

톨루엔-노말헵탄 혼합물의 액막분리에 있어서 추출용제의 영향

장 옥 · 정태수[†]

성균관대학교 화학공학과
(1998년 7월 1일 접수, 1999년 7월 14일 채택)

Effect of Extractive Solvents on Separability of Toluene-n-Heptane Mixture by Liquid Membrane

Wook Jang and Tai-Soo Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received 1 July 1998; accepted 14 July 1999)

요 약

톨루엔과 노말헵탄 혼합물을 액막에 의하여 분리함에 있어서 분리능을 향상시키기 위하여 설포레인, 메틸 설펜, 트리에틸렌 글리콜과 같은 추출용제를 첨가하였다. 추출용제의 종류와 농도 그리고 접촉시간이 분리계수와 투과율에 미치는 영향을 분석하였다. 추출용제의 농도가 증가함에 따라 톨루엔과 노말헵탄의 투과율이 증가하였다. 설포레인을 첨가했을 경우에 10 부피%와 접촉시간 10분에서 첨가하지 않은 경우보다 높은 분리계수를 나타내었다. 소디움 로릴 설페이트 0.5 무게%에서 가장 낮은 막 파괴율을 나타내었으며 또한 가장 높은 분리계수를 얻을 수 있었다.

Abstract – In the separation of toluene-n-heptane mixture by liquid membrane, extractive solvents such as sulfolane, methyl sulfone and triethylene glycol were intermixed with membrane to improve the separability. Detailed analysis was carried out concerning the effects of such factors as the type and the concentration of extraction solvents and the contact time on the permeability and separation factor. As the extractive solvent concentration increased, the permeation of toluene and n-heptane increased. With 10 vol% of sulfolane a higher separation factor than that with no sulfolane was achieved at the contact time of 10 minutes. The percentage of membrane breakup was smallest when the concentration of sodium lauryl sulfate was 0.5 wt% where the separation factor reached its highest value.

Key words: Liquid Membrane, Extractive Solvents, Separability Improvement, Membrane Breakup, Surfactant

1. 서 론

액막 분리 공정은 막의 선택적 투과 원리를 응용한 것으로 추출 용매의 소모량이 적고 고온에서 파괴되는 유기 용질의 분리에 효과적이며, 고분자 막과 비교하여 동일 체적에 대하여 큰 접촉 면적을 가지므로 추출 물질의 빠른 이동 속도를 기대할 수 있다. 또한 담체의 사용으로 특정 분리 대상 물질에 대한 선택성을 높일 수 있으며, 기존의 방법으로 분리가 어려운 혼합물의 분리가 가능하여 탄화수소 혼합물의 분리, 금속 성분의 분리와 농축, 폐수 처리를 비롯하여 기체 혼합물의 분리, 생화학의 의약 부문에까지 그 응용 범위가 점차 확대되고 있다. 이와 같은 액막에 의한 분리법은 Li[1, 2]에 의해 연구된 에멀전형 액막이 그 개발의 시초이다. 그 후 Li를 비롯하여 Casamatta 등[3], Cussler[4]는 액막의 투과 현상 및 형성 방법을 연구하여 공업적인 이용 가능성을 제시하였으며, Shah와 Owens[5]는 액막을 이용한 탄화수소 혼합물의 분리에 있어서 원료의 조성, 접촉 시간, 원료와 용매의 부피비, 원료와 계면활성제의 부피비 등을 변수로 실험하

여 여러 가지 조작 변수에 대한 최적 값을 발표하였다. Cahn과 Li[6]는 톨루엔과 노말헵탄 혼합물의 액막분리에 관한 연구에서 온도 및 유하시 교반속도 변화에 따른 각 성분의 투과상수와 투과상수비를 구하였으며 계면활성제로는 사포닌과 글리세롤을 사용하였다. Kremsec과 Slattery[7]는 회분식 액막분리에 관한 이론 모델을 개발하여 톨루엔과 노말헵탄 혼합물에 적용시켜 실험값과 근접한 결과를 얻었으며 올소크실렌을 용매로 사용하였다.

