

접촉분해경유로부터 산화황화합물의 분리에 관한 추출용매의 영향

박수진 · 정광은 · 채호정 · 김철웅[†] · 정순용 · 구기갑*

한국화학연구원 신화학연구단 석유대체연구센터
305-606 대전시 유성구 장동 100번지
*서강대학교 화학생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1
(2008년 2월 28일 접수, 2008년 7월 14일 채택)

Effect of Extraction Solvent on the Separation of Sulfur Components in Light Cycle Oil

Su-Jin Park, Ho-Jeong Chae, Kwang-Eun Jeong, Chul-Ung Kim[†], Soon-Yong Jeong and Kee-Kahb Koo*

Alternative Chemicals/Fuel Research Center, New Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Jang-dong 100, Yuseong-gu, Daejeon 305-606, Korea

*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University, 1, Sinsu-dong, Mapogu, Seoul 121-742, Korea
(Received 28 February 2008; accepted 14 July 2008)

요 약

접촉분해경유의 산화반응후 포함된 산화황화합물을 분리하기위해 다양한 용매를 사용하여 용매추출에 관한 연구를 수행하였다. 용매로는 극성을 가진 물, N-메틸피롤리논, 에틸아세테이트, 디메틸포름아미드, 이소프로필알코올, 아세트니트릴, 메탄올등을 사용하였다. 실험결과, 접촉분해경유와 용매와의 층분리는 적절한 양의 물을 첨가한 경우에 이루어졌으며, 물과 N-메틸피롤리논을 혼합한 혼합용매가 접촉분해경유로부터 산화황화합물의 선택적인 분리에 가장 적절하였다. 또한 접촉분해경유로부터 황화합물을 99.5% 이상으로 제거하기 위해선, 4단 정도의 평형추출이 필요하였다.

Abstract – The separation of sulfone components using light cycle oil(LCO) after oxidation was carried out by solvent extraction method using various polar solvents such as water, n-methyl-2-pyrrolidone(NMP), dimethyl sulfoxide, ethyl acetate, acetonitrile, dimethyl formamide, and methyl alcohol. It was found that phase separation between LCO layer and solvent occurred under mixed solvent adding a proper amount of water. The mixture solvent of NMP and water was a promising extraction solvent due to the selective removal and high distribution coefficient of sulfone component in LCO. 99.5% over of sulfur contents in LCO can be removed by 4 stages equilibrium extraction.

Key words: Solvent Extraction, Light Cycle Oil, Separation, Diesel Fuel, Sulfone

1. 서 론

에너지 소비량이 지속적으로 증가함에 따라 원유 등의 화석에너지 사용도 더욱 증가할 것으로 전망되고 있다. 특히, 원유의 정제에 의해 생산되는 제품 가운데, LPG, 나프타, 휘발유, 등유 및 경유와 같은 경질유 제품은 화학공업의 기초 및 수송원료로서 그 수요가 폭발적으로 증가되고 있다. 그러나 이러한 원유는 점차 중질화되며, 황성분이 증가되고 있는 반면, 시장에서 요구되는 제품은 경질화 및 고급화되는 추세에 있으며, 휘발유와 경유에서 황 함량의 규제는 점차 가속화 되고 있어 이러한 황 성분을 제거해야 하는 필요성은 점차 대두되고 있다. 더욱이, 수송유의 수요가 급격히 증가하면서 증가된 경질유의 수요를 충족하기 위해 접촉분해(RFCC 및 FCC) 공정의 운전이 필수적인데, 이들 공정의 부산물(Light cycle oil, Heavy

Cat Naphtha) 등에는 다량의 황화합물이 포함되어 있기 때문에, 적절한 농도까지 제거하여 수송유로 사용하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다[1-3].

본 연구에서는 정제대상 물질로 타 경유분에 비해 상대적으로 많은 황함량을 포함하고 있는 접촉분해공정의 부산물인 LCO를 설정하였는데, 현재까지 이러한 LCO로부터 황성분을 제거하는 연구는 거의 보고되고 있지 않는 실정이다. 상업적으로 적용되고 있는 대표적인 탈황공정으로는 고온, 고압하에서 수소를 과량으로 사용하는 수첨탈황(HDS) 방법인데, 최근 들어 이 공정은 과량의 수소를 사용하는 문제점에 기인하여 대안으로 수소를 사용하지 않고 탈황이 가능한 선택적 산화탈황 방법이 연구되고 있다. 이 방법은 수첨탈황 공정과는 달리 수송유에 포함되어 있는 황화합물을 선택적으로 산화시켜 친수성을 갖는 물질인 산화황화합물(sulfone)로 전환시킨 후, 흡착 혹은 용매추출의 방법에 의해 LCO로부터 황성분을 선택적으로 분리하는 방법이다. 이러한 두가지 방법을 좀 더 상세히

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

설명하면, 먼저 수침탈황 방법은 황성분을 1단계만으로 제거하는 장점이 있으나, 현재의 촉매반응 기술로는 황함량을 어느 농도이하로 줄이기 어렵고, 고온, 고압하에서 많은 수소가 소비되어 경제적인 측면 및 올레핀의 포화반응에 의해 세탄가 및 옥탄가가 감소하는 등의 많은 문제점이 알려져 있다. 반면에, 산화탈황방법은 산화제를 사용한 산화탈황에 의해 황화합물을 극성을 가진 친수성인 산화황화합물로 전환시켜 소수성인 물질로부터 분리하는 방법으로, 추출 및 흡착 등의 2차적인 분리공정이 필요한 단점은 있지만, HDS 반응에서 반응성이 낮아 분리가 어려운 4,6-디메틸디벤조디오펜(4,6-dimethyl-dibenzothiophene) 같은 방향족 화합물도 산화황화합물로 쉽게 전환시킬 수 있는 장점이 있어, HDS 반응에 비해 훨씬 낮은 농도까지 황성분을 제거할 수 있는 장점이 있는 것으로 알려져 있다[4,9].

