

## 냉동 증류 공정을 이용한 벤젠-시크로헥산계의 고순도 분리

이동구 · 박상언 · 이영길

한국화학연구소  
(1989년 12월 21일 접수, 1990년 10월 17일 채택)

### Application of Distillative Freezing Process to Separate Benzene-Cyclohexane System

Dong-Koo Lee, Sang-Eon Park and Young K. Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, Daedug-Danji,  
Daejeon 305-606, Korea

(Received 21 December 1989; accepted 17 October 1990)

#### 요 약

최소 공비 혼합물을 형성하는 벤젠-시크로헥산계에 냉동 증류 공정을 적용하여 고순도의 벤젠 혹은 시크로헥산을 얻기 위한 조사를 행하였다. 분리 목적물을 벤젠으로 하였을 때 초기농도가 50% 이상이면 고순도 벤젠을 얻을 수 있었고, 분리 목적물을 시크로헥산으로 하였을 때는 초기농도가 90% 이상으로 높아야만 고순도 시크로헥산을 얻을 수 있었다. 불순물의 농도가 증가할수록 결정이 처음 생성될 때의 온도 및 압력은 감소하고, 결정이 처음 생성되는 시간과 dry-out 시간은 증가한다. 또한 결정이 생성될 때까지의 온도 profile을 살펴보면, 액체 표면의 온도와 액체표면 위의 기체 온도는 sample holding tray에 있는 액체 온도보다 더 낮음을 알 수 있다.

**Abstract**—A distillative freezing method was applied to get high-pure benzene or cyclohexane from benzene-cyclohexane mixture, which forms a minimum azeotrope. Over 50% of the initial concentration of benzene in the mixture, very high-pure benzene could be separated by this distillative freezing technique. However, when the object product is cyclohexane, the concentration of cyclohexane in the mixture should be over 90%. The temperature and pressure condition for the initial crystal formation are reversely related on the initial concentration of the impure material in feed. The time needed for the crystal formation and dry-out was found to be longer as the concentration of impurity in feed increased. Just before the freezing occurs, temperature profiles revealed that the temperature of the liquid surface as well as of the vapor just above the liquid surface were lower than that of the liquid itself on the sample holding tray.

#### 1. 서 론

고순도의 물질을 얻고자 하는 분리 정제 공정은 화학공업에 있어서 매우 중요한 공정중의 하나이다. 그러나 물리적 특성이 매우 비슷한 화학 이성체나 공비

혼합물인 경우에는 고순도 분리 정제시 복잡한 공정을 거치므로 사용되는 에너지량 및 장치비가 많이 드는 단점을 지니고 있기 때문에 에너지 절약형의 공정이 철저히 요구되고 있다. 공비 혼합물을 형성하는 물질의 분리는 가압 혹은 감압에 의해 가능하고 또한 제 3의

물질을 첨가시켜 공비 혼합물을 파괴하는 방법도 많이 이용되고 있으며[1-3], 분리막에 의한 분리 공정에 대해서도 연구가 진행되고 있다[4-7].

본 연구에서 활용된 냉동 증류 공정(Distillative freezing process)은 Cheng 등[8-10]에 의해 소개된 새로운 분리 정제 공정으로 일반 증류 공정과 냉동 결정화공정의 각각의 장점을 취합한 경제적인 공정으로 알려져 있다. 2개 혹은 그 이상의 화합물을 저온, 저압의 조건하에서 단지 한 성분만 결정화시키고 타성분들은 기화시킴으로서 고순도의 물질을 분리, 정제하는 공정이다. 냉동 증류 공정의 장점을 살펴보면 단 한 차례의 조작으로 99.9% 이상의 고순도 화합물질을 분리, 정제할 수 있을 뿐만 아니라, 일반분리 공정으로는 정제하기 어려운 화학 이성체나 공비 혼합물을 쉽게 분리할 수 있으며, 결정화공정에서 사용되는 수세공정이 필요하지 않다. 또한 상대휘발도에 관계없이 비점차가 매우 가까운 혼합물질도 고순도 분리가 용이할 뿐만 아니라 에너지 소비량이 적다는 장점이 아울러 가지고 있다. 냉동 증류 공정에서 사용되는 에너지량을 증류 공정과 비교해 보면 각각 식(1) 및 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$(-W)_{D.F.} = \frac{1}{\beta} \cdot \lambda \cdot \frac{T_m - T_c}{T_m} \quad (1)$$

$$(-W)_D = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{Q_c}{M} \cdot \frac{T_s - T_c}{T_c} \quad (2)$$

