

## 에멀존형 液體膜에 의한 벤젠-싸이클로헥산 혼합물의分離

張炳模\* · 鄭泰秀

成均館大學校 工科大学 化學工學科  
(1985년 6월 11일 접수, 1987년 3월 30일 채택)

## Separation of Benzene-Cyclohexane Mixture by Emulsion-Type Liquid Membrane

Byeung-Mo Chang\* and Tai-Soo Chung

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 170, Korea  
(Received 11 June 1985; accepted 30 March 1987)

### 요 약

비점차가 작은 벤젠-싸이클로헥산 혼합물의 분리에 있어서 에멀존형의 액체막을 사용하여 혼합물의 조성, 용매/혼합물 체적비, 계면활성제와 글리세롤의 농도 등이 분리계수에 미치는 영향을 실험연구하였다.

조성의 변화에 따라서는 에멀존과 용매와의 접촉시간이 10분인 경우 분리계수의 평균치가 5.74로서 증류에 의한 분리보다 훨씬 용이하고, 용매/혼합물 체적비는 4 일 때 벤젠의 투과는 최대로 되었으며 벤젠-싸이클로헥산 혼합물중 벤젠의 상대용해도비가 크기 때문에 벤젠의 농도가 70 mol% 까지는 농도가 증가할수록 분리계수는 증가한다.

계면활성제의 농도가 1 wt% 이하에서는 접촉시간이 증가함에 따라 분리계수가 급격히 증가하나, 1 wt% 이상에서는 접촉시간이 증가하여도 분리계수에는 거의 영향을 미치지 못하므로 계면활성제의 농도가 1 wt% 이하에서 가장 효과적이며 막강화제인 글리세롤의 농도는 50 wt%에서 가장 효과적이었다.

**Abstract**— In the separation by emulsion-type liquid membrane of benzene-cyclohexane mixture (the difference between the boiling points of the two components is small), the effects of feed composition, the volume ratio of solvent to feed, surfactant concentration and glycerol concentration on the separation factor have been studied.

As the average separation factor of 5.74 for this system at the contact time of 10 minutes for various feed composition, this technique has been found much more effective than the distillation method. Since the relative solubility ratio of benzene in benzene-cyclohexane mixture is greater than that of cyclohexane, the separation factor has been found to increase as the concentration of benzene increases up to 70 mol per cent. It has also been found that the permeation of benzene has reached the maximum value when the volume ratio of solvent to feed is equal to four.

The separation has been most effective at the concentration of the surfactant below one weight per cent in which the separation factor increases rapidly with increasing contact time, while the contact time has nearly no effect on the separation factor at the surfactant concentration above one weight per cent. The separation factor has also been effective at the glycerol concentration of 50 weight per cent.

\*現住所: 韓國化粧品工業株式會社

## 1. 서 론

혼합물을 분리, 정제하기 위한 기술에는 물질의 화학적, 물리적 특성을 이용한 여러가지 방법이 개발되어 사용되고 있으나, 이런 기술들은 산업의 발전에 따라 고도의 효율과 소모 에너지의 절감을 요구하고 있다. 현재 여러가지 분리, 정제기술 중에서 상변화에 따른 잠열을 필요치 않는 방법의 하나로 막을 이용한 분리기술에 대하여 많은 연구가 계속되고 있으며 특히 최근에 액체막에 의한 분리공정에 대해서 많은 연구가 수행되고 있다. 일반적으로 액체막은 용매에 계면활성제, 담체, 막강화제 등을 첨가하여 용액과 용액의 계면에 박막상을 형성시켜 사용하는 것으로, 그 용액이 수용액일 [1, 2] 경우에는 유기계의 액체막 (즉, 수상/유상/수상계로서 막강화제는 유동파라핀을 사용)이 사용된다. 또 용액이 유기용매로 [2] 된 경우에는 수용액계의 액체막 (즉, 유상/수상/유상계로서 막강화제는 글리세롤을 사용)이 사용된다. 이때 형성된 액체막과 용액은 서로 용해되지 않도록 선정해야 한다. 막의 형상으로 대별하여 보면 [2, 3] 현재 액적형 (Single droplet type), 에멀존형 (Emulsion-type liquid membrane or liquid surfactant membrane), 격막형 (Supported liquid membrane) 등 세 종류로 제안되어 있다. 본 연구에서는 에멀존형 액체막으로써 벤젠과 사이클로헥산 혼합물의 분리조작중 중요 인자로서 혼합물 조성, 용매 (external phase)/혼합물 (internal phase) 체적비, 계면활성제의 농도, 글리세롤의 농도 등이 에멀존과 용매와의 접촉시간에 따라서 분리계수에 미치는 영향을 실험연구하였다.

