

비단열 관결정화기를 이용하여 Benzene-Cyclohexane계 분리

김광주 · 이철호 · 고재천*

한국화학연구소 청정기술연구실, *화학공학연구실
(1992년 7월 24일 접수, 1992년 12월 28일 채택)

Separation of Benzene-Cyclohexane Mixtures by Nonadiabatic Column Crystallizer

Kwang-Joo Kim, Choul-Ho Lee and Jae-Cheon Koh*

Clean Technology Lab., *Chem. Eng. Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology
(Received 24 July 1992; accepted 28 December 1992)

요 약

Bench규모의 비단열 관결정화 공정을 이용하여 benzene-cyclohexane계를 분리하였다. 관결정화기의 정제부의 농도분포 및 온도분포를 측정하여 단열계와 비단열계의 정제도의 비교, 냉각부의 거동특성, 초기농도의 영향, 정제부의 성능 등을 고찰하였다. 단순공용 이성분계의 분리실험을 통하여 얻어진 비단열계의 정제부성능은 기 보고된 Schilknecht형의 단열계 정제부의 성능과 비교되었다. 비단열 관결정화기에서의 역혼합은 단열계의 1/20 정도였다. Bench 규모의 비단열 관결정화에 의하여 benzene속에 함유된 30000-70000 ppm cyclohexane을 100 ppm 이하로 정제할 수 있었다.

Abstract—The eutectic mixture of benzene-cyclohexane was separated by the nonadiabatic column crystallization process of bench scale. Experimental determinations were made of temperature and concentration profiles established during the purification of benzene with cyclohexane as impurity under steady state, batch conditions of operation. The comparison of the performance of purification in the nonadiabatic column crystallizer with that in the adiabatic column crystallizer, phenomena of the freezing zone and the effect of initial concentration were discussed. The back mixing of the purification zone in the nonadiabatic column crystallizer was a twentieth times of that in adiabatic column crystallizer. Benzene containing below 100 ppm cyclohexane was obtained by processing feed material with 30000 to 70000 ppm cyclohexane.

1. 서 론

용해결정화(melt crystallization) 공정 중에 공업화를 위한 시도가 가장 많이 연구된 공정은 관결정화(column crystallization)이다. 다른 여러 가지 분류결정화는 결정정화기와 고액 회수계에서 고전적인 방법으로 다단 조작에 의한 기계적인 고액분리에 의존하였다. 그러나 관결정화기는 다단분리 조작에 의하여 별도의 고액분리

기구없이 연속적으로 조작이 가능하다는 면에서 공업화에 적당한 공정이라고 할 수 있다.

이 공정은 1951년 Arnold[4]에 의해 최초의 특허가 등록된 이래 구미, 일본 등지에서 수종의 장치가 개발되었다. 주로 공정개발의 노력은 제품의 수율과 순도를 높이기 위하여 장치 및 운전조건을 개선하는데 역점을 두어 왔다[1-3, 6-8].

그러나 아직까지 용해에 의한 분별 결정정화기에 대한

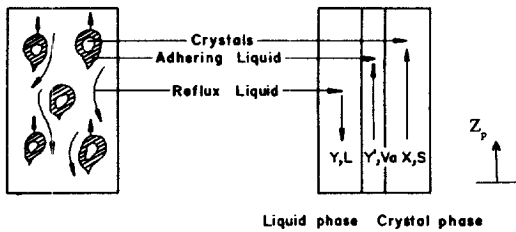


Fig. 1. Schematic of solid phase and the reflux liquid in counter current in purification zone.

적당한 관의 부족때문에 관결정화는 조업상에 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 관결정화 공정은 대규모의 상업공장에서 적용되지 못하고 있다. 또한 관결정화기의 문제점은 관 조작의 재현성의 부족, 관 내부의 결정성장과 핵생성 구조에 대한 해석의 어려움, 열전달 및 물질전달의 복합적인 영향 및 불순물과 외부조건 영향 등이다. 이 문제점은 scale up을 위한 공업화 자료를 얻지 못하고 있는 중요한 원인이다.

따라서 본 연구는 결정화 분리 및 정제의 지배인자와 원리를 파악하여 새로운 관결정화기의 개발을 목적으로 하고 있으며 간단화된 비단열 관결정화기를 개발하여 정제부의 성능을 조사하였다.

본 연구에서 단순 공융계인 benzene-cyclohexane계를 선택하여 benzene정제 조건에 대한 실험을 하였다. 이 계는 많은 연구자들에 의해 관결정화기의 성능실험에 활용되어져 왔으므로 그들의 연구결과와 비교하는 것이 간단하며, 고용성이 없는 계이므로 장치에 대한 불순물 정제의 한계를 파악할 수 있다.

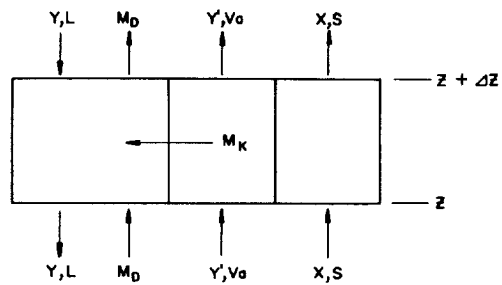
2. 이론적 배경

2-1. 이 론

관결정화기의 정제 원리에 대한 계통도는 Fig. 1에 나타내었다[1]. 결정은 냉각부에서 형성되고 정제부를 통하여 용해부로 이동한다. 액체흐름은 결정과 향류 접촉하며 결정표면에 부착된 소량의 액체는 결정과 함께 상승한다. 이 흐름은 부착액류라 부르며 결정상과의 물질전달에 의해 비교적 높은 양의 불순물이 함유된다.

