korea

(Received for review May 29, 2006; Revision accepted August 23, 2006)

요 약

나프탈렌에 포함된 주요 불순물인 2-메틸나프탈렌을 정제하기 위해, 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 2성분계에 관한 고액상평형 데이터를 측정하였으며, 경막형 용융결정화에 관한 실험을 실시하였다. 이러한 2성분계의 고액상평형은 단순 고용계를 형성하였는데, 시차주사 열량분석에 의한 열분석 방법과 정적인 방법에 의해 측정된 결과는 거의 유사하였다. 결정화 실험에서 나프탈렌의 순도와 결정의 수율은 냉각속도에 주로 의존하였는데, 냉각속도가 낮을수록 나프탈렌의 순도 및 수율은 증가하는 경향을 나타내었으며, 분리정제 효율의 척도인 유효분배계수는 냉각속도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로, 용융결정화에 의해 나프탈렌의 순도는 약 5~7% 정도가 증가하였다.

주제어 : 경막결정화, 정제, 나프탈렌, 2-메틸나프탈렌, 수율, 유효분배계수

Abstract—In order to purify 2-methylnaphthalene as main impurity included in naphthalene, SLE (solid-liquid equilibria) on two components system including naphthalene and 2-methylnaphthalene were measured and a layered melt crystallization has been studied. SLE in the present system is shown a simple eutectic mixture and the experimental results using DSC method is similar to the static method. Purity and yield of naphthalene in crystal depended mainly on the cooling rate: Increasing cooling rate, the purity of naphthalene in crystal increase, whereas the yield of that decrease. The effective distribution coefficient (K_{eff}) as the degree of impurity removal was observed to decrease with decreasing of cooling rate. Therefore, the purity of naphthalene by melt crystallization can be enhanced to 5~7%.

Key Words : layer melt crystallization, purification, naphthalene, 2-methylnaphthalene, yield, effective distribution coefficient

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : cukim@kRICT.re.kr

1. 서 론

나프탈렌과 2-메틸나프탈렌은 정밀화학의 다양한 분야에서 기초 원료로 사용되고 있다. 먼저 나프탈렌은 나프탈렌계 콘크리트 혼화제와 PVC 고분자의 가소제 원료인 프탈릭 안하이드라이드(phthalic anhydride)를 비롯하여 나프탈렌계 염료와 안료의 중간체 및 촉약등에 널리 사용되고 있으며, 2-메틸나프탈렌은 비타민 K의 중간체를 비롯하여 고온 및 고강도의 폴리에스테르로 사용되는 폴리에틸렌 나프탈렌(PEN, polyethylene naphthalene) 수지의 원료로 사용되고 있다. 지금까지 이러한 나프탈렌류는 석탄의 부산물인 콜타르로부터 분리하여 사용되고 있으며, 납사크래킹의 잔사유에도 약 10~40%의 나프탈렌류가 포함되어 있으나, 석유화학 공장에서 자체 연료로 사용하고 있는 실정이다. 그러나 이러한 납사잔사유를 연료로 사용할 때, 방향족 화합물에 의해 녹스 및 미세먼지등에 배출을 피할 수 없어, 향후 대기오염에 관한 규제 강화에 대비하고, 잔사유내에 포함된 고부가가치 있는 유효성분의 활용 측면에서 이를 회수하는 연구는 매우 필요한 시점이다[1-4].

현재까지 나프탈렌류의 분리 방법으로는 증류, 용매추출법, 용매를 사용한 재결정화법이 알려져 있으며, 이를 적절히 조합하여 실제 공정에서 적용되고 있다. 그러나 증류는 비점에 기초한 상대휘발도의 차이에 의한 분리방법으로, 타 분리방법에 비해 에너지소모가 크고 분리효율이 낮은 단점이 있다. 또한 용매 추출법은 용매를 과량으로 사용하는 분리방법으로 원하는 성분의 선택적인 분리정제는 가능하나, 용매를 회수하거나 재사용하기 위한 정제 단계가 복잡하여, 이에 소요되는 장치비가 증가하기 때문에 경제적인 측면에서 약점을 가지고 있다. 또한 용매를 사용한 재결정화법은 유사성분을 용매의 용해도차이에 의해 분리하는 방법으로 미량의 불순물 제거에는 매우 효과적인 분리방법으로 알려져 있지만, 이 또한 용매를 과량으로 사용한다는 문제점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 용매를 사용하지 않고 결정화하는 무용매 용융결정화 방법이 다양한 유기성분의 분리 정제에서 많은 연구가 이루어지고 있다 [5-10]. 즉, 이 방법은 결정성 혼합물을 용접이하로 온도를 낮추면 용융상태로 변하여 상평형이 일어나, 정제하고자 하는 물질로부터 불순물을 제거하는 방법에 기초를 둔다. 따라서 조업 중에 발생할 수 있는 용매에 의한 문제를 원천적으로 해결할 수 있으며, 장치가 간단하여 조업이 단순해져 고정투자비와 생산비를 줄일 수 있는 방법으로 평가되고 있다. 이러한 용융결정화는 크게 부유 용융결정화와 경막 용융결정화로 구분되는데, 전자는 교반기를 포함한 재킷반응기와 동일한 형태의 결정화기에서 냉각에 의해 결정화하는 방법이고, 후자는 교반기없이 내부 결정화기의 벽면을 냉각시키면, 결정성 물질이 이 냉각 벽면에 부착되면서 결정화되는 방법이다. 일반적으로 전자의 부유형은 후자의 경막형에 비해 순도와 수율 면에서 효과적이지만, 결정화후 여과기 및 원심분리등의 별도의 분리공정이 요구되는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 용융결정화 방법을 적용하여 납사분해 잔사유에 포함된 유효성분인 나프탈렌을 분리하기 위한 기초연

구를 실시하였다. 불순물로는 나프탈렌과 유사하게 상온이상의 용점을 가진 2-메틸나프탈렌을 선정하여 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 이성분계에 관한 고액상평형을 측정하였으며, 봉형결정화 장치로 알려진 결정화기를 사용하여 경막 용융결정화 실험을 실시하였다. 또한 결정화후 후처리 조작인 부분용융(sweating) 단계의 정제 효율도 검토하였다. 주요 실험변수와 실험범위는 결정화 단계에서는 냉각속도: 0.05 ~ 1.0 K/min, 과냉각 정도(초기 온도와 최종 냉각온도차): 353 ~ 308 K, 나프탈렌의 초기농도: 85%, 90%, 95%, 냉각재킷의 벽면의 온도: 349 K, 351 K이었으며, 부분용융 조작의 실험변수는 부분용융 온도: 358 K, 363 K, 368 K와 나프탈렌의 초기농도: 89.9%, 94.8%, 96.9%였다.