따라서 본 연구에서는 경제성이 우수하고, 황화합물의 농도를 대폭 낮출 수 있는 공정의 개발을 위한 일환으로, 수송유중에서도 황성분의 농도가 매우 높은 경유유분인 LCO를 사용하여 산화탈황 반응을 거친 원료를 사용하여, 여기에 포함된 산화황화합물을 제거하기 위한 분리방법으로 용매추출에 관한 연구를 수행하였다. 즉, 사용한 LCO 원료는 당 연구팀에서 개발한 선택산화방법에 의해 황성분을 산화황화합물로 전환시켜 사용하였다[9]. 현재까지 용매추출 방법은 석유제품에서 방향족 화합물을 분리하는 대표적인 방법으로 사용되고 있는데, 지금까지는 콜타르 및 중질유(LCO)의 탈방향족성분의 분리등에 관한 연구가 수행되어 왔으며[10, 11]. 본 연구에서는 이러한 선행연구를 기초로 다양한 용매를 사용한 산화황화합물을 선택적으로 분리에 초점을 맞추었다. 즉, 용매로 비극성인 LCO 내에 포함된 극성물질인 산화황화합물을 분리하기 위해 N-메틸피롤리돈, 에틸아세테이트, 디메틸포름알데하이드, 이소프로필알코올, 아세토니트릴, 메틸알코올, 물 등의 다양한 극성용매를 단독, 혹은 혼합용매를 사용하여 용매추출의 실험을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

LCO는 SK에너지(주)로부터 제공받아 사용하였으며(SK-LCO), 비중은 0.999, 황 함량은 8,000 ppm, 질소 함량은 796 ppm이며, 총 방향족 함량은 81.9 vol%(mono-방향족: 6.3%, di-방향족: 75.1%, tri-방향족: 0.5%), 증류시 비점은 초기 비점은 288 °C, 최종비점은 350 °C 이었다. 실험원료로 사용한 LCO는 SK-LCO를 사용하여 선택산화 반응에 의해 산화황화합물로 전환시킨 후 사용하였으며(이하 LCO로 나타냄), 반응 후 황성분은 일부 침전되어 제거되어 3,750

ppm의 산화황화합물이 포함되어 있었다[9]. 황화합물의 분석은 틀루엔 용매를 사용하여 적절히 농도로 희석하여 GC-PFPD(Pulsed flame photometric detector)를 사용하여 분석하였으며, GC 컬럼은 BP-1(30 m × 0.32 mm capillary)이며, 분석시 적용한 컬럼온도는 200 °C/2분//10 °C/min//300 °C/2분 이었다.

LCO에 포함된 산화황화합물은 그 종류에 매우 다양하여 복잡한 형상을 나타내었는데, 시약으로 구입이 가능한 DBT(Dibenzothiophene, Aldrich 제품, 98%), 4-MDBT(4-Methyldibenzothiophene, Aldrich 제품, 96%), 4,6-DMDBT(4,6-Dimethyldibenzothiophene, Wako 제품, 97%)를 구입하여, 단일성분에 관한 산화탈황 실험을 실시한 후, GC상의 피크위치를 통해 각 산화황화합물을 확인하였다. 또한 총 황함량 분석은 황함량 분석기(Total sulfur analyzer, Antek, 9,000 LLS)를 사용하였다. 마지막으로, 용매추출 실험시 사용한 용매의 종류는 Table 1에 제시하였다. 즉, 용매추출에 의해 LCO로부터 산화황화합물을 선택적으로 제거하기 위해 용매의 선정은 매우 중요한데, LCO가 소수성인데 반해, 여기에 포함된 산화황화합물은 극성을 갖는 친수성성질을 갖고 있기 때문에 다양한 극성을 가진 유기용매를 선정하였다.

2-2. 실험 방법

산화반응후 LCO를 원료로 사용하여 여기에 포함된 산화황화합물을 분리하기 위해 용매를 사용한 기준에 알려진 추출실험절차에 따라 평형 추출을 실시하였다[9, 10]. 실험장치는 프로펠러형 교반기가 장착된 원통형 유리교반조를 사용하였다. 추출실험은 상온, 상압하에서 적절량의 용매와 LCO를 교반조에 주입하고, 일정한 교반 속도인 200 rpm에서 20분정도 교반을 실시하면서 평형에 도달시킨 후 정지시켜, 추잔상(raffinate)과 추출상(extract)으로 상분리를 시켰다. 또한 다단 평형추출시에는 추잔상을 차 회의 평형추출의 원료

Table 2. Typical Experimental Conditions on Solvent Extraction using LCO after Oxidation