부착액의 세척은 계면물질전달(interfacial mass transfer)로 고려될 수 있다. 물질전달의 추진력은 부착액과 모액의 조성 차이이다. 이 연속적인 세척(washing)은 정제부에서 축방향 농도(axial composition)구배를 형성하게 한다.

모액에서 축방향 분산(axial dispersion)은 분리도를 낮추는 역할을 한다. 축방향 분산은 농도 구배에 의해 지배되며 관 내의 수력학적 조건에 민감하다. 결정의



$$M_D = -D_p A \eta (dY/dZ)$$

$$M_K = K_a A_p (Y' - Y) \Delta Z \text{ [if solid solution, } M_K = -\rho K_a A \Delta Z (Y - Y^*) \text{]}$$

Fig. 2. Differential element in purification zone.

순도는 불순물의 포획(entrapping), 흡착 및 고용성(solid solubility) 등에 의해 결정된다. 단열관에서 결정은 약간의 모액을 재결정하여 액체와 현열교환하지만 이런 형태의 재결정은 무시할 만하다. 그러므로 열전달 효과는 무시할 수 있으며 따라서 고체유량(solid flux)과 액체유량(liquid flux)은 정제부에서 일정하다고 가정할 수 있다. 그러나 비단열관에서 결정은 관 외부의 온도조건에 따라 재결정과 용해가 일어날 수 있다. 비단열 모델은 정제부에서 열전달에 의해 분리도가 결정된다. 따라서 solid flux와 liquid flux는 관 내부에서 일정하지 않으며 복잡한 형태로써 모델이 제시된다.

2-2. 수학적 모델

2-2-1. 단열계

정제부가 단열 조건으로 조작될 때 고려해야 할 인자는

- 불순물과 모액의 물질전달
- 축방향 분산에 의한 모액에서의 불순물 이동
- 내포와 흡착에 의해 야기되는 결정 내의 불순물

등이다. 이 계에서 합리적으로 적용될 수 있는 가정은

- 정상상태
- 모든 내부 유속 결정
- 결정상의 불순물 농도 일정
- 각 상에서 방사 방향의 변수 무시
- 모든 물성치 일정
- 부착액의 유속 일정

등이다. 단열계에서 물질전달은 정제부의 미분구간에서 축방향 분산(axial dispersion)에 의한 물질전달(M_D)과 부착액과 모액 사이의 물질전달(M_K)에 의해 지배된다. Fig. 2는 정제부에서 관의 미분구간에 대한 내부 유통

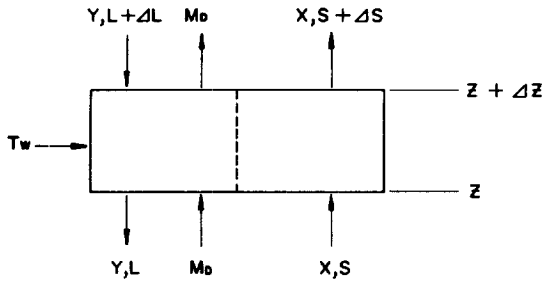


Fig. 3. Differential element in purification zone for non-adiabatic system.

도를 나타낸 것이다.

불순물의 물질수지로부터 얻어진 공용계의 불순물 분포식은 다음과 같다[7].

$$\alpha \frac{d^2 Y}{dz^2} + \beta \frac{dY}{dz} + Y - \chi = 0 \quad (1)$$

여기서, $\alpha = RD/Ka$

$$\beta = \frac{R(R+1)S}{Ka\rho A\eta} + \frac{D\rho A\eta}{S}$$

$$R = \frac{La}{S}$$

이다. 식 (1)은 ODE(ordinary differential equation)이며 이 식의 해로부터 실험결과를 이용하여 D, Ka 값을 추산한다. 고용계에 대한 불순물 분포식은 다음과 같다[8].

$$\frac{d^2 Y}{dz^2} + R_1 \frac{dY}{dz} + R_2 R_3 Y = bR_2/m \quad (2)$$

여기서, $R_1 = S/\rho DA\eta + \rho KaA/Sm$

$$R_2 = Ka/D\eta$$

$$R_3 = 1/m - 1$$

식 (2) 또한 식 (1)과 같이 파라미터 추산에 의해 D, Ka 값이 얻어진다.

2-2-2. 비단열계

비단열계 정제부의 열수지 및 물질수지로부터 모델이 얻어진다. 비단열계에 합리적으로 적용된 가정은 다음과 같다[7].

- 부착액과 모액에서의 계면물질전달은 무시한다.
- 열평형이 어떤 단면에서 상 사이에 존재한다.
- 축방향 분산계수와 열확산은 같다.