2. 실험

2-1. 시약

사용한 나프탈렌은 진화학(Jin chemical)의 99.8%의 고순도 정제시약이며, 2-메틸나프탈렌은 97%의 순도를 가진 알드리치사 제품으로 에탄올을 용매로 사용하여 재결정법에 의해 99.9% 이상으로 정제하여 사용하였다. Table 1에는 순도 분석을 위한 개스크로마토그래피(GC)의 분석조건을 제시하였다.

Table 1. GC conditions for analysis of naphthalene and 2-methylnaphthalene mixture

Column	25 m x 0.53 mm ID, BP20 1.0 UM (SGE)
Carrier gas	6 cc-He/min
Injector temperature	473 K
Detector, temperature	FID, 523 K
Column temperature	333 K ~ 523 K (10 K/min)

2-2. 실험 장치 및 방법

2-2-1. 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌계의 고-액 상평형

2성분계 고-액 상평형의 측정은 두 가지 방법에 의해 실시하였는데, 시차주사 열량 분석장치(TA instruments DSC 2910, USA)에 의한 열분석 방법과 육안으로 결정이 최초로 생성되는 온도를 측정하는 정적인 장치를 사용한 static 방법을 적용하였다[11-13]. 전자의 열분석 방법을 먼저 설명하면, 일정한 혼합비로 준비한 각 시료의 약 5 mg을 사용하여 DSC 분석장치에 장착한 후, 질소분위기하에서 1.0 K/min의 승온속도로 온도를 서서히 올리면서 용해되는 온도를 측정하는 방법이다. 이때 측정 한 온도 범위는 263 K~373 K였다. 또한 후자의 방법은 육안으로 고-액상평형을 측정하는 방법인데, 그라스(pyrex) 재질의 삼중 진공재킷(triple vacuum jacket, 내경: 50 mm, 높이: 120 mm)을 사용하였다. 삼중 재킷의 외부재킷은 진공으로 밀봉되어 있는 형태이며, 중간재킷은 항온조와 연결하여 냉매를 순환하였다. 또한 내부 측정용기는 각 조성으로 제조한 혼합액

을 주입한 후, 이 유리관을 중간재킷의 안쪽으로 끼워 넣었는데, 이때 두 재킷의 사이에 일부 공간이 형성되어 중간재킷의 냉매가 내부 측정용기에 직접적인 접촉을 피하여 완충하는 역할을 한다. 이 내부 측정용기의 혼합액은 교반바 (magnetic stirrer bar)에 의해 균일하게 혼합하였으며, K-type의 열전대 온도계를 삽입하여 온도를 측정하였다. 실험은 일정한 조성의 혼합비로 원료를 주입한 후, 혼합액의 융점이상으로 온도를 올려 녹인 후, 0.01 K/min의 냉각속도로 온도를 서서히 내리면서 결정이 형성되는 지점의 온도를 측정하였다. 실험은 동일한 시료에 3회 반복하였으며, ± 0.1 K의 범위의 실험오차를 나타내었다.

2-2-2. 결정화 및 부분용융 조작의 실험방법

Figure 1에는 결정화 및 후처리로 부분용융에 사용한 실험장치의 개략도를 나타내었다. 결정화 장치는 봉형 결정화기를 사용하였는데[14], 봉의 내부에 냉매가 순환되는 스테인리스 봉 (내경: 2.5 cm 전체 높이: 30 cm)을 유리(pyrex)재질의 2중 원통형 용기(700 ml, 내경 = 9 cm, 높이 = 11 cm)내의 중앙 위치에 설치한 형태이며, 이때 봉은 약 8cm로 삽입하였다. 여기서 내부 봉과 외부 용기는 각각 별개의 항온순환장치(⑥, 제이오텍사, HTRC-20모델)를 사용하여 K-type의 열전대(⑦)와 온도 조절기(⑤)에 의해 ± 0.1 K의 오차범위에서 온도를 제어하였으며, 냉각과 가열에 사용한 매체는 물과 에틸렌글리콜(ethylene glycol)의 혼합액이었다. 결정화후 부분용융은 결정화기와 동일한 형태의 장치에서 실시하였는데, 결정화기로부터 봉을 빼내어 부분용융 장치인 유리재질의 2중 원통형 용기에 삽입한 형태이다.