냉동 증류 공정에 이용되는 용융 잠열은 증발 잠열에 비하여 1/3내지 1/8에 불과하며 ( $T_m - T_c$ ) 차는 ( $t_s - t_c$ ) 차에 비해 훨씬 작기 때문에 냉동 증류 공정에 필요한 에너지량은 적다. 일반 증류 공정의 경우에는 상대휘발도에 따라 필요한 에너지량이 크게 좌우될 뿐만 아니라 상대 휘발도가 1에 가까워질수록 필요한 에너지량은 급격히 증가되는데 이는 매우 큰 환류비 및 증류탑과 냉각기의 온도차가 크다는데 기인한다. 따라서 냉동 증류 공정은 상대 휘발도가 1에 가까울수록 일반 증류 공정에 비해 소요 에너지가 현격히 적게 드는 이점을 가지고 있다.

냉동 증류 공정은 4단계로 이루어져 있는데 제 1단계에서는 분리혼합물을 고체와 기체로 상변화시키는 과정이며, 제 2단계는 제 1단계에서 생성된 기체를 응축 혹은 승화시키는 과정이고, 제 3단계는 제 1단계에서 얻어진 고체를 용융시켜 분리 대상물을 얻는 과정이다. 마지막 단계인 제 4단계는 제 2단계에서의 응축 혹은 승화된 물질을 회수하는 과정이다. 이러한 4단계 과정 중 가장 중요한 과정은 제 1단계의 상변화 과정으로서

Table 1. Physical properties

Identification	Benzene	Cyclohexane
Molecular weight, g/mole	78.11	84.16
Boiling point, °C	80.10	80.74
Melting point, °C	5.53	6.55
Critical temperature, °C	288.94	280.30
Critical pressure, atm	48.30	40.20
Critical volume, cm <sup>3</sup> /mole	256.98	308.30
Density, kg/m <sup>3</sup>	879	778
Heat of fusion, kcal/kg	30.4	7.4
Liquid heat capacity, cal/mole·K	32.4	36.4
Gas heat capacity, cal/mole·K	19.5	25.4

vaporization, freezing 및 dry-out의 3과정으로 구별되어진다. 즉 분리 대상물인 액체 혼합물이 기화되면서 삼중점 이하의 온도까지 과냉각되고(vaporization), 결정이 생성되며(freezing), 남아있는 액체는 더 기화되면서 순수한 고체로의 형상으로 분리 목적물만 남게 된다(dry-out).

본 연구의 주된 목적은 냉동 증류 공정이 진행되는 과정을 실험을 통해 관찰하고자 하였으며, 기상의 온도 및 압력의 변화를 측정하고, 액체-고체층 내에서의 온도 및 그의 구배를 조사하는 것이다. 또한 벤젠-시크로헥산계에서 벤젠의 농도가 92%에서부터 최소 공비 혼합물을 형성하는 농도인 55%에 이르기까지 넓은 농도범위에 걸쳐 실험을 행하였으며, 반면 동일한 혼합물로부터 고순도의 시크로헥산을 분리 목적물로 하고자 하는 실험도 병행하였다. 그리고 이론적인 용융곡선을 구하여 결정이 처음 생성되기 직전의 액체 온도와 평형용융온도와의 차이인 과냉각도를 측정하고자 했다.

## 2. 실험

### 2-1. 물리적 특성

본 연구의 분리 대상물질인 벤젠과 시크로헥산의 물리적 특성과 공비 혼합물을 형성하는 조성[11, 12]을 Table 1에 나타내었다. 벤젠과 시크로헥산의 비점차는 0.64 K며 융점차도 1.02 K일 정도로 매우 유사함을 알 수 있으며, 벤젠과 시크로헥산의 조성이 각각 55%와 45%일 때 최소 공비 혼합물을 형성한다[13, 14].

