

결정화에 의하여 Naphthalene-Benzothiophene-Methanol 계로부터 Naphthalene의 분리

김광주[†] · 김정우 · 이정민 · 박소진*

한국화학연구소 화학공정연구센터

*충남대학교 화학공학과

(1999년 2월 19일 접수, 1999년 5월 21일 채택)

Separation of Naphthalene from Naphthalene-Benzothiophene-Methanol System by Solution Crystallization

Kwang-Joo Kim[†], Jung-Woo Kim, Jung-Min Lee and So-Jin Park*

Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea

(Received 19 February 1999; accepted 21 May 1999)

요 약

메탄올을 이용한 용액결정화에 의하여 고용계를 이루고 있는 이성분계 유기물 naphthalene-benzothiophene 혼합물의 분리에 관한 연구가 수행되었다. 결정화 조건에 따라 나프탈렌 결정에 함유된 불순물의 내포현상이 조사되었다. 결정 속에 불순물의 내포는 과냉각정도, 냉각속도 및 용매비에 대하여 조사되었으며 유효분배계수 개념에 의해 나타내었다. 결정의 순도에 미치는 결정성장속도, 물질전달계수 및 유기 혼합물의 조성비의 영향이 조사되었다. Methanol-naphthalene-benzothiophene계로부터 나프탈렌의 결정성장속도는 과포화의 3.2승에 비례하였다. 냉각속도에 따른 결정의 표면을 관찰할 때 냉각속도가 늦을수록 조밀한 표면의 결정을 얻을 수 있었고 불순물 내포가 감소함을 알 수 있었다.

Abstract – Separation of naphthalene from naphthalene-benzothiophene mixture has been studied by crystallization using methanol as a solvent. The phenomena of inclusions trapped in naphthalene crystals were explored. The inclusion of impurity in crystals was investigated through process variables like the cooling rate, the subcooling degree and the ratio of solvent to organic mixtures. The purity of crystals was related to the crystal growth rate, mass transfer coefficient, residual concentration and feed concentration. The crystal growth rate of naphthalene from naphthalene-benzothiophene mixture with methanol as a solvent is proportional to the supersaturation to the 3.2 power. Morphological study proved that inclusion of impurity in crystals can be controlled by the cooling rate.

Key words: Crystallization, Separation, Naphthalene, Growth Rate, Subcooling Degree

1. 서 론

화학 및 석유화학산업에서 유기혼합물의 분리 기술은 수백 가지 물질로 구성된 잔사유, 이성체 또는 많은 종류의 유사비점 물질, 열에 민감한 물질을 포함하는 혼합물에 대한 고순도 분리정제에서 고에너지 소모와 높은 고정 투자비를 감당해야 한다. 결정화 기술은 이들 유기 혼합물의 분리 및 고순도 정제를 위하여 활발한 산업이식이 이루어지고 있다[1, 2].

나프탈렌은 정밀화학산업의 중요한 기초 물질로서 그 유도체는 주로 염료, 안료, 의약, 농약 등의 분야에 사용된다. 나프탈렌은 석탄화학산업의 부산물인 콜타르나 석유화학산업의 납사중유로부터 분리되어 얻어진다. 나프탈렌의 분리는 1970년대 이전에 미국의 Hydeal Process를 중심으로 증류기술에 의해 주도되었다[3]. 이 공정은 수백 가

지 물질로 구성된 잔사유에 포함된 다수의 유사비점 물질 때문에 95% 이상의 나프탈렌을 얻기가 어려울 뿐만 아니라, 증류 조작에서 사용되는 고에너지와 높은 고정투자비로 인하여 저급 나프탈렌을 생산하고 있다. 1980년대 중반부터 독일의 BASF공정[4]과 스위스 SULZER 공정[5]에서 용융결정화(melt crystallization)기술에 의하여 나프탈렌이 분리되어지고 있다. 이 결정화 공정들은 다른 분리공정에 비해 에너지 소모가 적고 장치의 고정투자비가 적은 관점에서 많은 이점을 가지고 있지만 공용 혼합물(eutectic mixture)에 효과적으로 적용되며 고용계 혼합물(solid solution mixture)의 적용에는 기술상의 한계가 있다. 석탄 잔사유에 함유된 불순물 중에는 나프탈렌과 고용계(solid solution system)를 형성하는 benzothiophene이 존재하기 때문에 용융 결정화에 의한 나프탈렌의 분리정제는 제한을 가적으로 되었다. 따라서 이들 문제점을 해결하기 위한 대체 방안으로 용매를 이용하여 용액 상으로부터 고순도 나프탈렌을 분리하는 방법이 제시될 수 있다.

용액 결정화는 증류공정, 용매추출 또는 용융 결정화에 비해 비교

[†]E-mail : kjoookim@pado.kRICT.re.kr

적 낮은 온도에서 조작이 가능하고, 다른 결정화 기술에 비해 고순도의 생산물을 획득할 수 있는 이점을 가지고 있다. 용액 결정화는 화학 공정 산업, 즉 화학 소재, 식품, 의약, 광물, 화약, 비료 산업 분야에서 이용되고 있는 결정화 공정으로서 결정 형상 제어 및 고순도 분리정제를 위한 목적으로서 이용된다[6-8]. 본 연구에서 나프탈렌의 정제에 용액 결정화의 적용 가능성과 공정변수의 영향이 조사된다. 용액 결정화에 의한 분리정제에서 과포화도는 결정의 순도에 영향을 미치는 중요한 변수이다[9, 10]. 용액 결정화의 기술은 결정화의 과포화를 유도하는 방법에 따라 분류되어진다. 이 중에서도 냉각 결정화는 냉각에 의하여 과포화를 형성하는 방법으로 용해도의 온도 의존성이 큰 시스템에 대하여 적용되며 과포화도 제어가 용이하다는 장점을 가지고 있다[11]. 이 과포화는 냉각속도, 과냉각정도, 주입조성 등 비교적 조작이 쉬운 공정변수에 의존한다. 결정에 존재하는 불순물은 이들 공정변수의 최적화로부터 제어될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 메탄올을 이용한 용액 결정화에 의하여 나프탈렌-benzothiophene 혼합물로부터 나프탈렌의 분리정제에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구는 메탄올에서 나프탈렌-benzothiophene 혼합물의 용해도와 결정화 공정에서 결정 순도에 영향을 미치는 결정화 공정 변수를 고찰하였으며 불순물 내포현상이 조사되었다.