각 실험방법을 설명하면 다음과 같다. 먼저 결정화 실험은 나프탈렌에 2-메틸나프탈렌의 일정량씩 혼합하여 원료를 제조하여 결정화기에 주입한 후, 교반기를 사용하여 일정하게 교반하면서 내부 온도를 혼합물의 융점보다 약간 높은 온도로 외부 재킷용기와 내부 봉의 온도를 조절하여 용융시킨다. 이어서 외부 재킷용기의 온도는 일정하게 유지시킨 후, 내부 봉에 항온순환 장치를 연결하여 결정화기내에 설치한 열전대와 온도조절에 의

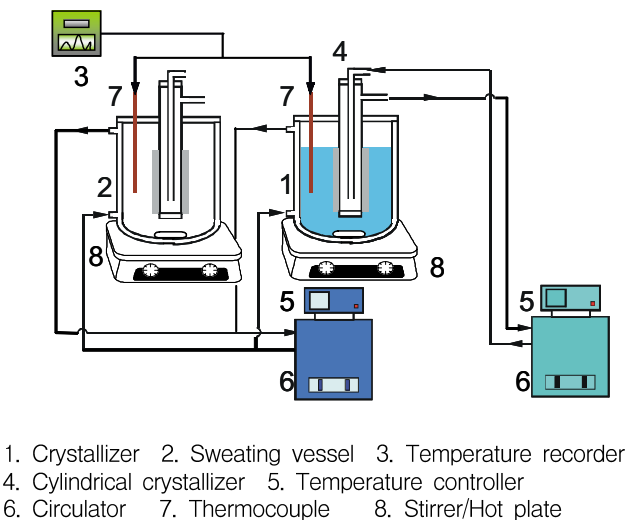
해 일정한 냉각속도로 봉의 표면을 냉각시킨다. 이때 봉의 온도는 실험조건에 따라 적절한 과냉각 온도까지 낮추게 되는데, 봉의 표면에는 결정이 서서히 형성되어 성장하면서 결정의 두께는 증가하게 되며, 원하는 과냉각 온도에 도달하면 생성된 결정을 외부 용기로부터 꺼내어 잔여액으로 분리하였다. 이어서 이 잔여액을 일정하게 교반하여 균일한 농도로 유지한 후, GC 분석에 의해 순도를 측정하였으며, 수율은 주입한 초기양을 기준으로 결정과 잔여액의 양으로부터 계산하였다.

또한 부분용융 조작을 설명하면, 결정화후 봉에 부착된 상태로 결정화기로부터 꺼내어 부분용융 장치의 용기내에 고정된 후, 외부용기 재킷에 매체를 주입하여 일정한 부분용융 조작온도로 유지한다. 즉, 봉형에 부착된 결정은 서서히 녹아 흘러내리게 되는데, 이때 용융액의 일부를 채취하여 GC에 의해 순도분석을 실시하였으며, 수율은 결정화에서와 유사한 방법으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌계의 고액 상평형

Figure 2에는 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 2성분계에 관한 고액 상평형 데이터를 측정한 결과를 나타내었다. 이 Figure 2에서 알 수 있듯이, 고액 상평형도는 열역학적인 불순물(thermodynamic impurity)이 존재하지 않는 단순 공융계(simple eutectic system)를 형성하였다. 또한 정적인 방법과 DSC 방법에 의해 측정된 두 결과는 거의 유사한 결과를 나타내었으며, 공융점은 나프탈렌의 무게분율 (x) 0.3에서 297.3 K이었다. 즉, 나프탈렌에 불순물인 2-메틸나프탈렌을 첨가함에 따라 불순물의 분배계수가 1보다 작아져 혼합물의 융점이 내려가는 것을 알 수 있었다. 따라서 공융점 이외의 어느 지점에서 온도를 낮추어 결정화를 실시하면, 이론적으로는 순수한 물질과 혼합물 조성으로 분리가 이루어짐을 의미하며, 이는 용매를 사용하지 않는 용융결정화 방법에 의해 정제가 가능함을 알 수 있



1. Crystallizer 2. Sweating vessel 3. Temperature recorder
4. Cylindrical crystallizer 5. Temperature controller
6. Circulator 7. Thermocouple 8. Stirrer/Hot plate

Figure 1. Experimental apparatus for layer melt crystallization and sweating operations.

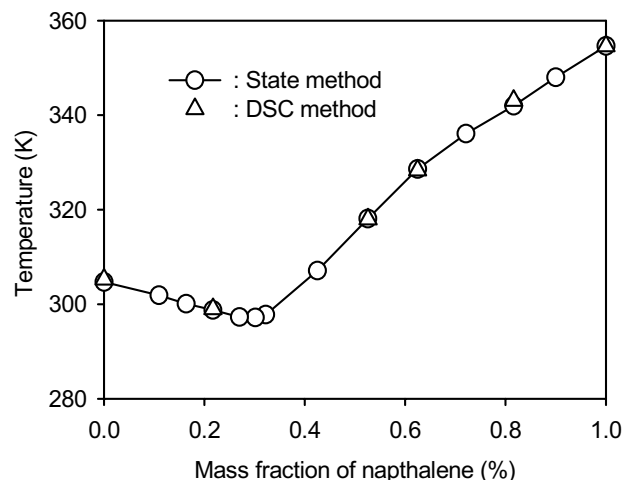


Figure 2. Solid-liquid phase diagram for naphthalene and 2-methylnaphthalene mixture.

었으나, 실제조작에서는 결정화에 의한 분리가 평형상태가 아닌 동적인 상태이기 때문에 조업변수를 최적화하는 실험이 필요하다.

3-2. 냉각속도에 따른 나프탈렌의 순도 및 결정의 수율

관형 경막결정화기를 사용하여 실험을 실시하는 경우에는 혼합물을 주입하고 벽면의 온도를 서서히 내려 결정화하는 과정에서 어느 순간에 결정이 관형내부에 전체적으로 급격히 생성 (packing)되는 현상을 나타나 결정과 잔여 용융액으로 분리가 어려운 문제점이 있어, 본 연구에서는 봉형 결정화기를 사용하여 정제실험을 실시하였다.

