

## 교반조에 의한 탄화수소의 O/W/O 유화액막 분리

김수진, 김상채, 김범식, 김철웅, 이정민, 川崎順二郎\*

한국화학연구소 화학공학연구부, \*동경공업대학 공학부 화학공학과

### Separation of Hydrocarbon by O/W/O Emulsion Liquid Membrane with stirring vessel

Su Jin Kim, Sang Chai Kim, Beom Sik Kim,

Chul Ung Kim, Jung Min Lee and Junjiro Kawasaki\*

Chemical Engineering Division, KRICT

\*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology

#### 서론

최근의 석유공업은 환경문제(대기오염)의 차원에서 자동차 가솔린종의 유독성분인 방향족(특히, 벤젠)의 함유량을 줄일 필요성이 높아지고 있다. 현재, 탄화수소 혼합물로부터의 방향족분리는, 주로 sulfolane 법등과 같은 용매 추출법으로 행해지고 있지만, 상기와 같은 신규의 분리 문제에 대해서는 용매 추출법보다 고효율, 저에너지 형의 새로운 분리법을 찾아 볼 필요가 있다. 이 새로운 분리법의 하나로서 기대되어지는 것으로 액막 분리법이 있다. 1968년, N. N. Li[1,2]에 의해 개발된 이래, 본 법에 의한 탄화수소의 분리는 아직 실용화 되어진 예는 없지만, 상술한 신규의 탄화수소 분리문제는 본 법의 실용화를 검토해 볼 수 있는 좋은 기회라고 생각되어진다.

Li 이후, 교반조를 이용한 탄화수소의 액막분리에 대한 연구는 많이 보고되어 있지만, 물질이동계수를 체계적으로 연구한 예는 찾아볼 수 없다. 따라서, 본 연구는 회분식 교반조에 의한 방향족-비방향족 2성분 model 탄화수소 혼합물의 O/W/O 유화액막 분리를 검토했다. 먼저, O/W/O 형 에멀전중에 분산된 O/W 에멀전의 평균직경을 측정했고, 다음으로 2종류의 원료(톨루엔(T) + 헵탄(Hp), (벤젠(B) + 헥산(Hx)) 및 막액(사포닌수용액, 사포닌수용액 + sulfolane)를 사용한 투과실험을 행해 물질이동계수의 상관관계를 검토했다. 또, 본 회분조작에 의한 물질이동계수와 이전의 연속조작에 의한 그것을 비교했다.

#### 실험

**에멀전 작성** 유화장치인 교반조에 원료(내부유상) 및 막액의 소정 양을 넣어, 교반기(교반속도  $10s^{-1}$ )만으로 10분간 유화했다. 그후, 이것을 부속의 펌프로 순환, 유통시키면서 고속 homogenizer(교반속도  $333s^{-1}$ )와 상기의 교반기를 겸용해서 10분간 유화를 행해, 더욱 미립화된 O/W 에멀전을 작성했다.

**투과실험** 내경 8cm, 높이 8cm의 glass제의 회분 교반조를 에멀전과 용매의 접촉장치로 사용했다. impeller는 six-flatblade turbine 형으로서, 그 위치를 중심 축상에서 액심의 중간 높이에 설치했다. 또, 조내에는 4장의 방해판을 삽입해서 자유계면이 생기지 않도록 했다.

소정량의 용매를 교반조에 넣어서 실험 온도( $30^{\circ}C$ )에 도달 시킨후, 실험 온도로 유지시켜 놓은 에멀전의 소정량을 첨가해서 교반을 개시했다. 소정의 시간이 경과한 후에 교반을 중지, 정처시켜 추잔상(에멀전상)과 추출상(용매상)의 체적을 측정했다. 그 후, 양 상을 분취하여 얻어진 추출상은 그대로 분석해서 조성을 결정했다. 채취한 추잔상은 아세톤을 첨가하여 demulsification 시켰다. 이 때 추잔상 중의 탄화수소의 일부가 수상으로 이동되기 때문에 여기에서 얻어지는 유상의 조성은 추잔상 조성과 달라진다. 이와 같은 이유로, 이 수상 중에 함유된 탄화수소의 양이 무시될 수

있도록 물질계(원료, 용매)에 함유되어있지 않은 탄화수소를 첨가해 수상에 대한 유상의 양을 충분히 증가시켰다. 이 유상을 분액한 후, 수세해서 혼입된 아세톤을 제거시켰다. 이렇게 얻어진 추진상을 포함하는 유상을 분석하여 추진상의 조성을 결정했다. 이 추진상 조성 결정법의 신뢰성은 조성을 미리 알고 있는 유상을 유효해서 상기의 조작을 실행해 보는 것으로 확인되었다. 유상의 분석에는 GC를 사용했다. Table 1에 사용된 물질계 및 실험조건을 나타냈다.

