

벤젠과 싸이클로헥산 혼합물의 액체막에 의한 분리능 향상

박주온* · 정태수†

성균관대학교 화학공학과
(1998년 3월 5일 접수, 1998년 9월 19일 채택)

Enhanced Separability of Benzene-Cyclohexane Mixture by Liquid Membrane

Joo-On Park* and Tai-Soo Chung†

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received 5 March 1998; accepted 19 September 1998)

요 약

음이온과 비이온 계면활성제를 사용한 액막에 의하여 벤젠과 싸이클로헥산 혼합물을 분리함에 있어서 외부유상에 친유성 계면활성제를 투여하여 외부유상의 유화액적의 크기를 미세화시킴으로써 분리능을 향상시키기 위하여 HLB값이 다른 3종류의 친유성 계면활성제를 사용하였다. 비이온 계면활성제의 경우 친유성 계면활성제를 사용하지 않은 경우보다 투과율 및 분리계수가 크게 증가하였다. 그러나 음이온 계면활성제의 경우에는 사용하지 않은 경우에 비하여 투과율과 분리계수가 약간의 증가를 나타내어 분리능의 향상은 크지 않았다. 또한 투여한 친유성 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 비이온과 음이온 계면활성제의 경우 공히 막파괴율이 증가하였다.

Abstract—To increase the separability of benzene-cyclohexane mixture by liquid membranes with anionic and nonionic surfactants, lipophilic surfactants of different HLB values were injected into the external oil phase for the purpose of making the size of emulsion globules smaller. In the case of nonionic surfactant the fraction of permeation and the separation factor increased appreciably compared with those obtained without using lipophilic surfactants. In the case of anionic surfactants, however, the fraction of permeation and the separation factor did not increase appreciably compared with those obtained without using lipophilic surfactants. In general the percentage of membrane breakup was more when the lipophilic surfactants were added than not.

Key words: Liquid Membrane, Enhanced Separability, Lipophilic Surfactant, Membrane Breakup

1. 서 론

액막분리공정은 막을 통한 분자의 확산과 막에서의 분자의 용해도 차이를 이용한 막의 선택적 투과원리를 응용한 것으로 막이 두껍고(10^{-4} cm) 접촉면적이 적어서 투과속도가 느린 고체막보다 추출용매의 소모량이 적고 막의 두께가 매우 얇아(10^{-7} cm) 추출물질의 이동속도가 빠르고 동일체적에 대해서 큰 접촉면적을 얻을 수 있어 효과적이다[1]. 이러한 액체막에 의한 분리법은 기본적으로 액막의 투과원리와 인위적으로 액막에 다양한 기능을 부가하여 혼합물을 분리하는 방법으로 액막을 기준으로 양 방향에서 추출과 역추출이 동시에 일어나는 특징이 있다. 액막에 의한 분리공정은 Li[2,3]가 계면활성제 액체막을 이용한 탄화수소 혼합물의 분리에 성공한 것이 시초이다. 그 후 Casamatta 등[4], Carraciolo 등[5], Cussler[6]는 액체막의 투과메커니즘 및 해석모델의 연구를 통하여 액막의 공업적 이용

가능성을 제시하였다. 특히 에멀전형 액체막은 다른 액막에 비해 물질전달 표면적이 매우 크기 때문에 용질의 투과량과 분리속도가 크다. 그러나 시간이 지남에 따라 막의 안정성이 저하되어 분리효율이 저하된다. 또한 액막에 있어서 투과속도를 향상시키기 위한 종래의 방법으로는 친수성 계면활성제를 사용하여 액적을 미세화시킴으로써 액막의 투과면적을 크게 하여 투과속도를 높이려는 노력들이 보편적으로 이루어지고 있다.

