

경막형 용융결정화에 의한 나프탈렌 혼합물의 분리에 관한 냉각속도와 결정화기 형태의 영향

강소림, 고주영, 김철웅*, 박소진†

한국화학연구원 신화학연구원
305-606 대전시 유성구 장동 100

†충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2007년 1월 30일 접수; 2007년 3월 19일 채택)

Effect of Cooling Rate and Crystallizer Type on the Separation of Naphthalene Mixture by Layer Melt Crystallization

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

New Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
100 Jang-dong, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

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

(Received for review January 30, 2007; Revision accepted March 19, 2007)

요 약

석유 잔사유(PGO)에 포함된 유효성분을 분리하기 위한 기초 연구로 컬럼 및 봉형 용융 결정화기를 사용하여 나프탈렌에 불순물로 2-메틸나프탈렌, 인덴, 1-메틸나프탈렌을 각각 포함시킨 혼합물에 관한 분리정제 연구를 수행하였다. 결정화시, 나프탈렌의 순도는 냉각속도가 낮거나, 용점이 상대적으로 낮은 불순물이 포함될수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 동일한 조건에서 컬럼형 결정화기의 순도는 봉형에 비해 결정화후 부분용융에서 순도의 증가에 기인하여 높은 경향을 나타내었다.

주제어 : 경막 용융결정화, 나프탈렌, 정제, 수율, 2-메틸나프탈렌, 인덴, 1-메틸나프탈렌, 유효분배계수

Abstract—As a basic research for the separation of effective components included in pyrolysis gas oil, the crystallization on each system of naphthalene with 2-methylnaphthalene, indene and 1-methylnaphthalene as impurity has been carried out in column and cold-finger type crystallizer, respectively. In crystallization operation, the purity of naphthalene has been a tendency of increase with decreasing of cooling rate and in the presence of impurity with lower melting point. In comparison of crystallizer types, naphthalene purity in column type crystallizer was a higher value than that in cold-finger type due to effective sweating operation after crystallization.

Keywords : Layer melt crystallization, Naphthalene, Purification, Yield, 2-Methylnaphthalene, Indene, 1-Methylnaphthalene, Effective distribution coefficient

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

1. 서 론

나프탈렌을 비롯하여 1-메틸나프탈렌, 2-메틸나프탈렌, 인덴은 주로 석탄 및 석유화학의 부산물에 포함되어 있으며, 정밀화학의 다양한 분야에서 사용되고 있다. 즉, 나프탈렌은 염료와 안료 중간체, 도료, 살충제, 계면 활성제, 의약, 농약, 콘크리트 혼화제와 PVC 가소제의 중간체로 사용되고 있으며, 2-메틸나프탈렌은 폴리에스테르계의 폴리에틸렌 나프탈렌(PEN)수지의 원료 및 비타민 K의 중간체로, 1-메틸나프탈렌은 염료 합성의 중간체 및 용매로, 마지막으로 인덴은 각종 의약품의 원료로 사용되고 있다. 현재까지 이러한 물질은 석탄 화학 산업의 잔사유인 콜타르에 약 5 ~ 15% 정도 포함되어 있어, 이를 100단 이상의 증류탑등을 사용하여 분리되고 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 최종 분리 목표로 하는 석유화학의 부산물의 한 종류인 열분해 가스오일에도 30% 이상의 유효성분이 포함되어 있지만, 아직까지는 석유 화학 공장에서 자체 연료로 사용되고 있는 상황이다. 그러나 후자를 연료로 사용할 때, 방향족 화합물에 의한 노크 및 미세먼지 등이 다량 배출되기 때문에 향후 대기오염에 관한 규제 강화에 대비하고, 이러한 부산물 중에 포함된 고부가가치의 유효성분을 분리하고 회수한다는 관점에서 이에 관한 연구가 필요한 시점이다 [1-4].

지금까지 이러한 나프탈렌계의 정제방법으로는 포함된 불순물 종류에 의존하여 증류, 추출 및 결정화 등의 다양한 분리 정제방법이 알려져 있다. 이러한 다성분계의 분리정제방법은 불순물간의 상호작용이 정제에 영향을 미칠 수 있어 분리에 어려움을 야기하는데, 잔사유에 존재하는 유효성분들은 주로 결정성을 갖는 물질로 구성되어 있기 때문에 최근에는 용매를 전혀 사용하지 않고 결정화하는 용융결정화 방법이 시도되고 있다. 이러한 방법은 용매를 사용함에 따라 외부로의 용매의 누출과 부수적인 별도의 분리 정제를 위한 장치가 필요하지 않아 친환경 공정을 개발한다는 관점에서 새로이 시도되고 있다. 그러나 아직까지는 특정 불순물이 포함된 이성분계에 한정되어 연구가 이루어지고 있는데, 주로 결정성을 갖는 화합물로 유기 이성질체, 유사 비점 물질, 열에 민감한 유기물질에 관한 적용되고 있다.