System	
Feed : LCO after oxidation	
Solvent : n-Methyl-2-pyrrolidone(NMP) + water	
Contact time (min)	200
Initial volume fraction of water in solvent [-]	0.25-0.35
Number of stage, n [-]	1-5
Rate of impeller [rpm]	200
Temperature [°C]	25
Volume of liquid [ml]	2-100
Volume ratio of solvent and raffinate phase entering stage n, S_m/R_{n-1} [-] (n=1-5)	1

Table 1 Solvents used for Solvent Extraction of Sulfone Compounds in LCO

Solvent	CAS number	F.W	b.p. (°C)	*Solubility parameter	S.G. (g/ml)
n-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)	872-50-4	99.13	202	23.7	1.026
Iso-propylalcohol (IPA)	67-63-0	60.10	82.3	23.4	0.782~0.795
Dimethylformamide (DMF)	68-12-2	73.09	153	24.7	0.952
Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	67-68-5	78.13	189	26.4	1.100~1.105
Acetonitrile (Ac.N)	75-05-8	41.05	81~82	30	0.789
Ethyl acetate (EA)	141-78-6	88.11	76~77	18.2	0.902
Acetic acid (AA)	64-19-7	60.05	118.1		1.05
Methyl alcohol (MeOH)	67-56-1	32.04	64.7	29.7	0.79
Water	7732-18-5	18.02	100	48	1

*Hilderbrand solubility parameter

로 사용하였으며, 추잔상(LCO)과 추출상의 산화황화합물의 분석은 GC-PFPD를 사용하였다. Table 2에는 대표적인 용매추출 실험조건을 제시하였다. 용매추출에 의한 분리는 기본적으로 LCO와 추출용매를 잘 혼합하여 평형에 도달시킨 후, 이어서 교반을 멈추고 정체시켜, 추잔상(raffinate)인 LCO층과 추출상(extract)인 용매층으로 층분리하는 조작이다. 따라서 사용한 용매는 LCO와 층분리가 일어나야 하며, 포함된 산화황화합물을 선택적으로 추출하는 능력을 가져야 한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 추출용매의 선정

용매추출시 사용한 LCO는 당 연구팀에서 개발한 산화탈황 방법에 의해 LCO 중에 황 성분을 산화황화합물로 전환시킨 후 사용하였는데[9], Fig. 1에서 알 수 있듯이, 다양한 산화황화합물로 구성되어 있었다. 본 용매추출에서 산화황화합물의 제거율은 초기 원료 LCO로부터 용매추출에 의해 산화황화합물의 제거정도로 나타내었다. 즉, GC-PFPD를 사용하여 용매추출 전과 후의 LCO 내의 산화황화합물의 총 GC 면적 및 각 성분의 GC 면적의 비율로 정의하였다. 따라서 산화황화합물의 제거율이 클 수록, 초기 산화황화합물을 기준으로 더 많은 산화황화합물이 용매추출을 의해 LCO로부터 제거되는 것을 의미한다.

먼저 Table 1에 제시한 각 유기용매를 단독으로 사용하여 LCO로부터 추출 능력을 비교하였는데, 단일 용매에서는 LCO와 용매간의 혼화성이 뛰어나, 수일 이상 정체하여도 층분리가 일어나지 않았다. 실제 LCO의 액체비중은 거의 1.0 정도로 사용한 용매와 비중이 어느 정도 차이가 있어, 층분리가 일어나야 하는데, 사용한 극성인 용매가 LCO 중의 포함된 주요성분인 방향족 성분들에 관한 용해도가 매우 커서 LCO와 잘 혼합하는 성질에 기인하여, 층분리를 어렵게 하는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 연구에서는 추출용매로 적절한 양의 물을 유기용매에 추가한 혼합용매를 사용하여 추출실험을 실시하였다.

Fig. 2에는 1차 용매추출시 산화황화합물의 제거율에 관한 혼합용매중 유기용매 종류의 영향을 나타내었다. 여기서, 혼합용매인 유기용매와 물 및 LCO와 혼합비율은 유기용매 : 물 : LCO=0.75 :

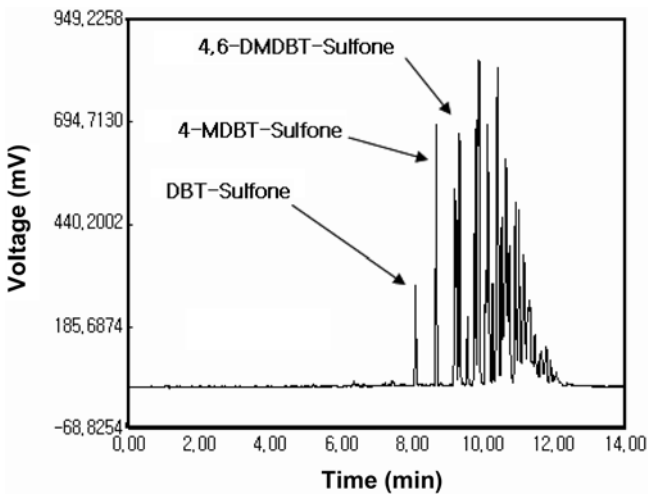


Fig. 1. Typical GC-PFPD result on sulfone compounds in LCO after oxidative desulfurization.