본 연구에서는 외부유상에 Hydrophile-Lipophile Balance(HLB)값이 다른 친유성 계면활성제를 투여하여 외부유상의 유화액적 크기를 미세화함으로써 투과를 촉진시키고 분리능을 향상시킬 수 있는 분리법을 시도하였다. 저자들은 비휘발도가 1에 가깝고 분별증류시 공비점을 형성하는 벤젠과 싸이클로헥산 혼합물을 음이온 및 비이온 계면활성제를 사용하여 액막에 의하여 분리한 연구결과를 보고하였다[7]. 1기압에서 벤젠과 싸이클로헥산 비점은 각각 80.10°C 와 80.75°C 이다. 즉 계면활성제의 종류와 농도, 접촉기에서의 온도, 접촉시간 및 정지시간이 분리능과 막의 안정성에 미치는 영향을 분석하여 가장 높은 분리계수를 나타내는 조건들을 밝혔다. 본 연구에서

†E-mail : tschung@yurim.skku.ac.kr

*현대전자산업 선형기술연구소

는 앞에서 언급한 연구에 의하여 밝혀진 좋은 분리능을 보인 조건에서 외부유상에 HLB 값이 다른 친유성 계면활성제를 투여하여 외부유상의 유화액적의 크기를 미세화하여 벤젠과 사이클로헥산 혼합물의 분리능을 향상시키기 위한 실험을 하여 친유성 계면활성제를 투여하지 않은 경우의 결과와 비교 검토하였다.

2. 실험

시료로 사용한 벤젠과 사이클로헥산은 일본 Junsei Chemical 사의 특급 시약이다. 막강화제로 쓰인 glycerol과 용매인 케로신은 일본 Yakuri Pure Chemicals 사의 1급 시약을 사용하였다. 액막의 막파괴율실험에 있어서 중요한 역할을 하는 염료는 물에 대한 용해도가 아주 작은 한국 Oriental Chemical사의 Brilliant oil blue(1-butyl-amino-4-methylamino anthraquinone)인 유용성 청색 염료를 사용하였다. 본 실험에 사용한 계면활성제는 음이온 계면활성제로서 sodium polyoxyethylene(2) lauryl ether sulfate(SBL-2N-27, Nikkol Chemical Co., Japan), triethanolamine lauryl sulfate(TEALS, Nikkol Chemical Co., Japan)이며, 비이온 계면활성제로서 polyoxyethylene(10) nonylphenyl ether, HLB 16.5(NP-10, Nikkol Chemical Co., Japan)이다. 또한 외부유상에 첨가된 친유성 계면활성제로는 sorbitan monooleate, HLB 4.3(SO-10, Nikkol Chemical Co., Japan), polyoxyethylene(7) oleyl ether, HLB 10.5(BO-7, Nikkol Chemical Co., Japan), polyoxyethylene(20) cetyl ether, HLB 17.0(BC-20TX, Nikkol Chemical Co., Japan)이다.

본 실험에서 사용한 실험장치는 크게 유화기와 접촉기로 나눌 수 있다. 유화기와 접촉기는 300 ml 비이커를 사용하였고, 유화기에 사용한 교반기는 직경 40 mm의 four-blade propeller이고 접촉기에 사용한 교반기는 직경 45 mm의 four-blade paddle이었다. 유화기의 교반속도는 정전압 전동기에 analog가 부착된 control box를 연결하여 stroboscope(Sugawara Lab. Inc., Model MSX-XA)를 사용하여 조절하였다. 접촉기의 교반속도는 digital형인 Glas-Col사의 GT24 stirring system(Model 099D HST220)을 사용하여 조절하였다. 접촉기의 항온을 유지하기 위해 물중탕, 재킷, 온도 조절기(한영 전자, Model HY 6500S) 등으로 구성된 항온장치를 사용하여 항온을 유지하였다.

유화기에서 벤젠과 사이클로헥산을 각각 50 wt%의 일정성분으로 섞은 탄화수소혼합물 25 ml와 계면활성제용액[Surfactant+H₂O+(glycerol)] 25 ml를 섞어서 1,200 rpm으로 10분간 격렬하게 교반시켜 O/W형 에멀전을 제조하였다. 접촉기에서 용매인 케로신 150 ml에 친유성 계면활성제를 첨가하여 250 rpm으로 교반하면서 이에 따로 제조한 에멀전을 서서히 가하면 액적상태로 분산되어 O/W/O형 액막이 제조되며, 이 액막을 통하여 혼합물의 벤젠과 사이클로헥산이 선택적으로 투과가 일어나게 된다. 한편 일정시간 후에 교반을 멈추고 정지하면 용매층과 에멀전층 및 계면활성제 용액층으로 분리되며, 10 ml 주사기를 사용하여 용매층으로부터 시료를 채취하여 gas-chromatography로 분석을 하였다.

