

## 냉동증류공정을 이용한 고순도 p-크실렌의 제조

조득희·박상언·이영길

한국화학연구소  
(1989년 12월 27일 접수, 1990년 3월 23일 채택)

### Preparation of Super-pure p-Xylene by using Distillative Freezing Method

Deug Hee Cho, Sang-Eon Park and Young K. Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology,  
Daedeog-Danji, P.O. Box 9, Daejeon, Korea 305-606  
(Received 27 December 1989; accepted 23 March 1990)

#### 요 약

냉동증류법을 이용하여 C<sub>8</sub>-방향족화합물의 여러 혼합물로부터 고순도의 p-크실렌을 분리하였다. 냉동증류의 과정 중 액상혼합물이 결정화되는 성분의 어는 점 이하로 과냉각되는 현상이 관찰되었으며 원료중의 p-크실렌 함량이 적을수록 수율이 감소하는 경향을 보였다. 그러나, 원료 중의 p-크실렌의 함량에 따른 제한이 있었으며 그 이하의 함량에서도 고순도 분리가 이루어지기 위하여서는 완전한 단열조건이 필요함을 알았다.

**Abstract**—Super-pure p-xylene was obtained from the various combinations of C<sub>8</sub>-aromatics by the distillative freezing method. The super-cooling effect was observed during distillative freezing operation. As the concentration of impurities in feed increased, the yield of product decreased. However, it was found that the concentration of p-xylene at feed composition was limited to get super-pure p-xylene. And adiabatic conditions during experiment should be considered as a great importance through distillative freezing operation.

#### 1. 서 론

최근 고순도 화학물질의 제조 및 정제가 여러 산업에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 실제로 40여종 이상의 분리기술이 현재 사용되고 있으며[1], 종래의 기술을 개선시키거나 새로운 기술을 확립하기 위한 노력이 계속되고 있다. 특히 고순도 물질은 산업의 고도화와 함께 절실히 요구되고 있고 부가가치가 높은 장점이 있다. 그러나 분리대상 물질의 물리적 성질이 서로 비슷한 화학이성체의 경우 고순도로 분리정제시 복잡한 공

정을 거치므로 장비비가 커지고 에너지의 사용량이 많은 단점이 있다. 최근 소개된 냉동증류공정(distillative freezing process)은 에너지의 사용량이 적으며 원하는 물질을 고순도로 얻을 수 있는 새로운 공정이다[2, 3]. 이 공정은 증류공정과 냉동결정화공정의 각각의 장점을 취합한 공정으로 2개 이상의 혼합물을 지압, 저온의 조건하에서 단지 한 성분만을 결정화시키고 타 성분은 기화시키므로써 고순도의 물질을 분리 정제할 수 있다. 특히 기상-고상의 상태에서 분리가 이루어지므로 결정상태로 분리된 성분의 순도를 높이는

Table 1. Physical properties

Property	o-Xylene	m-Xylene	p-Xylene	Ethylbenzene
Boiling point (K)	417.6	412.3	411.6	409.4
Melting point (K)	248.0	225.3	286.5	178.2
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.880	0.864	0.861	0.867
Triple temp. (K)	274.5	225.1	286.3	178.1
Triple press. (Torr)	0.18	0.028	4.29	0.0001
Vapor press. (Torr) at 293 °K	4.821	6.085	6.440	6.995
Heat of vap. (J/Kg)	$3.47 \times 10^5$	$3.43 \times 10^5$	$3.39 \times 10^5$	$3.35 \times 10^5$
Heat of sub. (J/Kg)	$4.09 \times 10^5$	$4.02 \times 10^5$	$3.99 \times 10^5$	$3.98 \times 10^5$

동시에 불순물은 기화되어 제거되므로 단일공정의 조작만으로 고순도의 분리가 가능하다. 또한 공정이 고진공 기술을 요하기는 하지만 비교적 간단한 장치의 단일조 건하에서 작동하므로 에너지의 사용이 타 공정에 비하여 적다.

본 연구의 대상물질인 p-크실렌은 폴리에스터 섬유의 주원료인 테레프탈산의 출발물질로 사용되는 물질로써 p-크실렌의 순도에 따라 그 이후의 공정, 즉 테레프탈산과 폴리에스터 등의 제조공정에 분리 정제의 부하를 감소시키며 고품질을 얻는데 큰 영향을 끼치고 있다. 그러나 석유정제 중 얻어지는 C<sub>8</sub>-방향족화합물들의 화학이성체 혼합물로부터 p-크실렌만을 선택적으로 분리하는 데는 많은 어려움이 있다.

