

접촉분해경유에 함유된 유용방향족 성분의 분리에 대한 유화 액막법과 용매 추출법의 비교

김수진·김상채*·배효광**

청운대학교 공업화학과

*목포대학교 환경공업교육과, **영남대학교 화학공학·공업화학부

(1998년 7월 23일 접수, 1998년 10월 6일 채택)

Comparison of Liquid Membrane Permeation with Solvent Extraction on Separation of Valuable Aromatics in Light Cycle Oil

Su Jin Kim, Sang Chai Kim,* and Hyo Kwang Bae**

Department of Industrial Chemistry, Chungwoon University, Hongsung 350-800, Korea

*Department of Environmental Engineering and Education, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

**School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

(Received July 23, 1998, Accepted October 6, 1998)

요 약 : 접촉분해 경유에 함유된 유용 방향족 성분(나프탈렌류 성분 : 탄소수 10-12)의 분리법으로서 추출법과 액막법을 분리성능 면에서 비교했다. 추출법의 용매로서는 dimethylsulfoxide 수용액을, 액막법의 막상으로는 dimethylsulfoxide 와 saponin의 혼합수용액을 각각 사용했다. 추출법에서 얻어진 노르말-노난을 기준 성분으로 한 나프탈렌류 성분의 선택도는 온도가 낮아짐에 따라 급격히 증가했으나, 액막법에서 얻어진 선택도는 온도에 무관한 경향을 나타내어, 실온에서의 추출법에 의한 나프탈렌류 성분의 선택도는 액막법에 비해 컸다. 또, 회분 교반조를 사용하여 두 분리법으로 부터 나프탈렌류 성분의 물질이동속도를 측정한 결과, 추출법의 연속상속 물질이동계수는 액막법의 막상속 투과계수에 비해 약 280배 컸다.

Abstract : This paper compared selectivities and mass transfer rates of valuable aromatics (naphthalene group: carbon number 10-12) in the light cycle oil obtained from solvent extraction (SE) with those obtained from liquid membrane permeation (LMP). An aqueous solution of dimethylsulfoxide (DMSO) and an aqueous solution of saponin and DMSO were used as extraction solvent of SE and the membrane phase of LMP, respectively. Selectivities of naphthalene group in reference to n-nonane obtained from SE runs were rapidly increased with decreasing the operating temperature, whereas, those obtained from LMP runs were remained constant throughout the operating temperature. At room temperature, selectivities of naphthalene group obtained from SE were greater than those from SE. Furthermore, mass transfer rates of naphthalene group by SE and LMP were measured in a baffled batch stirred vessel. It was found that the extraction rates of SE were faster by about 280 times than the permeation rates of LMP.

1. 서 론

최근 자원의 유효한 이용이라는 관점에서 석유의 에너지 용도의 비율을 낮추어 자원재 용도로 전환시킬 필요성이 높아지고 있다. 자원재 원료를 풍부하게 함유하고 있음에도 불구하고, 에너지 용도로서만 이용되는 중질 석유제품에 접촉분해 기술된 제조공정의 부산물의 하나인 접촉분해경유(light cycle oil, LCO)가 있다. LCO중에 함유된 많은 유용한 방향족성분중에서 특히, 2,6-dimethylnaphthalene(2,6-DMNA)은 엔지니어링 플라스틱, 고분자 액정 등의 기초 원료로서 주목되고 있다. 실용적인 탈방향족법에 의해 지금까지 중유에 혼합되어 연료로서만 사용되고 있는 LCO로부터 2,6-DMNA와 같은 유용한 방향족탄화수소를 분리·정제하는 것이 가능하게 되면 그 의미는 대단히 큰 것이다. 또, LCO의 탈방향족에 의해 추출물의 세탄가의 향상이 기대되어 디젤유로서 이용될 가능성도 있다.