본 실험에서는 비점 차가 크지 않아 증류에 의한 분리가 어려운 톨루엔과 노말헵탄을 원료로 선정하여 그 혼합물을 액막에 의하여 분리함에 있어서 특히 추출용제를 첨가제로 사용하여 분리능을 개선하기 위한 실험을 하였다. 액적을 미세화하고 막을 안정화하기 위하여 유하시 사용되는 계면활성제로 그 뛰어난 효과가 입증된 친수성이 강하고 alkyl sulfate계 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate의 농도 및 접촉 시간을 변수로 액막의 투과 특성을 살펴보고, 그 결과를 바탕으로 막에 대한 투과 용질의 용해도를 증가시킴으로써 투과율을 증대시키기 위하여 막에 여러 종의 추출용제를 첨가[8, 9]하고 그 영향을 알아보았다. 아울러 막파괴에 대한 실험을 병행하였다[2].

[†]E-mail: tschung@yurim.skku.ac.kr

Table 1. Physical properties of toluene and n-heptane

Properties	Components	
	Toluene (C ₇ H ₈)	n-Heptane (C ₇ H ₁₆)
Boiling point at 760 mmHg(°C)	110.6	98.4
Refraction index at average D line of sodium at 20 °C	1.497	1.387
Surface tension at 20 °C(dyne/cm)	28.53	19.79
Solubility in water at 25 °C(g/100 g)	0.05150	0.000293

2. 실험

시료로 사용한 톨루엔과 노말헵탄은 일본 Junsei Chemical 사의 특급 시약이며 물성은 Table 1에 나타내었다[10, 11]. 막강화제인 글리세롤은 일본 Junsei Chemical 사의 1급 시약이며, 용매로 사용한 케로신은 일본 Yakuri 사의 1급 시약이다. 막 안정성 실험에서 사용한 염료는 한국 Oriental Chemical사의 제품이며 상품명은 Brilliant oil blue (1-butyl-amino-4-methylamino anthraquinone)이다. 본 실험에 사용한 계면활성제는 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate(선진화학)이다. 막에 첨가제로 사용한 추출용제는 sulfolane(tetramethylene sulfone, Sigma Chemical Co., U.S.A.), methyl sulfone(Aldrich Chemical Co., U.S.A.), triethylene glycol(Janssen Chemical Co., Belgium)이다.

본 실험에서 사용한 실험장치는 크게 유화기와 접촉기로 구성되어 있다. 유화기와 접촉기는 300 ml 비이커를 사용하였고, 유화기에 사용한 교반기는 직경 40 mm의 four-blade propeller로 유기상과 수용액상의 중간 위치에 오도록 하였고, 접촉기에 사용된 교반기는 직경 45 mm의 four-blade paddle로서 비이커 바닥으로부터 약 1 cm 높이의 위치에 오도록 하였다. 유화기의 교반 속도는 정전압 모터에 analog display가 부착된 제어장치를 연결하여 stroboscope(Sugawara Lab. Inc., Model MSX-XA)를 사용하여 조절하였다. 접촉기의 교반 속도는 digital형인 Glas-Col 사의 GT24 stirring system(Model 099D HST 20)을 사용하여 조절하였다. 접촉기의 항온을 유지하기 위해 물중탕으로부터 유화기와 접촉기의 외부 자켓으로 물을 순환시켜 25±1 °C의 항온을 유지하였다. 실험장치의 상세 그림은 문헌에 주어져 있다[12].