고순도의 p-크실렌을 분리하기 위한 기존의 방법으로는 증류, 추출, 결정화 및 흡착 등의 방법이 알려져 있다[4]. 그 중 증류공정은 Table 1에서 보는 바와 같이 각 성분들과의 비점차가 매우 작으므로 증류탑의 단 수가 많아져 되고 환류비 역시 매우 커져 되기 때문에 장치비 및 에너지의 사용량이 많으므로 실용화되지 않은 실정이다[1, 5]. 추출공정은 para와 meta 혼합물을 분리하기 위하여 사용되었는데 공정이 복잡하고 중종 이성화공정을 수반하기 때문에 현재 거의 활용이 되지 않고 있다[6, 7]. 결정화공정은 1930년대 후반부터 사용되고 있는 공정으로 혼합물을 저온으로 냉각시켜 p-크실렌만을 결정으로 분리하는 공정이다[8-11]. 이 공정은 2단계 결정화를 거치면 99.5% 정도까지의 순도를 얻을 수 있으나 낮은 회수율 및 냉각제에 의한 오염을 방지해야 하는 문제점이 있다. 최근 개발된 흡착공정은 이런 단점들을 많이 개선한 공정으로 분자체인 faujasite 형 제올라이트를 Ba<sup>++</sup>나 K<sup>+</sup> 이온 등으로 이온교환시켜 흡착제로 사용한다[12-16]. 이 공정은 회수율은 높으나 중금속에 의한 오염 등으로 흡착제의 성능

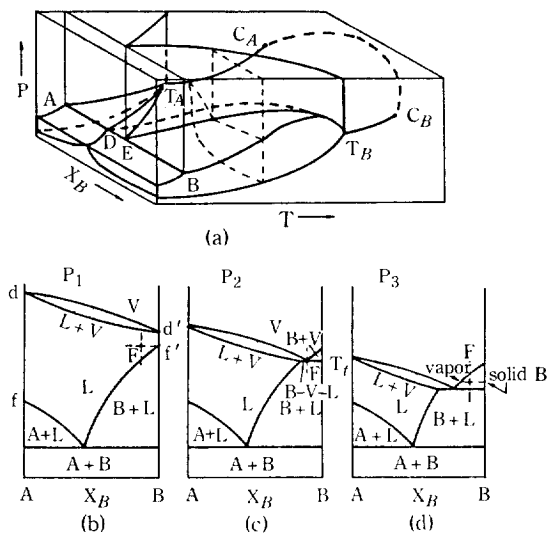


Fig. 1. Phase diagrams of the binary system ( $P_1 > P_2 > P_3$ ).

$C_A, C_B$ : Critical point,  $T_A, T_B$ : Triple point, E: Eutectic point, F: Feed point

이 저하될 수 있는 단점이 있다.

본 연구에서는 C<sub>8</sub>-방향족화합물의 여러 혼합물에 대하여 냉동증류 방법을 적용하여 원료 중의 p-크실렌의 함량에 따른 생성물의 순도 변화와 냉동증류 과정중의 시료의 변화상태를 관찰하였으며 p-크실렌이 고순도로 분리되는지의 여부를 조사하였다.

## 2. 이론적 배경

2성분계 혼합물의 상관계를 온도, 압력 및 조성에 따라 3차원적으로 Fig. 1의 (a)에 나타내었다[17, 18].  $T_A$ 와  $T_B$ 는 각각 성분 A와 B의 삼중점을,  $C_A$ 와  $C_B$