이러한 용융결정화 방법은 혼합물에 포함된 각 물질간의 열역학적인 상평형(phase equilibrium)에 의존하는데, 용융점 이상의 온도에서 온도를 낮추면 각 순수한 성분으로 분리가 완전히 일어나는 공용 혼합물(eutectic mixture)에는 매우 효과적으로 분리가 이루어지며, 장치적인 면에서도 약간씩 변형되어 발전되어 오고 있다[2,5]. 즉, 교반기가 없는 상태에서 원료를 용해시킨 후, 차가운 경막 벽으로부터 결정을 성장시키는 방법은 경막 용융결정화라 부르며, 용융결정화의 대표적인 방법으로는 용매를 사용하여 재결정화하는 방법과 동일한 장치인 교반기가 포함된 재킷 반응기에서 조업하는 형태를 부유결정화로 구분된다. 전자는 또한 이중원통형의 결정화기에서 외부재킷의 온도를 냉각시켜 경막에 결정을 형성시키는 컬럼형과 이 컬럼형보다는 좀 더 넓은 이중원통형의 외부재킷에 내부에 냉각 봉을 주입한 형태인 봉형(cold finger type) 결정화로 구분한다. 즉, 봉

형 결정화는 혼합물의 용융상태이상으로 유지된 결정화기에 차가운 손가락을 주입하는 형태로 이 봉의 표면에 결정이 형성되는 형태이며, 이 냉각 봉에 결정이 생성되면, 시간에 따라 이 결정의 두께를 측정하여 결정 성장속도를 측정할 수 있으며, 따라서 실험실적인 측정방법으로 널리 적용되고 있다[1,2,5-8].

이러한 용융결정화는 결정 층이 성장하면서 불순물이 결정에 내포되는데, 결정 층의 농도는 이러한 불순물의 거동에 의해서 결정된다. 따라서 결정 층의 성장 시 불순물의 거동을 결정하는 주요 변수는 온도조작에 따른 고-액 계면 근처에 경계층의 농도변화이다. 그러나 이러한 농도는 직접 측정이 어려워 실제로 결정화에 의한 불순물의 분리적으로 유효분배계수의 개념을 사용하여 해석하고 있다[6,9]. 이러한 용융결정화는 용매를 사용하여 선택적으로 불순물을 분리하는 용액결정화에 비해서는 순도를 높이는 데 한계가 있기 때문에, 이를 보완하기 위한 방법으로 결정화 직후 후처리 조작을 연속적으로 실시하고 있다. 이러한 후처리 방법은 단순세척(washing), 확산이동(migration) 및 부분용융(sweating) 등이 사용되고 있다. 먼저 단순세척 방법은 주로 결정 표면에 부착된 불순물을 제거하는데 효과적인 방법이며, 결정 층의 내부에 포함된 불순물은 제거는 상대적으로 매우 어려운 단점이 있다. 또한 확산이동 방법은 온도구배에 의해 결정층 내에 포함된 불순물을 제거하는 방법으로, 이동속도가 $10^{-7} \sim 10^{-10}$ m/s로 매우 낮아 실질적으로 불순물을 제거하는데 적용하기는 곤란하다. 마지막으로 부분용융 방법은 결정화에 의해 냉각된 결정을 다시 어느 온도로 올려주어 결정 입자 내에 포함된 불순물을 결정의 일부가 녹는 단계에서 제거하는 방법으로, 이러한 후처리 방법 가운데 가장 효과적인 불순물을 제거하는 방법으로 알려져 있다[10,11].

본 연구는 석유 잔사유의 한 종류인 열분해 가스오일에 포함된 나프탈렌을 비롯한 유효성분을 분리하기 위한 기초 연구로, 나프탈렌에 2-메틸나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 인덴 등을 포함한 각각의 계에 관한 봉형 및 컬럼형 결정화기를 사용하여 용융결정화와 부분용융의 후처리 조작을 실시하여 불순물 및 결정화기의 종류에 따른 분리정도를 검토하였다. 실험은 초기혼합물의 나프탈렌 농도는 90%, 과냉각 정도(초기 온도와 최종 냉각 온도차)를 350 ~ 330 K로 일정하게 유지하고, 냉각속도를 0.05 ~ 0.3 K/min로 변화시켜 결정화 실험을 실시하였으며, 부분용융 조작은 온도와 시간을 각각 353 K, 60분으로 일정하게 고정된 후, 결정화기의 종류에 관한 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약

사용한 나프탈렌은 진 화학(Jin chemical) 제품으로 순도는 99.8%이며, 2-메틸나프탈렌(2-MN), 1-메틸나프탈렌(1-MN) 및 인덴(Indene)은 알드리치사 제품으로 순도는 각각 97%, 95%, 98%였으며, 별도의 정제 없이 사용하였다. 순도 분석을 위한 가스크로마토그래피(GC)의 분석조건은 기 발표한 문헌과 동일한 조건에서 실시하였다[2].