탄소수 6-8의 방향족-비방향족 model 탄화수소 혼합물[1-9], 등유[10-14] 까지의 석유정제 중간제품[10-14] 및 LCO[15-18]중의 방향족탄화수소의 분리에 추출법과 액막법을 적용한 연구는 다수 보고되어 있다. 또, model 탄화수소 혼합물, reformat, naphtha, kerosine의 탈방향족에 대한 추출법과 액막법을 비교한 연구[14]가 보고되어 있지만, LCO와 같은 중질탄화수소의 분리에 추출법과 액막법을 비교한 예는 지금까지 찾아볼 수 없다.

따라서, 본 연구는 dimethylsulfoxide (DMSO) 수용액을 용매로한 추출법과 물에 DMSO와 saponin을 첨가한 수용액을 막상으로한 액막법을 LCO중에 함유된 유용한 방향족성분(나프탈렌류: 탄소수 10-12)의 분리에 적용하여, 두 분리법에 의한 나프탈렌류 성분의 분리성능을 평형 및 속도론적 고찰을 통해 비교했다.

2. 실험장치 및 방법

액막법에 사용된 유화 및 투과장치와 추출법에 사용된 액-액 접촉장치로서는 전보[18]와 동일한 내경 8 cm, 높이 8 cm의 원통형 유리교반조를 사용했다.

Table 1에 두 분리법에 사용된 물질계 및 실험조건을 나타냈다. 전보[15]에서 언급한 바와 같이, LCO중에 함유된 파라핀 성분과 방향족성분의 gas chromatogram의 중복으로 인하여 파라핀 성분(탄소수 11-25)의 정량이 곤란했으므로, 본 연구에서는 LCO에 노르말-헵탄(Hp, 탄소수 7), 노르말-옥탄(Ot, 탄소수 8), 노르말-노난(No, 탄소수 9)을 소량 첨가한 LCO A

Table 1. Systems and Experimental Conditions

I : Solvent Extraction(SE)

Systems

Hydrocarbon feed : Light Cycle Oil (LCO)A

Solvent : Dimethylsulfoxide (DMSO) + Water

mass fraction of water in solvent, $y_{w,0}$ [-]	0 - 0.4
solvent/feed volume ratio, S/F [-]	1 - 10
stirring speed, N [s^{-1}]	3.33
contact time, t [s]	3 - 300
operation temperature, T [$^{\circ}C$]	30 - 50
total liquid volume [m^3]	4×10^{-4}

II : Liquid Membrane Permeation (LMP)

Systems

Hydrocarbon feed : LCO A

Liquid membrane : DMSO + Water + Saponin

Solvent : Hexane

mass fraction of saponin in membrane [-]	0.002
mass fraction of water in membrane, $y_{w,0}$ [-]	0.6 - 0.8
volume fraction of feed in membrane solution [-]	0.5
solvent/emulsion volume ratio, S/F [-]	1 - 10
stirring speed, N [s^{-1}]	10
contact time, t [s]	10 - 300
operation temperature, T [$^{\circ}C$]	30 - 50
total liquid volume [m^3]	4×10^{-4}

를 원료로 사용하여 나프탈렌류 성분과 파라핀 성분(Hp, Ot, No)간의 분리를 검토했다. 이 결과로부터, 실제로 LCO중에 함유된 나프탈렌류 성분과 파라핀성분간의 분리를 예측했다.

Table 2로부터 알 수 있듯이, LCO와 같은 중질 탄화수소의 물에 대한 용해도[19,20]는 매우 낮아 중질 탄화수소의 액막에의 투과속진을 목적으로 액막법의 막상으로는 사포닌 수용액에 DMSO를 첨가한 혼합물을 사용했다. 액막법에 있어서 막상에 DMSO를 첨가하지 않고 제조한 에멀전으로 투과실험을 행한 경우, 추출상중의 나프탈렌류 성분 농도가 매우 낮아 분석 가능한 정도의 농도에 미치지 못했으며, 또한 막상에 DMSO를 소량 첨가하여 제조한 에멀전(초기 막상 함유량($y_{w,0}$)이 0.85이상)으로 투과실험을 행한 경우도 추출상중의 나프탈렌류 성분 농도는 낮았다. 초기 막상 함유량 ($y_{w,0}$)이 0.55이하에서는 에멀전의 불안정화에 의해 demulsification이 진행되어 유화조작이 불가능했다[18]. 따라서, 본 연구에서 액막실험은 $y_{w,0}=0.6-0.8$ 의 범위에서 제조한 에멀전을 사용하여 투과실험을 수행