2. 이 론

2-1. 총괄결정성장속도

총괄결정성장속도는 과포화의 power 함수로 다음과 같이 일반화되어 있다[11].

$$G = k_g \Delta c^g \quad (1)$$

여기서 k_g 는 총괄결정성장 계수로 정의되며 g 는 결정성장 차수이다. 결정성장속도는 조업온도, 결정의 크기, 계의 수력학적 특성, 그리고 불순물 등에 의해 영향을 받게 된다. 과포화 Δc 는 식 (2)와 같이 정의된다.

$$\Delta c = c - c^* \quad (2)$$

여기서 c 와 c^* 는 각각 임의의 시간에서 용액의 농도 및 포화농도를 의미한다. 과포화도의 지수항의 차수는 결정성장 메커니즘과 관련된다. Two-step model[12-14]에 따르면 과포화의 1차 의존성은 결정성장이 확산에 의해 조절됨을 나타내지만 2차 의존성은 표면반응(integration)에 의해 조절된다.

용액 결정화에서 결정성장은 핵생성 후 급격한 과포화의 감소와 함께 이루어진다. 총괄결정성장속도 G 는 시간변화에 의한 결정크기 변화로 표현할 수 있다.

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (3)$$

여기서 ΔL 은 미분시간 Δt 동안에 성장된 결정의 크기를 나타낸다.

2-2. 과포화도와 과냉각 정도의 관계

냉각을 이용한 결정화에서 과포화를 형성할 때 과포화속도(supersaturation rate) S 는 단위시간당 용액에 존재하는 용질의 양이 평형상태를 초과하고 있는 양으로 정의되며 식 (4)와 같이 나타난다[9, 15].

$$S = \frac{dc^*dT}{dT dt} \quad (4)$$

여기서 dT/dt 는 냉각속도이며 dc^*/dT 는 용해도 곡선의 기울기를 나타낸다.

과포화 속도는 일정한 과포화에서 핵생성속도와 결정성장속도에 의하여 과포화의 의존함으로 나타난다[9, 16, 17].

$$S = \frac{k_g \rho_c A \Delta c^g}{W_s} + k_n \Delta c^n \quad (5)$$

여기서 k_n 는 핵생성속도 계수, n 는 핵생성속도 차수, A 는 결정의 표면적, W_s 는 주입된 용매의 양, ρ_c 는 결정의 밀도이다.

핵생성 후 결정성장이 지배적으로 일어날 때 핵생성 속도가 무시될 수 있으므로 결정성장기간의 과포화 속도는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$S = \frac{k_g \rho_c A \Delta c^g}{W_s} \quad (6)$$

2-3. 유효분배계수

결정 속의 포함된 불순물의 양에 대한 척도는 냉각속도와 용매와의 질량 분율을 이용한 유효분배계수(effective distribution coefficient)에 의해 나타낼 수 있다. 유효분배계수, K_{eff} 는 결정내 불순물의 질량분율 x_{ic} 과 잔여 용액의 유기혼합물에 잔존하는 불순물의 질량분율 x_{il} 의 비로 정의되며 아래의 식 (7)과 같이 표현된다[18].

$$K_{eff} = \frac{x_{ic}}{x_{il}} \quad (7)$$

만일 K_{eff} 가 1이면 이성분 혼합물의 분리가 전혀 이루어지지 않는 것을 의미하며 반면 K_{eff} 가 0이면 혼합물의 완전 분리를 의미한다. 여기서 유효분배계수는 평형상태의 분배계수를 의미하는 것이 아니고 실질적으로 분리조작에서 일어나는 분배계수를 의미한다. 여기서 $K_{eff} > 0$ 은 결정화 조업에서 실질적인 조건이며, 이는 결정의 기공 속에 불순물이 내포(inclusion)되어 있음을 의미한다. 일반적으로 유효분배계수는 결정화 초기에 1 근처의 높은 값을 가지다가 결정이 성장함에 따라 감소한다. 따라서 유효분배계수의 값은 결정화 조업조건에 의존한다.

2-4. Purity

결정 속에 포함된 불순물은 열역학적인 영향에 의한 불순물, kinetic 영향에 의한 불순물 및 결정 외벽에 부착된 불순물 등으로 구분된다[16]. 열역학적인 불순물은 고액 상평형에 의해 결정되는 것으로서 고용계(solid-solution system)와 같이 결정의 구조 사이에 불순물이 부착하는 형태로 제거되기가 매우 어려우며, 단지 다단 결정화에 의하여 제거될 수 있다. 결정의 표면에 부착된 불순물은 세척을 이용하여 쉽게 제거될 수 있다. 그러나 kinetic에 의한 불순물은 결정화의 과정에서 조업 특성에 의해 결정 속에 내포되는 불순물로서 세척에 의해서 제거가 어려우며 결정화 과정에서 결정화 kinetic의 변화에 의해 제거되거나 최소화된다.