에멀전 평균직경의 측정[3] Span 85를 녹인 유동 파라핀을 주사기내에 흡입한 후, O/W에멀전과 용매를 소정시간동안 접촉시켜 얻어진 O/W/O형 에멀전을 그 유동 파라핀 혼합액내에 흡입, 채취해 광학 현미경으로 사진 촬영했다. 이 현미경사진으로 O/W/O형 에멀전내에 분산되어있는 300개의 O/W에멀전을 선정하여 그 평균직경 $d_{32}$ 을 산출했다.

**결과 및 고찰**

O/W에멀전의 평균직경 본 연구에서는  $d_{32}$ 에대한 접촉시간 및 사용한 물질계의 영향은 없는 것으로 가정했다. Fig. 1에 에멀전(Feed I, Membrane I)를 Hexan(Hx)에 80초간( $t=80s$ ) 분산하여 얻어진  $d_{32}$ 와 교반조에대한 Weber 수  $We=(N^2 \cdot d^3 \cdot \rho_d) / \sigma$ )와의 관계를 나타냈다. 여기에서, 분산상의 밀도 $\rho_d=(\rho \cdot \phi_0 + (1-\phi_0))$ 는 계산치들, 분산상과 연속상간의 계면장력 $\sigma$ 은 江頭등[4]의 실측치를 각각 사용했다. Fig. 1에는 일 예로서 Calderbank[5]의 실험식으로부터 얻어진 결과도 함께 나타냈다. 본 실험 data는 일 직선상 위에 놓여 다음과 같은 간단한 실험식을 얻었다.

$$d_{32}/d=0.153 \cdot We^{-0.6} \tag{1}$$

$$2 \times 10^2 < We < 2 \times 10^3$$

본 연구의 결과는 Calderbank의 그것과 거의 일치했다. 본 연구에서는  $t=80s$ 에서 얻어진  $d_{32}$ 를 사용한 물질계 및 접촉시간에 관계없이 평균치로 생각했다. 이로부터, 교반조내의 에멀전-추출상간의 비표면적 $a$ 는 식(1)를 사용해서 다음의 식으로 산출했다.

$$a=(6 \cdot \phi_d) / (0.153 \cdot d \cdot We^{-0.6}) \tag{2}$$

또, 액막의 두께 $\delta$ 는, O/W 에멀전의 구조로부터 본 연구에서는 Fig. 2와같이 간순화시킨 이중액적으로 생각하여  $d_{32}$ 와 내부유상의 체적분율 $\phi_0$ 로부터 모델화한  $\delta$ 를 식(1)를 사용해서 다음의 식으로 산출했다.

$$\delta=0.0765 \cdot d \cdot (1-\phi_0)^{1/3} \cdot We^{-0.6} \tag{3}$$

여기에서, 식(3)내의  $\phi_0$ 값으로서는 사용한 물질계 및 접촉시간에 관계없이 0.42를 사용했다(Feed I, Membrane I,  $t=80s$ ). 이와같이 산출된  $\delta$  및  $a$ 를 후술하는 물질이동계수의 계산에 이용했다