액막이 이상적으로 안정한 경우 액적 내부의 용질은 막에 의한 선택적 투과에 의해서만 용매로 전달되며 이때의 분리도는 주로 막에 대한 용질의 용해도와 확산계수의 차이에 따라 영향을 받게 된다. 그러나 액막 파괴로 인해 일부의 원료 혼합물이 비선택적으로 직접 용매로 전달되기 때문에 이로 인해 투과량이 증가하는 반면 분리도가 감소될 수 있으므로 Li[3]에 의해 제안된 dye tracer technique을 이용하여 투과실험과 동일한 변수에 대하여 막의 안정성을 측정하였다. 즉 탄화수소에 유용성염료인 Brilliant oil blue를 녹인 다음 투과실험과 동일한 조건으로 용매와 접촉시키면 직경이 큰 염료 분자는 막을 통하여 투과되기 어려우므로 액적내부의 염료는 주로 막이 파괴되는 경우에 용매로 전달되기 때문에 염료가 용매에 착색되는

정도를 자외선 분석법으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

분리계수(separation factor)는 증류에서 비휘발도나 추출에서 선택도와 같이 분리계수 값이 1보다 클수록 분리가 용이함을 의미한다. 분리계수 또는 상대투과비는 사이클로헥산 분배계수에 대한 벤젠 분배계수의 비이며 각각의 분배계수는 용매상 물질에 대한 에멀전상 물질로서 이론적 설명은 문헌에 주어져 있다[7]. 본 실험은 원료로 선택한 벤젠과 사이클로헥산 혼합물 분리에 있어서 가장 좋은 분리능을 나타내는 조건에서 접촉시 용매에 친유성 계면활성제를 첨가하여 분리능을 향상시키기 위한 것이다. Alkyl ether sulfate계인 SBL-2N-27, lauryl sulfate계인 TEALS의 음이온 계면활성제와 최근 유화제[8, 9]로 각광받고 있는 polyoxyethylene ether계의 비이온 계면활성제인 NP-10을 사용하여 계면활성제의 종류와 농도, 에멀전과 용매 접촉시의 접촉시간, 접촉온도 등을 변수로 하여 막을 통한 투과율, 분리계수와 막의 안정성에 미치는 영향을 검토하였다[7]. 접촉기의 접촉단계에서 용매인 케로신에 HLB값이 다른 여러 가지 친유성 계면활성제를 첨가함으로써 분리능을 향상시키기 위한 실험을 수행하였으며 이때의 투과율, 분리계수와 막 안정성을 친유성 계면활성제를 첨가하지 않고 얻은 결과와 비교 검토하였다. 유화기에서의 교반속도와 교반시간을 1,200 rpm 및 10분, 막강화제 농도는 30 wt%, O/W 비는 1:1로 고정하여 실험하였으며 접촉단계에서의 교반속도는 250 rpm, O/W형 에멀전과 용매의 부피의 비는 1:3으로 고정하여 실험하였다[10].

친유성 계면활성제를 사용하여 외부유상의 유화액적의 크기를 미세화함으로써 액막의 투과를 촉진시키기 위하여 친유성 계면활성제를 첨가하지 않은 단순투과 실험에서 좋은 투과율과 분리능을 보인 조건에서 실험을 수행하였다. 즉 음이온 계면활성제인 SBL-2N-27은 0.25 wt%, TEALS는 0.75 wt%, 비이온 계면활성제인 NP-10은 0.40 wt%로 농도를 고정하여 실험하였으며 외부유상에 첨가된 친유성 계면활성제로는 SO-10, BO-7, BC-20TX를 사용하여 투과촉진 및 분리능향상의 효과를 검토하였으며 접촉시간은 TEALS는 2.5분, 나머지는 5분으로 고정하고, 정지시간은 각각 5분, 접촉온도는 25 °C로 고정하였다.