Figure 1과 Table 1에는 이러한 성분들이 포함된 대표적인

Table 1. Physical properties of Naphthalene, 1- or 2-methylnaphthalene, indene, indan

Component	Chemical formula	Molecular weight	Melting point (K)	Boiling point (K)	GC retention time* (min)
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.17	354.6**	490	17.62
2-Methyl naphthalene	C ₁₀ H ₇ CH ₃	142.2	307~309	514~515	20.9
Indene	C ₉ H ₈	116.16	271	454	14.29
Indan	C ₉ H ₁₀	118.18	222	449	13.85
1-Methyl naphthalene	C ₁₀ H ₇ CH ₃	142.2	251	513~516	20.13

* GC retention time from Figure 1

** Value measured by DSC

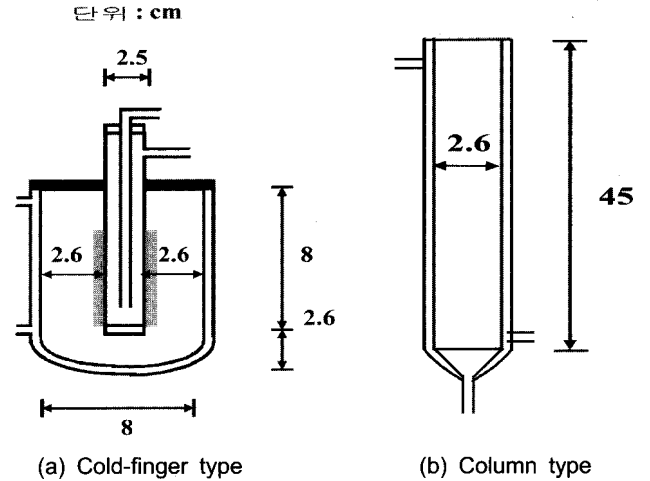


Figure 2. Dimensions of cold-finger and column type crystallizer.

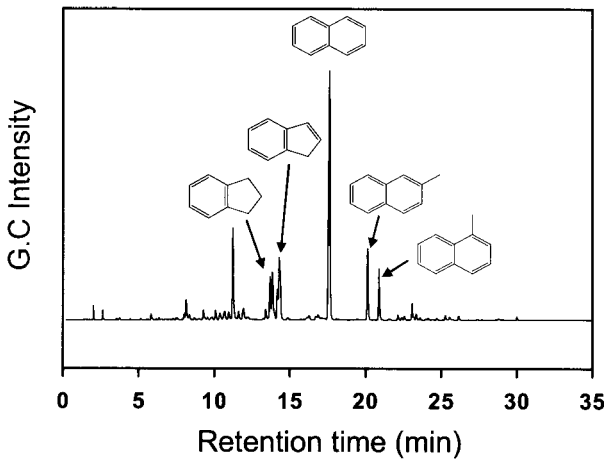


Figure 1. GC analysis on impurities of pyrolysis gas oil.

분석결과와 물성을 나타내었는데, 본 연구에서 최종적인 분리 정제의 대상인 열분해 가스오일을 분석한 결과이다.

2-2. 실험 장치 및 방법

실험 장치는 컬럼 및 봉형의 경막 용융결정화기를 사용하였는데, 이는 기존에 사용한 실험 장치와 동일한 형태이다[2,12]. 즉, Figure 2에는 각 결정화기의 형태와 크기를 나타내었는데, 컬럼형의 실험 장치는 Pyrex재질의 이중 원통형의 형태(내경: 2.6cm, 외경: 4.8cm, 높이: 45.5cm)이며, 향온순환장치를 이 원통의 재킷에 연결하여 냉각과 가열을 한 형태이다. 또한 봉형 결정화 장치는 이중 원통형 구조로 외부 재킷은 혼합물의 용점 이상으로 일정하게 유지시킨 후, 내부의 중앙부에 냉각봉을 설치하여 원하는 온도까지 일정한 냉각속도로 냉각시키는 형태이며, 내부 냉각 봉(내경: 2.5cm, 전체높이: 12cm)을 pyrex재질의 2중 원통형 용기(내경: 8cm, 외경: 11cm, 전체 용량: 500ml) 내 중앙에 설치하였으며, 봉의 삽입 길이는 8cm이었다.

상세한 실험 방법도 또한 기존에 발표한 문헌에 언급되어 있

는데[2,12], 먼저 컬럼형 결정화기를 사용한 실험방법은, 나프탈렌에 2-메틸나프탈렌, 인덴 및 1-메틸나프탈렌을 각각 무게 비로 추가하여 나프탈렌의 초기 순도를 90%로 유지하고 결정 화기에 주입하여 온도를 혼합물의 용점이상으로 올려 일정하게 유지한 후, 원하는 최종 냉각온도까지 일정한 냉각속도로 냉각 시키면서 컬럼내에 결정을 형성시켜 결정화를 실시하였다. 이어서 형성된 결정 층은 잔여액으로부터 분리한 후, 결정의 순도는 GC에 의해 확인하였으며, 수율은 결정의 무게를 측정하였다. 결정화 직후, 부분용융 실험을 추가로 실시하는 경우에는 결정화기로부터 잔여액을 분리한 후, 결정화기의 온도를 원하는 부분용융의 온도로 유지시킨 향온순환장치에 직접 연결하여 실험을 실시하였다.