수율 및 선택도 Fig. 3 (a), (b)에 각 물질계에서 얻어진 성분 $i$ 의 수율 $Y_i=(E \cdot y_i) / (R_0 \cdot x_{i,0})$  및 파라핀성분( $j=Hx, Hp$ )를 기준으로한 방향족성분( $i=T, B$ )의 선택도 $\beta_{i,j}=(y_j/x_i) / (y_j/x_j)$ 의 경시변화를 각각 나타냈다. Membrane I를 사용한 경우의, Feed I, II로부터 방향족의 투과속도는 파라핀의 그것에 비해 빠르고, 동일족 성분에서는 탄소수가 작은 성분일수록 접촉초기의 투과속도가 빠름을 알 수 있다. 이것은 (O/W)/O유화형 액막중의 탄화수소의 투과속도는 탄화수소 성분의 액막에서의 용해도에 강하게 의존하기 때문이다[6]. 또, Feed II를 사용한 Membrane I, II의 비교로부터, 막상에 첨가한 sulfolane이 투과속도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 일반적으로 본 분리법과 같은 회분 속도차 분리법에서 나타나는 선택도는 각 성분의 투과속도의 차이에 의해서 극대치를 나타낸후, 접촉시간이 충분히 경과되면 1에 접근하게 된다. 본 회분실험의 접촉시간 범위내에서는 Membrane I를 사용한  $\beta_{B,Hx}$ 만에서 극대치가 존재했다. 선택도에대한 막상에 첨가한 투과촉진제의 영향은 인정되지 않았다.

**물질이동계수의 상관** 전 실험조건에서 에멀전이 분산상, 용매가 연속상이었다. 성분의 이동속도는 그 물질이동이 막투과만에 의한 것으로 가정하면, 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$d(E \cdot y_i)/dt = P_i \cdot a \cdot (x_i - y_i) \cdot V \quad (4)$$

이상적인 1차원 평판액막에서의 총괄물질이동저항  $1/(P_i \cdot a)$ 는 내부유상중의 물질이동저항  $1/(k_{L_i} \cdot a)$ , 액막상중의 물질이동저항  $1/(p_{w_j} \cdot H_i \cdot a)$  및 연속상중의 물질이동저항  $1/(k_{C_j} \cdot a)$ 를 사용하여 다음과같이 나타낼 수 있다[6].

$$1/(P_i \cdot a) = 1/(k_{L_i} \cdot a) + 1/(p_{w_j} \cdot H_i \cdot a) + 1/(k_{C_j} \cdot a) \quad (5)$$

유화액막의 경우에는 에멀전내부의 구조 및 탄화수소의 이동특성[7]으로부터  $1/(k_{L_i} \cdot a)$ 과  $1/(p_{w_j} \cdot H_i \cdot a)$ 를 각각 독립해서 고려하는것은 곤란하므로 식(5)의 우변제1항과 제2항을 합쳐 분산상(에멀전)내에서의 물질이동저항  $1/(p_{C_j} \cdot a)$ 라고 정의하여 다음과같이 나타냈다.

$$1/(P_i \cdot a) = 1/(p_{d_i} \cdot a) + 1/(k_{C_j} \cdot a) \quad (6)$$

사용된 전체 물질계에 있어서, 성분의 액막내의 분배계수(용해도)  $H_i$ 는 매우 작은 것을 고려하면 본 연구의 전체 실험조건에서 물질이동은 분산상에 의해 지배될 것으로 생각된다. 따라서, 식(6)은 다음과같은 관계가 성립한다.

$$P_i = p_{d_i} \quad (7)$$

Fig. 4에 막두께  $\delta$ 인 이상적인 1차원 평판액막의  $p_{d_i} (= (\rho_w \cdot D_i \cdot H_i) / \delta)$ 에 대한 교반조에 의한  $p_{d_i}$ 의 비로서 무차원화시킨  $p^*_{d_i} (= (p_{d_i} \cdot \delta) / (\rho_w \cdot D_i \cdot H_i))$ 와 무차원교반시간  $t^* (= (t \cdot D_i) / \delta^2)$ 와의 관계를 나타냈다. 여기서, 성분  $i$ 의 액막내의 확산계수  $D_i$ 는 Wilke의 식에 의한 계산치를 사용했다. 또, 분배계수(용해도)  $H_i$ 는 Membrane I 에 대해서는 McAuliffe의 실측치[8]를, Membrane II 에 대해서는 측정치를 각각 사용했다. 상술한  $d_{32}$ 등의 초기가정에도 불구하고, 원료 및 막액의 물질계에 관계없이  $p^*_{d_i}$ 는  $t^*$ 의 -0.5승에 비례했다. Fig. 5에 Figure 4의 결과로부터,  $p^*_{d_i} / t^* - 0.5$ 와 1차원 평판액막의  $p_{d_i}$ 에 대한 성분의 액막내의 투과계수  $p^*_{w_j} (= (\rho_w \cdot D_i) / \delta)$ 의 비를 나타내는  $H_i$ 와의 관계를 나타냈다. 어떠한 물질계(원료, 막액)를 사용한 경우의 결과도 30% 정도로 동일직선상에 놓여, 직선의 기울기는 -0.5이었다. 또한, Fig. 5에는 본 회분조작과 동일한 size의 교반조와 물질계(Feed I, Membrane I)를 사용하여 연속조작을 행한 大島등[9]의 결과도 함께 나타냈다. 여기에서, 大島등의  $p^*_{d_i}$ 는 연속조작의 평균체류시간을 회분조작의 교반시간에 대응시켜 산출했다. 본 회분조작의 결과는 연속조작의 그것과 양호하게 일치했다.