유화기에서 톨루엔과 노말헵탄을 각각 50 wt%의 일정 성분으로 섞은 탄화수소 혼합물 25 ml와 계면활성제 용액(surfactant+H₂O+첨가제) 25 ml를 섞어서 1,200 rpm으로 10분간 격렬하게 교반시켜 O/W형 에멀전을 제조하였다. 액체 막을 통한 탄화수소의 투과는 온도의 영향을 받으므로 항온에서 실험하였고, 계면활성제의 종류 및 농도, 에멀전과 용매의 접촉 시간을 변수로 액막의 투과 특성에 대한 실험을 수행하였다. 용매인 케로신 150 ml를 250 rpm으로 교반하면서 이에 따라 제조한 에멀전을 서서히 가하면 액적 상태로 분산되어 O/W/O형 액막이 제조되며, 이 액막을 통하여 톨루엔과 노말헵탄의 선택적 투과가 일어나게 된다. 일정 시간 후에 교반을 멈추고 정치하면 용매층과 에멀전층으로 분리되며 10 ml 주사기를 사용하여 용매층으로부터 시료를 채취하여 기체 크로마토그래프로 분석을 하였다. 기체 크로마토그래프는 국내의 영인 과학 제품으로 Model 680D를 사용하여 TCD(thermal conductivity detector)로 분석하였고, column은 내경 1/8 in인 stainless steel로 길이가 2.5 m인 것에 Apiezon L(5% Apiezon L on chromosorb 80/100 mesh)을 충전하여 사용하였다. 수송기체는 He(99.99%)으로 국내 Union사 제품을 사용하였다.

막에 sulfolane, methyl sulfone, triethylene glycol과 같은 추출용제를 첨가하면 원료 물질의 막에 대한 용해도를 증가시킬 수 있으며

로 원료 물질 투과율의 증대를 기대할 수 있다. 이에 본 실험에서는 투과 특성 실험과 동일한 실험조건에서 막 내의 첨가제의 종류 및 농도, 접촉 시간을 변수로 그 영향을 알아보았다. 한편 본 실험은 액막의 투과 특성 실험에서 실시하였던 실험법 및 분석법과 동일한 방법으로 수행하였다.

액막이 파괴되면 원료 혼합물이 비선택적으로 직접 용매로 전달되기 때문에 이로 인해 투과율이 증가될 수 있으므로 Li[2]에 의해 제안된 dye tracer technique을 이용하여 막의 안정성에 관하여 실험하였다. 탄화수소 혼합물에 유용성 염료인 Brilliant oil Blue를 녹인 다음 투과 실험과 동일한 방법으로 용매와 접촉시키면 직경이 큰 염료 분자는 막을 통하여 투과되기 어려우므로 액적 내부의 염료는 주로 막이 파괴되는 경우에 용매로 전달되기 때문에 염료가 용매에 착색되는 정도를 ultraviolet absorption spectroscopy로 분석하였다. 분석에 사용한 UV(ultraviolet absorption spectrophotometer)는 Hitachi recording spectrophotometer model UV-3210으로서 일본 Hitachi사 제품이며, 사용 염료가 647 nm에서 최대 흡광도를 나타내므로 이 흡광도에서 시료를 측정하였다.

본 실험에서는 방향족과 지방족 탄화수소 화합물 중에서 선택한 톨루엔과 노말헵탄 혼합물의 액막에 의한 분리에 있어서 먼저 유화제로서 뛰어난 효능이 입증된 sodium lauryl sulfate를 사용하여 유화시 수용액상의 농도, 접촉 시간을 변수로 액막의 투과 특성과 막 안정성에 미치는 영향을 검토하였다. 그리고 그 결과를 바탕으로 투과율과 분리계수를 향상시키기 위하여 막 내에 추출용제를 첨가하였으며 추출용제의 종류 및 농도, 접촉 시간을 변수로 그 영향을 살펴보았다. 유화기에서의 교반 속도와 교반 시간은 1,200 rpm과 10분, 정치 시간 2분 30초, 막강화제 농도 30 wt%, O/W 비는 1:1로 고정하여 실험하였으며 접촉 단계에서의 교반 속도는 250 rpm, O/W형 에멀전과 용매의 부피비는 1:3으로 고정하여 실험하였다[5].

3. 결과 및 고찰

분리계수는 추출에서 선택도나 증류에서 비휘발도와 같이 그 값이 1보다 클수록 분리가 용이하다. 분리계수는 노말헵탄 분배계수에 대한 톨루엔 분배계수의 비이며 각각의 분배계수는 용매상 물질에 대한 에멀전상 물질로서 이론적 설명과 각 성분이 유화액막 내에서 이동하는 메카니즘에 대한 도식적 설명은 문헌에 주어져 있다[13].