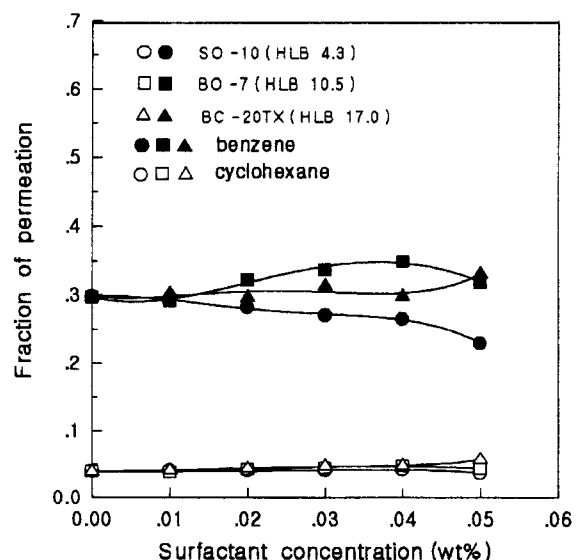


Fig. 1. Fraction of permeation of benzene and cyclohexane vs. concentration of lipophilic surfactants with SBL-2N-27.

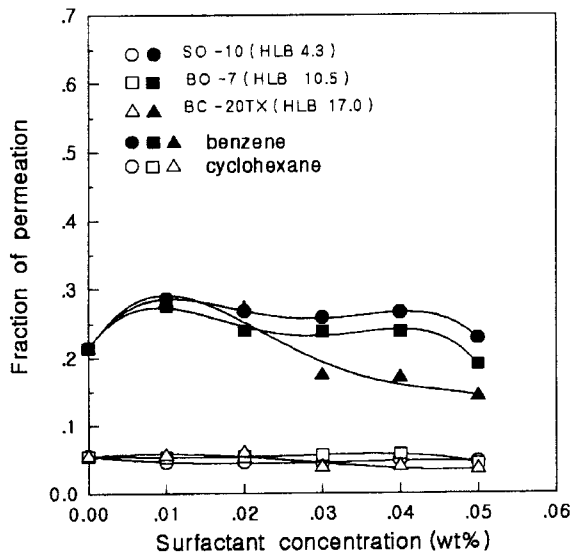


Fig. 2. Fraction of permeation of benzene and cyclohexane vs. concentration of lipophilic surfactants with NP-10.

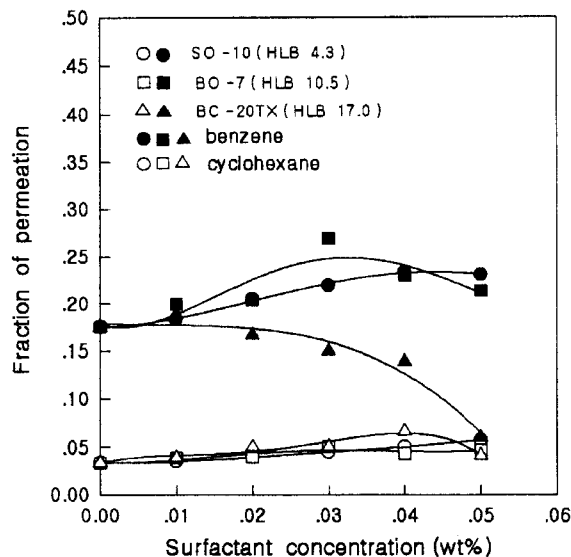


Fig. 3. Fraction of permeation of benzene and cyclohexane vs. concentration of lipophilic surfactants with TEALS.

3-1. 투과율

Fig. 1부터 3은 친유성 계면활성제로 SBL-2N-27, NP-10, TEALS를 사용한 경우 외부유상에 첨가된 친유성 계면활성제의 농도 증가에 따른 투과율을 보여주고 있다. Fig. 1부터 3에서 친유성 계면활성제의 농도가 0인 경우는 친유성 계면활성제가 첨가되지 않은 경우의 투과율을 나타낸다. Fig. 1은 단순투과에서 좋은 분리계수를 보여주었던 음이온 계면활성제인 SBL-2N-27을 사용한 경우를 나타내었다. 외부유상의 친유성 계면활성제 농도가 낮을 때는 벤젠의 투과율의 변화가 거의 없으나, 친유성 계면활성제 농도 0.02 wt% 이상에서 SO-10을 첨가한 경우는 점차 감소하였고, BO-7에서는 투과율이 증가하다가 감소하였으나 친유성 계면활성제를 첨가하지 않은 경우보다 큰 값을 나타내었다. 또한 BC-20TX에서는 점차 증가하는 결과를 얻었다. 그러나 사이클로헥산의 투과율은 거의 변화가 없었다.