### 2-2. 실험장치 및 실험방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험장치의 전체 layout을 나타낸 것이다. 실험장치는 크게 진공조와 진공

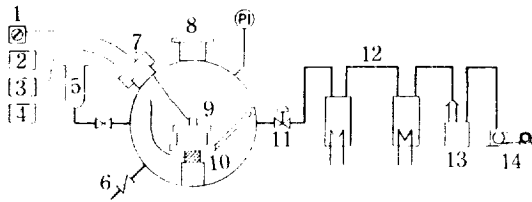


Fig. 1. Schematic diagram showing the equipment layout.

1. Select switch
2. Digital voltmeter
3. Load cell indicator
4. Vacuum gauge indicator
5. Liquid feeding funnel
6. Leak valve
7. Feed through
8. View port
9. Sample holding tray
10. Load cell
11. Regulating valve
12. Trap
13. Oil diffusion pump
14. Vacuum pump

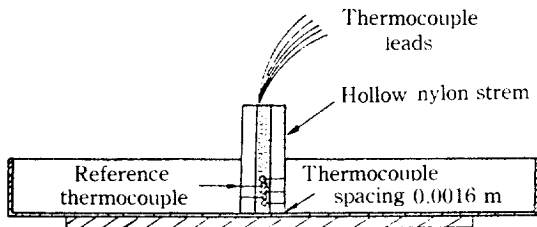


Fig. 2. Detail drawing of the sample holding tray and thermocouple array.

라인, 그리고 주변장치로 구성되어 있으며, 진공조의 내부에는 sample holding tray를 설치하였으며 원료를 연속적 혹은 간헐적으로 주입할 수 있도록 고안하였다. 진공조 내에 있는 sample holding tray의 상세도를 나타낸 것이 Fig. 2이다. 주입된 액체 혼합물의 높이에 따라 온도를 측정할 수 있도록 1.6 mm 간격으로 5개의 thermocouple를 배치하였다. 실험을 시작하기 전에 진공조의 진공상태를 0.01 torr까지 충분히 감압한 후 수시간 방치하여 만족할 만한 밀폐도를 얻은 다음 분리 대상물인 액체 혼합물을 주입한다. 진공조의 압력 변화가 없을 때까지 정치시켜 기-액 평형에 도달하면 밸브를 열어 시간에 따른 압력, 온도 그리고 무게의 변화를 측정하였다. 냉동 증류 공정의 상변화 과정을 거친 최종 분리 목적물은 5% dinonylphthalate/bentone 34 column을 이용하여 HP5890A Gas chromatography로 분석하였다.

### 2-3. 실험조건 범위

Table 2. Range of experimental conditions

Run	Freezing component / Impurity	Feed fraction	Conditions following initial crystallization	
			Temperature (K)	Pressure (torr)
1	Benzene/ Cyclohexane	0.919	270.7	4.09
2	Ditto	0.818	264.6	3.74
3	Ditto	0.818	262.7	4.06
4	Ditto	0.818	263.6	4.16
5	Ditto	0.727	251.3	3.57
6	Ditto	0.568	245.4	3.24
7	Ditto	0.568	246.1	3.42
8	Ditto	0.568	249.0	3.51
9	Ditto	0.535	244.8	3.47
10	Cyclohexane/ Benzene	0.950	268.7	4.65
11	Ditto	0.914	262.5	4.33
12	Ditto	0.914	261.0	4.29
13	Ditto	0.890	262.4	3.86
14	Ditto	0.890	251.7	3.68

본 연구에서 행한 실험조건 범위를 살펴보면 Table 2와 같다. 먼저 분리 목적물을 벤젠으로 하였을 경우, 벤젠의 초기 농도가 91.9%에서 53.5%로 감소함에 따라, 즉 불순물인 시크로헥산의 농도가 증가함에 따라 처음 결정이 생성될 때의 온도는 270.7 K에서 244.8 K로, 압력은 4.09 torr에서 3.47 torr로 각각 감소함을 알 수 있었다. 분리 목적물을 시크로헥산으로 하였을 경우에도 유사한 온도 및 압력 변화를 얻었다. 즉 혼합물 중에서 시크로헥산의 초기 농도가 95%에서 85%로 낮아짐에 따라 처음 결정이 생성될 때의 온도는 268.7 K에서 251.7 K로, 압력은 4.65 torr에서 3.68 torr로 각각 감소함을 알 수 있었다. 실험번호 2, 3, 4 및 실험번호 6, 7, 8을 비교해 보면, 초기 농도가 같은 액체 혼합물로 실험할 경우에도 처음 결정이 생성될 때의 온도 및 압력이 조금씩 차이가 나는 것을 알 수 있는데 그 이유는 초기 실험조건이 조금씩 다를 뿐 아니라, 분리 목적물인 벤젠과 불순물인 시크로헥산의 휘발도가 서로 다르기 때문에 액체 혼합물이 기화되거나 냉각되면서 분리기 내에서의 농도가 계속 변화하기 때문이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 상변화 과정