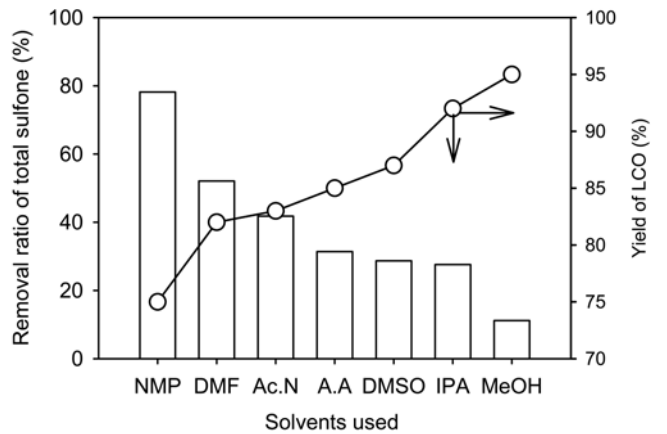


Fig. 2. Removal ratio of total sulfone by 1'st solvent extraction using different kind of solvents at constant solvent/LCO ratio (solvent : water : LCO = 0.75 : 0.25 : 0.3 (vol%)).

0.25 : 0.3(부피비)로 일정하게 고정하였다. 실험결과, 혼합용매중 유기용매의 종류에 따라 용매추출 효율은 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었는데, 유기용매로 NMP를 사용한 경우에는 초기 원료 LCO 내의 산화황화합물을 기준으로 약 80% 정도를 추잔상인 원료 LCO층으로 분리, 제거하였으며, 메탄올의 경우에는 10% 내외로 가장 낮은 추출 효율을 나타내었다. 또한 용매의 극성정도를 구분하는 용매특성(Hilderbrand solubility parameter) 값[6]과는 어떤 뚜렷한 연관성은 나타나지 않은 것으로 보아 LCO 내에 포함된 다양한 성분이 ppm 단위로 포함되어 있는 산화황화합물이 LCO로부터 분리할 때, 분리에 복합적으로 영향을 나타내는 것으로 사료된다. 사용한 용매종류에 따른 LCO의 회수 수율은 NMP의 경우에는 75% 정도, 메탄올의 경우에는 95% 정도를 나타내었다. 추출용매로 물과 NMP의 혼합용매를 사용한 경우, NMP의 LCO의 용해도 기인하여 LCO의 수율을 낮추지만 산화황화합물을 선택적으로 능력이 매우 우수하여 적절한 혼합용매로 판단된다.

3-2. 물과 NMP의 혼합용매를 사용한 LCO의 용매추출

Fig. 3과 4에는 LCO로부터 산화황화합물의 용매추출 분리를 위

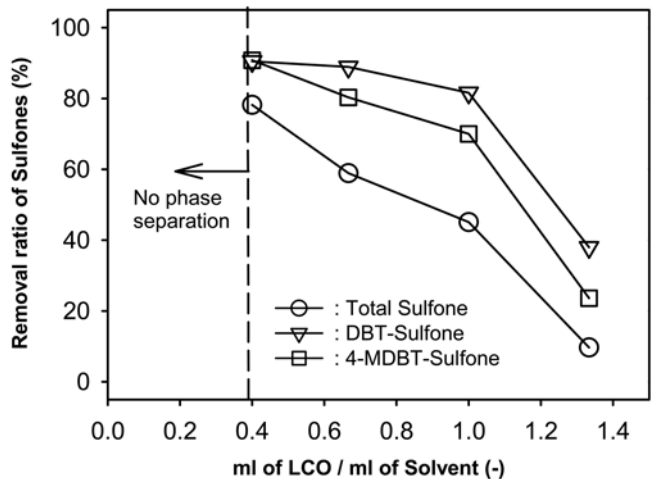


Fig. 3. Effect of LCO/mixed solvent on the removal of sulfones by 1'st solvent extraction at constant solvent ratio (NMP : water = 0.75 : 0.25 (vol%)).

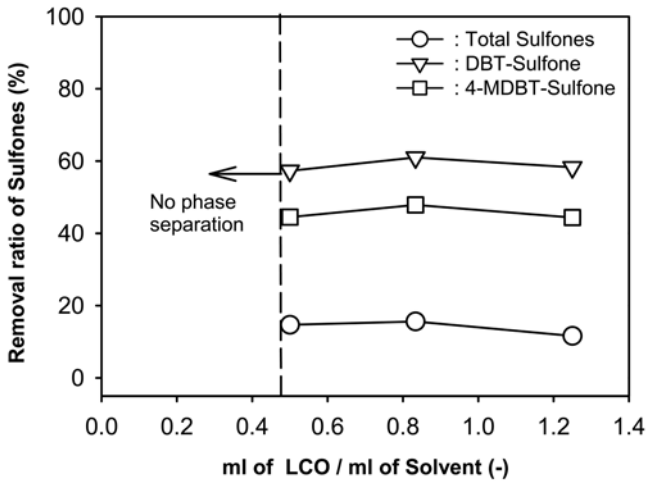


Fig. 4. Effect of LCO/mixed solvent on the removal of sulfones by 1'st solvent extraction at constant solvent ratio (NMP : water = 0.6 : 0.4 (vol%)).