는 임계점을 나타내고 있고 E는 A와 B성분의 공존점이다. 여기에서  $T_B-B$ ,  $T_B-E$  및  $T_B-D$ 는 고상, 액상 및 기상 3가지 상이 함께 공존하는 영역이다. 특정압력  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ 에서는 온도-조성의 단면이 Fig. 1의 (b), (c), (d)와 같이 나타난다. 각각 기-액 공존영역과 고-액 공존영역이 압력이  $P_1$ 에서  $P_3$ 로 감소함에 따라 겹쳐지면서 기상-고상 공존영역이 나타남을 알 수 있다. 즉 증류조작선으로 알려져 있는 d-d' 선과 결정화 조작선과 f-f' 선이 냉동증류조작에 의하여 압력이  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ 로 감소함에 따라 겹쳐지면서 이루는 상평형 영역인 기상-고상 공존영역이 본 냉동증류의 조작영역이 되며 Fig. 1의 (d)와 같은 상평형조건에서 분리 정제를 행하는 것을 이론적인 기초로 하고 있다. 즉, 압력  $P_2$  및  $P_3$ 에서는 3상이 함께 공존하는 구역이 존재하게 되나 압력  $P_1$ 에서는 3상이 공존할 수 있는 조건이 이루어질 수 없다. 만약 압력  $P_1$ 의 액체혼합물 F가 냉각되면서 압력  $P_2$ 로 감압된다면 액체혼합물내의 B성분의 일부분이 결정으로 생성될 것이고 남아있는 액체의 조성상과 기체의 조성은 tie line에 의하여 결정될 것이다. 이 때 B-L-V 선 즉, 고체 B, 기상혼합물 V와 액상혼합물 L의 3상이 특정온도  $T_t$  및 압력  $P_2$ 에서 상평형을 이루며 동시에 존재하는 선이 나타난다. 이 때의 자유도는 1이 되며 F는  $P_2$ 에서 물질수지 및 열수지에 따라 액상혼합물의 양이 줄어들면서 고체 B와 기상혼합물은 더욱 증가하게 된다. 압력을  $P_3$ 로 낮추면 액상이 사라지며 고상 및 기상영역만 존재하게 된다. 따라서 고체성분을 얻게되면 불순물은 기체로 존재하므로 고순도의 분리가 가능하다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는 크게 진공조와 진공라인으로 나뉘어 있다. 진공조는 15 L 규모의 원통형으로 제작하였으며 내부에는 시료를 담아두는 시료받이를 장치하였고 원료주입장치를 부착하였다. 또한 진공게이지 및 온도센서와 시료 무게의 변화를 측정하기 위한 load cell을 장치하였다. 진공조 내부의 상태를 외부에서 자세히 관찰할 수 있도록 하기 위하여 각각 진공조의 상부와 전면에 view port를 설치하였다. 진공라인은 진공밸브 및 트랩과 펌프로 구성되어 있으며 mechanical vacuum pump와 유화산펌프를 부착하여 진공조의 압력을 유지하였고 조절밸브로 압력을 조절하였다. 진공조 내부의

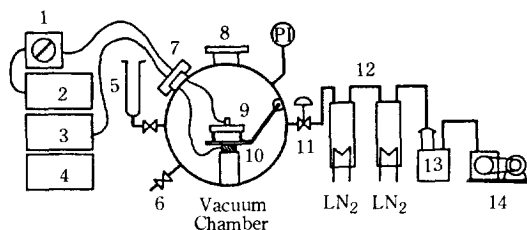


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- |                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| 1. Select switch          | 2. Digital volt meter  |
| 3. Load cell indicator    |                        |
| 4. Vacuum gauge indicator |                        |
| 5. Liquid addition funnel |                        |
| 6. Leak valve             | 7. Feed through        |
| 8. View port              | 9. Sample tray         |
| 10. Load cell             | 11. Regulating valve   |
| 12. Cold trap             | 13. Oil diffusion pump |
| 14. Roughing pump         |                        |

온도는 T-type의 열전대를 사용하여 각각 선택스위치, reference junction을 경유하여 digital volt meter로 측정하였으며 압력과 시료의 무게변화는 각각 convectron gauge 및 load cell을 이용하여 digital indicator로 측정하였다. 각각의 장비는 보정하여 사용하였다.

#### 3-2. 실험방법

진공조를 감압배기하여 공기 및 기타 오염물질에 의한 영향을 최소화한 진공상태로 만든 후 조절밸브를 잠그고 분리대상 물질을 특별히 설계 장치한 원료주입장치를 통하여 시료받이로 주입한다. 진공조의 압력이 변화없을 때까지 정채시켜 기-액 평형에 도달하면 조절밸브를 열고 감압시키면서 증발, 결정화 및 dry-out의 단계를 거쳐 생성물을 얻는다. 이 때 압력, 기상 및 액상의 온도, 시료무게의 변화를 각각 측정하였고 생성물은 5% Dinonyl-phthalate/Bentone 34 column을 이용하여 HP 5890 A Gas Chromatograph로 분석하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 냉동증류의 과정