3-1. 액막의 투과 특성 실험

Fig. 1에 유화제로 sodium lauryl sulfate를 사용하였을 경우 계면활성제의 농도와 접촉시간(t_c)에 따른 분리계수를 나타내었다. 접촉시간 10분, 계면활성제의 농도 0.5 wt%에서 분리계수 23의 좋은 선택도를 나타내었고, 접촉시간 20분에서는 분리계수는 떨어지는 경향을 보였다. 이는 접촉 시간이 10분 이상 증가하면 막파괴가 증가하여 원료 물질의 비선택적 투과가 일어나기 때문이라고 사료되며 막안정성 실험의 결과로 다시 확인할 수 있었다.

유화제로 sodium lauryl sulfate를 사용하고 막에 막강화제인 글리세롤 30 wt%(물과 유화제 혼합물 기준)를 첨가한 경우 계면활성제의 농도와 접촉 시간에 따른 분리계수를 Fig. 2에 나타내었다. 접촉 시간 20분, 계면활성제 농도 0.5 wt%에서 가장 좋은 분리계수 23을 보였다. 막강화제를 첨가하지 않고 sodium lauryl sulfate를 단독으로 사용한 경우와 비교하여 보면 20분 정도의 접촉시간에서도 막이 안정하게 유지되어 보다 긴 접촉시간에서 상대적으로 높은 분리계수를 나타내는 것으로 생각된다. Li[1]는 글리세롤을 첨가하면 계면활성제 액막의 강도를 증가시켜 액막파괴를 크게 줄여주고 액막의 수명을 크

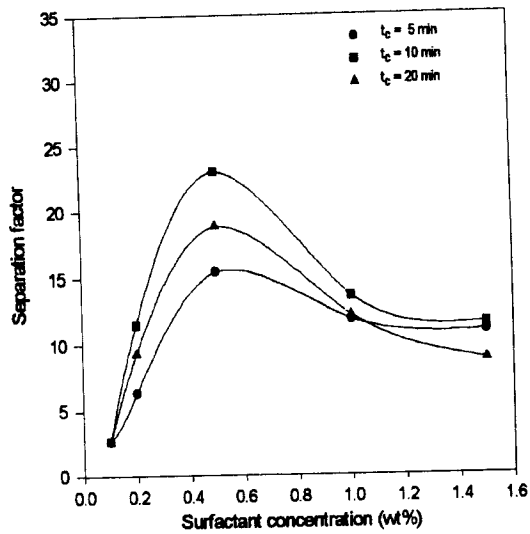


Fig. 1. Separation factor vs. concentration of sodium lauryl sulfate.

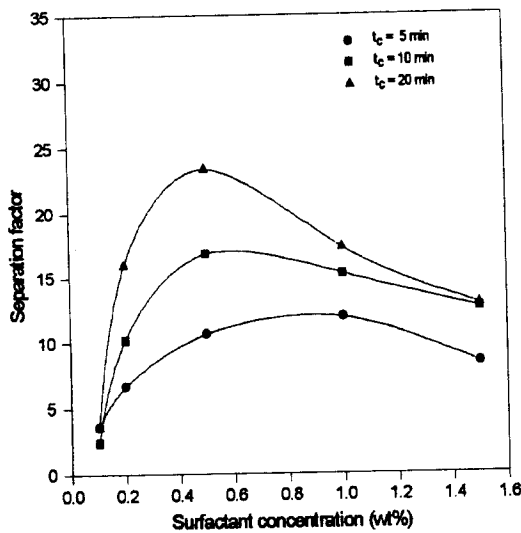


Fig. 2. Separation factor vs. concentration of sodium lauryl sulfate containing 30 wt% glycol.

게 연장시킬 수 있음을 보고하였다.