비단열계에 대한 정제부의 미분구간에서 내부 유통도는 Fig. 3과 같다. Fig. 3의 미분구간에서 물질수지 및

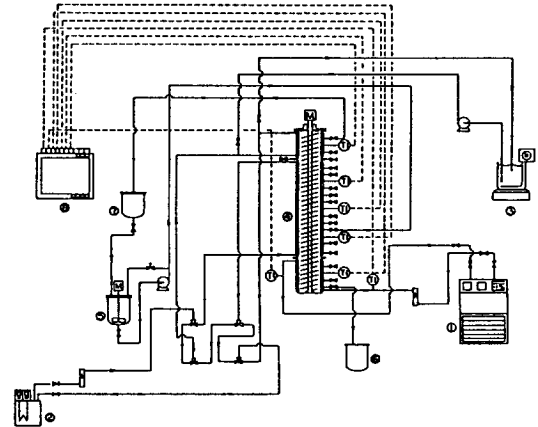


Fig. 4. Process flow diagram of column crystallization.

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1. Chiller 1 | 5. Feed material storage tank |
| 2. Chiller 2 | 6. Recovery tank |
| 3. Constant temperature bath | 7. Product storage tank |
| 4. Column crystallizer | 8. Temperature recorder |

열수지로부터 다음과 같은 미분 방정식이 얻어진다.

$$(Y - \chi) \frac{dL}{dz} = -L \frac{dY}{dz} + (\rho A \eta D) \frac{d^2 Y}{dz^2} \quad (3)$$

$$\lambda_s \frac{dL}{dz} = (D\eta A \rho C_p) \frac{d^2 T}{dz^2} - (LC_p + SC_p) \frac{dT}{dz} - \frac{4}{d} AU(T - T_w) \quad (4)$$

비단열계의 정제 메카니즘은 식 (3), (4)의 수치 해석에 의한 온도 및 농도 분포 분석으로 해석된다.

3. 실험

3-1. 비단열 관결정화기

본 연구에서 설계된 결정화기는 Schildknecht형[18] 결정화기를 변형한 모델로써 Fig. 4와 같이 냉각부, 정제부, 용해부로 구성되어 있다. 각 부분은 자켓형 및 프랜지(flange)에 의한 분리형으로 설계하여 열매체의 교환으로 융점 $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 의 물질의 분리에 적용할 수 있다. 관결정화기의 사양은 다음과 같다.

- Column 재질 : SUS 304
- Column ID : 2"
- Column OD : 4"
- Conveyor : spiral type

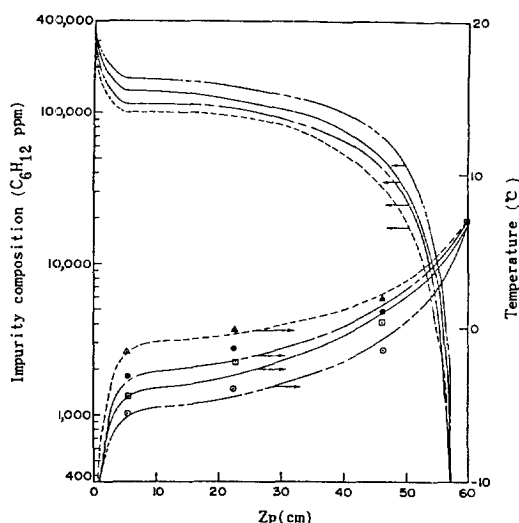


Fig. 5. Temperature profiles and the relevant equilibrium composition profiles calculated from the phase diagram.

- Sampling point No. : 12 point
- Pitch : 1.2 cm
- Blade clearance : 4 mm
- Shaft diameter : 1 cm
- Insulation mat'l : polyurethan form

3-2. 공정도

본 연구에서 설계된 결정화 공정은 미세유량 펌프에 의해 정량적으로 원료물질을 주입하는 원료 주입부, 냉각부와 용해부에 도입되는 냉매와 열매체의 순환을 위한 유틸리티부 및 결정화에 의해 불순물을 분리하는 정제부로 나누어지며 이에 대한 공정도는 Fig. 4와 같다.

결정화기의 향류접촉을 위한 고체의 이용과 결정화 속도를 제어할 목적으로 screw conveyor를 사용하며, 회전속도는 토크 변화없이 0-3000 rpm 조절이 가능한 servo motor 및 pack을 사용하였다.

본 장치의 냉각부에 냉매를 공급하는 냉동기는 freon 505냉매를 사용하며, 용량 1냉동톤, 공냉식, 1마력 압축기로 설계되었다.

본 공정의 온도 조절과 지시는 copper-constantan형 열전대에 의해 신호를 받으며 탑의 정제부의 3곳, 용해부 1곳, 냉각부 1곳에 열전대를 설치하여 결정화기의 온도 구배를 관찰할 수 있게 하였다.

3-3. 실험순서

실험에 사용된 시약은 공업용 벤젠(순도 99.95, 호남

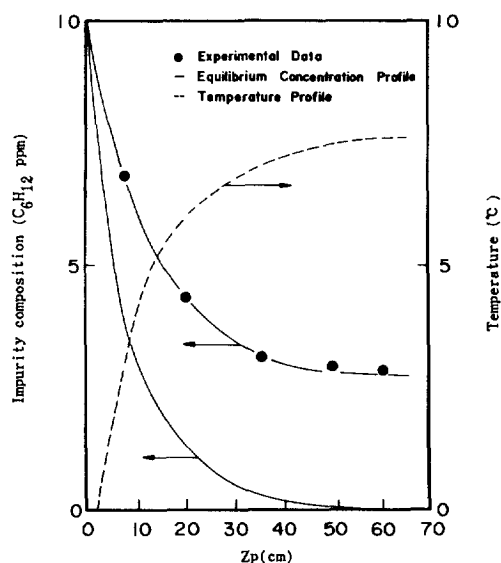


Fig. 6. Comparison of equilibrium profile and experimental profile on an isothermal condition.