일반적으로 결정화에서 kinetic 불순물에 영향을 받는 결정의 순도는 결정화 조업 변수의 영향을 받으며 결정성장속도(G)와 잔여용액의 유기 혼합물에 잔존하는 질량분율(x_{il})에 반비례하고 물질전달속도(k_d)에 비례하는 관계로 식 (8)과 같이 나타난다[18, 19].

$$\text{Purity} = f\left(\frac{x_f x_{il} k_d \rho_c}{x_{il} G \rho_l}\right) \quad (8)$$

여기서 k_d 는 물질전달계수(mass transfer coefficient)이며, G 는 총괄결정성장속도이고, x_f 는 주입된 유기 혼합물의 질량분율을 나타내었다.

3. 실험

3-1. Naphthalene의 용해도 측정 장치

메탄올에 대한 나프탈렌-benzothiophene 유기 혼합물의 용해도 측정

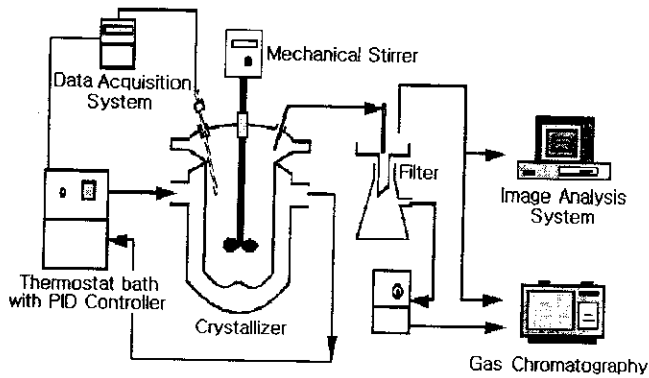


Fig. 1. A schematic diagram of apparatus for a cooling crystallization.

에 사용된 장치는 Kim 등[20, 21]에 의하여 확립된 삼중 자켓으로 이루어졌으며 측정 cell은 cylindrical glass vessel(50 mm inside diameter, 120 mm long)로 되어 있다. 본 연구에서 메탄올은 HPLC급(Hayman Limited, 순도 99.9%) naphthalene은 정제시약(Jin Chemical, 99.8%)이며 benzothiophene은 시약급(Aldrich, 99%)인 것을 사용하였다. 측정에 사용되는 시료는 원료의 조성 혼합비를 정확히 측정하여 준비된다. 혼합물은 충분한 양의 결정이 형성될 때까지 냉각되어졌으며 그 후 0.01 K/min의 속도로 가열되었다. 용해도는 최종 결정이 완전히 사라지는 온도를 시각적으로 관찰하였으며 온도 기록계(Yokogawa, 180 micro R)로 연결된 보정된 K-type 열전대를 사용하여 측정되었다. 열전대는 ± 0.05 K의 정확성을 가진 Fisher Scientific(No. 15-078-7)의 thermometer로써 보정되었다. 측정은 같은 시료에 대하여 3회 반복하였으며 ± 0.1 K의 오차 범위에 있었다.

3-2. 실험장치

Fig. 1은 본 결정화 실험에 사용된 결정화 장치의 개략도이다. 결정화기는 내부 직경 120 mm 및 높이 180 mm이며 그것의 외부에는 자켓이 설치되어 있다. 교반속도 조절기가 장착된 marine-type stirrer(Tops, MS280D)가 결정화기 내의 용액을 혼합하기 위하여 사용되었다. 교반속도는 약 500 rpm으로 조절되었다. 결정화기 내의 용액과 항온조의 온도는 K-type 열전대를 연결한 디지털 온도 측정기(180 L, Yokogawa)로 기록되었다. 항온조의 온도는 PID제어기가 장착된 냉동 항온조절기(RAUDA, K-4/R)를 사용하여 ± 0.05 K의 오차 범위에서 제어되었다. 결정화기의 용액 온도는 자켓을 통하여 순환되는 냉매에 의하여 조절되었다. 실험의 일반적인 순서는 다음과 같다. 결정화기내의 결정이 완전히 용해될 때까지 가열하였다. 혼합 용액의 완전한 용해를 얻기 위하여 포화온도보다 10 K 높은 온도에서 30분 가열하였다. 결정화는 일정한 냉각 속도에서 종(seed)이 없는 상태에서 진행되었다. 결정화기의 냉각 속도는 0.01-10 K/min로 조절되었다. 생성된 결정들은 진공 여과기(TOKYO RIKAKITA CO. LTD, A-3S)를 이용하여 모액으로부터 분리되었다. 모액으로부터 분리된 결정의 크기는 CCD Color Camera(TOSHIBA)가 장착된 Image Analyser(Image-Pro Plus)에 의해 측정되었다. 결정 및 모액의 조성은 FID(Flame Ionization Detector)가 부착된 GC(HP 5890 III)를 사용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. Naphthalene의 용해도

Naphthalene의 용액 결정화에 의한 분리정제 공정에서 가장 우선적으로 조사되어야 할 연구가 용매의 선정이다. 용해도는 용매와 용질 간의 상호작용을 표현할 수 있는 가장 중요한 기초자료이다. 본 연구