Table 2. Solubilities of Aromatic Hydrocarbons in Water^{19, 20)}

Component	Solubility[ppm]
n-heptane(C ₇ H ₁₆)	2.93
n-octane(C ₈ H ₁₈)	0.7
naphthalene(C ₁₀ H ₈)	31.7
1-methylnaphthalene(C ₁₁ H ₁₀)	28.5
2-methylnaphthalene(C ₁₁ H ₁₀)	25.4
1-ethylnaphthalene(C ₁₂ H ₁₂)	10.7
2,6-dimethylnaphthalene(C ₁₂ H ₁₂)	2.0
2,3-dimethylnaphthalene(C ₁₂ H ₁₂)	3.0
1,4-dimethylnaphthalene(C ₁₂ H ₁₂)	11.4
1,5-dimethylnaphthalene(C ₁₂ H ₁₂)	3.38
1,3-dimethylnaphthalene(C ₁₂ H ₁₂)	8.0
anthracene(C ₁₄ H ₁₀)	0.073
phenanthrene(C ₁₄ H ₁₀)	1.29
pyrene(C ₁₆ H ₁₄)	0.135

했다. 액막법의 용매(외부유상)로는 노르말-헥산을 사용했다. 한편, 추출법의 경우에는 각 성분의 이동속도가 매우 빠를 것으로 예상되어 액막법보다 훨씬 낮은 교반속도로 추출실험을 수행했다. 추출법의 용매로는 순수한 DMSO와 소량의 물을 첨가한 DMSO수용액을 사용했다. 용매함수량($y_{w,0}$)이 0.1이상에서는 추출상중의 나프탈렌류 성분 농도가 낮아 나프탈렌류 성분의 회수율을 고려할 때, $y_{w,0} > 0.1$ 은 적절하지 못한 조건으로 생각되나[15,16], 본 연구에서는 $y_{w,0}$ 에 따른 추출속도의 변화를 검토하기 위해 $y_{w,0}=0-0.4$ 의 범위 내에서 제정한 용매를 사용하여 추출실험을 수행했다.

두 분리법에 의한 실험은 전보[15,18]와 동일하게 일정량의 용매를 교반조에 넣어서 실험온도(30 °C)에 도달시킨후, 실험온도로 유지시켜 놓은 에멀전(추출법에 있어서는 LCO A)의 일정량을 첨가해서 교반을 개시했다. 일정한 시간이 지난 후에 교반을 중지, 정치시켜 에멀전상(혹은 추산상)과 용매상(혹은 추출상)의 체적을 측정한 후 두개의 상을 분리했다. 액막법으로부터 얻어진 용매상은 그대로 분석했으며, 에멀전상은 아세톤을 첨가하여 demulsification시킨 후 상부유상을 분석했다. 한편, 추출법에 의해 얻어진 두개의 상의 분석에 있어서는 추출상은 DMSO의 gas chromatogram과 추출유의 그것이 중복되기 때문에, 20 ml의 추출유에 120 ml의 증류수와 20 ml의 헥산을 첨가해서 1시간 동안 교반하여 추출유를 헥산상으로 역추출했다. 이렇게 얻어진 추출유를 포함하는 헥산상을 분석해서 추출유의 조성을 결정했다. 또, 추산상에 대해

Table 3. Composition of Feed (LCO A)

Component	(mass fraction)	
n-heptane	C ₇ H ₁₆	0.005
n-octane	C ₈ H ₁₈	0.005
n-nonane	C ₉ H ₂₀	0.005
naphthalene	C ₁₀ H ₈	0.01200
1-methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	0.01148
2-methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	0.02565
a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalenes	C ₁₂ H ₁₂	0.05043

서도 상기와 같은 이유로 10 ml의 추산상에 10 ml의 증류수를 첨가해서 1시간 동안 교반하여 추산상중에 혼입된 DMSO를 제거한 후 분석했다. 두 분리법으로부터 얻어진 유상의 분석에는 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector : FID)가 장치된 gas chromatograph(島津製作所製 : capillary column ULBON HR-1)를 사용했다.