## 2. 물질전달의 투과기구

벤젠-사이클로헥산 물질전달기구를 Fig. 1에서와 같이 간단한 투과모형 [4, 5]으로 보면 시간  $\theta$  동안 두께  $x$  의 막을 투과하는 벤젠의 투과속도는 다음 식과 같다.

Fick의 제 1법칙을 이용하여 벤젠에 대해서

$$\frac{dn_B}{d\theta} = D_B S \left( \frac{C_B - C'_B}{x} \right) \quad (1)$$

여기서  $n_B$ 는 막을 투과하는 벤젠의 g-mol 수이고  $D_B$ 는 벤젠에 대한 투과계수이며  $S$ 는 막의 표면적이다. 또한 사이클로헥산에 대해서는

$$\frac{dn_{CH}}{d\theta} = D_{CH} S \left( \frac{C_{CH} - C'_{CH}}{x} \right) \quad (2)$$

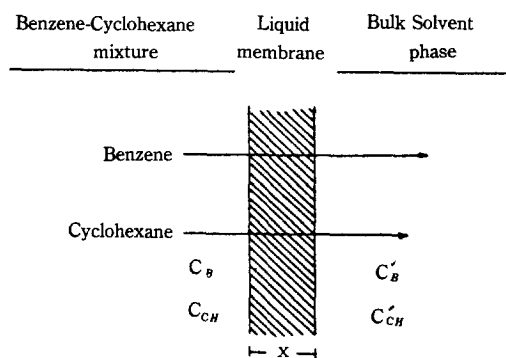


Fig. 1. Simplified liquid membrane model.

이다. (1)과 (2)를 정리하면, 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dn_B}{dn_{CH}} = \frac{D_B}{D_{CH}} \frac{(C'_B - C_B)}{(C'_{CH} - C_{CH})} \quad (3)$$

여기서  $D_B/D_{CH}$ 를 상대투과비  $\alpha_{B,CH}$ 로 표시하면

$$\frac{dn_B}{dn_{CH}} = \alpha_{B,CH} \frac{(C'_B - C_B)}{(C'_{CH} - C_{CH})} \quad (4)$$

이 된다. 따라서 식 (4)는 사이클로헥산에 대한 벤젠의 농축 및 분리되는 두 성분에 대한  $\alpha_{B,CH}$ 의 함수로서 나타내고 있다. 또한 농도의 미소변화구간에서는  $\Delta n_B$ 는  $\Delta C_B$ 에,  $\Delta n_{CH}$ 는  $\Delta C_{CH}$ 에 비례하므로 다음 식이 성립한다.

$$\frac{\Delta n_B}{\Delta n_{CH}} = \frac{\Delta C_B}{\Delta C_{CH}} \quad (5)$$

이 되고, 식 (4)를 다시쓰면

$$\frac{\Delta n_B}{\Delta n_{CH}} = \alpha_{B,CH} \frac{(C_B - C'_B)}{(C_{CH} - C'_{CH})} \quad \text{혹은} \quad \alpha_{B,CH} = \frac{\Delta C_B}{\Delta C_{CH}} \frac{(C_{CH} - C'_{CH})}{(C_B - C'_B)} \quad (6)$$

이 된다. 그리고 초기에는  $C' = 0$ 이므로

$\alpha_{B,CH} = \frac{\Delta C_B}{\Delta C_{CH}} \cdot \frac{C_{CH}}{C_B}$ 로 표시할 수 있으며 용매 (케로신)내의 벤젠과 사이클로헥산의 농도변화와 에멀존내의 농도변화로부터 용이하게  $\alpha_{B,CH}$ 를 산출할 수 있다.

$$\alpha_{B,CH} = \frac{\text{Distribution coefficient of benzene}}{\text{Distribution coefficient of cyclohexane}} = \frac{\text{mole fraction of benzene in solvent phase}}{\text{mole fraction of benzene in emulsion phase}} \cdot \frac{\text{mole fraction of cyclohexane in solvent phase}}{\text{mole fraction of cyclohexane in emulsion phase}}$$

(7) 이렇게 산출되는  $\alpha$ 는 선택도 혹은 분리계수와 같고 증류에서의 비휘발도 그리고 추출에서의 선택도와 같이  $\alpha$ 의 값이 1보다 클수록 분리가 용이함을 의미한다. 분리하는 물질들의 용해도차, 막의 형성에 사용되는 계면활성제의 종류, 액체막의 두께, 온도, 용매와의 접촉시간 등 여러 인자가 분리계수  $\alpha$ 에 미치는 영향은 광범위하게 연구되어 왔다[6, 7, 8, 9].