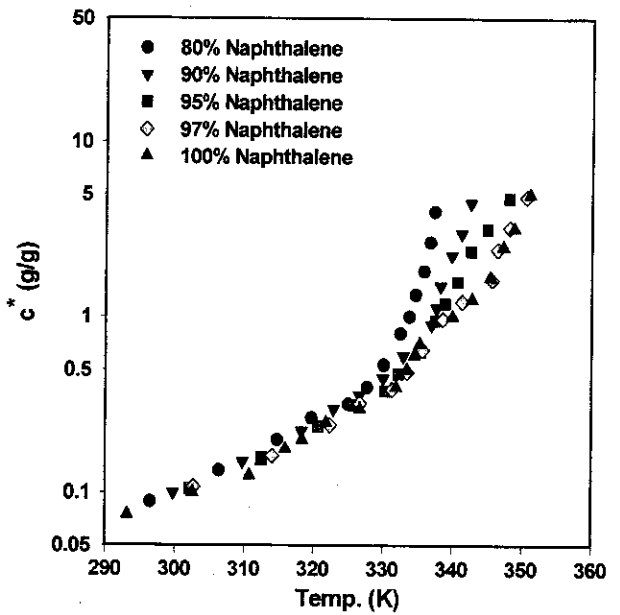


Fig. 2. Solubility of naphthalene in solution.

에 적용될 수 있는 용매가 갖추어야 할 주요 조건은 값이 싸고, naphthalene에 불활성이며, 점도가 낮고, naphthalene과 비점 차이가 커야 한다. 특히 냉각을 이용한 용액 결정화에 효과적으로 적용될 수 있는 용매의 용해도는 온도의 의존성이 커야 한다. 냉각 결정화에서 온도의 의존성은 과포화도와 결정성장속도를 결정하는 척도로서 작용하며 결정의 순도와 수율에 영향을 미치는 인자이다. 본 연구에서는 이들 조건을 만족하는 메탄올을 용매로 선정하였다.

Fig. 2는 유기 혼합물(naphthalene-benzothiophene)의 주입농도에 따른 메탄올에 대한 naphthalene의 용해도를 나타낸 것이다. 용해도 c^* 는 메탄올의 단위 질량에 대한 naphthalene의 질량으로 나타내었다. 메탄올에 대한 naphthalene의 용해도는 290.15 K에서 355.15 K의 온도 범위 및 80 wt%에서 100 wt% 나프탈렌의 유기혼합물 농도에 대하여 측정되었다. 용해도 측정에서 유기혼합물에 대한 메탄올의 비는 0.1에서 9의 범위에 있다. 메탄올에 대한 naphthalene의 용해도는 온도가 높을수록 증가하였다. 용해도는 메탄올의 비점(338 K)근처에서 급격하게 증가하였다. 유기 혼합물의 농도에 따른 나프탈렌 용해도는 naphthalene 농도가 감소할수록 용해도는 증가함을 알 수 있다. 이는 동일 온도에서 메탄올에 대한 benzothiophene의 용해도가 naphthalene에 비해 큰 것에 기인한다. 결과적으로 naphthalene-benzothiophene 혼합물로부터 naphthalene은 메탄올을 용매로 사용한 냉각 결정화에 의하여 분리할 수 있음을 알 수 있다.

4-2. 순도에 대한 과냉각정도 및 용매량의 영향

용매인 메탄올과 유기 혼합물의 주입 조성비는 실제 산업화에서 원하는 수율과 결정화기의 설계에 중요한 자료로써 최적의 조업조건을 선정하는 주요 변수이다.

Fig. 3은 냉각 결정화에 의하여 얻어진 naphthalene 결정의 순도를 과냉각 정도(subcooling degree)와 메탄올의 주입비에 따라서 나타낸 것이다. 결정화는 일정한 교반속도 500 rpm, 냉각속도 1 K/min에서 유기 혼합물(97 wt% naphthalene)에 대한 용매비를 변화시키면서 실행되었다. 97 wt% naphthalene 혼합물-3 wt% benzothiophene 혼합물은 석탄 타르 유분(coal tar distillate)에서 얻어지는 조성과 유사하기 때문에 본 연구의 목적 혼합물로 사용된다. 여기서 과냉각 정도는 평형 온도와 결정화기 조업온도의 차로 정의된다. 실험결과로부터 용액

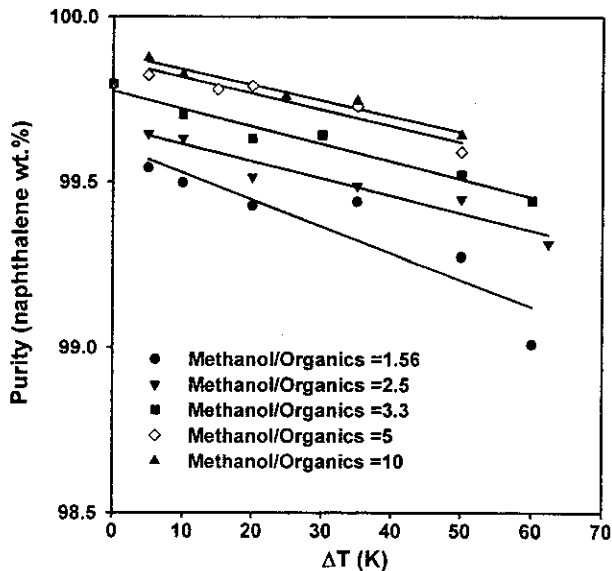


Fig. 3. Purity of naphthalene with subcooling degree in crystallization of organic mixture of 97 wt% naphthalene.

결정화기에서 얻어진 나프탈렌 결정의 순도는 유기혼합물에 대한 용매의 비가 증가할수록, 과냉각 정도가 작을수록 증가함을 알 수 있다.

과포화도 Δc 는 식 (4)와 (6)의 과포화 속도의 관계식으로부터 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta c = \left(\frac{W_s}{k_g \rho_c A} \frac{dc^*}{dT} b \right)^{1/g} \quad (9)$$

여기서 b 는 냉각속도이다. dc^*/dT 는 용해도 자료로부터 얻어진다.