3-2. 추출용제의 첨가에 의한 영향

액막에 의한 탄화수소 혼합물의 분리는 투과 물질의 막에 대한 용해도, 확산 계수의 차에 의한 선택적 투과 원리를 응용한 것이다. 따라서 투과 물질의 막에 대한 용해도는 분리계수에 가장 큰 영향을 미치는 인자중 하나이며, 용매 추출[14]의 경우 적절한 추출용제의 사용으로 효율적인 분리에 성공하고 있다. 이에 본 실험에서는 막에 투과 물질의 용해도를 증가시킴으로써 투과율과 선택도를 개선하기 위하여 막에 추출용제를 첨가하였다. 투과 특성 실험에서 비교적 높은 분리계수를 나타낸 유화제 sodium lauryl sulfate 농도 0.5 wt%의 조건에서 추출용제의 종류 및 농도, 접촉시간을 변수로 투과율과 분리계수에 미치는 영향을 알아보았다.

3-2-1. 투과율

투과율은 시료로 공급된 탄화수소량에 대한 용매상에 투과된 탄화수소량의 백분율이다. Fig. 3에 추출용제로 sulfolane을 막에 첨가한 경우, Fig. 4, 5에 methyl sulfone과 triethylene glycol을 각각 첨가한 경우 추출용제의 농도 및 접촉시간에 따른 톨루엔과 노말헵탄의

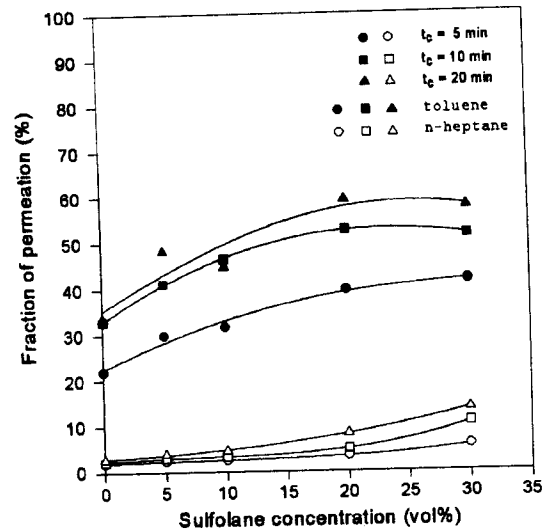


Fig. 3. Fraction of permeation of toluene and n-heptane vs. concentration of sulfolane.

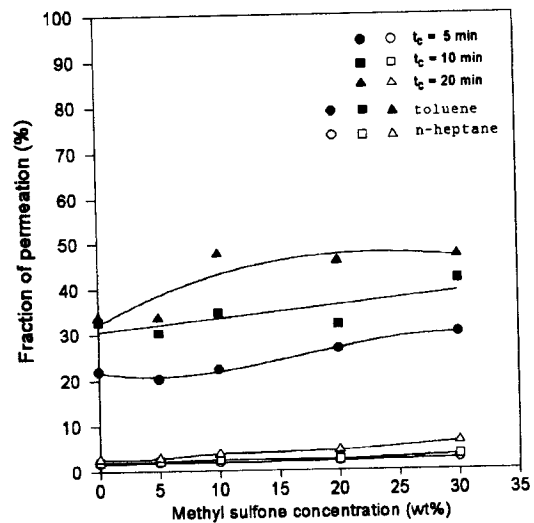


Fig. 4. Fraction of permeation of toluene and n-heptane vs. concentration of methyl sulfone.

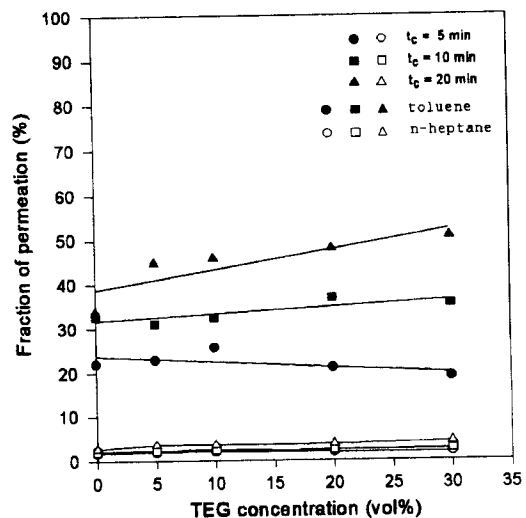


Fig. 5. Fraction of permeation of toluene and n-heptane vs. concentration of triethylene glycol(TEG).