또한 봉형 결정화기를 사용한 위에서 언급한 동일한 방법으로 정제하고자 하는 원료를 결정화기 내에 주입하여 용점이상으로 일정하게 유지시킨 후, 결정화기의 중앙에 설치된 내부 봉을 향온순환장치를 연결하여 일정한 냉각속도로 냉각시켜 실험을 실시하였다. 이 경우에는 결정은 주로 봉의 표면에 부착되면서 결정화가 이루어진다. 또한 부분 용융은 이러한 결정이 부착된 봉을 일정한 온도로 유지된 별도의 결정화기로 옮겨 중심부에 고정시킨 후, 시간에 따라 내부 봉으로부터 결정이 일부 녹아내리면서 여기에 포함된 불순물도 함께 제거되는 형태이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 컬럼형 결정화기에서의 용융결정화

열분해 가스오일에는 나프탈렌을 포함하여, 2-메틸나프탈렌, 인덴, 인단, 1-메틸나프탈렌을 비롯하여 약 80여종의 성분들이 포함되어 있다(Figure 1참조). Table 1에서 알 수 있듯이, 본 연구에서 분리하고 자하는 대상물질의 각 용점은 나프탈렌 > 2-메틸나프탈렌 > 인덴 > 1-메틸나프탈렌의 순으로 낮은 값을 나타내었다. 이러한 각 성분에 관한 용융결정화시 분리정제의

특성을 이해하고 실제 결정화시 불순물의 종류에 따른 분리정도를 검토하기 위해, 나프탈렌에 2-메틸나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 인덴을 각각 포함시킨 계에 관한 용융결정화 실험을 실시하였다. 여기서, 각 혼합물의 나프탈렌 초기농도는 나프탈렌에 각 불순물을 무게비로 적절히 혼합하여 나프탈렌의 농도가 90%로 일정하게 유지하였으며, 결정화의 주요 변수인 냉각속도에 관한 영향을 고찰하였다. 이미 기존에 발표한 논문[2]의 연장선상에서 나프탈렌에 각 불순물인 2-메틸나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 인덴등을 고순도로 정제하지 않은 상태에서 실험을 실시하였다. 그러나 불순물이 포함되어 결정이 생성되는 몰폴로지는 기존에 발표한 논문인 불순물인 2-메틸나프탈렌을 고순도로 정제한 형태와 동일하게 판상의 형태로 계속 성장하는 형태를 나타내었다. 따라서 결정이 생성되는 메카니즘은 주 성분인 나프탈렌에 주로 의존하는 것을 알 수 있었다.

먼저 Figure 3에는 컬럼형 결정화기를 사용하여 냉각속도를 0.05 ~ 0.3 K/min으로 변화시켜 결정화를 실시하여 얻어진 결정에서 나프탈렌 순도에 관한 냉각속도의 영향을 나타내었다. 여기서, 과냉각 정도는 초기 350 K ~ 최종 330 K로 일정한 조건에서 실시하였다. 일정한 냉각속도로 냉각을 실시함에 따라 어느 순간에 결정은 차가운 벽면으로부터 판상형태로 형성되어 주로 길이방향으로 성장함을 알 수 있었다. 이러한 결정은 이미 생성된 입자와 서로 합체하여 입자가 성장하는 형태인 2차 입자와 초기에 생긴 1차 입자들이 계속적으로 성장하는 입자들이 혼재한 형태로 결정화가 일어났다. 또한 어느 순간에는 이들 입자들이 결정화기내에 전체적으로 충전(packing)되는 현상이 관찰되었으며, 어느 이상에서는 결정과 잔여액의 분리가 곤란하였다.

Figure 3에서 알 수 있듯이, 나프탈렌의 순도에 관한 냉각속도의 영향은 나프탈렌에 포함된 불순물의 종류에 관계없이 냉각속도가 빠른 경우, 결정화 후 나프탈렌 순도는 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한 동일한 냉각속도에서 나프탈렌에 포함시킨

불순물 종류의 영향을 살펴보면, 나프탈렌의 순도는 각 첨가된 불순물의 용점과 동일한 순서(2-메틸나프탈렌 > 인덴 > 1-메틸나프탈렌)로 낮아졌다. 즉, 용점이 낮은 불순물은 상대적으로 나프탈렌으로부터 쉽게 분리가 이루어지는 것을 알 수 있었는데, 이는 나프탈렌에 이러한 불순물이 포함될 때, 이들의 이성분계의 고-액상평형의 형태가 단순 공용계(simple eutectic mixture)로 유사한 형태를 나타내어 상대적으로 낮은 용점의 불순물이 포함되는 경우에 나프탈렌으로부터 쉽게 분리될 수 있기 때문으로 생각된다. 그러나 결정화만으로는 나프탈렌의 순도를 높이는 데 한계가 있었는데, 2-메틸나프탈렌이 포함된 경우에는 2% 정도, 1-메틸나프탈렌이 포함된 경우에는 5% 정도까지 순도가 향상되어, 통상 상업적으로 적용되는 나프탈렌의 순도인 98% 보다는 낮은 값을 나타내었다.

Figure 4에는 Figure 3과 동일한 조건에서 결정화에 의해 잔여액을 제거한 후, 얻어진 결정의 양(yield)에 관한 냉각속도의 영향을 나타내었다. 이러한 컬럼형 결정화에서 결정의 수율은 통상 다른 종류의 정제시 얻어진 수율인 50% 에서 60% 정도와 비교할 때[12], 70% (1-메틸나프탈렌)에서 90% (2-메틸나프탈렌) 정도로 매우 높은 값을 나타내는데, 나프탈렌이 이러한 컬럼형 결정화기에서 결정화될 때, 어느 순간에 전체적으로 충전되는 현상을 피할 수 없어 수율이 증가하는 현상으로 순도를 높이는 데는 한계가 있음을 알 수 있었다. Figure 5에는 유효분배계수(K_{eff})에 관한 냉각속도의 영향을 나타내었는데, 여기서, X_{ic} 는 형성된 결정내의 불순물의 질량분율이며, X_{il} 은 결정과 분리된 잔여액의 불순물의 질량분율이다.