과포화와 과냉각 정도의 관계는 식 (10)과 같이 나타낸다.

$$\Delta T = \left(\frac{dC^*}{dT} \right)^{-1} \Delta c \quad (10)$$

식 (10)을 통하여 알 수 있듯이 과냉각 정도의 감소는 회분식 냉각 결정화기에서 과포화도(supersaturation)를 낮추는 직접적인 요인으로써 결국 결정성장속도의 감소를 야기시킨다. 따라서 결정의 순도는

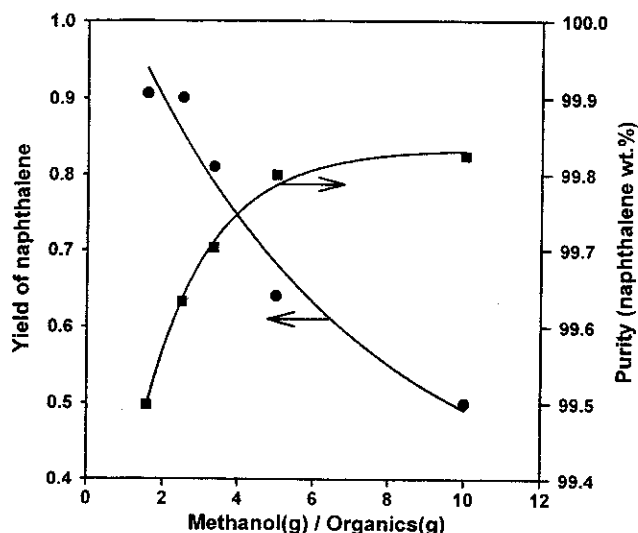


Fig. 4. Effect of the ratio of methanol to organics on yield and purity of crystal.

과냉각 정도를 이용한 과포화도의 조절에 의하여 제어될 수 있다.

Fig. 4는 naphthalene의 메탄올과 유기물의 조성비에 따른 순도와 수율을 나타내었다. 실험은 97 wt% 나프탈렌의 유기 혼합물을 사용하여 냉각속도 1 K/min 및 과냉각 정도 10 K에서 실행되었다. 순도는 메탄올의 사용량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이지만 메탄올/유기 혼합물의 비가 5이상에서 99.8 wt%로 일정함을 보인다. 반면 수율은 메탄올의 사용량비가 2에서 10으로 증가함에 따라 0.9에서 0.5로 감소하였다. 이는 메탄올에 대한 유기혼합물의 용해도가 결정의 순도와 수율에 영향을 끼침을 보여주는 것이다. 따라서 메탄올의 사용에 대한 최적 조건이 설정되어야 할 것이다.

4-3. 결정순도에 미치는 결정화 조업변수의 영향

결정성장속도, G 는 시간변화에 의한 결정크기 변화로 표현되며 식 (1)과 같이 나타낸다. Fig. 5는 메탄올/유기 혼합물=5 및 주입조성 97 wt% naphthalene에서 여러 가지 냉각속도에 따라 결정화한 결과를 나타낸다. 이 그림에서 과냉각 정도에 대한 총괄결정성장속도가 대수 좌표로 제시된다. 총괄결정성장속도는 냉각속도가 증가할수록 증가하고 과냉각 정도가 감소할수록 감소하였다. 식 (9)에서 제시된 바와 같이 과포화는 결정화의 냉각속도에 의하여 조절된다. 냉각속도의 증가는 과포화의 증가를 나타내므로 결정성장속도가 냉각속도에 따라 증가함을 나타낸다. 이는 결정화 초기에 형성된 높은 과포화로 인하여 결정성장이 빠르게 진행되며, 결정성장이 진행함에 따라 과포화가 낮아지므로 성장의 속도가 감소함을 의미한다. 용액 결정화에서 나프탈렌의 결정성장속도는 냉각속도 0.01-10 K/min 및 과냉각 정도 10-50 K 범위에서 10^{-9} - 10^{-4} (m/s)의 범위에 있었다.

회분식 냉각 결정화에서 결정성장은 냉각속도에 따라 핵생성 후 급격한 과포화의 감소와 함께 이루어진다.

Fig. 6은 총괄결정성장속도와 과포화도의 대수좌표로 나타낸 것이다. 여기서 결정성장속도와 과포화의 의존성이 냉각속도에 대하여 대수좌표 상에서 직선으로 나타났다. 이로부터 메탄올-나프탈렌-benzothiophene계로부터 나프탈렌의 결정화에서 결정성장속도식과 과포화도의 상관관계식은 식 (11)과 같이 나타낸다.

$$G = 0.0131 \Delta c^{3.2} \quad (11)$$

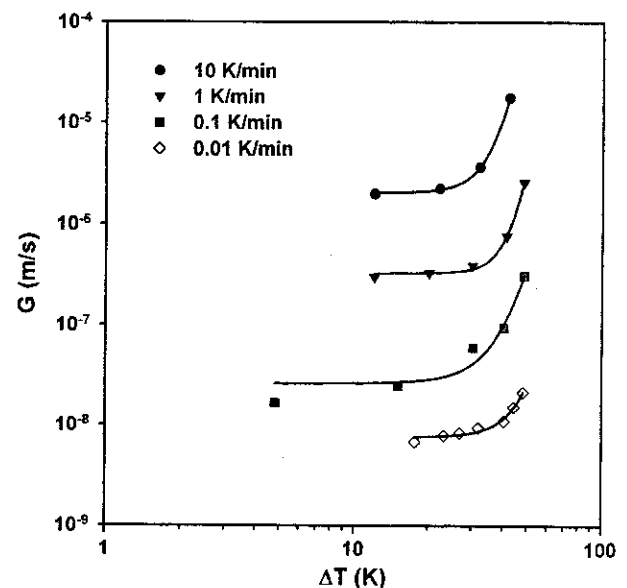


Fig. 5. Overall growth rate with subcooling degree at various cooling rates in crystallization of organic mixture of 97 wt% naphthalene at methanol/organics=5.