에틸렌산)과 특급시약 사이클로헥산(순도 99.99%, Aldrich산)이다. 모든 실험은 벤젠의 공용조성 이하에서 실험되었으며 주입 초기 시료는 사이클로헥산 조성이 30,000-70,000 ppm인 혼합용액이다. 벤젠과 사이클로헥산은 단순 공용계 혼합물을 형성한다[7]. 냉각부와 용해부의 결정화 속도 및 용해 속도는 자켓 입구와 출구의 열수지에 의해 계산되었다.

본 실험은 단열계 실험에서 제시된 문제점을 해결하기 위하여 비단열계 실험을 하였다. 이에 대한 전형적인 관내의 온도분포는 Fig. 6과 같다. 비단열계의 특징은 정제부에서 온도 조건을 변화시킴으로써 단열계에서 외부 조건의 영향을 무시할 수 있는 것이다. 실험순서는 원하는 조성의 원료물질 1.6 kg을 관결정화기에 주입하고 spiral conveyor를 회전시켜 관 내 농도분포를 일정하게 한 후, 냉각부의 냉매와 정제부의 열매체를 원하는 온도에 설정하여 자켓 내부에 도입된다.

이 때 냉각부의 온도는 자켓의 입·출구 온도를 측정하여 원하는 결정화 속도에 일치하도록 냉매량을 조절한다. 냉매온도의 급격한 하강은 관 내 고체의 엉김(plugging)을 야기하여 conveyor를 멈추게 하므로 3°C/hr-1°C/hr의 속도를 유지하였다.

용해부 온도가 하강하여 5.5°C에 도달되면 9°C의 냉각수를 순환시켜 원하는 온도를 설정한다. 조업조작은 관 내 온도와 관 내 농도 분포를 시간에 따라 측정하여 온도와 농도가 정상상태에 도달할 때까지 실행한다. 왜냐하면 관결정화기의 성능확인을 위한 수학적 모델이

정상 상태일 때 적용될 수 있기 때문이다. 본 실험에서 정상 상태 도달시간은 7-11 hr 정도였다. 농도분석은 FID가 부착된 GC를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 단열계 및 비단열계의 정제도 비교

Fig. 6은 단열계에서 정제부의 온도 설정없이 Albertins[1]와 Powers[10]에 의해 제시되었던 것과 같은 조건에서 실험된 정제부의 성능을 나타낸 것이다. 이 결과로부터 사이클로헥산 58,000 ppm에서 20,000 ppm으로 분리되었으며, 평형치와는 상당히 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 이를 Albertins의 분리도 100-1,000 ppm과 비교하면, 정제도가 굉장히 낮음을 알 수 있다. 이유는 Albertins 장치와 본 결정화 장치의 차이점 때문으로 생각된다. 즉, 본 관결정화 장치는 Schildknecht 관을 간단하게 한 것으로서 screw의 간격이 크고, 펄스기구가 없으며 Z_p/d 가 작게 설계되었다.

이런 장치의 특성은 정제부의 외부온도 영향과 복합되어 결정의 작용을 둔화시킨 것으로 보여진다. 이로부터 단열관에서 나타나는 현상은 장치설계 조건에 비교적 민감한 것으로 보여진다. 정제 메커니즘의 지배적인 요인이 세척이라고 가정할 때 식 (1)의 해는 식 (5)로 나타난다.

$$\frac{Y-X}{Y_0-X} = \exp\left(\frac{-S}{\rho\eta DA} Z\right) \quad (5)$$

관결정화기의 성능은 이전의 연구자들에 의해 축방향 분산계수 크기로부터 결정되었다. 열혼합(back mixing)의 정도를 나타내는 축방향 분산계수는 식 (5)의 양대수로부터 식 (6)으로 나타난다.

$$\ln(Y-X) = \ln k_1 + \left(\frac{S}{\rho\eta DA}\right) Z \quad (6)$$

여기서 k_1 는 $Z=0$ 에서 형성된 농도에서 본체 모액 농도와 결정 농도의 차이이다. 식 (6)의 $\ln(Y-X)$ vs. Z 에 대한 plot은 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 기울기는 $S/\rho\eta DA$ 를 나타내며, 이로부터 장치의 성능을 예측할 수 있는 D 를 계산할 수 있다. 이로부터 계산된 축방향 분산계수는 $0.78 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다. 이를 단열계의 Schildknecht column 실험에서 얻어진 $0.35\text{-}3.5 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 와 비교하면, 단열계 실험에서 관결정화 거동은 정상적인 특성을 보이고 있음을 알 수 있다.