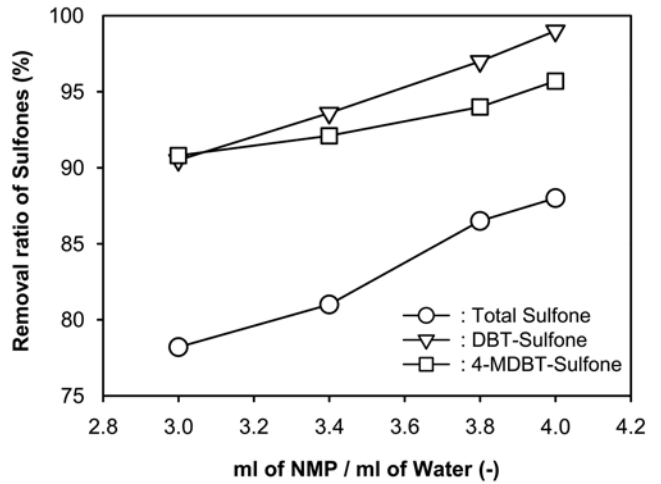


Fig. 5. Effect of NMP/water on removal of sulfone by 1'st solvent extraction at constant solvent ratio (water : LCO=0.25 : 0.3 (vol%)).

한 원료 LCO/혼합용매의 비율에 관한 영향을 나타내었다. Fig. 3에서는 혼합용매의 조성을 NMP : 물(부피비)=0.75 : 0.25인 NMP/물=3으로 고정하였으며, Fig. 4에서는 NMP : 물(부피비)=0.6 : 0.4인 NMP/물=1.5로 낮추어 실험한 결과이다. 먼저 Fig. 3의 결과를 살펴보면, LCO/혼합용매=0.4 이하에서는 층분리가 일어나지 않았으며, 이 이상에서는 LCO 중에 산화황화합물의 제거율이 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, LCO/혼합용매=0.4일 때, 가장 좋은 제거율을 나타내어 높은 분리효율을 나타내었는데, LCO양이 어느 이하로 낮아지면 상대적으로 용매양이 증가하여, 용매에 의해 LCO를 녹이는 용해도가 증가하여 용매층과의 층분리가 어려워지며, 반대로 용매에 비해 원료 LCO가 과량인 경우에는 층분리는 유리하지만, LCO 내의 산화황화합물의 용매추출능력은 떨어지게 현상을 나타내었다. 또한 LCO내 각 특성성분의 산화황화합물 제거율을 살펴보면, DBT-sulfone이 4-MDBT-sulfone 보다 상대적으로 쉽게 원료 LCO로 부터 제거되었는데, 이는 일정한 용매에서 분자량이 상대적으로 작은 물질이 용해도가 더 큰 값을 가지기 때문으로 생각된다. 또한 Fig. 4의 결과는 Fig. 3의 결과에 비해, NMP/물의 비율을 3.0에서 1.5로 낮추어 원료 LCO로부터 산화황화합물의 제거율에 나타난 결과로, Fig. 3과 비교할 때 동일한 원료 LCO/용매의 부피비에서는 NMP/물의 비율이 낮은 경우가 NMP양의 상대적으로 작은 양에 기인하여 추출효율이 낮아지는 경향이나, LCO/용매=1.3에서는 거의 유사한 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, LCO에 비해 혼합용매중 NMP양이 증가하면 LCO로부터 산화황화합물의 추출효율은 증가하나, LCO도 함께 용해시키기 때문에 LCO층과 용매층간의 층분리가 어려워지는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 기초로, 혼합용매를 사용한 LCO로부터 산화황화합물의 용매추출의 메커니즘은 다음과 같이 추정할 수 있다. 즉, 혼합용매의 한 성분으로 추가한 물은 LCO 및 여기에 포함된 산화황화합물과에 관한 용해도가 거의 없으나, 용매와 혼합한 혼합용매인 경우 추진상인 LCO와 추출상인 물을 포함한 혼합용매층으로 층분리를 촉진시키며, 추출에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 즉, 유기용매인 NMP는 극성용매로 LCO 내에서 포함된 산화황화합물과 물에 동시에 친화력을 가지나, 상대적으로 용해도가 낮은 LCO층으로부터 혼합용매층으로 층분리될 때, LCO 내에 포함된 산화황화합물

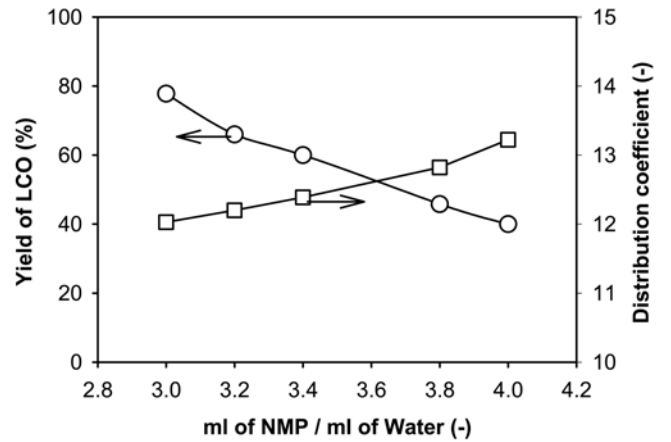


Fig. 6. Effect of NMP/water on yield and distribution coefficient of LCO by 1'st solvent extraction at constant solvent ratio (water: LCO = 0.25 : 0.3 (vol%)).

을 혼합용매층으로 선택적인 이동하여 분리하는 역할을 한다. 따라서 LCO층과 혼합용매층으로 분리되면서 산화황화합물은 혼합용매층으로 추출되는데, 혼합용매중 NMP가 LCO에 비해 어느 이상의 농도일 경우에는 층분리에 걸리는 시간이 너무 길어져, 층분리가 어려운 문제점이 있었다.