투과율을 나타내었다. 추출용제의 농도가 0인 경우는 계면활성제만을 사용하였을 때의 투과율을 나타내며, 대체로 추출용질의 농도가 증가할수록 투과율이 증가하였다. Sulfolane을 첨가하였을 경우 투과율은 가장 큰 폭으로 증가하였고, 이는 탄화수소 혼합물의 분리에 있어서 액막에 sulfolane을 첨가하여 짧은 접촉 시간 동안 70% 정도의 톨루엔의 투과율을 얻은 Kato와 Kawasaki[7]의 결과와 유사하다. Methyl sulfone을 첨가하였을 경우 sulfolane을 첨가하였을 경우보다는 투과율의 증가 폭이 크지 않았지만 막 내의 추출용제의 농도가 증가할수록 투과율은 증가하였고, triethylene glycol을 첨가하였을 경우는 투과율이 그다지 증가하지 않았다. 추출용제의 농도가 증가할수록 톨루엔의 투과율이 증가함과 동시에 노말헵탄의 투과율 또한 증가하였으며, 이는 추출용제의 첨가로 톨루엔과 노말헵탄 모두의 막에 대한 용해도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. 40 vol% 이상의 추출용제 농도에서 막은 불안정해져 O/W/O형 에멀전에서 O/W형 에멀전으로 쉽게 전상되었다.

3-2-2. 분리계수

막에 sulfolane을 첨가하였을 경우 sulfolane의 농도와 접촉시간에

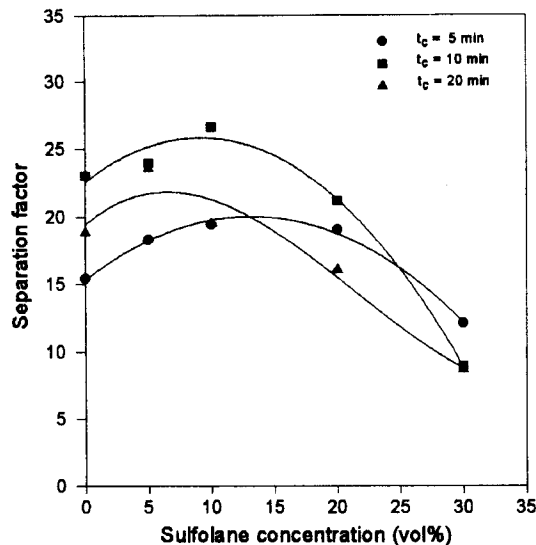


Fig. 6. Separation factor vs. concentration of sulfolane.

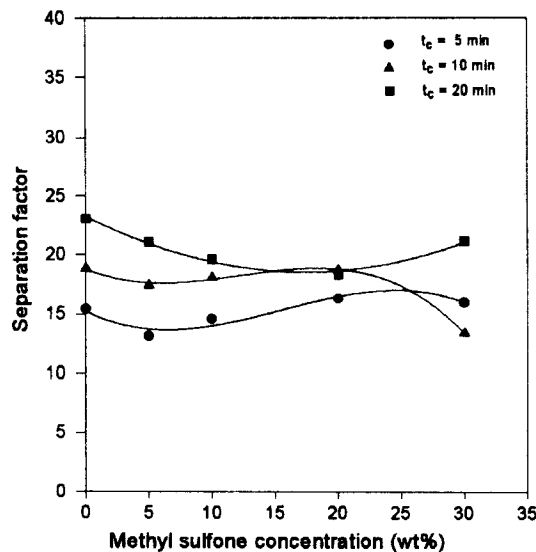


Fig. 7. Separation factor vs. concentration of methyl sulfone.