Moyer[9]는, dense bed 관결정화 연구에서 비단열 조건에 의한 정제부의 온도구배의 증가는 축방향 분산계수를 감소시킨다는 것을 실험과 비단열 모델로부터

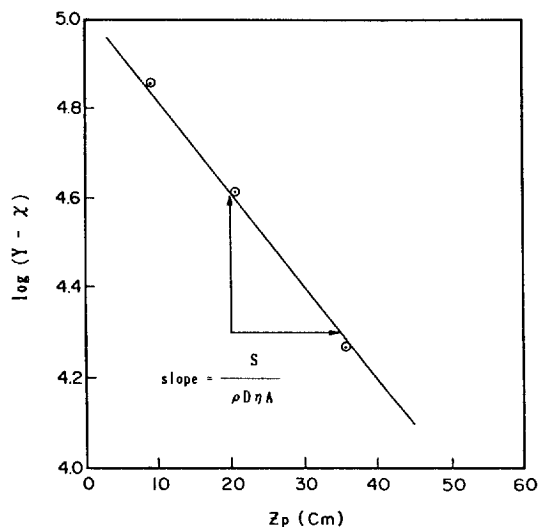


Fig. 7. Modified plot of the impurity content of reflux liquid.

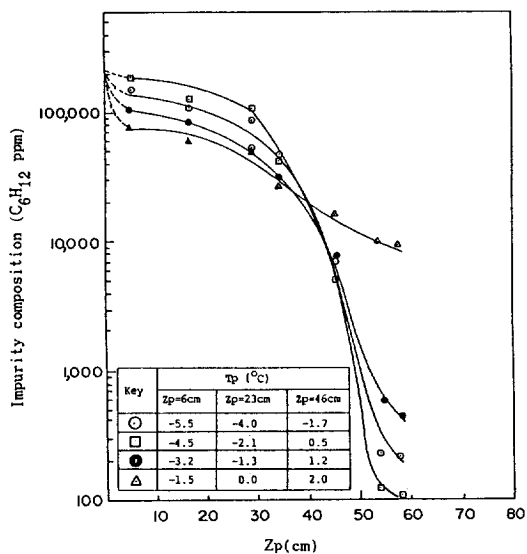


Fig. 8. The dependence of the composition upon the temperature profile in the purification zone.

($T_f = -12^\circ\text{C}$, $T_m = 7^\circ\text{C}$, rpm=100, $C_0 = 5.6 \text{ wt\% C}_6\text{H}_{12}$)

확인하였다.

Albertins, Power 등[1, 10]의 관결정화 연구에서, 관 전체를 용질의 어는 점으로 단열화한 이유는 외부열에 의한 결정의 용해 때문이다. 정제부에서 결정의 용해는 결정의 상승을 방해한다. 또한 펄스기구에 대한 scale-up은 공업화의 큰 문제가 된다. 따라서 비단열 공정의

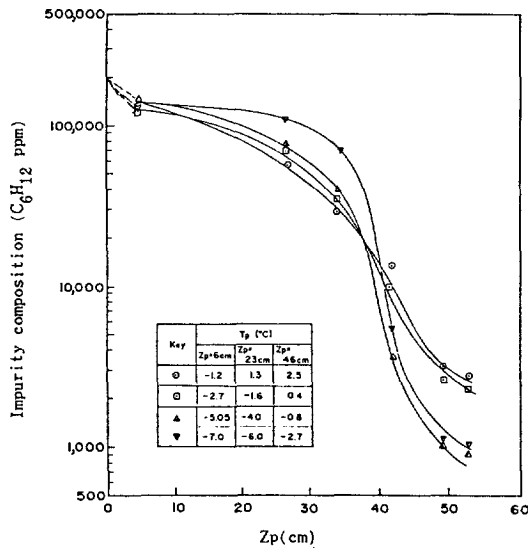


Fig. 9. The dependence of the composition upon the temperature profile in the purification zone.
($T_f = -9^\circ\text{C}$, $T_m = 7^\circ\text{C}$, rpm = 100, $\text{Co} = 5.6 \text{ wt\% C}_6\text{H}_{12}$)

연구는 장치의 상업화면에서 중요하다고 판단된다. 정제부가 비단열 조건에서 조작될 때, 관의 농도 분포는 Fig. 8 및 9와 같다. Fig. 8과 9에서 알 수 있듯이, 정제부의 냉매온도가 감소할수록 정제도는 증가하였으며, -5.5°C , -7.0°C 에서는 반대로 정제도가 감소하였다. 이는 과냉각 정도(subcooling degree)의 증가로 인하여 결정속의 불순물 농도가 증가한 것으로 보여진다.

단열계의 농도분포를 나타내는 Fig. 6과 비교하면, 비단열 조건에서의 정제도가 훨씬 더 좋아졌음을 알 수 있다. 이는 정제부에 온도구배를 부가함으로써 정제부에서 재결정 및 세척효과가 증가됨을 나타낸다. 식 (3)과 (4)의 알려지지 않은 변수인 분산계수, 액체유량 및 고체유량은 Lagrangian interpolation, Runge-Kutta method, 유한차분법 등의 수치해석을 통하여 결정될 수 있다.

Moyer[9]는 정제부에서 액체와 고체의 농도가 온도와 평형되어 있다고 가정하였으며 이로부터 정제부의 온도가 낮을수록 역혼합 효과가 감소한다고 해석하였다. 식 (3)과 (4)로 표현된 비단열 모델은 재결정 및 용해에 대한 불순물 물질전달 영향을 무시한다는 가정에서 확립되었다.