### 3. 실험

#### 3-1. 시약

벤젠과 싸이클로헥산은 일본 東京化成의 특급시약을 사용하였으며 계면활성제로는 일본 Junsei사의 특급시약인 소듐도데실라우릴레이트를 10일간 데시케이터에서 수분을 제거한 후 사용하였다. 막강화제로는 일본 Junsei사의 특급시약인 글리세롤, 용매로는 일본 Junsei사의 시약 1급인 케로신을 사용하였다.

#### 3-2. 실험장치

장치는 Fig. 2와 같이 회분식공정으로 조작하였다. 혼합기는 300 ml 비이커, 유화기와 접촉기는 500 ml 비이커, 정치기는 500 ml 분액깔대기를 사용하였으며, 혼합기, 유화기, 접촉기에 사용된 교반기는 직경 40 mm의 four blade로서 속도조절이 가능하였다.

정치기에서 분리된 유화액적을 파괴하기 위한 기술 [10]에는 전기충동, 원심분리 및 가열하는 방법 등이 있는데, 본 실험에서는 가열하는 방법을 적용한

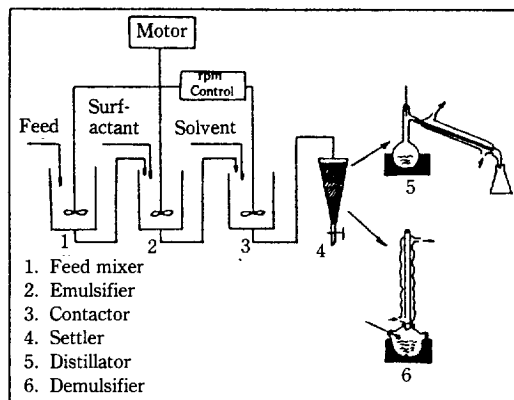


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for separation by liquid surfactant membrane.

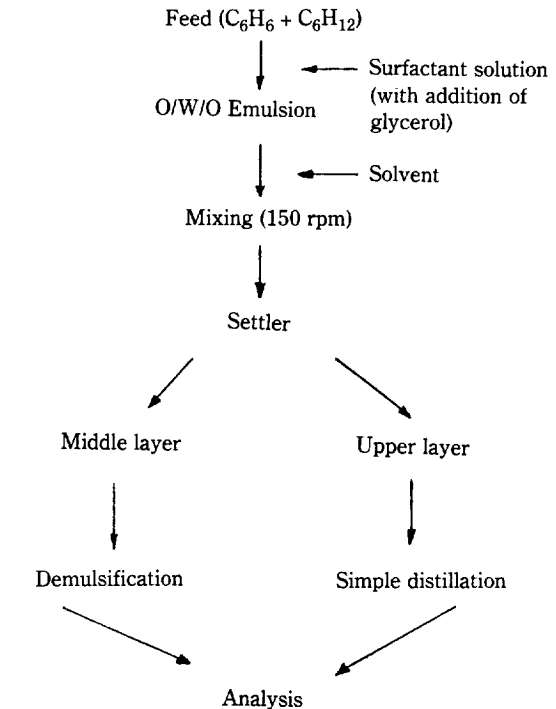


Fig. 3. Flow sheet of experimental separation process.

demulsifier로서 250 ml 3구플라스크에 환류냉각기를 부착하여 실험하였다.

#### 3-3. 실험방법

공정은 Fig. 3과 같다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 혼합물 조성의 영향

계면활성제 농도 ( $C_{SF}$ ) 1 wt%, 용매/혼합물의 체적비 ( $R_s$ ) 3, 글리세롤 농도 ( $C_G$ ) 30 wt%, 계면활성제용액/혼합물의 체적비 ( $R_{SF}$ ) 1로 하여 용매와의 접촉시간에 따라서 조성의 변화가 분리계수에 미치는 영향을 실험하였으며 그 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다.