Figure 3에는 결정화시 봉에 생성되는 결정의 두께에 따른 결정에서의 나프탈렌 순도와 잔여액을 제거한 결정의 수율에 관한 전형적인 결과를 나타내었다. 초기에 사용한 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 혼합액은 350 g이며, 나프탈렌 순도는 90%였으며 측정된 용점은 348.1 K였다. 결정화기의 외부 유리재킷의 온도는 혼합물의 용점이상인 349 K로 일정하게 유지시켰으며, 내부에 설치한 봉의 표면온도는 초기온도인 353 K에서 308 K까지 0.1 K/min의 냉각속도로 일정하게 냉각시켰다. 따라서 결정화에 소요되는 총시간은 450 분이였다. 결정의 두께는 스케일자를 사용하여 직접 측정하는 방법을 사용하였다. 실험결과, 냉각에 따라 봉의 벽면에 결정이 부착되어 결정두께가 증가하였으며, 결정이 달라붙은 양인 결정의 수율은 거의 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 여기서 결정과 잔여액의 수율과 순도의 측정은 다음과 같은 방법에 의해 실시하였다. 실제로 결정이 생성되면, 결정의 두께에 따라 각 지점의 순도가 달라질 수 있어, 어느 위치에서 시료를 채취하는가에 따라 순도가 차이가 있기 때문에, 실험조건에 따라 결정이 생성되는 각 조건에서 실험을 중단하고 봉을 제거한 후, 봉에 부착된 결정을 녹여 균일하게

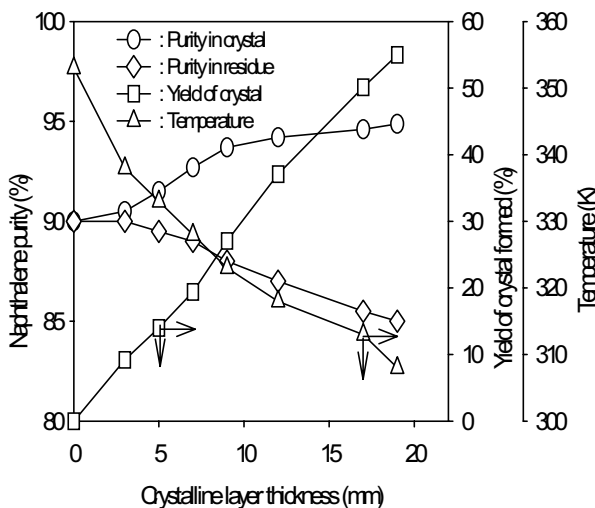


Figure 3. Naphthalene purity and crystal yield against crystalline layer thickness (cooling rate = 0.1K/min, initial naphthalene conc. = 90%, interval operating temperature = 353 to 308 K, jacket wall temperature = 349 K).

혼합하여 양을 측정하였으며, 일부 시료를 채취하여 GC에 의한 순도분석을 실시하였다. 실제로 결정이 형성되어 있는 상태에서 시료를 채취하여 분석하는데는 매우 많은 오차가 발생하여 전체 양을 녹여 분석하는 방법을 채택하였으며, 계면에는 여전히 불순물이 존재하지만 그 양은 전체양에 비해 적어 무시하였다.

Figure 3에서 알 수 있듯이, 결정의 두께에 따른 결정에서의 나프탈렌 순도의 영향은 초기에는 결정의 두께가 증가함에 따라 증가하다가 거의 일정해지는 경향을 나타내었으며, 초기 나프탈렌의 순도인 90%를 기준으로 308 K까지 냉각시킨 지점에서 약 95%까지 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에, 결정을 제거하고 측정된 잔여 용융액의 농도는 초기 나프탈렌의 순도인 90%에서 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 본 실험의 봉형 결정화에서는 봉의 표면을 냉각시킴에 따라 봉 주위에 결정이 부착되게 되는데, 초기에는 봉의 전 표면에 균일하게 결정이 형성되지 않아 결정과 잔여액이 함께 봉의 표면에 존재하게 되어, 결정의 순도는 초기 원료의 농도에 비해 약간 증가하나, 계속해서 결정들이 봉 표면에서 성장하게 되면 결정들이 상대적으로 조밀하게 형성되어 결정의 두께가 증가함에 따라 결정의 순도는 점차 증가하게 된다.

Figure 4에는 결정화시 외부재킷의 벽면온도 영향을 고찰하기 위해, 초기의 혼합 용융액의 온도를 달리하여 결정화시간에 따른 용융잔여액에서 나프탈렌의 농도와 생성된 결정의 수율에 관한 결과를 나타내었다. 이 결과에서도 이전의 Figure 3의 결과와 같이, 결정화 시간에 따라 결정의 수율은 선형적으로 증가하였으며, 잔여액에서 나프탈렌의 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 외부재킷의 벽면온도가 증가할수록 상대적으로 결정의 부착정도가 적어져 수율은 감소하였으나, 잔여액에서 나프탈렌의 순도는 거의 영향을 미치지 않았다. 즉, Figure 2에서 알 수 있듯이, 초기의 혼합액의 농도에서 결정이 처음으로 형성

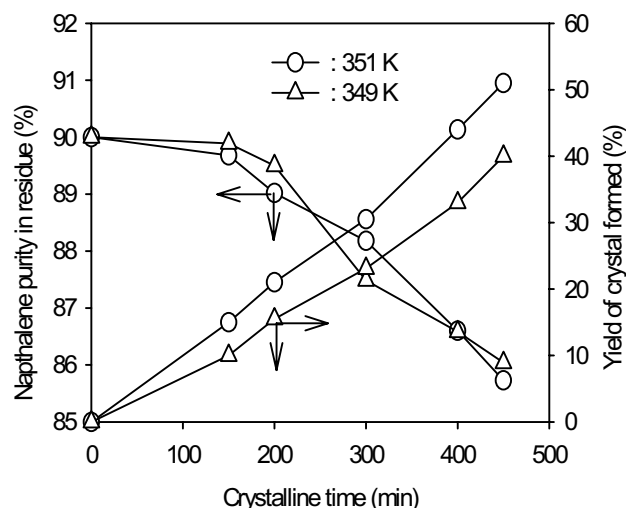


Figure 4. Naphthalene purity in residue against crystalline time with different jacket wall temperature (cooling rate = 0.1 K/min, initial naphthalene conc. = 90%, interval operating temperature = 353 to 308 K).