본 연구에서 얻어진 온도분포, 농도분포 및 초기조건으로부터 식 (3)과 (4)의 파라미터를 추산한 결과, 본 결정화기의 성능을 나타내는 축방향 분산계수는 $0.08\text{--}0.38 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.

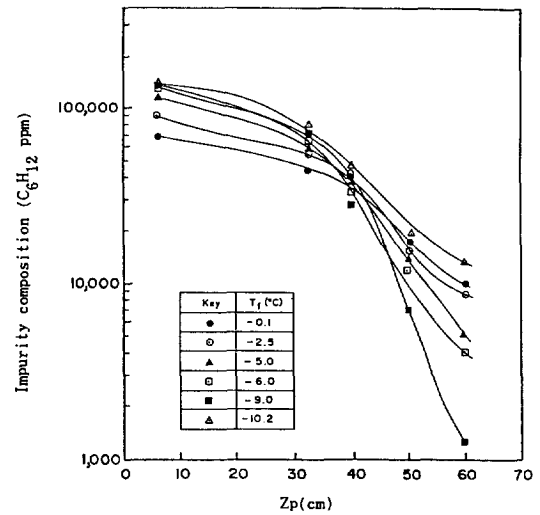


Fig. 10. Effect of the temperature of freezing zone on the impurity composition profile.
[$T_p = -1.0^\circ\text{C}$ ($Z_p = 6 \text{ cm}$), 1.5°C ($Z_p = 23 \text{ cm}$), 2.8°C ($Z_p = 46 \text{ cm}$), $T_m = 7.0^\circ\text{C}$, rpm = 100, $\text{Co} = 5.6 \text{ wt\% C}_6\text{H}_{12}$]

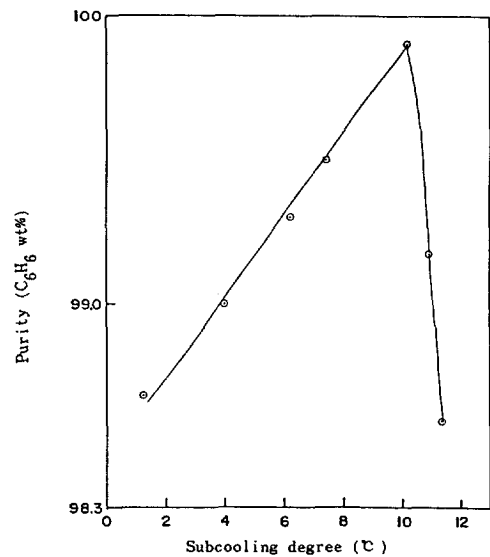
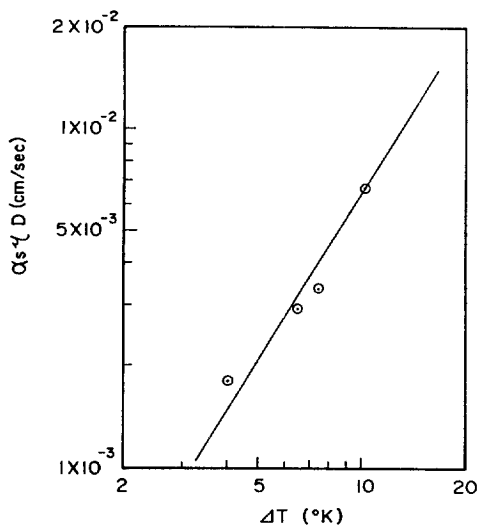


Fig. 11. Effect of subcooling degree on separation capacity.
[$T_p = -1.0^\circ\text{C}$ ($Z_p = 6 \text{ cm}$), 1.5°C ($Z_p = 23 \text{ cm}$), 2.8°C ($Z_p = 46 \text{ cm}$), $T_m = 7.0^\circ\text{C}$, rpm = 100, $\text{Co} = 5.6 \text{ wt\% C}_6\text{H}_{12}$]

이 결과로부터 비단열 모델에서 역혼합 효과는 단열 조건에서 보다 1/20 정도 작은 것으로 나타났다. 따라서

Fig. 12. $\alpha_s \eta D$ vs. ΔT .

비단열 모델에서는 재결정에 의한 물질전달 의존향이 고려되어야 하며 정제 메카니즘의 이론적 수정이 요구된다.

4-2. 냉각부의 거동 특성

Fig. 10 및 11은 냉각부 온도에 따른 정제부의 농도 분포 변화 및 과냉각 정도에 따른 생성물의 순도 변화를 각각 나타낸 것이다. 여기서 정제부 온도분포가 일정한 조건에서 냉각부 온도는 생성물의 순도에 영향을 미치고 있음을 보이고 있다. 또한 냉각부 온도 변화는 정제부의 농도분포를 변화시키고 있음을 알 수 있다. 이는 냉각부의 과냉각 정도가 결정화 속도에 영향을 미쳐서 결정속에서 불순물의 내포를 제어하는 것으로 생각된다. 공용계에서 결정화 속도와 과냉각 정도의 관계는 다음과 같이 나타난다[5, 11-14].

$$v = k_1 (\Delta T)^n \quad (7)$$

여기서 v 는 결정화 선속도(cm/sec), ΔT 는 과냉각 정도, k_1 과 n 은 상수이다. k_1 과 n 은 조성과 공용계의 특성에 따라 다르고 n 은 순수 물질에서 2 정도이며 공용 혼합 조성에서는 계에 따라 1-3 정도로 보고되고 있다[13, 14, 17]. k_1 는 10^{-4} - 10^{-5} 정도의 값을 가진다[11, 16]. 따라서 Fig. 10에서 나타난 농도분포의 차이는 냉각부의 결정화 속도의 의존성으로 해석된다.