혼합물 중에 벤젠의 물분율이 0.7이고 용매와의 접촉시간이 10분일 때 가장 높은 값을 나타내었다. Shah [9]는 벤젠과 노말헥산의 분리에서 벤젠의 물분율이 0.5이고 접촉시간이 5분일 때, Li[10]는 톨루엔과 노말헥탄의 분리에서 톨루엔의 물분율이 0.7이고 접촉시간이 10분일 때 최대치를 갖는다고 보고하였고, 또 Li[8,

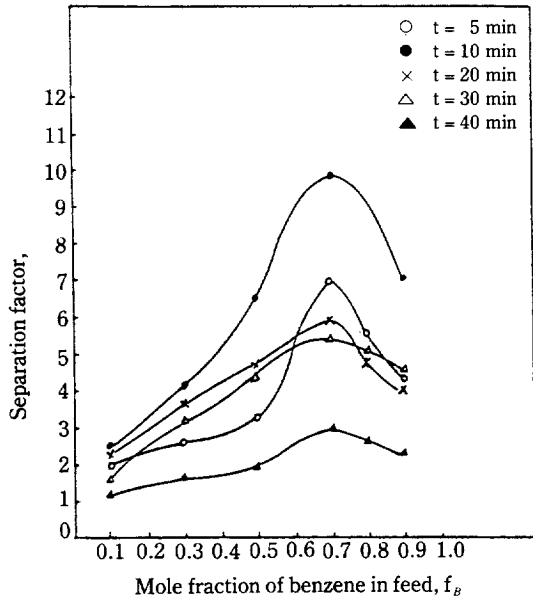


Fig. 4. Effect of concentration of benzene in feed on separation factor as a parameter of contact time.

10]는 혼합물 조성에 따른 분리계수의 변화는 혼합물의 성질에 따라서 막의 구조 및 두께가 변화하며 선택도는 투과성분의 물에 대한 용해도 및 계면활성제층과 물층을 투과하는 투과계수의 함수라고 하고, 투과를 조절하는 데는 투과계수보다는 용해도가 더 큰 인자로 작용하

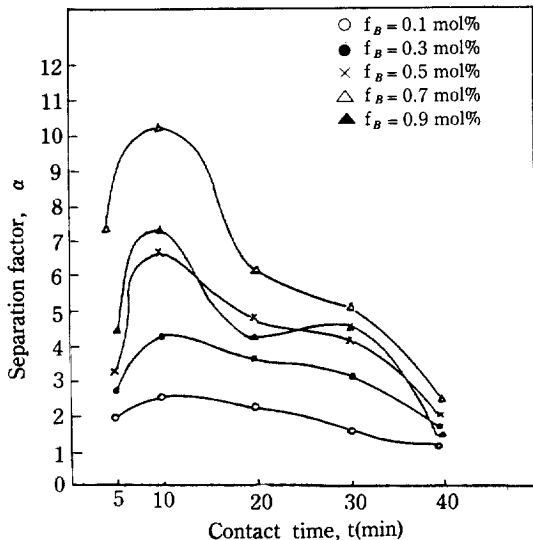


Fig. 5. Effect of contact time on separation factor as a parameter of concentration of benzene in feed.

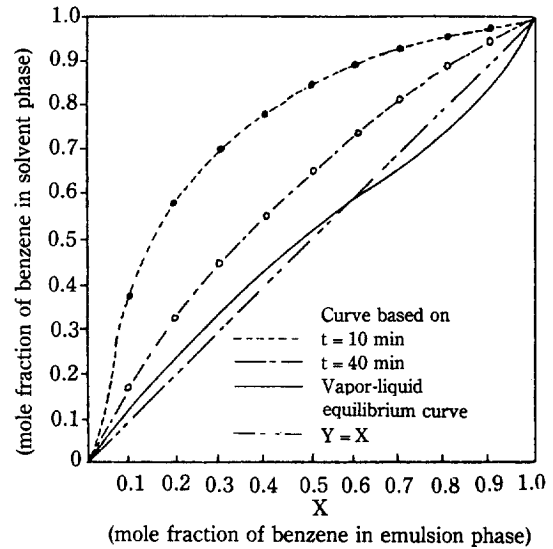


Fig. 6. Relation between mole fraction of benzene in solvent and that of benzene in emulsion.

고 있다고 보고하였다. 여기에서 각 탄화수소화합물의 물에 대한 용해도비를 보면 벤젠-싸이클로헥산은 32.36, 벤젠-노말헥산은 187.5, 톨루엔-노말헥산은 175.78이다. Shah[9]와 Li[10]는 계면활성제로서 스파클린과 사포닌을 사용하였으나 본 실험의 결과치와 비교하여 보면 Li의 결과와 같은 경향을 보이고 있다.

벤젠-싸이클로헥산의 기-액평형곡선[11]과 비교하여 보면 Fig. 6으로 표시된다.