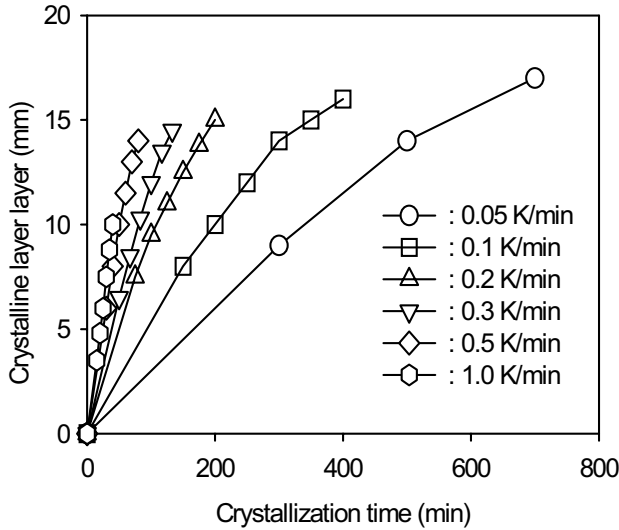


Figure 5. Variation of crystalline layer thickness against crystallization time with different cooling rate (initial naphthalene conc. = 90%, interval operating temperature = 353 to 308 K, jacket wall temperature = 349 K).

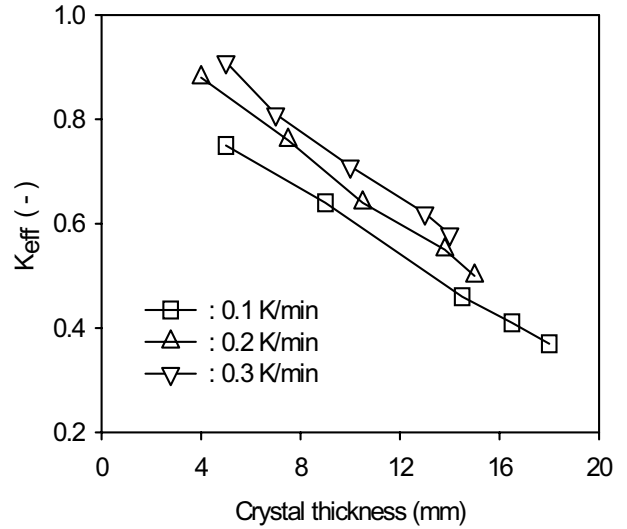


Figure 7. K_{eff} against crystalline layer thickness with different cooling rate (initial naphthalene conc. = 90%, interval operating temperature = 353 to 308 K, jacket wall temperature = 349 K).

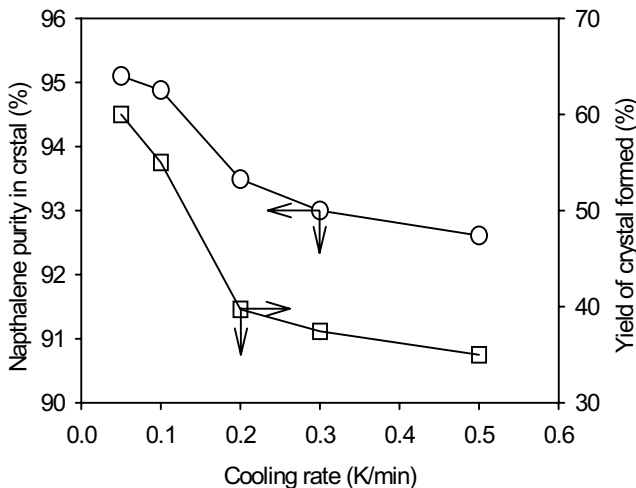


Figure 6. Naphthalene purity in crystal and crystal yield against cooling rate (initial naphthalene conc. = 90%, interval operating temperature=353 to 308 K, jacket wall temperature = 349 K).

되기 시작하는 온도인 핵생성 온도이상으로 유지해야 만, 외부 재킷의 벽면에서 결정의 생성을 방지 할 수 있었다. 또한 결정의 수율을 증가시키기 위해서는 외부재킷의 벽면온도는 가능하면 낮게 유지시키는 것이 유리함을 알 수 있었다.

Figure 5에는 냉각속도를 달리하여 결정화시간에 따른 결정의 두께변화를 나타내었다. 결정화시간에 따라 결정 층의 두께는 초기에는 거의 선형적으로 증가하다가 어느 시간이후에는 그 기울기가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 봉의 벽

면에 결정 층이 생성됨에 따라 초기에는 결정이 부착되는 표면적이 작으나, 결정이 점차 생성되면서 이 표면적이 증가하는 때 문제로 생각된다. 또한 냉각속도가 느리면 결정화시간이 느려져 결정이 서서히 봉의 벽면에 형성되어 결정성장 속도가 작아지는 경향을 나타내었으며, 0.5 K/min이상의 냉각속도에서는 결정 성장속도가 거의 일정해 지는 경향을 나타내었다. Figure 6에는 최종냉각온도인 308 K에서 냉각속도에 따른 결정에서 나프탈렌의 순도와 수율과의 관계를 나타내었다. 냉각속도가 증가함에 따라 수율은 급격하게 감소하였는데, 이는 외부재킷의 벽면 온도가 높아 결정 성장을 방해하여 오히려 결정이 생성되는 시간에 영향을 미친것으로 생각되며, 생성되는 결정의 수율은 나프탈렌의 순도와 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 결정의 수율과 나프탈렌의 순도를 증가시키기 위해서는 냉각속도를 가능하면 낮게 유지시키면 유리하나, 너무 낮은 경우에는 조업시간이 상대적으로 길어지는 문제점이 있기 때문에 이를 잘 고려해야 함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 종합해 볼 때, 90%의 초기 나프탈렌 농도를 사용하여 0.1 K/min이하의 냉각속도에서 결정화 실험을 실시하는 경우에는 나프탈렌의 순도를 95% 이상으로 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