Fig. 8의 결과로부터, 비단열계에서 정제부의 온도분포가 같을 때 분산계수는 일정한 같은 크기의 값을 가진다고 확인되었다. 식 (6)의 $\ln(Y-X)$ vs. Z 의 plot에서 기울기를 α_s 로 나타내면 다음과 같다.

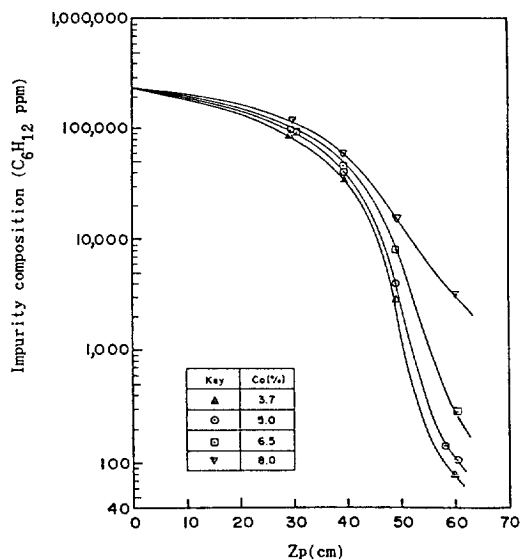


Fig. 13. Effect of initial composition on the impurity composition profile.

[$T_f = 12^\circ\text{C}$, $T_p = -4.5^\circ\text{C}$ ($Z_p = 6\text{ cm}$), -2.1°C ($Z_p = 23\text{ cm}$), 0.5°C ($Z_p = 46\text{ cm}$), $T_m = -7.0^\circ\text{C}$, rpm = 100]

$$\alpha_s = \frac{S}{D\rho A \eta} = \frac{v}{D \eta} \quad (8)$$

식 (7)과 (8)로부터 α_s 와 ΔT 의 관계는 식 (9)로 나타난다.

$$D \eta \alpha_s = k_1 (\Delta T)^n \quad (9)$$

k_1 과 n 값은 식 (9)를 log-log plot하여 그 절편과 기울기로부터 각각 구할 수 있다. Fig. 12는 $D \eta \alpha_s$ vs. ΔT 의 log-log plot을 나타낸 것이다. Fig. 12로부터 구한 k_1 과 n 값은 1.47×10^{-4} 과 1.52였다. k_1 과 n 에 대한 자료는 공용계의 특성 파악을 위한 기초자료로써 많이 보고되어 있다[14, 15]. 예를 들면 naphthalene-benzoic acid계 및 naphthalene-diphenyl계에 대한 k_1 는 각각 8.6×10^{-5} 및 $3.31-0.03 \times 10^{-3}$, n 값은 1.75-2.27로 제시되어져 있다[12, 13, 15].

본 연구의 관결정화기에서 구한 자료와 비교하면, benzene-cyclohexane계의 k_1 과 n 은 방향족 화합물계의 경험치와 유사하였다. 따라서 냉각부 온도에 따라 정제부의 농도분포 변화의 원인은 과냉각 정도에 기인하는 고체화 속도 때문임을 알 수 있다.

4-3. 초기농도 영향 및 장치의 performance

Fig. 13은 초기농도 변화에 따른 정제부의 농도 분포를

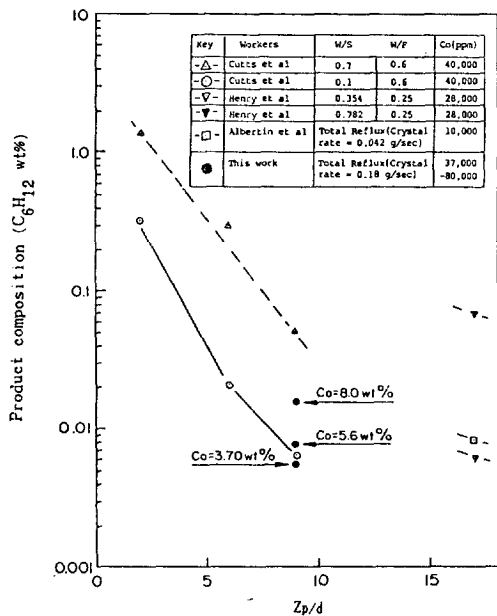


Fig. 14. Comparison of purification capacity at different Z_p/d with other works on Schildknecht type column.

Table 1. Comparison of axial dispersion coefficient for Schildknecht type column crystallizer

Authors	Dispersion coefficient(cm^2/sec)	Reference
Gates(1970)	1.3-1.7	7
Albertins(1969)	1.6-3.5	1
Henrys(1970)	1.5-3.3	8
Cutts(1974)	0.25-0.63	6
This study	0.08-0.38	

나타낸 것이다. 이 그림에서 보듯이 초기농도 3.7-8.0 wt%인 시료는 70-3200 ppm으로 정제되었다. 초기농도가 증가할수록 정제도는 감소함을 알 수 있다. Fig. 14는 정제부의 길이에 대한 이전의 연구결과와 본 실험결과를 비교하여 나타낸 것이다. 이전 연구자들은 환류비가 클수록 정제도는 증가하며 전환율일 때가 가장 정제도가 낮다고 보고하고 있다.