NP-10을 사용한 Fig. 2를 보면 벤젠의 투과율은 외부유상의 친유성 계면활성제 농도가 0.01 wt%에서 최대 값을 보인 후 점차 감소하는

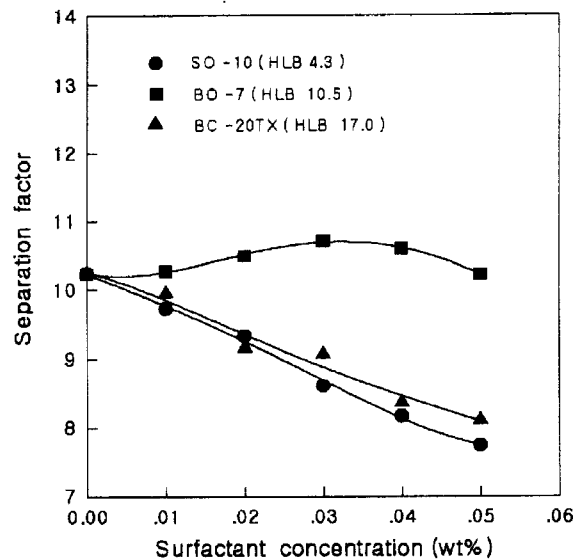


Fig. 4. Separation factor vs. concentration of lipophilic surfactants with SBL-2N-27.

경향을 보이고 있으며, 사이클로헥산의 투과율은 거의 변화가 없었다. TEALS를 사용한 Fig. 3을 보면 외부유상에 친유성 계면활성제로 SO-10을 사용한 경우 벤젠의 투과율이 전반에 걸쳐 다소 증가되었다. BO-7을 사용한 경우 0.03 wt%에서 가장 좋은 투과율을 나타냈으며, BC-20TX를 사용한 경우 0.01 wt% 이상에서는 투과율이 급격히 감소하였다. 그러나 사이클로헥산의 투과율은 그 변화가 미미하였다.

3-2. 분리계수

Fig. 4부터 6은 SBL-2N-27, NP-10, TEALS를 사용한 경우 친유성 계면활성제의 농도 증가에 따른 분리계수를 보여주고 있다. 친유성 계면활성제의 농도가 0인 경우는 친유성 계면활성제가 첨가되지 않은 경우의 분리계수를 나타낸다. Fig. 4에서 친유성 계면활성제로 BO-7을 사용한 경우는 전반적으로 사용하지 않은 실험에서의 결과와 비교하여 약간 높은 분리계수를 보여주고 있다. 반면에 친유성 계면활성제 SO-10, BC-20TX를 사용했을 경우는 농도가 증가함에 따라 분리계수가 떨어지고 있다. 친유성 음이온 계면활성제 SBL-2N-27에 친유성 계면활성제 BO-7을 첨가하였을 때 가장 좋은 10.7의 분리계수를 얻었다.

Fig. 5는 NP-10을 사용한 경우에는 외부유상의 친유성 계면활성제 농도 0.01 wt%에서 단순투과실험에서보다 훨씬 높은 분리계수를 보여주고 있다. 여기서 외부유상의 친유성 계면활성제 농도 0.01 wt%는 첨가한 전체 무게가 0.02 g의 소량으로서 이것은 외부유상인 케로신상에 극히 소량의 친유성 계면활성제를 첨가함으로써 분리계수의 커다란 증가 효과를 얻을 수 있음을 보여준다. 특히 SO-10을 첨가하였을 경우 0.01 wt%일 때 8.4의 분리계수를 나타내었으며 이는 첨가하지 않았을 경우의 분리계수 4.8의 1.7배나 된다. Fig. 6은 TEALS를 사용한 경우로서 외부유상의 친유성 계면활성제 SO-10과 BO-7을 첨가하였을 때 분리계수는 다소 증가하거나 감소하였으며 친유성 계면활성제 BO-7의 농도가 0.03 wt%일 때 가장 높은 분리계수 6.9를 나타내었다. 그러나 BC-20TX를 사용하였을 때는 분리계수가 급격히 감소하였다.