Figure 7에는 냉각속도를 달리하여 결정화 두께에 따른 유효분배계수(effective distribution coefficient, K_{eff})의 영향을 나타내었다. 유효분배계수는 결정화에서 분리효율을 나타내는 척도로 다음과 같이 나타내고 있다[12-13].

$$K_{eff} = \frac{X_{ic}}{X_{il}}$$

여기서, X_{ic} 는 형성된 결정내의 불순물의 질량 분율이며, X_{il} 은

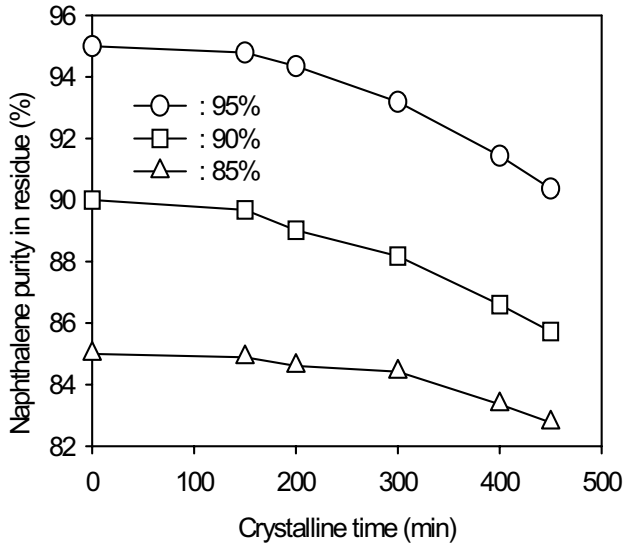


Figure 8. Naphthalene purity in residue against crystalline time with different initial naphthalene conc. (cooling rate = 0.1 K/min, interval operating temperature = 353 to 308 K, jacket wall temperature = 351 K).

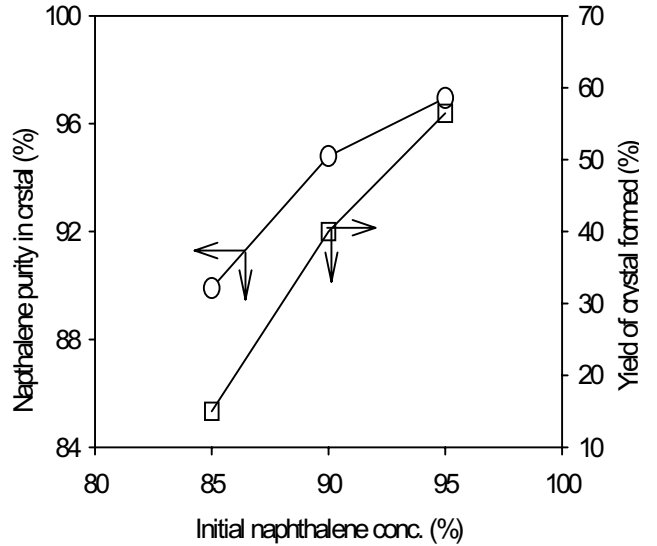


Figure 9. Naphthalene purity in crystal and crystal yield against initial naphthalene concentration at 308K of final operating temperature (cooling rate = 0.1 K/min, interval operating temperature = 353 to 308 K, jacket wall temperature = 351 K).

결정과 분리된 잔여용액의 불순물의 질량 분율이다. 즉, K_{eff} 가 1인 경우에는 결정으로부터 불순물이 전혀 분리되지 않은 경우이며, K_{eff} 가 0일 때에는 결정으로부터 불순물이 완전히 제거되는 경우이다. 이러한 유효분배계수는 평형상태의 분배계수를 의미하는 것은 아니며 실질적으로 분리조작에서 얻어지는 분배계수를 의미한다. 본 연구에서 나프탈렌으로 2-메틸나프탈렌의 제거에 관한 실험결과에서는 결정두께에 따른 유효분배계수가 초기 0.7~0.9에서 시작하여 냉각속도와 관계없이 거의 선형적으로 0.35~0.6까지 감소하는 경향을 나타내었으며, 냉각속도가 낮은 경우 유효분배계수의 값은 상대적으로 작은 값을 나타내었다. 즉, 봉의 경막에 결정이 형성되는 초기에는 나프탈렌에 불순물인 2-메틸나프탈렌이 많이 포함되어 있으나, 결정의 점차 생성되면 이러한 불순물의 농도는 점차 낮아지는 것을 알 수 있었다.

3-3. 초기 나프탈렌의 농도에 따른 나프탈렌의 순도 및 결정의 수율

Figure 8에는 초기 나프탈렌의 농도를 80%, 90%, 95%로 바꾸어 결정화시간에 따른 용융잔여액에서 나프탈렌의 순도를 나타내었다. 이때 냉각속도는 0.1 K/min이며, 외부재킷의 벽면 온도는 351 K였다. 실험결과, 초기 나프탈렌의 농도에 관계없이 결정화시간에 따른 잔여액에서 나프탈렌의 순도는 초기에 거의 일정하다가 결정화시간에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 초기 나프탈렌의 순도를 기준으로 약 2~5% 정도 낮아짐을 알 수 있었다. Figure 9에는 나프탈렌의 초기농도에 따른 최종온도(308 K)에 도달하는 온도에서 결정의 나프탈렌 농도와 결정의 수율과의 관계를 나타내었다. 결정의 수율은 나프탈렌 농도가 높을수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 나프탈

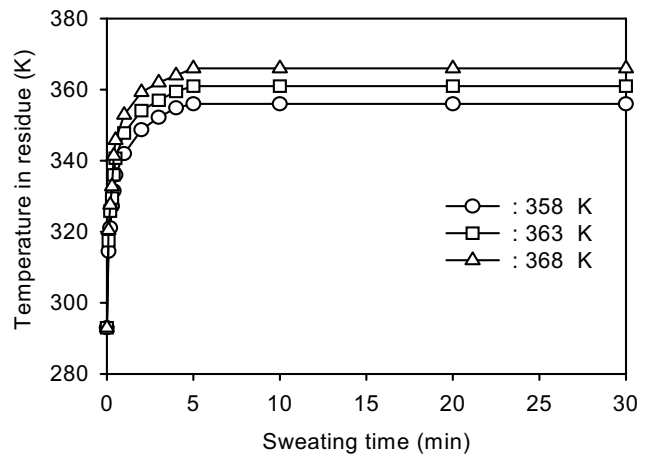


Figure 10. Variation of temperature in residue against sweating time.