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

나프탈렌에 2-메틸나프탈렌이 포함된 2성분계의 혼합물에서는 냉각속도가 증가함에 따라 초기 0.65에서 거의 0.95에

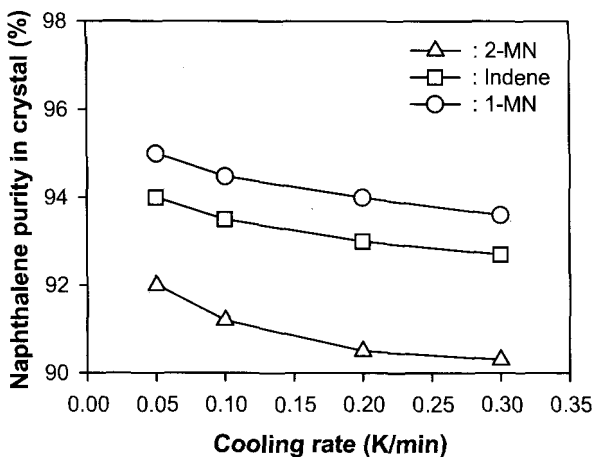


Figure 3. Naphthalene purity in crystal against cooling rate using column type crystallizer (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K).

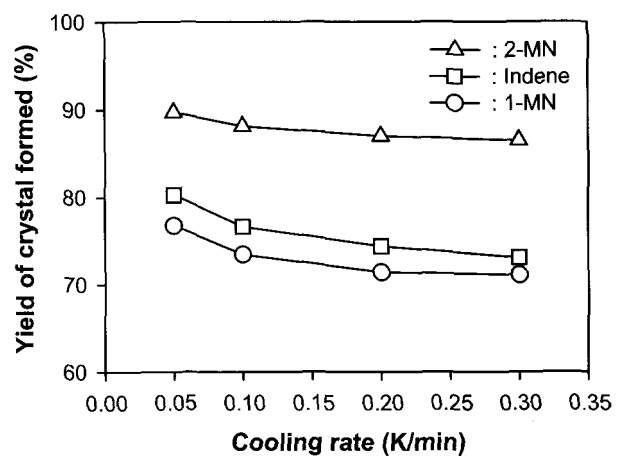


Figure 4. Yield of crystal formed against cooling rate using column type crystallizer (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K).

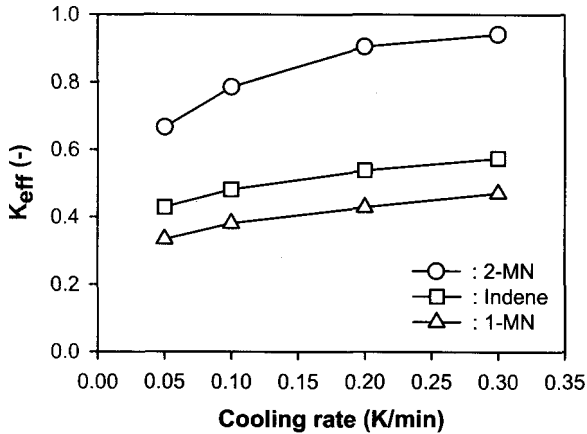


Figure 5. K_{eff} against cooling rate using column type crystallizer (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K.).

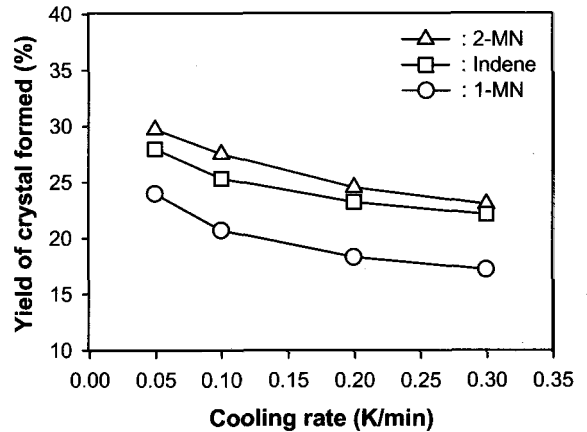


Figure 7. Yield of crystal formed against cooling rate using cold-finger type crystallizer (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K, Jacket wall temp = 348 K.).

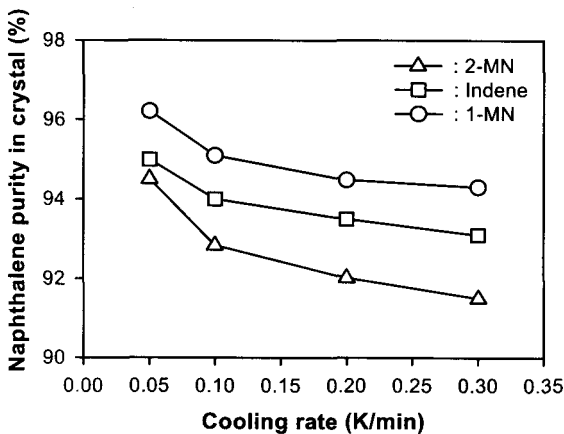


Figure 6. Naphthalene purity in crystal against cooling rate using cold-finger type crystallizer (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K, Jacket wall temp = 348 K.).