냉동증류의 주요과정은 크게 증발, 결정화 및 dry-out의 3과정으로 알려져 있다[19]. 증발단계에서는 유입된 액체혼합물이 계의 압력감소로 인하여 증발하면서 증발잠열에 의한 열손실로 액체의 온도가 결정화되는

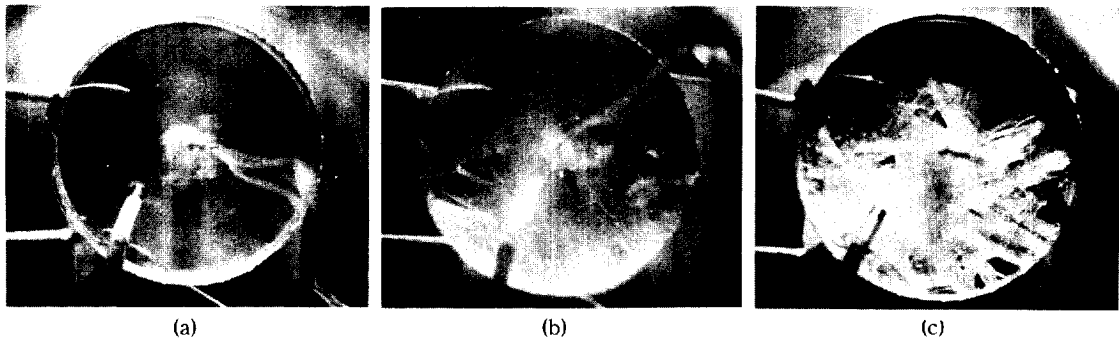


Fig. 3. Photographs of the experimental stages observed as liquid samples cooled(a), froze(b), and dried-out(c).

성분의 어느 점 이하로 과냉각된다. 결정화단계는 결정의 생성단계이며, dry-out 단계는 결정사이에 함유된 액상이 계속된 계의 압력감소로 인하여 증발하면서 결정이 더욱 성장하는 단계이다. Dry-out 이 오래 계속되면 액체의 모두가 기상과 고상으로 변한 후 남아있는 고체가 승화되는데 이 승화과정은 생성물의 수율감소를 가져오므로 피하여야 한다.

본 실험에 있어서 실험 중 시료의 변화상태를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 액체혼합물이 진공조 내부의 시료반으로 유입된 후 진공조내의 압력을 감소시킴으로써 액체가 증발되면서 자신은 냉각되는 과정이 (a)이다. 아직 어느 점 이하로 냉각되지 않은 상태이므로 모두 액상으로 존재함을 알 수 있다. 계속된 압력의 감소로 인하여 액체의 온도가 결정화되고자 하는 성분의 어느 점 이하로 냉각되면 결정화가 일어날 것이다. 따라서 그림 (b)에서와 같이 결정이 생성되었으며 고체와 액상이 함께 섞여 있음을 보여주고 있다. 계속 계의 압력을 감소시키면 액상이 기체로 모두 제거되면서 결정이 성장하고 결국에는 고체성분과 기체만 존재하게 되는데 (c)의 상태가 그것이다. 즉 (c)는 완전히 dry-out 되어 액상성분이 모두 제거된 고체생성물을 나타내고 있다. 이와 같이 본 실험에 있어서의 진행과정이 냉동증류의 과정인 증발, 결정화 및 dry-out 의 과정을 따르는 것이 관찰되었다.

#### 4-2. 조성변화

88.7%의 p-크실렌을 함유한 p-크실렌/m-크실렌의 2성분계의 경우에 냉동증류가 진행되는 동안의 시료의 조성변화를 조사하여 Table 2에 나타내었다. 결정화가 이루어지기 전에는 액체혼합물의 증발이 일어나는데 상대적으로 휘발성이 큰 성분의 증발이 심하게 되므

Table 2. Change of purity of p-xylene during distillative freezing operation

Step	Time (min)	Pressure (Pa)	Product composition (mole %)	
			p-Xylene	m-Xylene
Just before freezing	-0	28	87.16	12.84
At freezing	0	83	91.91	8.07
Dry-out	5	83	92.60	7.40
	10	52	95.23	4.77
	15	33	99.63	0.37
	20	20	99.99	0.01
	30	20	99.99	0.01