Fig. 6으로 부터 벤젠-싸이클로헥산 혼합물을 액체막에 의하여 분리하는 방법이 기-액평형곡선에서 보는 바와 같이 증류에 의한 것보다 더욱 효과적인 것을 알 수 있다.

#### 4-2. 용매/혼합물 체적비의 영향

계면활성제 농도는 1wt%, 혼합물 조성을 1:1, 글리세롤 농도는 30 wt%, 계면활성제용액/혼합물 체적비는 1로 하여 용매/혼합물 체적비에 따른  $\alpha_{B,CH}$ 의 변화를 Fig. 7, 8에 표시하였다.

Fig. 7에서 보면 용매/혼합물 체적비가 4일 때 최대값을 나타내고 있다. Li[8]는 사용된 용매의 역할은 투과물을 회수하는 매개체로서 분리계수에는 용매/혼합물 체적비가 큰 영향을 미치지 않는다고 하였다. 그러나 Shah와 Owens[9]는 용매/혼합물 체적비가 작으면 액적들이 서로 가깝게 위치하므로 혼합물을 둘러싼 막의 파괴 가능성이 증가되고 물질전달이 가능한 전체 표면적이 감소되므로 분리계수가 작아지게 되고, 용매/혼합

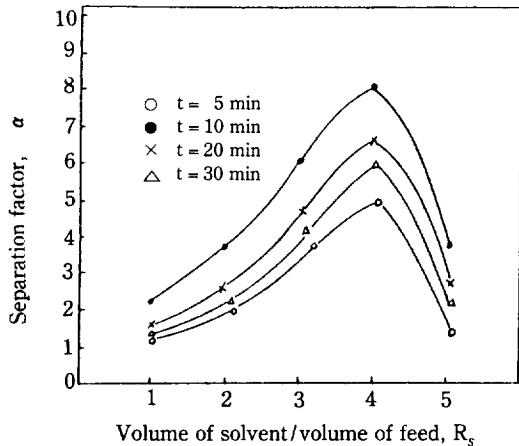


Fig. 7. Effect of volume of solvent/volume of feed on separation factor as a parameter of contact time.

물 체적비가 너무 크면 액적과 용매 사이에서 각 성분의 농도차가 증가되고 액적이 잘게 퍼져 물질전달면적이 증가되어 각 성분의 전달이 증가되어서 전달시간을 연장했을 때와 같은 분리계수의 감소 현상이 나타난다고 보고했다. 즉 용매/혼합물 체적비의 증가에 따라 최초에는 분리계수가 증가하다가 최대값에 이르고 그 이후에는 감소하게 된다. Fig. 8에 의하면 용매/혼합물

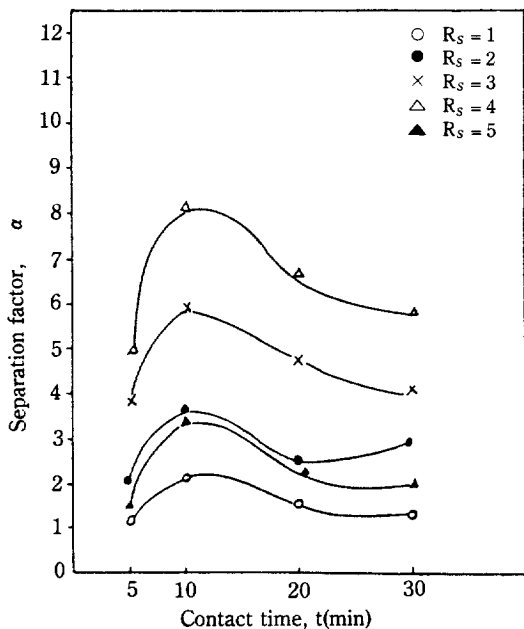


Fig. 8. Effect of contact time on separation factor as a parameter of volume of solvent/volume of feed.

체적비가 4이고 접촉시간은 10분일 때 분리계수가 최대값을 갖는다. Shah[9]의 벤젠-노말헥산분리에서는 용매/혼합물 체적비가 3.5이고 접촉시간은 5분이었을 때 분리계수는 최대가 되었다. Casamata[12]의 연속항류 장치로써 톨루엔-노말헥탄의 분리를 연구한 결과에서는 용매/혼합물 체적비가 4인 경우 분리계수가 최대값을 나타내었다.

#### 4-3. 계면활성제 농도의 영향

혼합물 조성은 1:1, 글리세롤 농도는 30 wt%, 용매/혼합물 체적비는 1로 하여 계면활성제 농도를 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 9, 10에 표시하였다.