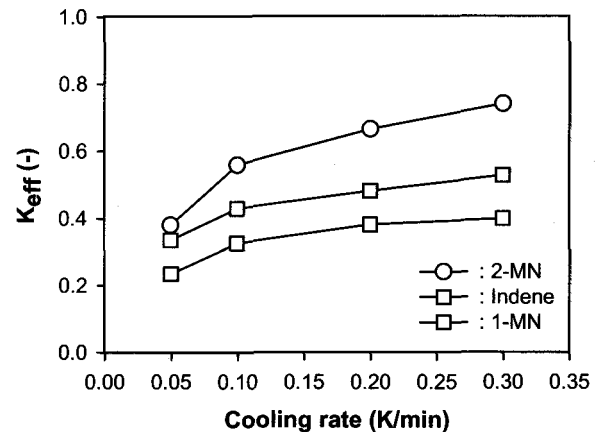


Figure 8. K_{eff} against cooling rate using cold-finger type crystallizer (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K, Jacket wall temp = 348 K.).

가깝게 이러한 유효분배계수가 증가하는데, 이 값이 1에 가까워진다는 것은 분리가 거의 이루어지지 않은 것을 의미한다. 따라서 냉각속도를 낮추어야만 분리를 상대적으로 증대시킬 수 있는데, 실제조업에서 0.05 K/min 이하로 냉각속도를 낮추면 시간이 너무 많이 소요되어 경제적인 측면에서 문제가 될 수 있다.

3-2. 봉형 결정화기에서의 용융결정화

Figure 6 ~ 8에는 봉형 결정화기를 사용한 용융결정화에서 나프탈렌의 순도와 수율 및 유효분배계수에 관한 냉각속도의 영향을 나타내었다. 실험변수인 초기 나프탈렌의 조성과 내부 봉의 과냉각 정도, 냉각속도는 컬럼형 결정화기에서와 동일한 조건에서 실시하였으며, 다만, 이러한 봉형의 경우, 결정화기의 외부재킷의 온도는 혼합물의 용점이상인 348 K로 일정하게 유

지하였다. Figure 6에는 봉형 결정화기에서 냉각속도를 달리하여 결정화후 나프탈렌 순도의 영향을 나타내었다. Figure 3의 컬럼형 결정화와 유사하게 용점이 낮은 불순물이 포함된 경우, 나프탈렌으로부터 이러한 불순물의 제거가 상대적으로 용이하여 나프탈렌의 순도가 높아지는 것을 알 수 있었으며, 컬럼형 결정화기와 비교에서 나프탈렌의 순도가 약간 증가함을 알 수 있었다.

이러한 이유는 봉형 결정화기는 외부재킷을 혼합물의 용점 이상의 온도로 일정하게 유지시키고, 내부 봉에서 결정을 성장시키기 때문에 컬럼형 결정화에서와 같이 어느 순간에 컬럼 전체로 급격히 결정이 형성되면서 성장하지 않고, 단지 봉의 표면에서 결정이 서서히 형성되기 때문으로, 즉, 상대적으로 결정내부에 불순물의 유입을 억제할 수 있는 것으로 생각된다. 그러나 Figure 7에서 알 수 있듯이, 얻어지는 결정의 수율은

20%에서 30% 정도로 컬럼형 결정화기에 비해 매우 낮은 값을 나타내었다. 즉, 외부재킷의 온도는 융점이상으로 유지되어 있으며, 외부재킷과 내부의 냉각된 봉 사이에는 온도구배가 존재하여 수율을 낮게 하기 때문이다. Figure 8에는 봉형 결정화기에서의 유효분배계수에 관한 냉각속도의 영향을 나타내었는데, 컬럼형과 유사하게 냉각속도가 증가함에 따라 유효분배계수는 증가함을 알 수 있었으며, 2-메틸나프탈렌 > 인덴 > 1-메틸나프탈렌 순으로 융점이 낮은 물질이 포함 될수록 유효분배계수가 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 컬럼형에 비해 유효분배계수가 상대적으로 낮은 값을 나타내어 결정화에 의한 나프탈렌의 순도는 상대적으로 증가됨을 알 수 있었다.

3-3. 컬럼형 및 봉형 결정화기에서 부분용융 조작

Figure 9 ~ 11은 위의 각 컬럼형 및 봉형 결정화기에서 결정화를 실시한 후, 나프탈렌의 순도를 좀 더 향상시키는 수단으로 부분용융 조작을 실시한 결과이다. 이러한 부분 용융 조작은 결정화후, 결정으로부터 잔여액을 제거하고 결정을 다시 혼합물의 융점이상의 일정한 온도인 353 K에서 결정의 일부를 녹이면서 불순물을 제거시키는 방법이다.