Fig. 5에는 LCO 중에 산화황화합물의 제거율에 관한 혼합용매인 NMP/물의 부피비 영향을 나타내었으며, Fig. 6에는 LCO중에 산화황화합물의 분배계수와 LCO의 수율에 관한 혼합용매인 NMP/물의 부피비 영향을 각각 나타내었다. 여기서 물 : LCO=0.25 : 0.3(부피비)로 일정하게 고정하였다. LCO 수율은 원료 LCO 초기양을 기준으로 상분리 후 추진상으로 분리된 LCO양의 무게비에 의해 구하였다. 또한 분배계수(m_1)는 추출 조작 후, 추출상 및 추진상 각각의 총 산화황화합물의 질량분율($m_1=y/x_1$)로 정의하였다[10, 11]. Fig. 5에서 알 수 있듯이, NMP/물(부피비)의 비율이 증가 할수록, LCO내의 산화황화합물의 제거율은 크게 증가하는 것을 알 수 있으며, Fig. 6의 LCO 중의 총 산화황화합물에 관한 분배계수값도 유사한 경향을 나타내었는데, 그 값은 약 12~13정도로 추출 효율은 매우 우수하였다. 이는 앞서도 설명했듯이, 용매인 NMP가 LCO에 포함된 산화황

화합물의 선택적인 추출에 기인하나, 반면에 LCO층의 수율은 이에 비례하여 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 6). 이러한 결과를 종합해 볼 때, NMP/물의 혼합용매를 사용하여 1차 용매추출시 LCO내 산화황화합물의 약 80%를 제거하기 위해선, NMP/물의 부피비는 3.2 이하로 유지되어야 하며, LCO의 수율은 약 70% 정도임을 알 수 있었다. 따라서 선택산화 반응 후, 용매추출시 원료로 사용한 LCO내의 산화황화합물 농도가 3,750 ppm인 것으로 감안 할 때, 1단 추출에 의해서 약 300 ppm 정도의 산화황화합물이 추산상인 LCO층으로 분리되기 때문에, 목표로 하는 20 ppm 이하로 낮추기 위해선 다단계로 용매추출을 반복하여 산화황화합물의 제거율을 증가시켜야 할 것으로 판단된다.

3-3. 물과 NMP의 혼합용매를 사용한 다단 용매추출

Fig. 7과 Fig. 8에는 다단 용매추출에 의한 LCO 내의 산화황화합물 제거율을 나타내었다. Fig. 7에서는 1단에서 4단까지 용매추출시

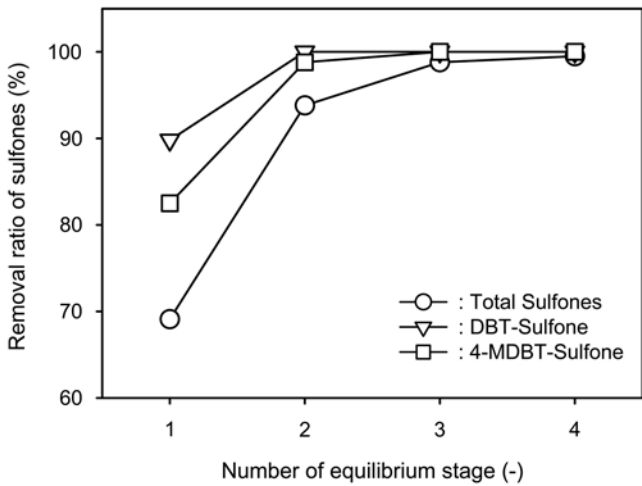


Fig. 7. Effect of equilibrium stage number on sulfones extraction (sulfones in LCO/sulfones in Feed) by multi-stage solvent extraction. 1'st -4th extraction; mixed solvent (NMP : water) : LCO = 1.0 (0.75 : 0.25) : 0.3 (vol %).

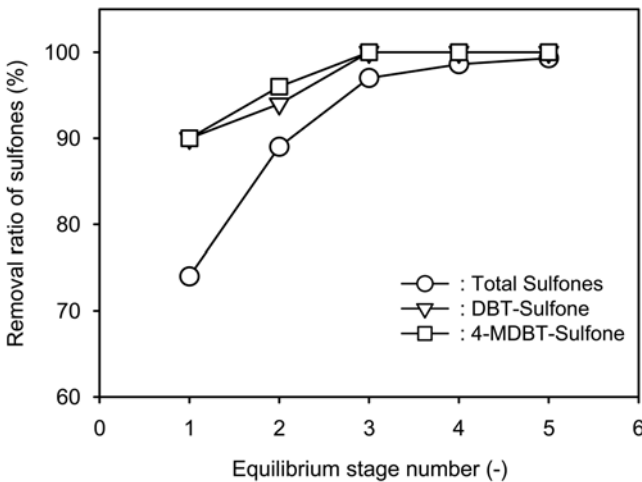


Fig. 8. Effect of equilibrium stage number on sulfones extraction (sulfones in LCO/sulfones in Feed) by multi-stage solvent extraction. 1'st extraction; NMP : water : LCO = 0.75 : 0.25 : 0.3 (vol%). 2nd - 5th extraction; NMP : water : LCO = 0.75 : 0.25 : 1.0 (vol%).