Feed: p-xylene 88.70%, m-xylene 11.30%

Table 3. Results of distillative freezing operation for binary mixtures

Impurities	p-Xylene in feed (mole %)	p-Xylene in product (mole %)	Yield (%)
m-Xylene	96.41	99.98	75
	89.22	99.99	52
	88.70	99.99	70
	82.54	99.86	63
	78.70	83.70	47
	69.72	—	—
	49.0	—	—
o-Xylene	89.11	99.90	50
	82.03	96.37	50
Ethylbenzene	95.45	99.99	65
	77.27	94.46	45

로 조성의 변화가 일어나게 된다. Table 2의 경우 결정화되기 직전의 p-크실렌의 조성이 87.16%로 감소함을 관찰하였는데 이는 p-크실렌과 m-크실렌 중에서

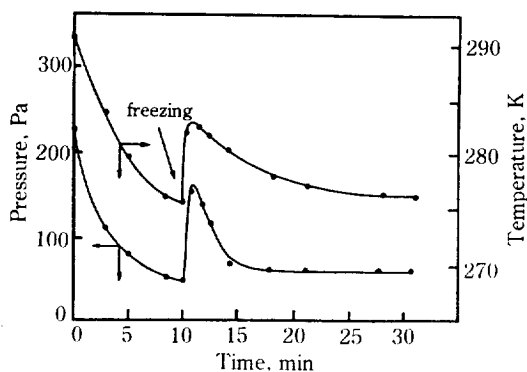


Fig. 4. Data curves of temperature and pressure vs. time for binary mixture.

Feed composition: p-xylene 96.4%,  
m-xylene 3.6%

p-크실렌의 휘발도가 m-크실렌보다 크기 때문이다. 액상의 혼합물 중 한 성분이 결정화되면 고상, 액상 및 기상이 상평형에 의하여 함께 존재하며 이후 액상이 더욱 기화되면서 제거되는 dry-out 과정이 필요하다. 액체혼합물 중 한 성분이 결정화되면서 잔여액체가 결정 사이에 존재하는데[20, 21], 이렇게 존재하는 액상을 모두 기화시켜야 고순도의 생성물을 얻을 수 있다. Table 2에서 dry-out 시간이 20분 이하인 경우에는 순도높은 생성물을 얻지 못하였는데 이는 여전히 액상의 m-크실렌이 존재하기 때문이다. 20분 이상의 dry-out 시간에서는 99.99%의 고순도 p-크실렌이 얻어졌으며 완전히 액상의 m-크실렌이 제거되었음을 알 수 있다. 그 이후의 시간에서는 더 이상의 조성의 변화가 없었고 다만 수율의 감소만 관찰되었는데 이는 고체 p-크실렌이 승화하면서 나타나는 현상으로 판단된다.

#### 4-3. 2성분계

Fig. 4는 p-크실렌과의 2성분계 혼합물 중 3.6%의 m-크실렌이 불순물로 포함된 시료의 온도 및 진공조 내부의 압력을 냉동증류의 진행시간에 따라 조사한 그래프이다.  $10^{-2}$  Pa로 감압된 진공조에 액체혼합물을 주입한 후 정체시켜 평형에 도달하면 조절밸브를 열어 냉동증류 조작을 행하게 되는데, 이 때의 시간을 0으로 하여 진행시간을 횡축에 표시하였다. 계의 압력이 감소함에 따라 액체가 증발하면서 그 자신의 온도가 내려가고 있으며 p-크실렌의 어는 점 이하로 과냉각되는 현상이 보여졌다. 과냉각된 후에는 결정이 형성되면서 결정화열에 의한 온도의 급한 증가가 나타나고 있다. 또한 얼지않은 액체는 시료의 온도가 상승하므로써 증기

압이 커지므로 계의 압력의 증가에 기여하는 것으로 관찰되었다. 결정이 생성된 후 여전히 남아있는 액체의 증발에 의한 온도의 감소가 나타나고 있는데, 완전한 경사를 보이고 있는 것은 결정화가 일어나기 전의 상태에 비하여 증발되는 양이 적기 때문이며 반면 압력에 대한 curve는 계속된 진공펌프의 driving force로 의하여 급격히 감소하여 일정한 압력에 도달함을 알 수 있다. 남아있는 액상의 성분이 모두 증발하였다면 더 이상의 온도의 감소와 압력의 감소는 없을 것이며 단지 고체가 승화하면서 승화열로 인한 온도의 감소와 진공펌프의 driving force에 기인한 압력의 감소만이 존재하게 될 것이다. 그러나 진공조 자체가 완전히 단열이 이루어지지 않았고 진공펌프도 용량의 한계가 있기 때문에 계가 결국 정상상태에 도달하게 되었으며 이 때를 냉동증류의 종료시간인 dry-out time으로 하였다.