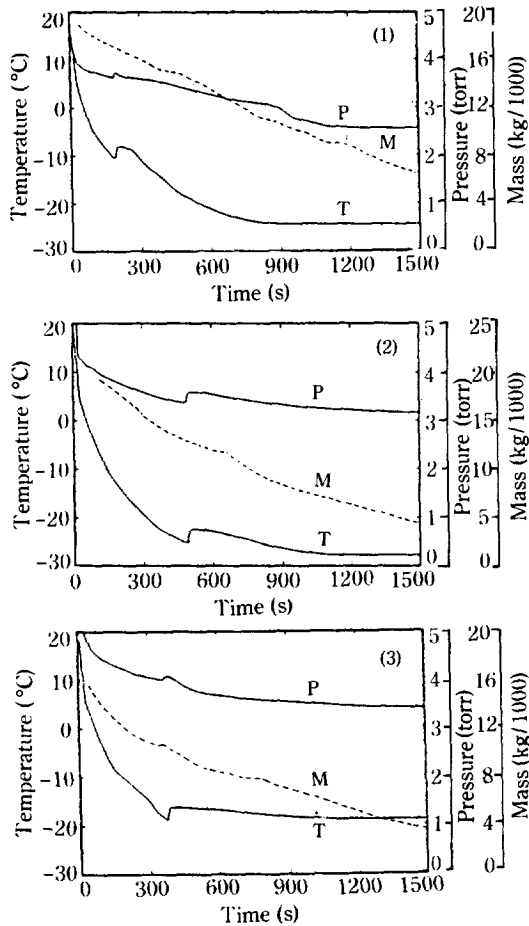


Fig. 3. Data curves of temperature, pressure, and mass vs. time.

(1) Run #2-Feed: Benzene 81.76%, Cyclohexane 18.24%, (2) Run #6-Feed: Benzene 56.84%, Cyclohexane 43.16%, (3) Run #11-Feed: Cyclohexane 91.44%, Benzene 8.56%

냉동 증류 공정중 가장 중요한 과정인 상변화 과정을 살펴보면, 처음에는 액체 혼합물이 기화되기 시작하면서 혼합물이 삼중점 이하로 과냉각되다가 최초로 결정이 생성되면 짧은 시간내에 결정이 급격히 성장하면서 전체 액체층으로 확산된다. 이후 결정 새공내에 남아있는 잔유액체는 기화되면서 완전히 dry-out되어 순수한 고체만 남을 때까지 계속되는 과정이다. 이와 같은 과정을 실험을 통해 알아 보기 위하여 data curve를 그린 결과, 서로 매우 공통된 경향을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 3-1과 Fig. 3-2는 벤젠을 분리 목적물로 하였을 때의 실험결과를 나타낸 것으로서 시간에 따른 온도,