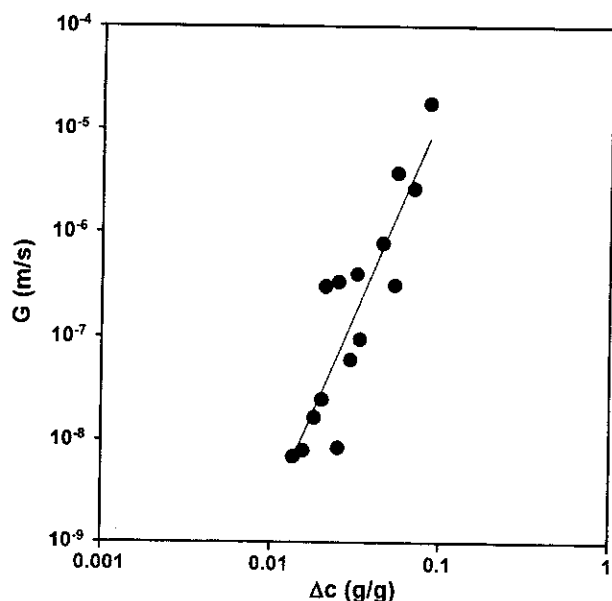


Fig. 6. Plot of crystal growth rate G versus supersaturation Δc in crystallization of organic mixture of 97 wt% naphthalene at methanol/organics=5.

일반적으로 과포화도의 지수항 차수는 결정성장 메커니즘과 관련된다. Two-step model에 따르면 과포화도의 1차 의존성은 결정성장이 확산 유효단계를 의미하며 과포화도의 2차 의존성은 표면반응(integration) 유효단계를 가짐을 제시한다[11, 15]. 본 연구에서 얻어진 3.2승의 과포화 의존성은 결정성장이 확산과 표면반응이 복합된 형태로 거동함을 예측할 수 있다.

Fig. 7은 냉각속도에 따라 과냉각 정도에 대한 유효분배계수(effective distribution coefficient)를 도시하였다. Fig. 8에서 보듯이 유효분배계수는 과냉각 정도가 증가할수록 증가하였다. 또한 냉각속도가 증가함에 따라 유효분배계수가 증가함을 알 수 있다. 이는 냉각속도가 높을 경우 과포화의 증가에 따른 결정성장속도가 커져서 결정의 구

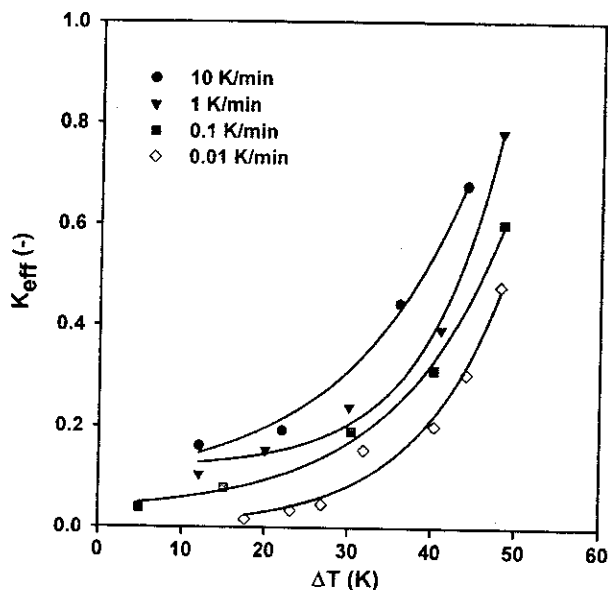


Fig. 7. Effective distribution coefficient with subcooling degree at various cooling rates.

조에 모액 형태의 불순물 내포가 증가하게 되고 엉성한 결정형태를 가지게 된다. 냉각속도가 낮을 경우에는 낮은 결정성장속도에 따라 결정의 구조가 조밀하게 이루어져 결정 속의 불순물의 내포현상이 줄어든다.

Fig. 8은 본 연구에서 얻어진 나프탈렌 결정의 전형적인 형태를 나타낸 것이다. 이 결정은 냉각속도 1 K/min 및 methanol/유기 혼합물의 비 5에서 97 wt% naphthalene의 유기 혼합물을 결정화하여 얻어진 것이다. 결정의 평균크기는 750 μm 이었다.

Fig. 9는 여러 가지 냉각속도에서 얻어진 naphthalene 결정의 표면을 나타낸 것이다. 이 그림의 사진은 냉각속도 10 K/min, 1 K/min, 0.1 K/min, 0.01 K/min에서 얻어진 결정의 구조를 40 \times 10배율의 현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 9의 (a)에서 보듯이 10 K/min의 냉각속도에서 결정에는 결정 속에 기포 형태로 존재하는 모액이 내포되어 있음

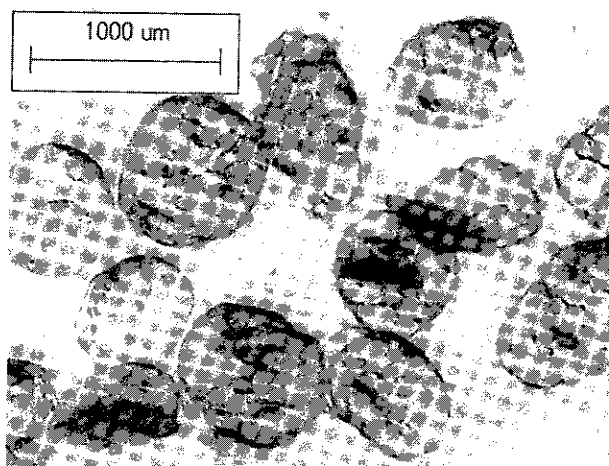


Fig. 8. Micrograph of naphthalene crystals.