p-크실렌과의 2성분계 혼합물에 대한 분리정제 결과를 Table 3에 나타내었다. 원료 중의 p-크실렌 함량이 작을수록 수율은 감소하는 경향을 보였다. 원료 중 p-크실렌의 조성이 80% 이상인 경우 99.9% 이상의 고순도 p-크실렌을 얻을 수 있었으나 그 이하의 경우에는 dry-out 시간을 길게 하여도 원하는 생성물을 얻을 수 없었으며 결정의 형성 자체가 이루어지지 않음도 관찰되었다. 그 이유는 다음으로 생각된다.

p-크실렌과 m-크실렌 및 o-크실렌에 대한 freezing curve를 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 freezing curve는 van't Hoff equation으로부터 계산하였다[22, 23]. p-크실렌의 조성에 따라 각각 다른 어는 온도를 나타내고 있으며 p-크실렌의 조성이 80%인 혼합물의 경우 278 K의 어는 점을 나타내고 있다. 80%의 조성을 가진 액체혼합물의 경우 냉동증류 방법을 적용하였을 때 그의 어는 점은 278 K이므로 적어도 이 온도 이하로 계의 온도가 감소되어야 p-크실렌이 결정화한다. 그러나 액체혼합물이 증발하면서 휘발성이 더 큰 p-크실렌의 증발이 더 심하므로 액체혼합물 중 p-크실렌의 조성이 더 작아지므로써 어는 온도는 그 이하가 될 것이다. 또한 본 실험에서 관찰된 10~15 K 정도의 과냉각을 감안한다면 실제로 결정이 생성되기까지의 온도는 훨씬 그 이하의 온도가 된다. 그러나 상온의 외부조건에서 작동된 본 실험장치로는 더 이상의 온도 강하가 어려웠다. 이는 완전한 단열이 이루어지지 않았기 때문으로 생각되어진다. 이론적인 계산[24, 25]에 의한 열손실을 추정하여 보면 열전도에 의한 열의 유입이 0.27 J/sec이고 복사에 의한 열의 유입이 1.44 J/sec로 나타나 이론적인 열손실이 12%인 것으로 나타

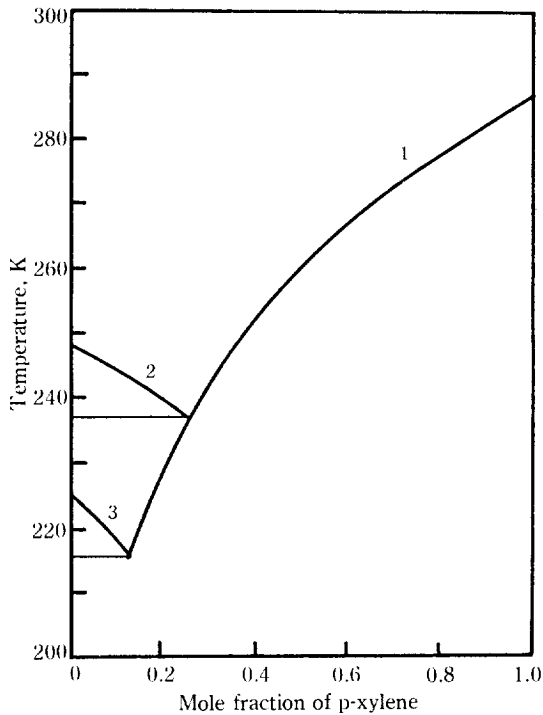


Fig. 5. Calculated freezing curves.

1. p-xylene, 2. o-xylene, 3. m-xylene

났는데 이는 완전한 단열이 이루어지지 않았음을 보여 주고 있는 결과이다. 따라서 p-크실렌 조성이 80% 이하인 원료의 경우 비단열성으로 인한 열손실로 냉동증류 조작조건을 벗어남으로써 고순도의 분리가 어려웠음으로 판단된다.