이상으로부터, 다음과 같은 간단한 상관식을 얻었다.

$$p^*_{d_i} = 0.725 \cdot t^* - 0.5 \cdot H_i - 0.5 \quad (8)$$

이 식으로부터, 접촉장치로서 교반조를 채용한 경우의  $p_{d_i}$ 가 추정되어 실용Scale의 향류다단접촉에 의한 분리대상물질의 순도, 분리에 요구되는 에너지등이 예측 가능하게 된다.

## 결론

회분식 교반조를 사용하여 탄화수소 혼합물의 유화액막분리를 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유화액막의 평균직경을 Weber 수로 나타낼 수 있었다. 본 실험결과는 이전의 결과와 양호하게 일치했다.
- 2) 원료, 막액의 물질계에 관계없이 에멀전측 물질이동계수의 상관식을 얻었다. 본 회분조작에 의한 결과는 연속조작에 대해서도 적용될 수 있었다.

[-],  $C_{SUL}$  = mass fraction of sulfolane in aqueous membrane phase[-],  $D_i$  = diffusivity of component  $i$  in aqueous membrane phase [ $m^2 s^{-1}$ ],  $d$  = impeller diameter[m],  $d_o$  = diameter of inner oil in dispersed phase[m],  $d_{32}$  = sauter diameter of dispersed phase[m],  $E$  = mass of continuous phase[kg],  $H_i$  = distribution coefficient of component  $i$  in aqueous membrane phase[-],  $k_{C,i}$  = continuous phase mass transfer coefficient of component  $i$  [ $kg s^{-1} m^{-2}$ ],  $k_{d,i}$  = mass transfer coefficient of component  $i$  in inner oil [ $kg s^{-1} m^{-2}$ ],  $N$  = stirring speed [ $s^{-1}$ ],  $p_{d,i}$  = dispersed phase mass transfer coefficient of component  $i$  [ $kg s^{-1} m^{-2}$ ],  $P_i$  = overall permeation coefficient of component  $i$  [ $kg s^{-1} m^{-2}$ ],  $p_{w,i}$  = liquid membrane permeation coefficient component  $i$  [ $kg s^{-1} m^{-2}$ ],  $p^*_{d,i}$  = dimensionless mass transfer coefficient of component  $i$  in dispersed phase ( $= p_{d,i} d / (\rho_w D_i H_i)$ ) [ $kg s^{-1} m^{-2}$ ],  $T$  = operating temperature [ $^{\circ}C$ ],  $t$  = contact time[s],  $t^*$  = dimensionless contact time ( $= (r D_i / \gamma \delta) t$ ) [s],  $V$  = volume of stirring vessel [ $m^3$ ],  $We$  = weber number ( $= \sqrt{2} \omega d^3 \rho_d / \gamma$ ) [-],  $x_i$  = mass fraction of component  $i$  in dispersed phase[-],  $y_i$  = mass fraction of component  $i$  in continuous phase[-],  $\delta$  = thickness of aqueous membrane[m],  $\phi_d$  = volume fraction of dispersed phase[-],  $\phi_o$  = volume fraction of inner oil phase in dispersed phase at initial[-],  $\rho_d$  = density of dispersed phase ( $= \phi_o \rho_o + \rho_w (1 - \phi_o)$ ) [ $kg m^{-3}$ ],  $\rho_w$  = density of aqueous membrane [ $kg m^{-3}$ ],  $\sigma$  = interfacial tension between dispersed phase and continuous phase [ $kg m^{-1} s^{-2}$ ] <Subscript> B= Benzene, Hp= Heptane, Hx= Hexane, i= component i, j= component j, S= saponin, SUL= sulfolane, T= toluene, 0= at initial (t=0) [Literature cited] 1) Li, N. N., AIChE J., 17, 459 (1971) 2) idem, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10, 215 (1971) 3) Kawasaki, J., T. Suzuki, S. Kato, I. Toyoda and I. Kondo: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 13, 487 (1987) 4) Egashira, R., T. Sugimoto and J. Kawasaki: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 19, 676 (1993) 5) Calderbank, P. H.: Trans. Instn. Chem. Engrs., 36, 443 (1958) 6) Kato, S. and J. Kawasaki: Sekiyu Gakkaishi, 29, 404 (1986) 7) Egashira, R. and J. Kawasaki: Proceedings of The International Conference on Solvent Extraction 1990, Elsevier Science Publishers B. V., p.1595 (1992) 8) McAuliffe, C.: J. Phys. Chem., 70, 1267 (1966) 9) Ooshima, A. and J. Kawasaki: Preprints of the 54th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, p. 25 (1988)