Fig. 10에서 보면  $\alpha_{B,CH}$  값은 계면활성제 농도가 1 wt% 이상인 영역보다는 1 wt% 이하인 영역에서 대체로 높은 값을 나타내었다. Li[10]는 단일액적형 방법으로 탄화수소화합물의 혼합물을 분리하는 실험에서 비이온성 계면활성제보다는 이온성 계면활성제가 확산속도를 증가시킨다고 보고하였고, 액체막이 탄화수소화합물의 주위를 둘러싸게 될 때 계면활성제와 물이 몇 개의 층을 형성하는데, 에멀존층에서는 하나의 계면활성제층과 물층이 생기고 용매층에서는 두개의 계면활성제층과

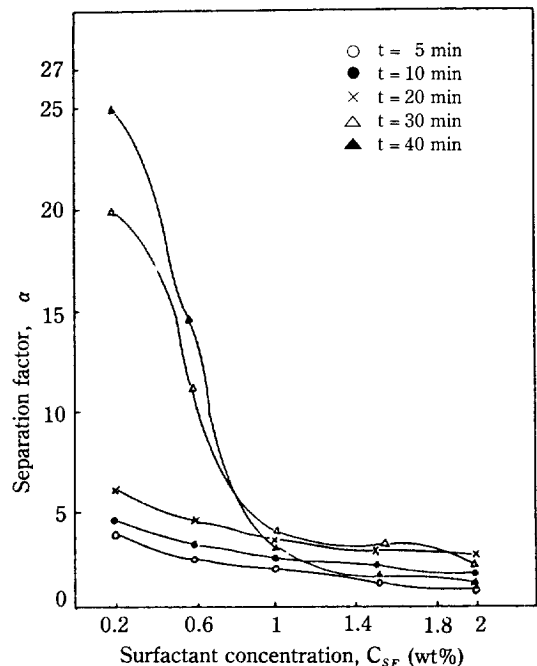


Fig. 9. Effect of surfactant concentration on separation factor as a parameter of contact time.

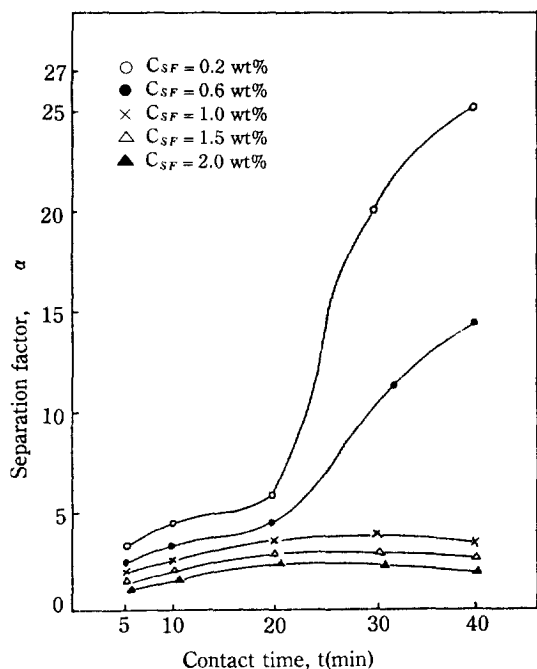


Fig. 10. Effect of contact time on separation factor as a parameter of surfactant concentration.

한개의 물층이 형성된다고 하였다.

Shah[9]는 벤젠-노말헥산 분리에서 분리계수는 계면활성제의 농도가 1wt%가 될 때까지는 증가하다 다시 감소한다고 하였는데 그 원인은 계면활성제의 농도가 높을 때는 액적들의 주위의 막에 있는 많은 계면활성제 분자들이 막을 안정화 할 수 있으나 막에 존재하는 물의 양이 상대적으로 적어지게 되고, 또 막을 통과하는 물질들은 부분적으로 물에 대한 용해도에 의존하므로 분리계수는 감소하게 될 것이라고 하였다. 또한 계면활성제가 어느 농도 이상일 때 분리계수가 감소하는 것은 계면활성제가 두 성분의 막에 대한 용해도와 전달속도의 상대적인 값에 변화를 가져올 가능성도 하나의 요인으로 고려할 수 있다.