따른 분리계수를 Fig. 6에 나타내었다. 접촉시간 10분, sulfolane 농도 10 vol%에서 26의 분리계수를 보였고, 이는 sulfolane을 첨가하지 않는 실험에서의 분리계수 23보다 향상된 것이다. 그러나 10 vol% 이상의 농도에서는 노말헵탄의 투과율 또한 증가하여 분리계수가 떨어지는 경향을 보였다. 이러한 경향은 접촉시간이 길수록 확연하게 나타났다으며, 추출용제의 농도가 증가할수록 막에 대한 투과 용질의 용해도는 증가하지만 톨루엔과 노말헵탄 모두의 투과율이 증가하여 어느 정도 이상의 농도에서는 오히려 분리계수가 감소하였다.

Fig. 7에 methyl sulfone을 첨가한 경우, Fig. 8에 triethylene glycol을 첨가한 경우 추출용제의 농도 및 접촉시간에 따른 분리계수를 나타내었다. Methyl sulfone이나 triethylene glycol을 첨가하였을 경우 분리계수는 비슷하거나 떨어지는 경향을 보였으며 추출용제의 첨가에 의한 뚜렷한 분리계수의 향상 효과를 얻을 수 없었다.

3-3. 액막의 안정성 실험

액막의 투과 특성 실험과 같은 조건에서 막과피유를 측정하였다. 추

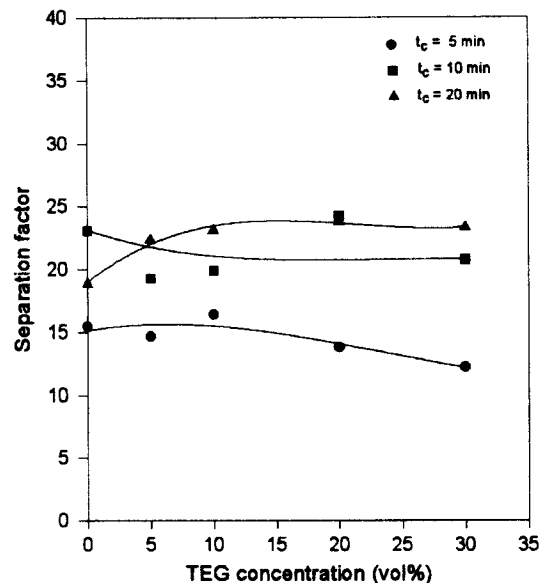


Fig. 8. Separation factor vs. concentration of triethylene glycol.

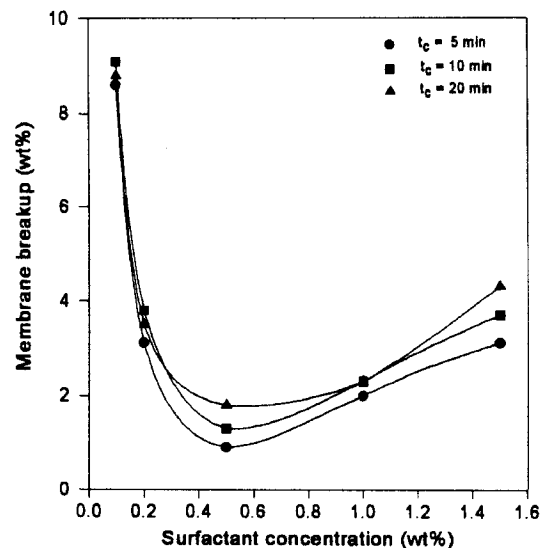


Fig. 9. Membrane breakup vs. concentration of sodium lauryl sulfate.

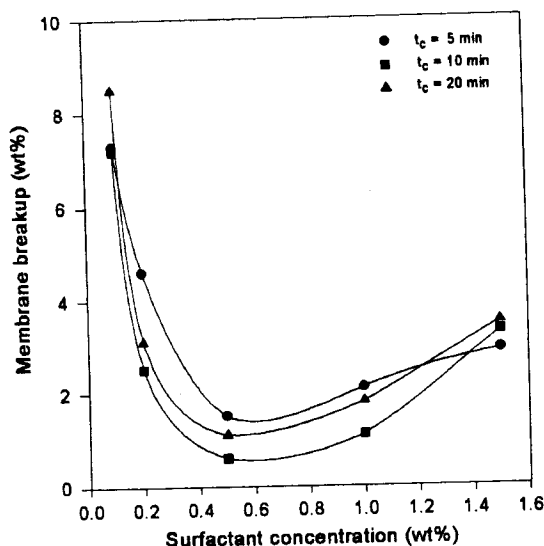


Fig. 10. Membrane breakup vs. concentration of sodium lauryl sulfate containing 30 wt% glycerol.