3-3. 액막의 안정성

막과 피막은 친유성 계면활성제를 첨가하지 않았을 때보다 다소 높

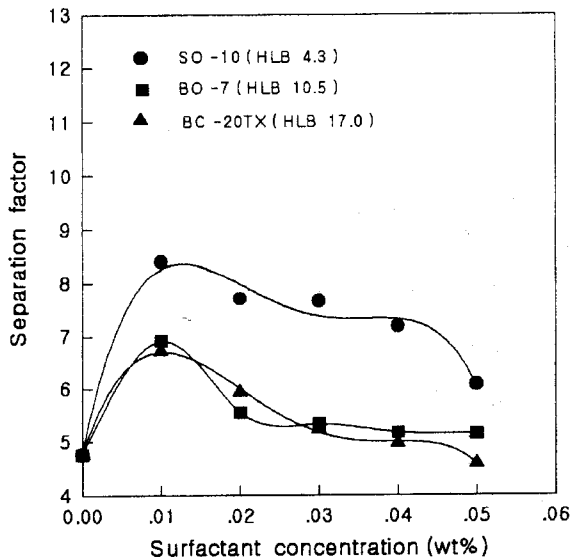


Fig. 5. Separation factor vs. concentration of lipophilic surfactants with NP-10.

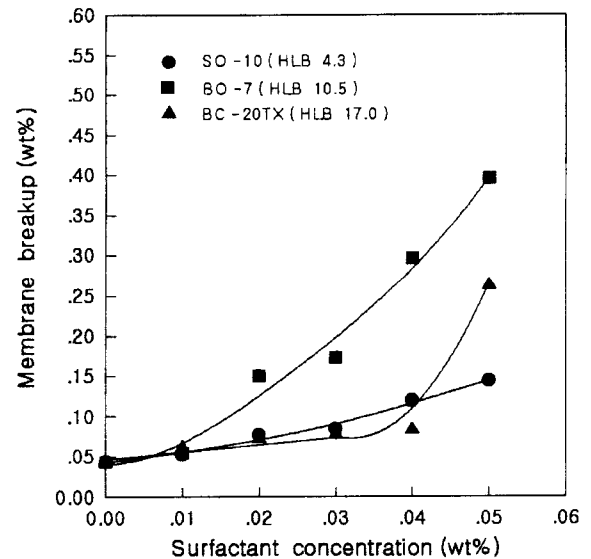


Fig. 7. Membrane breakup vs. concentration of lipophilic surfactants with SBL-2N-27.

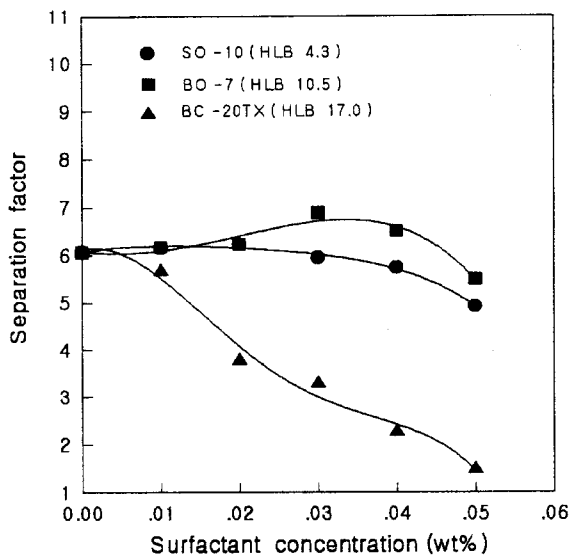


Fig. 6. Separation factor vs. concentration of lipophilic surfactants with TEALS.