압력 및 무게의 변화를 도식한 것이다. 먼저 혼합물 중에서 벤젠의 초기 농도가 81.76%인 경우, 분리실험 초기에는 액체가 증발 및 냉각되는 시간이 필요하며 이러한 기간으로 약 200초가 경과된 후 2.1 K의 온도 및 0.12 torr의 압력 상승과 함께 결정이 생성되었으며, 이 때부터 분리기내의 온도 및 압력이 더욱 감소하면서 약 900초가 경과한 후에는 분리기내의 온도 및 압력의 변화가 거의 없었다. 또 벤젠의 초기 농도가 56.84%인 혼합물로부터 고순도 벤젠을 분리하는 경우에는, 약 450초가 경과하였을 때 3.2 K의 온도 및 0.3 torr의 압력상승과 함께 처음 결정이 생성되었으며 약 1,100초가 경과한 후에는 온도 및 압력의 변화가 거의 없었다. 이처럼 처음 결정이 생성되면서 온도 및 압력의 상승 현상을 보이는 이유는 액체 혼합물이 기화되면서 삼중점 이하의 온도까지 과냉각되면서 결정이 생성되며 액체층의 열이 발산되기 때문인데 이같은 경향은 액체 혼합물의 비점차가 클수록, 그리고 불순물의 농도가 클수록 온도 및 압력의 상승폭이 더욱 커지는 현상을 보였다. 또한 불순물의 농도가 클수록, 처음 결정이 생성되는 시간 및 dry-out시간도 역시 오래 걸리는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3-3은 분리 목적물이 시크로헥산인 경우의 실험 결과를 도식한 것이다. 이 경우에도 벤젠의 경우와 비슷한 경향을 나타내었다. 혼합물 중에서 시크로헥산의 초기 농도가 91.44%였을 경우, 약 390초가 경과되면서 1.9 K의 온도 및 0.09 torr의 압력상승과 함께 처음 결정이 생성되었으며 약 1,200초가 경과하였을 때부터는 온도 및 압력변화가 거의 없었다. Fig. 3-1과 Fig. 3-2에서도 나타내었듯이 분리 조작시간에 따른 무게 변화를 살펴보면 기울기가 거의 일정함을 알 수 있는데, 이는 결정이 처음 생성될 때의 결정의 승화증기압과 기화되기 직전의 액체의 증기압이 같기 때문이다. 이와 같은 상변화 과정을 직접 사진으로 관찰한 바, 물리적 특성이 매우 비슷한 화학 이성체인 p-크실렌과 m-크실렌 등[15]의 분리 정제 실험결과와 일치되는 것을 알 수 있었다.

### 3-2. 온도 profile

Sample holding tray에 배열되어 있는 5개의 thermocouple을 이용하여 측정된 온도 profile을 벤젠-시크로헥산계의 결과는 Fig. 4-1에, 그리고 시크로헥산-벤젠계의 결과는 Fig. 4-2에 각각 나타내었다. 종축은 1.6 mm간격 높이로 5개의 thermocouple이 배열된 상태를 나타내고 횡축은 상부횡축에 한 칸이 1분인 시간과

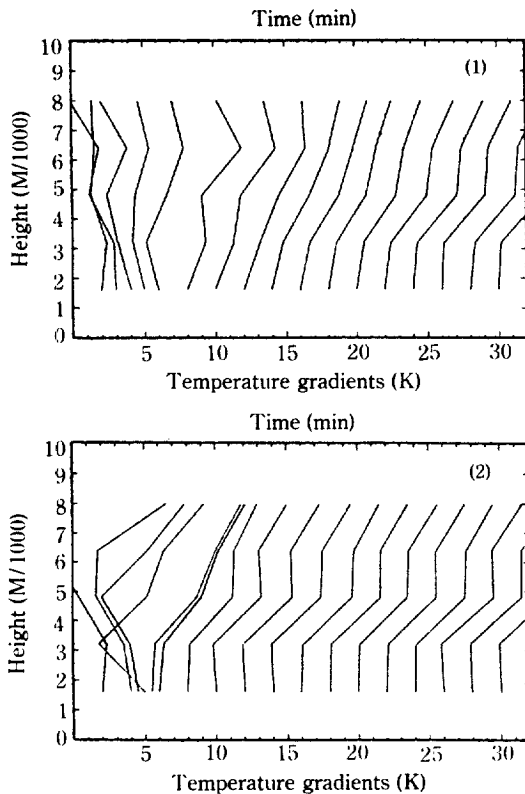


Fig. 4. Temperature profiles with time.