출용제의 첨가에 의한 영향에 관한 실험에서는 막파괴의 측정에 사용되는 염료가 막에 첨가된 추출용제에 부분적으로 용해되어 막이 파괴되지 않았을 경우에도 용매상으로 투과되므로 막파괴율을 측정하지 못하였다. Fig. 9에 유화제로 sodium lauryl sulfate를 사용하고 막강화제를 첨가하지 않았을 경우, Fig. 10에 막강화제를 첨가하였을 경우 유화제의 농도와 접촉시간에 따른 막파괴율을 나타내었다. 예상한 바와 같이 투과 특성 실험에서 좋은 분리계수를 얻은 sodium lauryl sulfate 0.5 wt%에서 가장 낮은 막파괴가 일어났으며 계면활성제의 농도가 0.5 wt%보다 증가하거나 감소하게 되면 막파괴율은 점차 증가하였다. 액막을 형성함에 있어서 계면활성제의 양이 충분하지 않을 경우에는 안정된 액막이 형성되지 않아 액막파괴율이 높고 따라서 계면활성제 농도가 0.1 wt%에서는 아주 높은 액막파괴율을 나타내었다. 계면활성제 양이 필요 이상으로 많을 경우에는 액적들의 유착이 원인이 될 수 있다고 추측된다.

5. 결 론

톨루엔과 노말헵탄 혼합물의 에멀전형 액막 분리에 있어서 유화제

로 sodium lauryl sulfate를 사용하고 분리능을 향상시키기 위하여 추출용제를 첨가하여 막 내의 추출용제의 종류 및 농도, 접촉시간을 변수로 투과율과 분리계수에 미치는 영향을 알아보았다. 추출용제로는 sulfolane, methyl sulfone, triethylene glycol을 사용하였다. 유화제로 sodium lauryl sulfate를 사용하고 막강화제를 첨가하지 않은 경우 접촉시간 10분, 계면활성제 농도 0.5 wt%에서 좋은 분리계수를 나타내었으며 막강화제를 첨가하였을 경우 접촉시간 20분, 계면활성제 농도 0.5 wt%에서 가장 좋은 분리계수를 나타내었다. 추출용제의 농도가 증가할수록 투과율은 대체로 증가하였으며, 추출용제로 sulfolane을 첨가하였을 경우 접촉시간 10분, 농도 10 vol%에서 분리계수가 향상되었다. Sodium lauryl sulfate 0.5 wt%의 농도에서 막파괴가 가장 적었으며 바로 이 농도에서 가장 좋은 분리계수를 나타내었다.

참고문헌

1. Li, N. N.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, **10**, 215(1971).
2. Li, N. N.: *AIChE J.*, **17**(2), 459(1971).
3. Casamatta, G., Bouchez, D. and Angelino, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 145(1978).
4. Cussler, E. L.: *J. Memb. Sci.*, **1**, 319(1976).
5. Shah, N. D. and Owens, T. C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **11**, 58(1972).
6. Cahn, R. P. and Li, N. N.: *J. Mem. Sci.*, **1**, 129(1976).
7. Kremesec, Jr., V. J. and Slaterry, J. C.: *AIChE J.*, **28**(3), 492(1982).
8. McAuliffe, C.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267(1966).
9. Kato, S. and Kawasaki, J.: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 585(1987).
10. Marden, C. and Mann, S.: "Solvents Guide," 2nd ed., Cleaver-Hume Press, London, 65(1963).
11. Riddick, J. A. and Bunger, W. B.: "Organic Solvents Techniques of Chemistry," 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2**, 67, 86, 107(1970).
12. Chang, B. M. and Chung, T. S.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **25**(3), 209(1987).
13. Park, J. O. and Chung, T. S.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **35**(4), 578(1997).
14. Rawat, B. S. and Gulati, I. B.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 425(1976).