Li[13, 14]는 톨루엔-노말헥탄의 분리에서는 0.5 wt%를 사용했고 또 그의 다른 특허[15]에서는 대략 0.2wt%가 가장 적당한 것으로 보고하였다. Fig. 9에서 접촉시간이 30분일 때 Li[15]의 결과와 같은 경향을 보여주고 있으며 40분일 때 분리계수와 계면활성제 농도와의 관계는 다른 4개의 곡선과 비교할 때 차이를 보여주고 있으나, 계면활성제 농도의 증가에 따라 분리계수가 감소하고 있는 전체적인 특징을 따르고 있다.

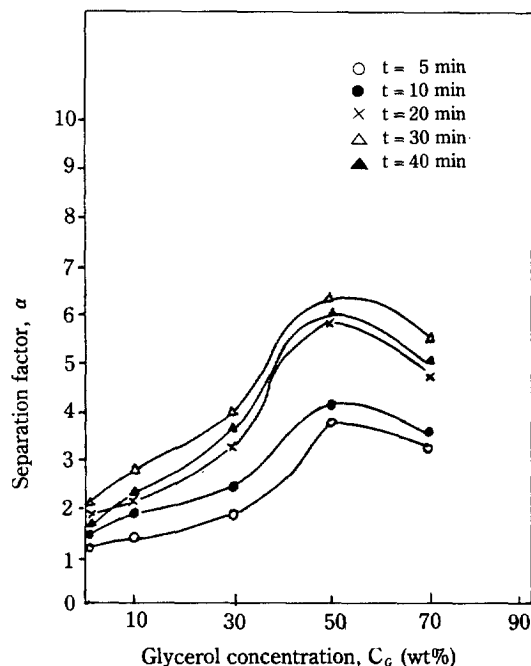


Fig. 11. Effect of glycerol concentration on separation factor as a parameter of contact time.

Fig. 10에서는 계면활성제 농도가 낮을수록 적은 접촉시간을 요구하는 것으로 나타내고 있다.

#### 4-4. 글리세롤 농도의 영향

혼합물 조성은 1:1, 계면활성제 농도는 1wt%, 계면활성제 용액/혼합물 체적비는 1, 용매/혼합물 체적비는 3으로 하여 글리세롤 농도의 변화에 따른  $\alpha_{B,CN}$  값을 Fig. 11, 12에 나타내었다.

Fig. 11에서 글리세롤 농도가 50wt%일 때 가장 높은  $\alpha_{B,CN}$  값을 보이고 있다. Li[10]는 막강화제로서 글리세롤을 사용하던 에멀존의 점도가 증가되어 에멀존의 안정도[16, 17]가 증가되지만 막의 두께는 두꺼워져 투과력이 감소되어 확산속도도 감소되므로 탄화수소화합물을 분리할 때에는 투과속도와 선택도의 균형에 맞게 글리세롤의 농도를 선택해야 한다고 보고하였다. 본 실험의 결과와 비교하여 보면 Li의 결과는 접촉시간을 10분으로 하여서 글리세롤 농도가 70wt%일 때부터 분리계수가 큰 값으로 일정하게 되는데 Fig. 12에서는 접촉시간을 30분으로 하고 글리세롤의 농도가 50wt%일 때부터 같은 경향을 보이고 있다.

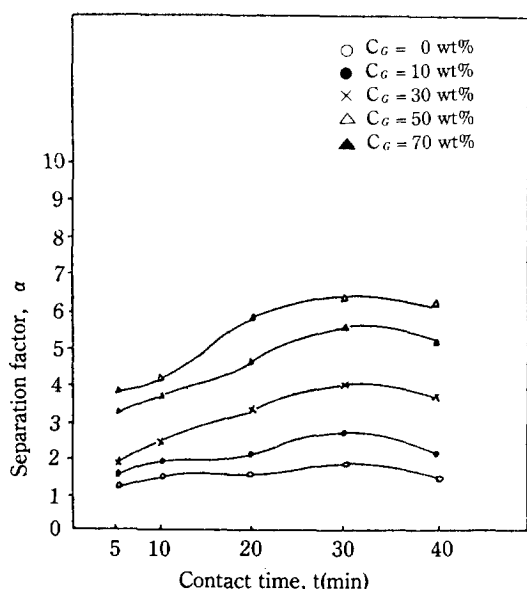


Fig. 12. Effect of contact time on separation factor as a parameter of glycerol concentration.