렌 순도는 나프탈렌의 초기농도가 85%인 경우에는 약 5% 증가하였으나, 95%인 경우에는 약 2% 정도 증가하는 경향이였다. 이러한 이유는 85% 나프탈렌 농도의 경우가 95%에 비해 동일한 조건에서 수율이 상대적으로 증가하는데 기인한 것으로 생각된다.

3-4. 부분용융(sweating) 조건에서 부분용융 온도에 따른 순도와 수율

부분용융 조작은 sweating 조작으로 알려져 있으며, 용융결정화에서 형성된 결정으로부터 잔여 용액을 제거한 후, 결정을 용융점 부근의 온도까지 다시 승온시켜 결정의 일부를 용융시키

면서 불순물을 제거하는 방법이다. 따라서 본 연구에서는 결정화와 이러한 부분용융 조작의 정제 효율을 비교하기 위해 결정화 단계이후에 부분용융조작을 도입하여 정제실험을 실시하였다.

Figure 10에는 일정한 조건에서 결정화를 실시한 후, 이어서 후처리 조작으로 부분용융 조작시간에 따른 용융잔여액의 온도 변화를 나타내었다. 결정화에서 각 조건은 냉각속도는 0.1 K/min, 결정화 온도는 초기 353 K부터 최종 308 K까지 냉각, 외부 재킷온도는 349 K, 초기 나프탈렌의 농도는 90%였다. 따라서 부분용융 조작은 결정화 직후에 내부 봉에 형성된 결정을 일정한 외부재킷의 온도로 유지되고 있는 부분용융 조작의 용기로 옮긴 후, 외부재킷의 온도를 변화시켜 내부에 설치된 봉에 부착되어 있는 결정이 녹으면서 결정내에 포함된 불순물인 2-메틸나프탈렌을 일부 녹여내어 나프탈렌의 순도를 증가시키는 방법이다. Figure 10에서 알 수 있듯이, 부분용융 조작의 온도는 일

정하게 유지하였지만, 봉의 온도가 여전히 낮기 때문에 녹아내리는 용융액이 외부재킷과 동일한 온도에 도달하는데 어느 정도 시간이 걸렸다. 측정결과, 부분용융의 조작온도에 관계없이 약 5분 이내에 용융액은 일정한 온도에 도달함을 알 수 있었다.

Figure 11에는 부분용융 조작온도를 달리하여 시간에 따른 결정의 나프탈렌 순도의 영향을 나타내었으며, Figure 12에는 Figure 11과 동일한 조건에서 결정의 수율의 영향을 나타내었다. 여기서 결정화후 부분용융 조작의 초기 결정에서 나프탈렌의 농도는 94.8%이었다. 결정화 시간에 따른 결정내의 나프탈렌 순도는 초기에는 거의 선형적으로 증가하다가 시간이 경과함에 따라 그 기울기가 감소하는 경향을 나타내었다. 일정한 부분용융 조작의 시간에서 조작온도의 영향을 살펴보면, 온도가 증가할수록 결정 속에 내포된 불순물인 2-메틸나프탈렌의 제거되는 양이 증가하여 나프탈렌의 순도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 부분조작 온도가 368 K인 경우에 약 15%의 수율이 감소한 반면, 순도는 약 2% 정도 증가하는 경향이었으며, 시간이 경과함에 따라 나프탈렌 순도의 증가정도는 상대적으로 감소하였다. 이러한 경향은 일정한 온도에서 sweating을 하는 경우, 즉, 외부 자켓의 온도를 결정의 용융점이상으로 일정하게 유지하면서 봉에 부착된 결정을 일부 녹이는 조작으로, 열전달에 의해 결정의 일부가 녹으면서 내포된 액상의 불순물을 함께 녹여 내기 때문에 결정의 순도는 점차 증가하게 되는 것으로 생각된다.

결과적으로, 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 혼합물을 봉형결정화기로 분리정제시, 결정화 단계가 부분용융 단계보다 불순물의 제거에 더 효과적인 것을 알 수 있었으며, 결정화에 이어 부분용융 단계를 거치면서 약 5~7% 정도의 나프탈렌의 순도가 증가함을 알 수 있었다. 따라서 통상 나프탈렌이 상업적으로 적용되는 순도가 일반용도로는 약 98%, 고순도인 경우에는 99%이상이기 때문에, 이러한 순도까지 정제하기 위해서는 2회 이상의 결정화 조작을 반복하여 실시하는 것이 필요함을 알 수 있었다.

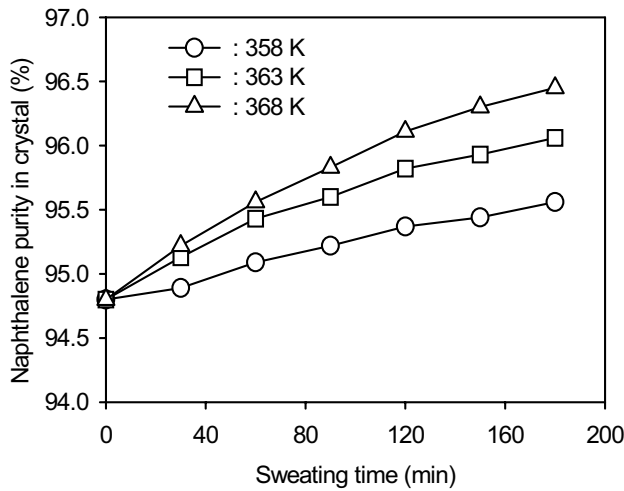


Figure 11. Naphthalene purity in crystal against sweating time with different sweating temperature.