즉, 초기의 혼합물의 상태는 첨가한 불순물들이 나프탈렌에 비해 융점이 매우 낮아, 각 혼합물의 융점은 순수 나프탈렌의 융점보다 훨씬 낮아져 초기의 혼합상태에서는 균일한 용융상태를 유지하였으며, 이어서 결정화 실험을 실시하였다.

Figure 9에는 컬럼형과 봉형 결정화기를 사용하여 부분용융 조작 전후의 나프탈렌 순도를 상호 비교하였는데, 컬럼형 결정

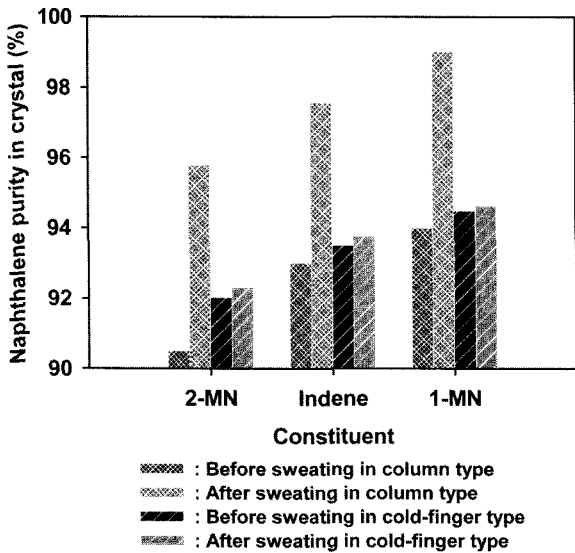


Figure 9. Naphthalene purity in crystal against the kinds of impurity (2-methylnaphthalene, Indene, 1-methylnaphthalene) with cooling rate using column type and cold-finger type crystallizers. (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K, Cooling rate = 0.2 K/min, Sweating temp = 353 K, Sweating time = 60 min).

화기가 봉형에 비해 상대적으로 나프탈렌의 순도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다. 즉, 컬럼형 결정화기에서는 약 4 ~ 6% 정도의 순도 향상을 나타내었는데, 1-메틸나프탈렌이 포함된

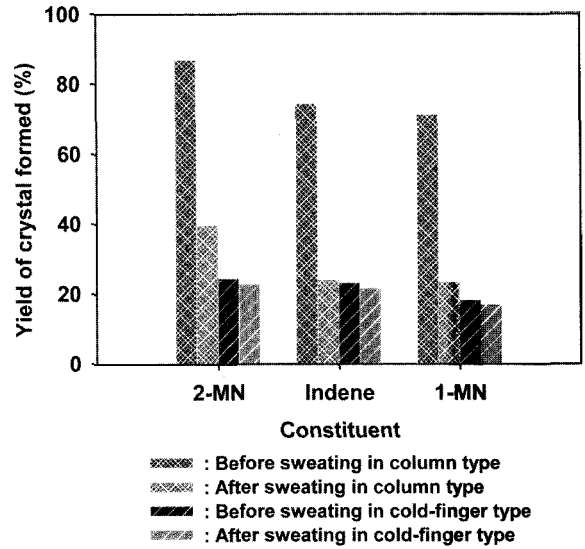


Figure 10. Yield of crystal formed against the kinds of impurity (2-methylnaphthalene, Indene, 1-methylnaphthalene) with cooling rate using column type and cold-finger type crystallizers (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K, Cooling rate = 0.2 K/min, Sweating temp = 353 K, Sweating time = 60 min).

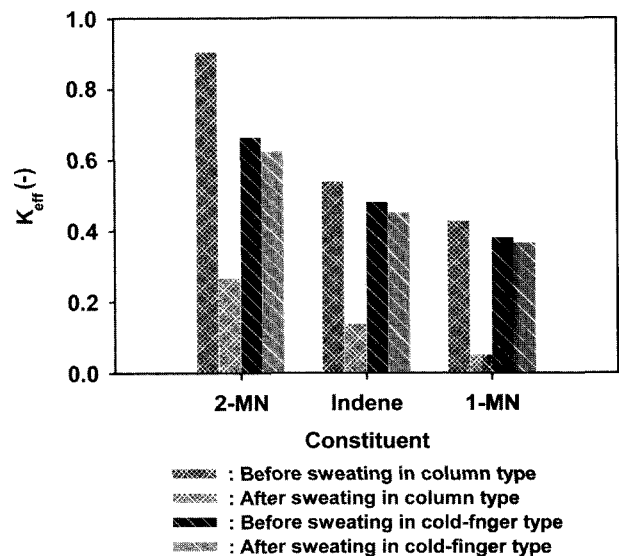


Figure 11. K_{eff} against cooling rate using column type and cold-finger type crystallizers (Initial naphthalene conc. = 90%, Interval operation temperature = 350 K to 330 K, Cooling rate = 0.2 K/min, Sweating temp = 353 K, Sweating time = 60 min).

경우에는 99% 정도까지 순도가 증가되었다. 반면에, 수율은 부분용융 이전의 crude 상태의 결정율 기준으로 부분용융 후 잔여액을 제외하고 얻어진 결정의 수득량으로 표현하였는데, 두 경우 모두에서 결정의 수율은 이러한 순도 증가에 반비례하여 감소함을 알 수 있었다(Figure 10 참조). 결과적으로 볼 때, 동일한 조건에서 부분용융 조작은 컬럼형이 봉형에 비해 순도를 증가시키는데 더 효과적임을 알 수가 있었다.