Table 3에 액막 및 추출법에 사용된 원료(LCO A)의 GC분석을 통해 정량된 탄화수소 성분의 조성을 나타냈다(LCO A의 gas chromatogram은 전보[15] 참조).

3. 결과 및 고찰

3.1. 수 율

추출조작에 있어서 용제가 용질을 용해시키는 능력은 보통 분배계수에 의해 평가되지만, 본 연구에서는 추출법과 액막법에 의한 이동속도의 비교를 쉽게하기 위해서 추출법과 액막법에 의해 얻어진 탄화수소 성분의 수율을 교반시간의 변화에 따라 비교, 검토했다.

Fig. 1(a)에 전보[15]의 평형추출로부터 얻어진 나프탈렌류 성분[naphthalene(NA), 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, dimethylnaphthalene(DMNAs)]의 수율과 노르말-노난(No)을 기준성분으로 한 상기의 나프탈렌류 성분의 선택도의 균형을 고려하여 선정한 $y_{w,0}=0.03$ 인 경우의 추출법 및 $y_{w,0}=0.6$ 과 0.8인 경우의 액막법에서 얻어진 수율의 교반시간에 따른 변화를 나타냈다. 두 분리법에서 얻어진 탄화수소 성분 i의 수율 Y_i 는 다음의 식으로 정의했다.

$$Y_i = (E \cdot y_i) / (R_0 \cdot x_{i,0}) \quad (1)$$

여기서 E, R_0 는 각각 일정한 교반시간이 경과된 후에 얻어진 추출상의 질량, 원료(LCO A)의 초기 질량을,

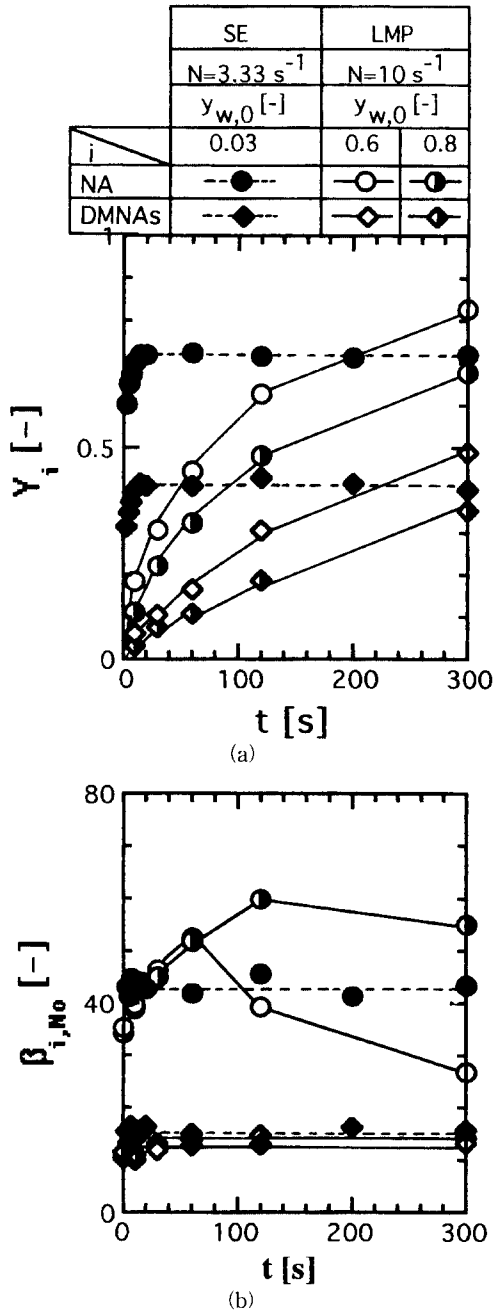


Fig. 1. Time courses of (a) yield and (b) selectivity
 NA : naphthalene, DMNAs : a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene
 S/F=1, T=30 °C