(1) Run #3-Feed: Benzene 81.76%, Cyclohexane 18.24%, (2) Run #12-Feed: Cyclohexane 91.44%, Benzene 8.56%

하부회측에 한칸이 1 K인 온도 구배를 동시에 표시하였다. 예를 들어 Fig. 4-1의 7번째 profile을 보면 최하단에 설치된 thermocouple에서의 온도는 최상단에 설치된 thermocouple에서의 온도보다 약 3.2 K 낮음을 나타내고 있다. 혼합물인 액체가 냉각되면서 결정이 처음 생성될 때까지의 액체 표면의 온도는 액체 내부의 온도보다 더 낮았으며, 또한 액체표면 위인 기상에서의 온도구배를 보면 액체의 경우보다 더 낮음을 알 수 있었다. 그리고 결정이 처음 생성될 때의 온도구배는 액체층의 열이 갑자기 발산되는 이유로 매우 불규칙함을 알 수 있었으며 결정이 생성된 이후부터는 경향이 반전되는 것을 알 수 있는데 이는 기화되는 양이 점차로 적어지기 때문이다.

액체-고체층에서의 온도보다 기체의 온도가 더 낮은 이유를 알아보기 위하여 1차원적 에너지 방정식인 (3) 식을 이용하였다[16].

$$\rho C_v \nu \frac{\delta T}{\delta z} = -\frac{\delta q}{\delta z} - T \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right) \frac{\delta \nu}{\delta z} \quad (3)$$

기체운동의 조건하에서는 전도에 의한 열량은 무시할 수 있으므로 다음과 같이 된다.

$$\frac{\rho C_v}{T \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)} \frac{\delta T}{\delta z} = -\frac{1}{\nu} \frac{\delta \rho}{\delta z} \quad (4)$$

또 정상상태에서의 연속방정식은 다음과 같다.

$$-\frac{1}{\nu} \frac{\delta \nu}{\delta z} = \frac{1}{\rho} \frac{\delta \rho}{\delta z} \quad (5)$$

식(5)를 식(4)에 대입하고 저압조건하에서의 이상기체 법칙을 적용하면,

$$\frac{C_v \delta z}{RT \delta \rho} = \frac{1}{\rho} \frac{\delta z}{\delta T} \quad (6)$$

이 된다. 식(6)을 풀기 위하여  $z$ 를  $T$ 와  $\rho$ 의 함수로 나타내면

$$Z = f(T + K\rho) = f(u), \text{ where } u = T + K\rho$$

와 같이 되므로

$$\frac{\delta z}{\delta \rho} = \left( \frac{\delta u}{\delta \rho} \right) \frac{dz}{du}, \quad \frac{\delta z}{\delta T} = \left( \frac{\delta u}{\delta T} \right) \frac{dz}{du}$$

이 된다. 그러므로

$$\frac{\delta z}{\delta \rho} = K \frac{dz}{du}, \quad \frac{\delta z}{\delta T} = \frac{dz}{du} \quad (7)$$

이 된다. 식(7)을 식(6)에 대입하면,

$$T = \frac{K C_v \rho}{R} \quad (8)$$

이 된다.

이상 기체 법칙을 적용하면

$$T = \sqrt{\frac{K C_v P}{R^2}} \quad (9)$$

이 되고, 액체-고체층의 표면에서의 압력과 온도는 각각

$$P = P_s$$

$$T = T_s$$

라 하면 결국

$$T = T_s \sqrt{\frac{P}{P_s}} \quad (10)$$

이 된다.

액체-고체층의 표면 온도가 감소될수록, 또 압력이 감소될수록 기체의 온도도 감소하게 된다. 본 실험에서 측정된 경향은 식(10)의 결과에 잘 일치되는 것을 알 수 있다.

**Table 3. Changes of purity according to dry-out time at benzene-cyclohexane system**

Dry-out time (min)	Pressure (torr)	Temperature (K)	Purity (%)
0	4.20	266.7	86.60
2	4.13	264.4	97.65
10	3.80	258.6	99.61
18	2.71	256.7	99.94

Feed: Benzene 81.76%, Cyclohexane 18.24%

Dry-out time (min)	Pressure (torr)	Temperature (K)	Purity (%)
0	3.56	250.6	59.20
2.5	3.40	247.8	62.92
7	3.34	247.4	74.84
12	3.32	247.0	81.55
17	3.11	247.0	97.63
21	2.70	246.8	99.97