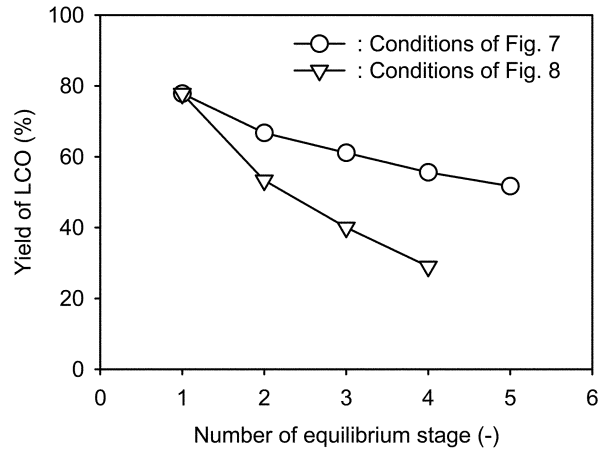


Fig. 9. Effect of equilibrium stage number on the yield of LCO (amount of LCO/amount of feed) by multi-stage solvent extraction.

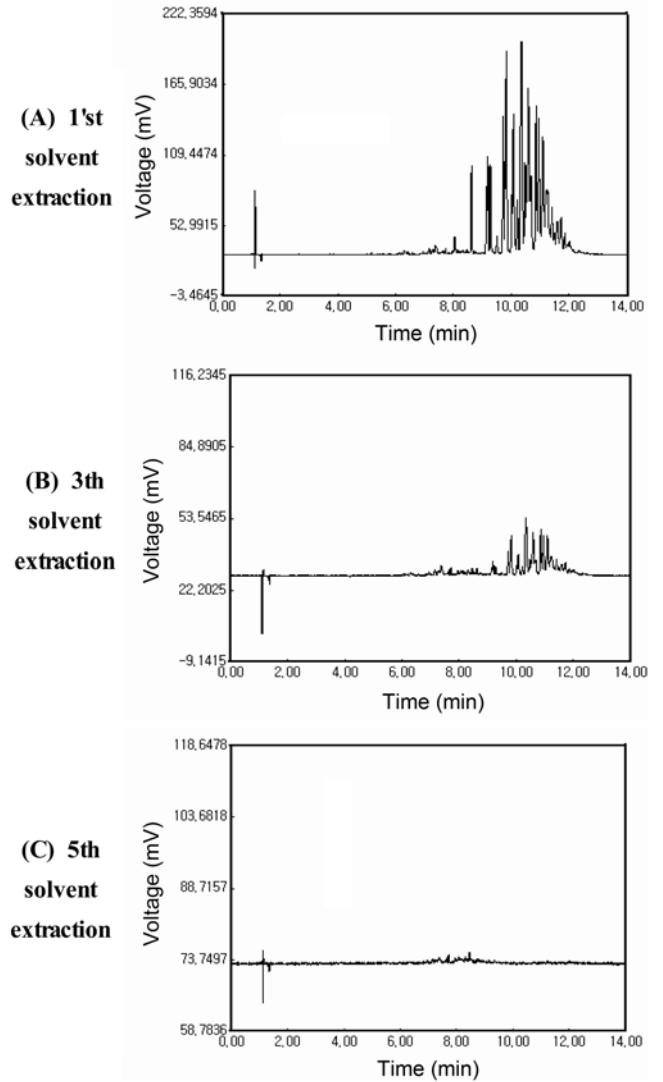


Fig. 10. GC-PPFD analysis on multi-stage solvent extraction by same conditions with Fig. 9. (A) 1'st extraction (B) 3th extraction, (C) 4th extraction.

사용한 용매/LCO의 비율을 일정하게 고정한 조건인 NMP : 물 : LCO(부피비)=0.75 : 0.25 : 0.3에서 실험을 실시한 결과이며, Fig. 8

에서는 LCO의 회수율을 증가시키기 위해, 1단 추출시에는 NMP : 물 : LCO=0.75 : 0.25 : 0.3에서 실시한 후, 2단에서 5단까지는 LCO 양을 증가시켜 NMP : 물 : LCO(부피비)=0.75 : 0.25 : 1.0에서 실시한 결과이다. 즉, 1단 추출 후, 추산상인 LCO의 양을 기준으로 위의 용매조건하에서 반복하여 용매추출을 실시한 결과이다. Fig. 7과 8의 두 결과를 비교해 보면, LCO로부터 산화황화합물을 99.5% 이상 제거하기 위해선, Fig. 7의 조건에서는 4차 추출이 필요하며, Fig. 8의 조건에서는 5차 추출이 필요함을 알 수 있었다. 또한 각 추출성분 중에는 분자량이 상대적으로 작은 DBT-sulfone이 4-MDBT-sulfone에 비해 쉽게 제거됨을 알 수 있었다. 또한 총 산화황화합물에 관한 분배계수는 다단 용매추출을 거치면서 Fig. 7의 조건이 Fig. 8의 조건에 비해 상대적으로 약간 큰 값을 나타내었다.