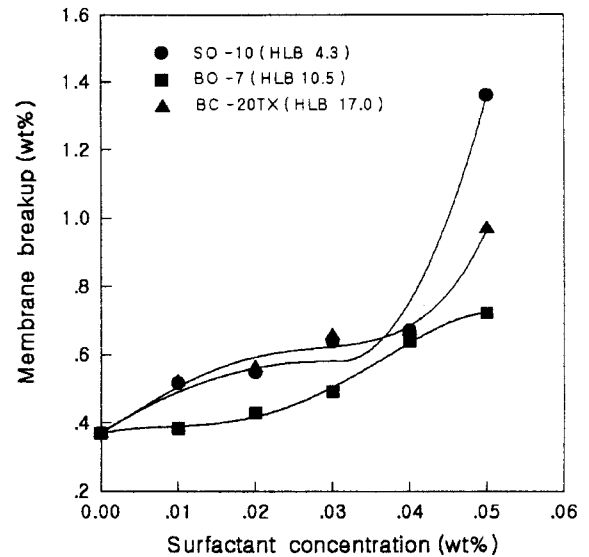


Fig. 8. Membrane breakup vs. concentration of lipophilic surfactants with NP-10.

아지는 경향을 보이는데 Fig. 7의 경우 최적의 분리능도라 할 수 있는 0.01 wt% 근처에서 SBL-2N-27의 경우 비슷한 막파괴율을 보여 주는 반면 농도가 커질수록 막파괴율이 증가하고 있다. BO-7을 첨가하였을 때 현저하게 막파괴율이 증가하였다. 그러나 SO-10과 BC-20TX는 비슷한 막파괴율을 보여준다. Fig. 8은 친수성 계면활성제로 NP-10을 사용한 경우이다. BO-7을 첨가하였을 때보다 SO-10과 BC-20TX를 첨가하였을 경우가 막파괴율이 더 높았다. 계면활성제로 음이온을 사용하였을 때보다 비이온을 사용하였을 때가 막파괴율이 더 높았다. 막파괴율이 단순투과실험에서보다 약간 증가했음에도 불구하고 투과율과 선택도에서 좋은 결과를 얻을 수 있었는데 이것은 친수성 계면활성제가 첨가된 경우 막파괴율이 대부분의 농도범위에서 1.50%미만이고 최적의 분리능을 나타내는 계면활성제 농도에서는 SBL-2N-27의 경우 BO-7을 첨가하였을 때 0.17%, NP-10의 경우 SO-10을 첨가하였을 때 0.52%의 낮은 막파괴율을 보여 줌으로써 투과율과 선택도에 막파괴율은 그다지 큰 영향을 주지는

못했다고 사료된다.

4. 결 론

계면활성제를 사용한 에멀전 액막에 의하여 벤젠과 사이클로헥산 혼합물을 분리함에 있어서 유화 액적 크기를 미세화함으로써 분리능을 향상시키기 위하여 외부유상에 친유성 계면활성제를 첨가하여 실험하였다. 액막에 사용한 계면활성제는 음이온 계면활성제로 sodium polyoxyethylene(2) lauryl ether sulfate, triethanolamine lauryl sulfate 이고 비이온 계면활성제로 polyoxyethylene(10) nonylphenyl ether이다. 외부유상에 첨가하여 사용한 친유성 계면활성제는 sorbitan monooleate, polyoxyethylene(7) oleyl ether, polyoxyethylene(20) cetyl ether이다. 비이온 계면활성제인 polyoxyethylene(10) nonylphenyl ether의 경우 sorbitan monooleate를 첨가하였을 때 분리계수는 첨가하지 않았을 때에 비하여 1.7배나 되었다. 두 종류의 음이온 계면활성제

의 경우에는 첨가하지 않았을 때에 비하여 분리계수가 약간의 증가를 나타내었을 뿐 감소하는 경우가 많았다. 비이온과 음이온 계면활성제의 경우 공통으로 친유성 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 막과피율이 증가하였다

참고문헌

1. Lee, K. H., Evance, D. F. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **24**(5), 860 (1978).
2. Li, N. N.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, **10**, 215(1971).
3. Li, N. N.: *AIChE J.*, **17**(2), 459(1971).
4. Casamatta, G., Bouchez, D. and Angelino, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 145(1978).
5. Carraciolo, F., Evance, D. F. and Cussler, E. L.: *AIChE J.*, **21**(11), 160(1975).
6. Cussler, E. L.: *J. Membrane Sci.*, **1**, 319(1976).
7. Park, J. O. and Chung, T. S.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **35**(4), 578(1997).
8. Schick, M. J., ed.: "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker, New York, 589(1967).
9. Porter, M. R.: "Handbook of Surfactants", Chapman and Hall, New York, 116(1991).
10. Shah, N. D. and Owens, T. C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **11**, 58(1972).