**Table 1 Systems and experimental conditions**

Systems	
Feed	I Toluene+Heptane, $x_{T,0}=0.5$ II Benzene+Hexane, $x_{B,0}=0.5$
Membrane	I Water+Saponin (for Feed I, II) $C_S=0.002$ II Water+Saponin+Sulfolane (for Feed II) $C_S=0.002$ , $C_{SUL}=0.24$
Solvent	I Hexane (for Feed I) II Heptane (for Feed II)
$\phi_d$ [-]	0.1
$\phi_o$ [-]	0.5
$t$ [s]	0.300
$N$ [ $s^{-1}$ ]	8.33 - 18.5
$T$ [ $^{\circ}C$ ]	30

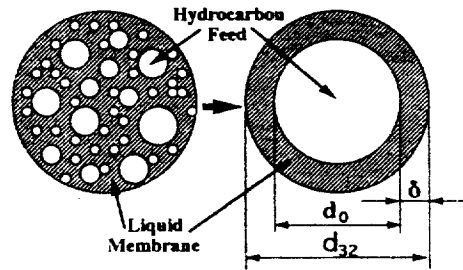


Fig. 2 Simplified model of O/W emulsion

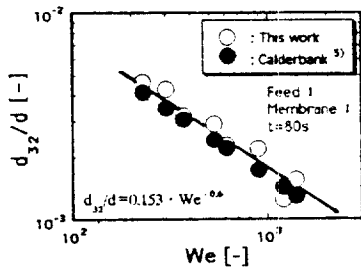


Fig.1 Plot of  $d_{32}/d$  vs.  $We$

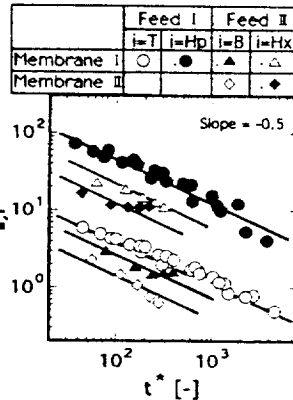


Fig. 4 Relation between  $p^*_{d,i}$  and  $t^*$

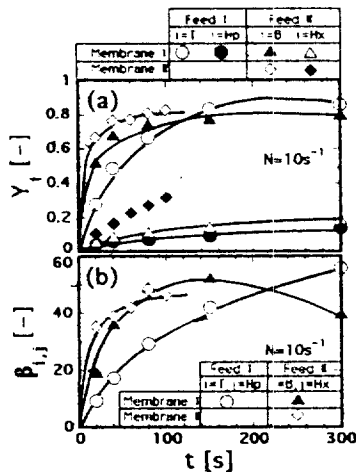


Fig. 3 Time courses (a) of yield, (b) selectivity

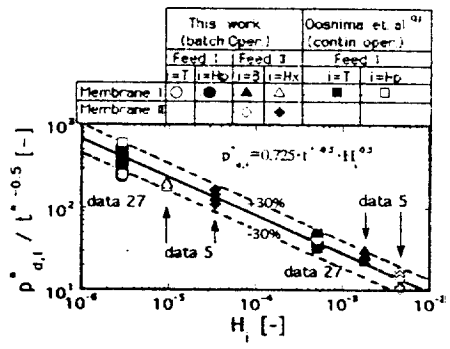


Fig. 5 Relation between  $p^*_{d,i} / t^*^{-0.5}$  and  $H_i$