## 5. 결 론

비점차가 적은 벤젠-사이클로헥산 혼합물의 분리에 있어서 에멀존형의 액체막을 사용하여 혼합물의 조성, 용매/혼합물 체적비, 계면활성제와 글리세롤의 농도 등이 분리계수에 미치는 영향을 실험연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 벤젠-사이클로헥산 혼합물 중 벤젠의 농도가 70 mol%까지는 농도가 증가할수록 분리계수는 증가한다.
2. 조성의 변화에 따라서는 에멀존과 용매와의 접촉 시간이 10분인 경우 분리계수의 평균치가 5.74로서 종류에 의한 분리보다 훨씬 용이하다.
3. 용매/혼합물 체적비는 4일 때 벤젠의 투과는 최대로 된다.
4. 계면활성제의 농도가 1wt% 이하에서는 접촉 시간이 증가함에 따라 분리계수가 급격히 증가하나, 1 wt% 이상에서는 접촉 시간이 증가하여도 분리계수에는 영향을 미치지 못하므로 계면활성제의 농도가 1wt% 이하에서 가장 효과적이다.

## NOMENCLATURE

$C_B$  : Concentration of benzene in feed, g-mol/cm<sup>3</sup>

$C'_B$  : Concentration of benzene in the solvent, g-mol/cm<sup>3</sup>  
 $C_{CH}$  : Concentration of cyclohexane in feed, g-mol/cm<sup>3</sup>  
 $C'_{CH}$  : Concentration of cyclohexane in the solvent, g-mol/cm<sup>3</sup>  
 $C_G$  : Concentration of glycerol, wt%  
 $C_{SF}$  : Concentration of surfactant, wt%  
 $D_B$  : Diffusion coefficient for benzene, cm<sup>2</sup>/sec  
 $D_{CH}$  : Diffusion coefficient for cyclohexane, cm<sup>2</sup>/sec  
 $f_B$  : Mole fraction of benzene in feed  
 $n_B$  : g-mol of benzene permeating across membrane  
 $n_{CH}$  : g-mol of cyclohexane permeating across membrane  
 $R_s$  : Ratio of volume of solvent to that of feed  
 $R_{SF}$  : Ratio of volume of surfactant to that of feed  
 $S$  : Surface area of membrane, cm<sup>2</sup>  
 $t$  : Contact time with solvent, sec  
 $x$  : Thickness of membrane, cm  
 $X$  : Mole fraction of benzene in emulsion phase  
 $Y$  : Mole fraction of benzene in solvent phase

## Greek Letters

$\alpha$  : Separation factor or selectivity  
 $\theta$  : Time required for a component to permeate across membrane, sec

## REFERENCES

1. Kita, Y., Matsumoto, S. and Yonezawa, D.: *J. Colloid. Interface Sci.*, **62**(1), 87 (1977).
2. Kataoka, T., Komada, T. and Eguchi, W.: *Kagaku Kogaku, Japan*, **41**(4), 179 (1977).
3. Park, H.S. and Yu, J.H.: *KICHe J.*, **20**(3), 171-185 (1982).
4. Michaels, A.S. and Bixler, H.J.: "Progress in Separation and Purification." Vol. 1, E.S. Perry, ed. Interscience, N.Y. 143-186 (1968).
5. Michael, R. and Dack, J.: "Technique of Chemistry." Vol. VII, Chap. V. Arnold Weissenger, ed. A Wiley Interscience, 295-326 (1975).
6. Li, N.N. and Shier, A.L.: "Recent Developments in Separation Science." Vol. 1, N.N. Li, ed. Chemical Rubber Co., Cleveland, 163-174 (1972).
7. Cahn, R.P. and Li, N.N.: *Separation Science*, **9**(6), 505-519 (1974).
8. Li, N.N.: *AIChE J.*, **17**(2), 459 (1971).
9. Shah, N.D. and Owens, T.C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **11**(1), 58 (1972).
10. Li, N.N.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **10**(2), 215 (1971).
11. Nagata, I.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**(4), 461-462

- (1962).
12. Casamatta, G., Bouchez, D. and Angelino, H.: *Chem. Eng. Science*, **33**, 145 (1978).
  13. Li, N.N. and Sommerset, N.J.: U.S.P. 3,410,794 (1968).
  14. Li, N.N. and Cahn, R.P.: U.S.P. 4,056,462 (1977).
  15. Li, N.N. and Cahn, R.P.: U.S.P. 3,617, 590 (1973).
  16. Danielli, J.F., Riddiford, A.C. and Panhurst, K.G.A.: "Recent Progress in Surface and Membrane Science." Vol. 2, J.T. Davis Academic Press, N.Y. 129-165 (1964).
  17. Kirk, R.E. and Othmer, D.: "Encyl. Chem. Tech." Vol. 8, Marcel-Dekker, N.Y. 117-154 (1967).