Figure 11에는 컬럼형 및 봉형 결정화기에서 부분용융 조작에 따른 유효분배계수 값의 영향을 나타낸 것이다. Figure 11에서와 같이 부분용융 조작에 관한 유효분배계수는 봉형의 경우가 컬럼형에 비해 부분용융에 의해 그다지 낮아지지 않아, 상대적으로 순도가 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 봉형과 컬럼형에서의 결정이 형성될 때, 결정의 단단함(packing) 정도가 근본적으로 다르기도 하지만, 가열 면과 결정면과의 열전달의 차이가 나기 때문으로 판단된다. 즉, 봉형은 외부재킷의 표면이 실제 가열 면으로 부터 결정에 열전달이 이루어지기 위해서는 가열 면과 결정과의 비어 있는 일정 간격의 공간 층을 통과하여 결정면에 도달함으로써 결정 일부를 녹이는 반면, 컬럼형은 결정화기의 전체적으로 결정이 형성되어 가열 면과 결정 층이 직접 접촉되기 때문에 동일한 시간에 결정을 녹이는 정도가 달라 얻어진 나프탈렌의 순도가 차이가 나는 한 요인이다.

4. 결 론

나프탈렌에 2-메틸나프탈렌, 인텐, 1-메틸나프탈렌을 각각 혼합한 혼합물을 사용하여 컬럼 및 봉형결정화를 사용하여 경막 용융결정화 실험을 실시하여 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 두 결정화기 모두, 결정화시 냉각속도를 낮추면 결정화후 얻어진 나프탈렌의 순도는 증가하였으며, 유효분배계수 값은 감소함을 알 수 있었다. 또한 동일한 조건에서 결정화후 나프탈렌의 순도는 봉형 결정화기가 컬럼형 결정화기에 비해 상대적으로 큰 값이었으며, 유효분배계수는 낮은 값을 나타내었다.

(2) 결정화시 나프탈렌의 첨가한 불순물 종류의 영향은 용점이 상대적으로 높은 불순물 (2-메틸나프탈렌 > 인텐 > 1-메틸나프탈렌)이 포함된 경우, 정제가 상대적으로 어려움을 알 수 있었다.

(3) 후처리 조작으로 부분용융 조작을 실시한 경우, 컬럼형이 봉형에 비해 순도를 급격히 상승시킬 수 있는 장점이 있었으며, 최종적으로 나프탈렌의 정제는 컬럼형 결정화기에서 1-메틸나프탈렌이 포함된 경우에는 99% 이상의 순도로 정제가 가능하였다.

참고문헌

1. 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 Chem.*, **13**(1), 63-68 (2002).
2. Koh, J. Y., Kim, C. U., and Park, S. J., "Purification of Naphthalene from Naphthalene and 2-methylnaphthalene System by Layer Melt Crystallization." *Clean Tech.*, **13**(3), 157-163 (2006).
3. Zuber, L., and Lazecky, J., "Conserve Heat Consumption in Naphthalene Distillation." *Hydrocarb. Process*, 55-60 (2005).
4. Tatsuya, Nobusawa., Toshihide, Suzuki., and Akinori, Matsuura., "Process for Producing 2-Methylnaphthalene." US patent 5,276,234 (1994).
5. Wellinghoff G., and Wintermantel K., "Melt Crystallization: Theoretical Premises and Technical Limitations." *Int Chem Eng.*, **35**(1), 17-27 (1994).
6. Nicholas P. Wynn, "Separate Organics by Melt Crystallization," *Chem Eng Prog.*, 52-60 (1992).
7. Kim, K. J., Kim, J. W., Lee, J. M., and Park, S. J., "Separation of Naphthalene from Naphthalene-Benzothiophene-Methanol System by Solution Crystallization." *J. Korean Ind. Eng Chem.*, **37**(5), 692-698 (1999).
8. Matsuoka, M., Fukuda, T., Takagi, Y., and Takiyama, H., "Purification of Organic Solid Solutions by Melt Crystallization: Comparison between Layer and Suspension Crystallization," *J. Cryst Growth*, **166**, 1035-1039 (1996).
9. Kim, K. J., and Ulrich, J., "Impurity Distribution in a Solid-Liquid Interface during Static Layer Crystallization." *J. Colloid Interf Sci.*, **252**, 161-168 (2002).
10. Kim, K. J., and Ulrich, J., "A Quantitative Estimation of Purity and Yield of Crystalline Layers concerning Sweating operations." *J. Cryst Growth*, **234**, 551-560 (2002).
11. Chianese, A., Cipriani, P., and Parisi, M., "Purification of ϵ -Caprolactam by Means of a New Dry-Sweating Technique." *Chem Eng J.*, **87**, 187-195 (2002).
12. Kim, S. L., Koh, J. Y., Kim, C. U., Koh, J. C., Park, S. J., Seo, Y. J., and Choi, B. R., "Study on the Selection of Solvent for Purification of *p*-Dioxanone by Crystallization Method." *J. Korean Ind Eng Chem.*, **16**(4), 581-587 (2005).