Feed: Benzene 56.84%, Cyclohexane 43.16%

**3-3. Dry-out시간에 따른 순도 변화**

벤젠-시크로헥산계에서 dry-out 시간에 따른 순도 변화를 Table 3에 나타내었다. 벤젠의 초기 농도가 81.76%일 경우 결정이 처음 생성될 때의 벤젠의 순도는 86.60%이었으나 dry-out시간이 2분, 10분으로 진행됨에 따라 97.65%, 99.61%로 순도가 증가되다가 dry-out시간이 18분에 도달했을 때 99.94%의 순도를 나타내었다. 벤젠의 초기 농도가 56.84%일 경우에는 결정이 처음 생성될 때의 벤젠의 순도가 59.20%이었으나, 99.97%의 고순도의 벤젠으로 분리하기 위하여는 21분이라는 dry-out시간이 필요하였다. 벤젠의 초기 농도가 81.76%인 경우에는 dry-out시간이 2분이 경과하였을 때부터 97% 이상의 순도를 보였으나 초기 농도가 56.84%인 경우에는 17분이 경과하면서부터 97% 이상의 순도를 보였다.

이상과 같은 결과로 미루어 보건데 냉동 증류 공정은 분리 목적물인 벤젠의 초기 농도가 80% 이상이 되었을 때에는 비교적 빠른 시간내에 고순도의 벤젠으로 쉽게 분리할 수 있었다. 또한 dry-out시간이 오래 경과할수록 dry-out 압력 및 온도는 감소하는 것을 알 수 있었다.

Table 4는 시크로헥산-벤젠계에서 고순도 시크로헥산을 얻기 위하여 dry-out시간에 따른 시크로헥산의 순도 변화를 나타낸 것이다. 시크로헥산의 초기 농도가 91.44%의 경우, 결정이 처음 생성될 때의 시크로헥산의 순도는 91.61%이었으나, 22분이 경과되었을

**Table 4. Changes of purity according to dry-out time at cyclohexane-benzene system**

Dry-out time (min)	Pressure (torr)	Temperature (K)	Purity (%)
0	4.49	264.4	91.61
3	3.87	258.5	92.34
6	3.99	258.0	92.84
10	3.69	256.7	93.27
15	3.55	255.9	95.52
22	3.48	256.0	98.76
27	3.29	255.8	99.95

Feed: Cyclohexane 91.44%, Benzene 8.56%

**Table 5. Changes of purity according to feed concentration and degree of liquid supercooling**

Run	Freezing component/ Impurity	Percent of freezing component		Degree of supercooling (K)
		Initially	Finally	
1	Benzene/ Cyclohexane	91.90	99.95	4.6
2	Ditto	81.76	99.94	2.7
3	Ditto	81.76	99.93	3.5
4	Ditto	81.76	99.94	2.6
5	Ditto	72.75	99.93	4.8
6	Ditto	56.84	99.97	1.3
7	Ditto	56.84	99.85	-0.2
8	Ditto	56.84	99.91	0.4
9	Ditto	53.50	99.68	-2.6
10	Cyclohexane/ Benzene	95.13	99.95	
11	Ditto	91.44	99.87	
12	Ditto	91.44	99.76	
13	Ditto	89.25	97.54	
14	Ditto	85.02	95.92	

때에는 98.76%, 그리고 27분이 경과하였을 때는 99.95%의 순도를 나타내었다. 역시 벤젠-시크로헥산계와 마찬가지로 dry-out시간이 경과할수록 dry-out압력 및 온도는 감소하는 것을 관찰하였다.

**3-4. 초기 조성에 따른 최종 순도 및 과냉각도**

벤젠-시크로헥산계와 시크로헥산-벤젠계에서 분리 목적물의 초기 조성에 따른 최종 순도 및 평형용융 온도와 결정이 처음 생성되기 직전의 액체 온도와의 차인 과냉각도를 Table 5에 나타내었다. 먼저 분리 목적물이 벤젠인 경우, 벤젠의 초기 농도가 91.90%로부터 53.50

%에 이르는 넓은 초기 혼합물의 농도범위에서 분리 정제된 벤젠의 최종순도는 모두 99.90% 이상이었다. 또한 벤젠의 초기 농도가 70% 이상인 경우에는 3 K 내지 5 K의 과냉각도를 얻었으며, 그 이하 농도의 경우에는 과냉각도가 작아지며 최종 벤젠의 순도는 약간 떨어졌다. 그 이유는 과냉각도가 작으면 액체층에서 충분한 열량이 발산되지 못하므로 결정이 느리게 생성되거나 액체층의 한 방향으로만 결정 성장이 진행되기 때문이라고 생각된다. 분리 목적물이 시크로헥산인 경우에는 혼합물중 시크로헥산의 초기 농도가 90% 이상인 경우에는 99.80% 이상의 순도를 얻었으나 그 이하의 초기 농도에선 99% 이상의 목적하는 순도에 도달하지 못했다.