Albertins실험과 비교하면 본 결정화 장치의 정제부 길이는 Albertins가 설계한 장치에 비하여 1/2 정도 밖에 되지 않는다. 그러나 정제도는 Albertins장치에 비해 훨씬 크다. 이는 앞서 설명한 분산계수값의 감소에 기인하는 장치 성능의 향상을 나타낸다.

Table 1은 여러 가지 관결정화기에서 실험적으로 결정된 축방향 분산 계수를 요약한 것이다.

Schildknecht 관결정화기 연구자들은 결정화기의 정제 메커니즘을 확인하기 위하여 단일계의 추출모델과 세척모델을 사용하였지만, 정제는 축방향 분산에 의해 지배된다고 결론을 내렸다. 비단열 모델의 해석으로부터 얻어진 본 결정화기의 축방향 분산계수는 이전의 Schildknecht형 결정화기에서 얻어진 값보다 적었다. 이는 결정이 정제부를 이동할 때 정제부의 비단열 조건에서 용해와 재결정 현상이 단일계보다 더 많이 일어남을 말한다.

5. 결 론

이상의 실험결과로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 본 연구에서 설계된 비단열 관결정화기의 정제 성능은 이전의 Schildknecht형 결정화기보다 향상되었다.
- (2) 비단열 관결정화기의 역혼합은 단일계의 1/20 정도였다.
- (3) 비단열 관결정화기를 이용하여 benzene속에 함유된 30000-70000 ppm의 cyclohexane을 100 ppm 이하로 정제할 수 있었다.
- (4) 결정화기 냉각부 현상에서 5.8 wt% cyclohexane의 benzene-cyclohexane계의 결정화 속도와 과냉각 정도 의존성은,

$$v = 1.47 \times 10^{-4} \Delta T^{1.52}$$

이었다.

사용기호

- A : heat transfer area [cm^2]
a : area available for interphase mass transfer per unit volume of column [cm^2/cc]
b : intercept of phase relation
 C_p : specific heat [$\text{cal/g}^\circ\text{K}$]
D : axial dispersion coefficient [cm^2/sec]
d : column diameter [cm]
K : liquid phase mass transfer coefficient [cm/sec]
 k_1 : constant, $Y_0 - X$ [wt%]
L : liquid flow rate [g/cm]
m : slope of phase relation
 M_D : mass transfer rate of impurity because of axial dispersion [g/sec]
 M_K : mass transfer rate of impurity from the adhering liquid to free liquid [g/sec]
n : constant in eq. (7)
S : solid flow rate [g/cm]

T : temperature [$^{\circ}\text{C}$]
 U : overall heat transfer coefficient
 X : mole fraction of the impurity in the solid phase [-]
 Y : mole fraction of the impurity in the liquid phase [-]
 Y' : adhering liquid impurity composition [wt%]
 Y* : equilibrium composition [wt%]
 Z : column position [cm]

그리스 문자

α_s : S/DpAn
 ρ : density [g/cm^3]
 Φ, η : liquid volume fraction [-]
 λ_s : latent heat [cal/g]
 v : solidification rate [cm/sec]
 χ : impurity composition of solid phase [wt%]

하첨자

a : adhering liquid
 f : freezing zone
 m : melting point
 o : position, Z=0
 p : purification zone
 w : column wall
 s : crystal surface

참고문헌

1. Albertins, R. and Powers, J. E.: *AIChE J.*, **15**(4), 554(1969).
2. Arkenbout, G. J.: *DECHEMA-Monogr.*, **73**, 277(1974).
3. Arkenbout, G. J.: *Separation & Purification Method*, **7**(1), 99(1978).
4. Arnold, P. M.: U. S. Patent 2,540,083(1951).
5. Bassi, P. S.: *Indian J. Chemistry*, **12**, 727(1974).
6. Cutts, G. S.: *DECHEMA-Monogr.*, **73**, 253(1974).
7. Gates, W. C.: *AIChE J.*, **4**(16), 648(1970).
8. Henry, R.: *AIChE J.*, **16**(6), 1055(1970).
9. Moyer, C. G.: *AIChE J.*, **20**(6), 1118(1974).
10. Power, J. E.: "Symposium Kolonnen Kristallisieren", p. 57, Karlsruhe, Germany(1963).
11. Rastogi, R. P.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **73**, 7(1981).
12. Rastogi, R. P.: *J. Crystal Growth*, **37**, 327(1977).
13. Rastogi, R. P.: *J. of Physical Chem.*, **68**(9), 2398(1964).
14. Rastogi, R. P.: *J. of Crystal Growth*, **5**, 345(1969).
15. Singh, N.: *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **16**, 1064(1978).
16. Singh, N.: *Bulletin Chem. Society France*, **4**, 626(1985).
17. Singh, N. B.: *J. Crystal Growth*, **28**, 267(1975).
18. Schildknecht, H.: "Zone Melting", Academic Press, New York(1966).