#### 4-4. 다성분계

Fig. 6의 (a)는 3성분계인 p-크실렌/o-크실렌/에틸벤젠에 대한 온도와 압력의 data curve이다. 각각 0.3%의 o-크실렌과 0.2%의 에틸벤젠이 불순물로 포함된 경우인데 2성분계의 경우와 동일한 경향을 보이고 있다. 즉, 결정이 생성되기 전까지는 액상혼합물의 증발에 의한 온도의 감소가 나타나고 있으며 p-크실렌의 어는 점 이하로 과냉각 되었다가 결정이 생성되면서 결정화 열에 의한 온도의 급한 증가와 이에 기인한 압력의 증가가 나타나고 있다. 결정이 생성된 후에도 2성분계의 경우와 마찬가지로 결정사이에 여전히 존재하는 액상성분의 증발에 의한 온도의 감소와 진공펌프의 driving force에 기인한 압력의 감소가 보여졌다. 또한 각각 m-크실렌이 4.66%, o-크실렌이 3.14%인 조성을 갖는 p-크실렌과의 3성분계의 경우 Fig. 6의

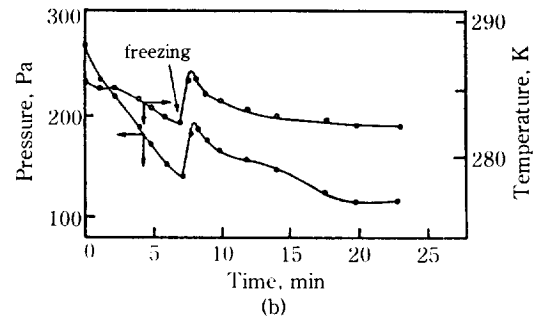
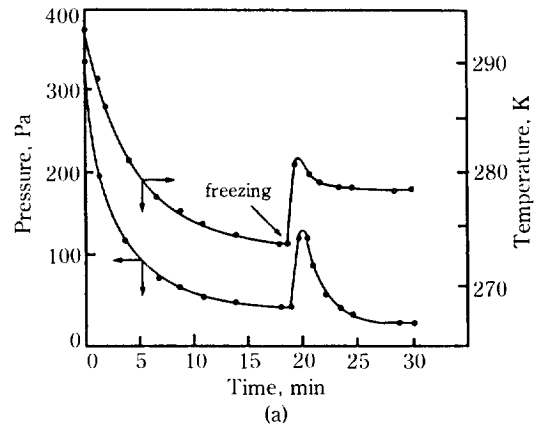


Fig. 6. Data curves of temperature and pressure vs. time for ternary mixtures.

Feed composition of (a): p-xylene 99.5%, o-xylene 0.3%, ethylbenzene 0.2%

Feed composition of (b): p-xylene 92.2%, m-xylene 4.66%, o-xylene 3.14%

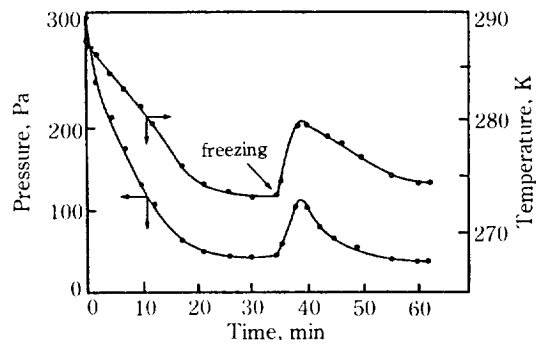


Fig. 7. Data curves of pressure and temperature vs. time for quaternary mixture.

Feed composition: p-xylene 90.1%, m-xylene 2.83%, o-xylene 2.29%, ethylbenzene 4.83%

(b)와 같이 data curve가 얻어졌는데 모두 유사한 경향을 보이고 있다.

Fig. 7은 4성분계 즉, p-크실렌/m-크실렌/o-크실

**Table 4. Results of distillative freezing operation for ternary and quaternary mixtures**

Impurities	p-Xylene in feed (mole %)	p-Xylene in product (mole %)	Yield (%)
o-Xylene and m-Xylene	90.80	99.99	64
Ethylbenzene and m-Xylene	83.20	98.20	55
Ethylbenzene and o-Xylene	92.10	99.99	65
	88.86	99.99	65
	99.50	99.99	62
	89.67	99.92	72
	80.24	96.40	45
o-Xylene, m-Xylene and Ethylbenzene	95.40	99.99	63
	90.10	99.99	44
	81.97	99.78	50
	77.10	98.32	42
	70.16	—	—
	59.23	—	—

렌/에틸벤젠에 대한 온도와 압력의 data curve이다. m-크실렌, o-크실렌 및 에틸벤젠이 각각 2.83%, 2.29% 및 4.83%가 포함된 경우인데, 2성분계 및 3성분계와 마찬가지로 증발잠열에 의한 온도강하 현상이 나타나고 있으며 p-크실렌의 어는 점 이하로 과냉각되는 현상 등의 경향이 나타남을 알 수 있었다.