#### 4. 결 론

최소 공비 혼합물을 형성하며 비점차가 작은 벤젠-시크로헥산계에서 냉동 증류 공정을 이용하여 상변화 과정을 조사하고 시간에 따른 온도 및 온도구배, 압력 그리고 무게의 변화를 조사, 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 냉동 증류 공정을 이용하여 최소 공비 혼합물을 형성하는 벤젠-시크로헥산계로부터 고순도 벤젠을 얻을 수 있었다.
2. 분리 목적물을 시크로헥산으로 하였을 때, 초기 농도가 90% 이상으로 높아야 고순도 시크로헥산을 얻을 수 있었다.
3. 불순물의 농도가 증가할수록, 결정이 처음 생성될 때의 온도 및 압력은 감소된다.
4. 액체 혼합물이 냉각되면서 결정이 처음 생성될 때까지의 액체 표면의 온도는 액체내부보다 더 낮으며 또한 액체-고체층내의 온도보다 기체의 온도가 더 낮음을 알 수 있었는데 이는 에너지 방정식으로부터 유도한 결과와 매우 잘 일치되었다.

#### NOMENCLATURE

Cv : vapor heat capacity at constant volume  
K : arbitrary constant  
P : pressure of the vapor  
Ps : surface pressure of the sample layer  
Qc/M : heat removed at the condenser per unit mass  
q : heat conducted through the vapor  
R : universal gas constant  
T : temperature of the vapor  
Tc : condensation temperature

Tm : melting temperature  
Ts : surface temperature of the sample layer  
tc : condenser temperature  
ts : still temperature  
(-W)<sub>D</sub> : work input required in distillation process  
(-W)<sub>DF</sub> : work input required in DFP  
z : vertical distance dimension

#### Greek Letters

$\beta$  : efficiency of heat pump  
 $\lambda$  : latent heat of melting  
 $\rho$  : density of the vapor  
 $\nu$  : velocity of the vapor moving away

#### REFERENCES

1. Billet, R.: "Distillation Engineering", Chemical Publishing Co., New York, NY (1979).
2. Jost, W.: *Chem. Ing. Techn.*, **3**, 64 (1951).
3. Dunn, C.L. and Miller, R.W., et al.: *Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 631 (1945).
4. Kita, Y., Matsumoto, S. and Yonezawa, D.: *J. Colloid. Interface Sci.*, **62**(1), 87 (1977).
5. Kataoka, T., Konada, D. and Eguchi, W.: *Kagaku Kogaku, Japan*, **41**(4), 179 (1977).
6. Park, H.S. and Yu, J.H.: *KICHe J.*, **20**(3), 171 (1982).
7. Chang, B.M. and Chung, T.S.: *KICHe J.*, **25**(3), 209 (1987).
8. Cheng, C.Y. and Cheng, S.W.: U.S. Patent 4,218,898 (1980).
9. Cheng, C.Y. and Berry, D.L.: Proceedings of the Second World Congress of Chem. Eng., Montreal, Canada (1981).
10. Cheng, C.Y. and Cheng, S.W.: U.S. Patent 4,378,984 (1983).
11. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY (1977).
12. Raznjevic, K.: "Handbook of Thermodynamic Tables and Charts", McGraw-Hill, New York, NY (1976).
13. Weast, R.C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 68th ed., CRC Press, Boca Raton, FL (1987).
14. Yaws, C.L.: "Physical Properties", Chem. Eng., McGraw-Hill, New York, NY (1981).
15. Cho, D.H., Park, S-E. and Lee, Y.K.: *Hwahak Konghak*, **28**(3), 342 (1990).
16. Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York, NY (1960).