Fig. 9에는 Fig. 7과 8의 동일한 조건에서 LCO 수율에 관한 다단 평형추출의 영향을 나타내었다. 다단 평형추출 단계를 거치면서 추산상에서 얻어진 LCO 양의 감소는 피할 수 없으며, 전자인 Fig. 7의 조건이 Fig. 8의 조건에 비해 2단 추출 이후 LCO를 기준으로 유기용매의 사용이 증가하는 것에 기인하여 추산상에서 얻어진 LCO 양인 LCO 수율은 상대적으로 낮음을 알 수 있었다. Fig. 10에는 Fig. 9의 추출단계에 따른 산화황화합물의 GC-PFPD를 사용하여 분석한 결과를 나타내었다. Fig. 1의 LCO 원료내에 포함된 산화황화합물의 GC 피크 면적을 기준으로 용매추출 단계를 거치면서 피크 면적은 감소하는 경향을 나타내었는데, 분자량이 낮은 DBT-sulfone과 4-MDBT-sulfone은 2단 추출 이후에는 거의 제거됨을 알 수 있었다. 즉, 앞서도 설명했듯이, 분자량이 낮은 산화황화합물이 상대적으로 쉽게 제거할 수 있는 것을 알 수 있었으며 분자량이 큰 물질들은 2단 추출 이후에도 여전히 일부 남아있어 다단추출이 필요함을 알 수 있었다. 결과적으로 향후 추출탑 설계시에는 추출용매의 사용량에 따른 장치크기의 증대와 용매조성의 변경에 따른 두개의 추출탑의 운전조건등을 복합적으로 고려할 필요가 있는 것으로 생각되며, 용매상인 NMP 및 물의 혼합중에 녹아있는 LCO의 분리를 위해 비극성인 유기용매의 선정과 역추출, 물과 NMP의 분리등을 함께 고려해야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

산화반응 후 얻어진 LCO에 포함된 극성을 가진 산화황화합물을 제거하기 위해 여러 극성을 가진 용매를 사용하여 용매추출에 관한 실험을 수행하였다. 실험결과, 단일 유기용매를 사용한 경우에는 LCO와의 층분리가 거의 일어나지 않았으며, 유기용매와 잘 혼합되는 물을 일부 첨가한 경우에는 추출효율이 크게 증대하였다. 혼합용매로는 물에 NMP를 혼합한 혼합용매가 가장 적합하였으며, 적절한 조성 비율은 물 : 용매 : LCO=0.25 : 0.75 : 0.3(부피비)였다. 포함된 산화황화합물 중에는 분자량이 상대적으로 작은 DBT-sulfone이 사용한 용매에 관한 용해도의 증가에 기인하여 분자량이 큰 4-MDBT-

sulfone에 비해 LCO로부터 쉽게 제거되었으며, LCO내에 포함된 다양한 분자량이 큰 황화합물들에 기인하여 99.5% 이상으로 산화황화합물을 제거하기 위해선, 4단 이상의 평형추출이 요구되었다.

참고문헌

- Ramirez-Verduzco L. F., Torres-Garcia, E., Gomez-Quintana, R., Gonzalez-Pena, V. and Murrieta-Guevara, F., "Desulfurization of Diesel by Oxidation/Extraction Scheme: Influence of the Extraction Solvent," *Catalysis Today*, **98**, 289-294(2004).
- Yang, L., Li, J., Yuan, X., Shen, J. and Qi, Y., "One Step Non-hydrodesulfurization of Fuel Oil; Catalyzed Oxidation Adsorption Desulfurization over HPWA-SBA-15," *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **262**, 114-118(2007).
- Yen, T. F., Mei, H. and Lu, S. H.-M., "Oxidative Desulfurization of Fossil Fuels with Ultrasound," U.S. Patent No. 6,402,939 B1(2002).
- Antonio, C., Avelino, C., and Marcelo, E. D., "Catalytic Oxidative Desulfurization (ODS) of Diesel Fuel on a Continuous Fixed-bed reactor," *J. of Catalysis*, **242**, 299-308(2006).
- Joseph, A. K. and Timothy, A. B., "Removal of Sulfur-Containing Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams," U.S. Patent No. 6,368,495 B1(2002).
- Gary, M. M., Farhan, M. A.-S. and Bashir, O. D., "Diesel Oil Desulfurization by Oxidation and Extraction," U.S. Patent No. 2007/0051667 A1(2007).
- Hung, T.-B., Yi, H., Jyh, H. Shen., Hung, C. and Chung, K. T.-T., "Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of Petroleum Oils," WO 2006/060147 A1(2006).
- Antonio, C., Avelino, C. A. and Marcelo, E. D., "Catalytic Oxidative Desulfurization (ODS) of Diesel Fuel on a Continuous Fixed-bed Reactor," *Journal of Catalysis*, **242**, 299-308(2006).
- Jeong, S. Y., Kim, C. U., Chae, H. J. and Jeong, K. E., "Catalysis for Selective Oxidative Desulfurization and Preparing Method for the same," Korean Patent Appl. No. 10-2007-0139303(2007).
- Kim, S. J., Chun, Y. J. and Jeong, H. J., "Separation and Recovery of Indole from Model Coal Tar Fraction by Batch Concurrent 5 Stages Equilibrium Extraction," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **18**(2), 168-170(2007).
- Kim, S. J., Kim, S. C. and Kawasaki, J., "Separation and Purification of 2,6-Dimethylnaphthalene in the Light Cycle Oil (1) - Concentration of a Mixture of Dimethylnaphthalene Isomers in the Light Cycle Oil," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**(1), 162-170(1996).
- Xu, H. N. and He, C.-H., "Separation and Purification of Puerarin with Solvent Extraction," *Separation and Purification Technology*, **56**, 397-400(2007).