Table 4는 p-크실렌과의 3성분계 및 4성분계에 대한 분리정제의 결과이다. 2성분계의 경우와 마찬가지로 원료 중 p-크실렌의 조성이 작을수록 수율은 감소하는 경향을 보였다. 또한 80% 이상의 조성을 갖는 원료의 경우 결정화성분인 p-크실렌의 어는 점 이하로 계의 온도를 유지할 수 있었으므로 99.9% 이상의 순도를 갖는 p-크실렌이 얻어졌다. 그러나 그 이하에서는 2성분계의 경우와 같이 p-크실렌의 어는 점 이하로 계의 온도를 유지하기 위한 진공조의 완전한 단열이 이루어지지 않았기 때문에 고순도의 p-크실렌을 얻을 수가 없었다.

## 5. 결 론

1. 냉동증류방법에 의하여 99.99%의 p-크실렌이 얻어짐을 확인하였다.

2. 냉동증류방법에 의한 고순도 p-크실렌의 분리시에는 원료 중 p-크실렌의 조성에 따른 제한이 존재하였으며 그 이하의 조성에서도 고순도의 p-크실렌을 얻기 위하여서는 완전한 단열조건이 필요함을 알았다.

3. 원료 중 불순물의 농도가 클수록 수율은 감소하는 경향을 보였다.

4. p-크실렌과의 4성분계 혼합물에서도 고순도의 분리가 이루어졌으며 따라서  $C_8$ -방향족혼합물로부터 p-크실렌을 분리하기 위한 분야에 본 냉동증류방법의 적용이 가능하다고 판단된다.

## 감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원하여 주신 과학기술처에 감사드립니다.

## REFERENCES

- King, C.J.: "Separation Processes", McGraw-Hill, New York, (1971).
- Cheng, C.Y. and Cheng, S.W.: U.S. Patent, 4,218,893 (1980).
- Cheng, C.Y. and Cheng, S.W.: U.S. Patent, 4,378,984 (1983).
- Ries, H.C.: "Xylene Separation", SRI Report No. 25 (1967).
- Terrill, D.L., Sylvestre, L.F. and Doherty, M.F.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **24**, 1062 (1985).
- Berg, L. and Kober, P.J.: *AIChE J.*, **26**(5), 862 (1980).
- Berg, L.: *AIChE J.*, **29**, 694 (1983).
- Marchall, E.F.: U.S. Patent, 3,798,282 (1972).
- Oden, E.C.: U.S. Patent, 3,788,819 (1974).
- Benris, A.G.: U.S. Patent, 3,798,283 (1974).
- Egan, C.J. and Luthy, R.V.: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 250 (1955).
- Chen, N.Y.: U.S. Patent, 3,668,266 (1972).
- Rosback, D.H.: U.S. Patent, 3,943,184 (1976).
- Stine, L.O. and Broughton, T.: U.S. Patent, 3,707,550 (1972).
- Rosset, A.J.: U.S. Patent 3,665, 046 (1972).
- de Rosset, A.J., Neuzil, R.W., Tajbl, D.G. and Braband, J.M.: *Sep. Sci. Technol.*, **15**, 637 (1980).
- Rowlinson, J.S.: "Liquid and Liquid Mixtures", p. 207, Butterworth, London (1969).
- Wales, C.E.: *Chem. Eng.*, September 16, 187 (1963).
- Cheng, C.Y., Lin, K.H. and Berry, D.L.: "Super Purification of Volatile Substances by the Distillative Freezing Process", Second World Congress of Chemical Engineering, Montreal, Canada, Oct. 4-9 (1981).
- Knight, C.A.: "The Freezing of Supercooled Liq-

- uids", Van Nostrand Company, Inc., Princeton, NJ (1967).
21. Pamplin, B.R.: "Crystal Growth", Pergamon Press, Oxford, England, (1975).
22. Prausnitz, J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibrium", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs (1969).
23. Sandler, S.L.: "Chemical and Engineering Thermodynamics", John Wiley and Sons, New York (1977).
24. McCabe, W.L. and Smith, J.C.: "Unit Operations of Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Company, New York (1956).
25. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1977).