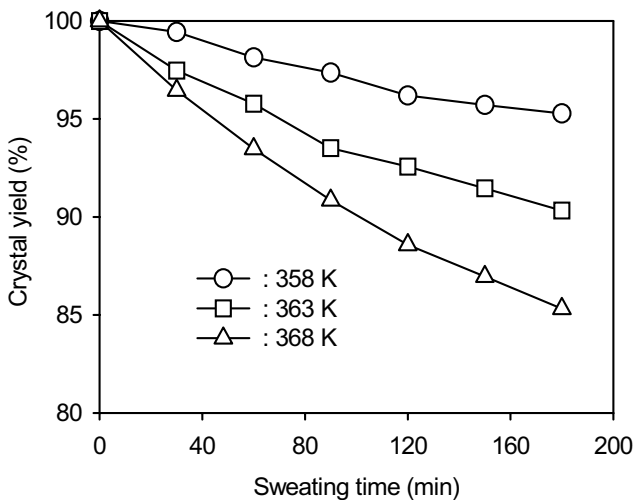


Figure 12. Crystal yield against sweating time with different sweating temperature

4. 결 론

나프탈렌으로부터 불순물인 2-메틸나프탈렌을 분리하기 위해, 고액 상평형에 관한 열역학적 데이터의 측정과 봉형결정화기를 사용한 경막 용융결정화 실험을 실시하여 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 고액 상평형은 시차주사 열량분석에 의한 열분석 방법과 정적인 방법에 의해 측정하였는데, 이러한 2성분계의 고액 상평형은 단순 고용계를 형성하였다. 또한 두 측정 결과는 거의 유사한 값을 나타내었으며, 공용점은 나프탈렌의 무게분율(x) 0.3에서 297.3 K였다.
- (2) 결정화 단계에서 나프탈렌 결정의 순도와 수율은 냉각속도에 크게 영향을 받았는데, 냉각속도가 감소함에 따라 결정의 순도와 수율은 증가하는 경향을 나타내었다.
- (3) 불순물 제거 정도를 나타내는 유효 분배계수 값 (K_{eff})은 냉각속도가 낮을수록 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 경막에서 결정이 형성되는 초기에는 나프탈렌에 불순물인 2-메틸나프탈렌이 많이 포함되어 있으나, 결정이 생성됨에 따라

이러한 불순물의 농도는 점차 낮아지는 경향을 나타내었다. (4) 결정화 단계와 후처리 조작으로 부분 용융조작의 정제 정도를 비교해 보면, 결정화단계에 의해 약 5%정도의 나프탈렌 순도를 증가할 수 있었으며, 부분조작의 단계에 의해 약 2% 정도 향상되어, 결정화단계가 부분 용융조작 단계에 비해 불순물 제거에 상대적으로 효과적이었다.

참고문헌

1. Zeber, L. and Lazechy J., "Conserve Heat Consumption in Naphthalene Distillation," *Hydrocarbon Processing*, 55-60 (2005).
2. Gaydos, R. M., "Naphthalene," in *Encyclopedia of Chemical Technology* 2nd ed., Vol. 15, 698-717 (1982).
3. Masahiro, M., Koji, Y., McWilliams, J. P., and Sapre, A. V., "Process for Preparing 2-Methylnaphthalene," US patent 5,723,711 (1998).
4. Kim, C. U., Koh, J. C., Jeong, S. Y., and Jin, H. K., "Separation Method of Naphthalene from Pyrolysis Gas Oil through Multi-step Layer Melt Crystallization without Solvent," Korea Patent 2005-0113080 (2005).
5. Nicholas P. Wynn, "Separate Organics by Melt Crystallization," *Chem. Eng. Progr.*, 52-60 (1992).
6. Matsuoka, M., Fukuda, T., Takagi, Y., and Takiyama, H., "Purification of Organic Solid Solutions by Melt Crystallization: Comparison between Layer and Suspension Crystallization," *J. of Crystal Growth*, **166**, 1035-1039 (1996).
7. Kim, K. J., Kim, J. W., Kim, J. K., and Cheon, Y. H., "Separation of Naphthalene from Solid Solution Mixture by Melt Crystallization," *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **13**(1), 63-68 (2002).
8. Sloan, G. J. and McGhie, A. R., "Techniques of Melt Crystallization," New York, John Wiley and Sons (1998).
9. Ossipov, P., "Continuous Fractional Crystallization on a Moving Cooled Belt," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **41**, 691-697 (1998).
10. Mersmann, A., "Crystallization Technology of Handbook," Merceel Dekker (1994).
11. Park, S. J. and Paik, S. K., "A Study on the Solid-Liquid Equilibria for Benzene+Aniline, Benzene+Nitrobenzene, *p*-Xylene+Cyclohexane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**(6), 864-869 (1998).
12. Roland Wittig, Dana Constantinescu, and Jurgen Gmehling, "Binary Solid-Liquid Equilibria of Organic Systems Containing Caprolactone," *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1490-1492 (2001).
13. Hiroshi Takiyama, Hirobumi Suzuki, Hirohisa Uchida, and Masakuni Matsuoka, "Determination of Solid-Liquid Phase Equilibria by Using Measured DSC Curves," *Fluid Phase Equilib.*, **194-197**, 1107-1117 (2002).
14. Kim, K. J., Kim, K. M., Lee, H. J., and Kim, J. K., "Purification of Caprolactam Crystals by Sweating Operation in Layer Melt Crystallization," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(5), 428-433 (2002).