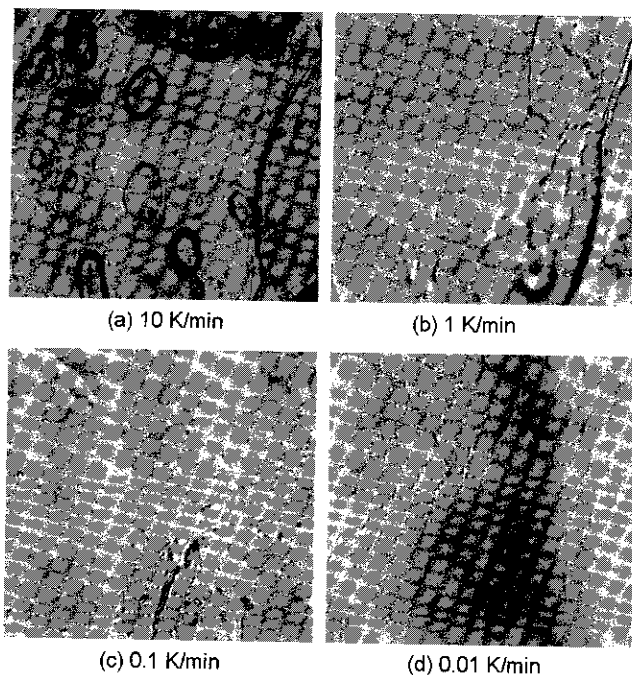


Fig. 9. Surface of crystals formed by various cooling rates in crystallization of organic mixture of 97 wt% naphthalene at methanol/organics=5.

을 알 수 있다. Fig. 9의 (c)와 (d)에서 보듯이 0.1 K/min 이하의 냉각속도에서 결정의 형태는 비교적 조밀한 형상을 보이고 있다. 따라서 본 연구의 시스템에서 naphthalene 결정의 순도에 영향을 미치는 불순물 내포 현상은 냉각속도를 이용한 결정성장속도에 의해 조절될 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 냉각속도에 따라 결정성장속도와 결정의 순도의 관계를 정량적으로 나타낸 것이다. 결정의 순도는 결정의 결정성장속도와 반비례하며 냉각속도가 느릴수록 결정의 순도는 높아짐을 알 수 있다. 결정의 순도는 0.01 K/min에서 99.6%까지 향상됨을 알 수 있다.

결정의 순도는 식 (8)에서 제시되었듯이 총괄결정성장속도, 물질전달계수, 주입농도 및 용액 속의 불순물 농도에 영향을 받는다. Fig.

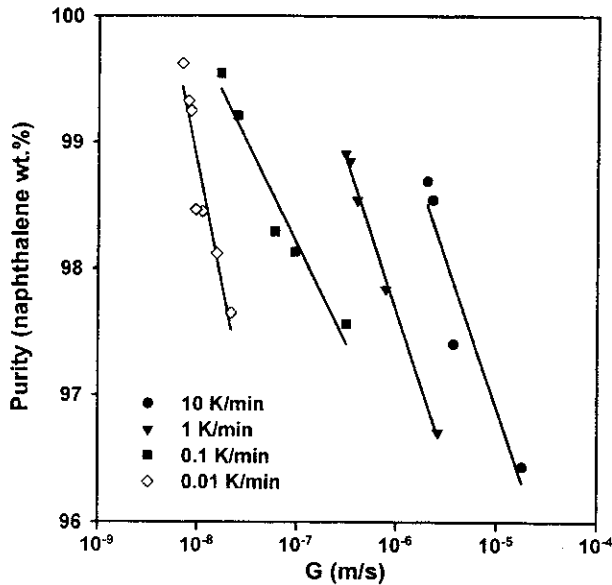


Fig. 10. Crystal purity against overall growth rate at various cooling rates in crystallization of organic mixture of 97 wt% naphthalene at methanol/organics=5.

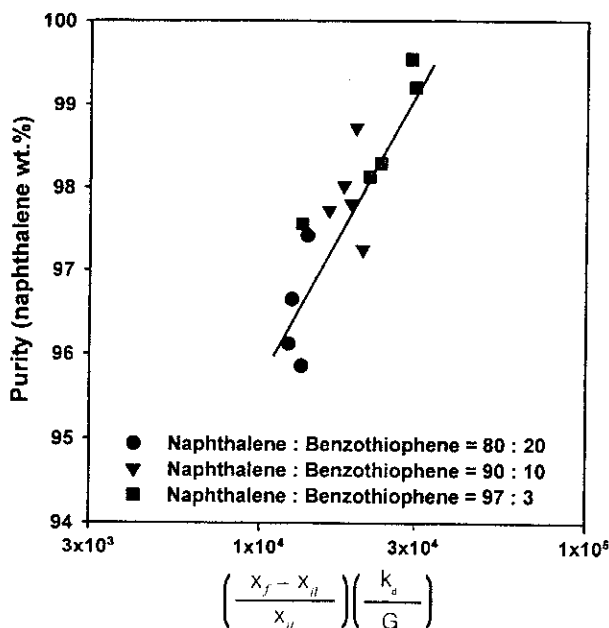


Fig. 11. Crystal purity versus $\left(\frac{x_f - x_{ii}}{x_{ii}}\right)\left(\frac{k_d}{G}\right)$.

11은 냉각속도 0.1 K/min 및 여러 가지 주입조성에서 얻어진 결정의 순도와 물질전달계수 k_d , 총괄결정성장속도 G , naphthalene의 농도 x_f , 용액상의 불순물의 농도 x_{ii} 의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 물질전달계수 k_d 는 용매의 온도, 확산 및 용매의 비동력(specific power)에 의해 계산되었으며 $1.129 \times 10^{-4} - 2.22 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 이었다[11]. 이 그림에서 보듯이 용액 결정화에서 얻어진 결정의 순도는 식 (8)에서 제시된 모델의 관계식으로 성공적으로 표현됨을 알 수 있다.

5. 결 론

용액 결정화를 이용하여 고융계 유기 혼합물(naphthalene-benzothiophene)로부터 naphthalene을 분리하는 연구를 수행하였다. 결정의 순도에 영향을 미치는 조업변수의 영향과 methanol-naphthalene-benzothiophene 계의 용해도가 조사되었다. 이 계에 있어서 naphthalene의 결정성장속도의 측정으로 결정화 메커니즘이 조사되었다. 결정의 순도는 총괄결정성장속도, 물질전달계수, 주입농도 및 용액 속의 불순물 농도의 함수관계식으로부터 표현되었다. 메탄올을 이용한 용액 결정화에 의하여 naphthalene-benzothiophene 혼합물로부터 naphthalene은 99.5 wt% 이상 분리가 가능하였다.

사용기호

- A : surface area of crystals [m^2]
- b : cooling rate [K/s]
- c : concentration of solution [kg/kg]
- c^* : saturation concentration [kg/kg]
- Δc : supersaturation [kg/kg]
- f : function defined in Eq. (8)
- g : order of crystal growth rate
- G : overall crystal growth rate [m/s]
- L : crystal size [m]
- k_d : mass transfer coefficient [$\text{mkg}^g/\text{kg}^g\text{s}$]
- k_G : overall crystal growth rate coefficient [m/s]
- k_n : nucleation rate coefficient [$\text{kg}^{1-n}/\text{kg}^{1-n}\text{s}$]
- K_{eff} : effective distribution coefficient
- n : order of nucleation rate
- S : supersaturation rate [kg/kg/s]
- t : time[s]
- ΔT : subcooling degree [K]
- x_f : mass fraction of organic mixture fed [kg/kg]
- x_{ii} : mass fraction of impurity in residual organics [kg/kg]
- x_{ic} : mass fraction of impurity in crystal [wt%]
- W_s : mass of solvent [kg]
- ρ_c : density of crystal [kg/m^3]
- ρ_l : density of solution [kg/m^3]

참고문헌

1. Ulrich, J.: *Process Technol. Proc.*, **6**, 585(1989).
2. Marjatta, L. K.: *Chem. Technol. Series*, **241**, 112(1996).
3. Kirk, R. E., Othmer, D. F., Overberger, C. G. and Seaborg, G. T.: "Encyclopedia of Chemical Technology," 3rd ed, John Wiley and Sons, Inc., **15**, New York(1979).
4. Wintemantal, K. and Wellinghoff, G.: *Int. Chem. Eng.*, **34**, 171 (1974).

5. Jancis S. T.: "Tech. Rev." Sulzer, Winterthur, Switz(1986).
6. Mullin, J. W. and Whiting, M. J. L.: *J. Crystal Growth*, **58**, 304(1982).
7. van den Berg, E. P. G., Geertman, R. M. and Bennema P.: 12th Symposium on Industrial Crystallization Proceedings, Warsaw, Poland, **3**, 111(1993).
8. ter Horst, J. H., Geertman, R. M., van der Heijden A. E. and van Rosmalen G. M.: "Proceedings of 13th Symposium on Industrial Crystallization," Toulouse, France, **1**, 313(1996).
9. Garside, J.: *Chemical Engineering Science*, **40**, 3(1985).
10. Kim, K. J., Kim, M. J., Yeom, C. K., Lee, J. M., Choi, H. S., Kim, H. S. and Park, B. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 974(1998).
11. Mersmann, A.: "Crystallization Technology Handbook," Marcel Dekker, New York(1995).
12. Mersmann, A.: *Chem. Eng. Res. Des.*, **74**, 821(1996).
13. Karpinski, P. H.: *Chemical Engineering Science*, **40**, 641(1985).
14. Tai, C. Y. and Lin, C. H.: *J. Crystal Growth*, **82**, 377(1987).
15. Mullin, J. W.: "Crystallization," 3rd ed., Butterworth Heinemann, Oxford (1993).
16. Nyvlt, J., Kocova, H. and Cerny, M.: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **38**, 3199(1973).
17. Meyerson, A. S., Decker, S. E. and Weiping F.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **25**, 925(1986).
18. Kim, K. J. and Mersmann, A.: *Separation Science & Technology*, **31**, 1589(1996).
19. Kim, K. J. and Mersmann, A.: *Chem. Eng. Res. Des.*, **75**, 176(1997).
20. Kim, K. J., Lee, C. H. and Ryu, S. K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 118 (1994).
21. Kim, K. J., Kim, M. J., Lee, J. M., Kim, S. H., Kim, H. S. and Park, B.S.: *Fluid Phase Equilibria*, **146**, 261(1998).