그리고 $y_i, x_{i,0}$ 는 각각 일정한 교반시간이 경과된 후에 얻어진 추출상중의 성분 i 의 질량분율, 원료(LCO A) 중의 성분 i 의 초기질량분율을 나타낸다. 본 연구의 교반시간 범위내에서 액막법의 경우에는 교반시간 t 가 경과함에 따라 NA와 DMNAs의 수율이 증가했다. 한편, 추출법의 경우에는 $t < 15$ s에서는 교반시간이 경과함에 따라 NA와 DMNAs의 수율이 증가했으나 $t > 15$ s에서는 일정한 수율을 나타내어 평형수율에 도달함을 알 수 있다. 따라서, NA와 DMNAs의 이동속도를 비교하기 위해서는 $t < 15$ s에서 동일한 교반시간을 기준으로 액막법과 추출법을 비교할 필요가 있다. 본 연구에서는 두 분리법에서 얻어진 NA와 DMNAs의 수율곡선으로부터 $t \rightarrow 0$ 에서의 접선의 기울기를 산출하여 NA와 DMNAs의 이동속도를 비교했다. 동족 성분에 있어서는 탄소수가 작은 성분일수록 추출용매 혹은 막상에 대한 용해도 커지기 때문에 추출법과 액막법에서 동일하게 탄소수 10인 NA의 이동속도가 탄소수 12인 DMNAs의 이동속도보다 큼을 알 수 있다. 특히, 액막법에 있어서는 NA의 이동속도가 DMNAs보다 2배 이상 빠른 결과를 나타냈다. 액막내에서의 탄화수소의 이동속도는 탄화수소 성분의 액막내의 확산속도와 용해도의 곱에 강하게 의존한다[11]. 따라서 $y_{w,0}$ 가 작아질수록 액막내의 탄화수소의 확산속도와 용해도의 곱이 커져 $y_{w,0}=0.6$ 인 경우의 이동속도는 $y_{w,0}=0.8$ 인 경우의 그것에 비해 빠르게 나타났다. 이동속도에 대해 두 분리법을 비교하면, 액막법의 교반속도($N=10\text{ s}^{-1}$)에 비해서 추출법의 교반속도($N=3.33\text{ s}^{-1}$)는 대단히 느렸음에도 불구하고 추출법에 의한 NA와 DMNAs의 이동속도는 액막법에 의한 NA와 DMNAs의 이동속도보다 훨씬 빠름을 알 수 있다.

3.2. 선택도

액막법과 추출법에 의한 탄화수소 성분간의 분리를 비교하기 위해, 다음의 식으로 선택도 β_{ij} 를 정의하여 산출했다.

$$\beta_{ij} = (y_i/x_i)/(y_j/x_j) \tag{2}$$

여기서 i 는 임의의 탄화수소 성분을, j 는 기준이 되는 성분을 각각 나타내며, x_i, y_j 는 각각 일정한 교반시간이 경과된 후에 얻어진 추출상중의 임의의 성분 i , 기준성분 j 의 질량분율을 나타낸다.

Fig. 1(b)에 액막법과 추출법에서 얻어진 No 를 기준성분($j=No$)으로 식(2)에 의해 산출된 각 성분의 선택도 $\beta_{i,No}$ 의 교반시간에 따른 변화를 나타냈다. 일반적으로 회분식 액막법을 이용한 속도차 분리에서 나타

나는 선택도는 각 성분의 이동속도의 차이에 의해서 극대치를 나타낸 후, 교반시간이 충분히 경과되면 1에 근접하게 된다[6]. 또한, 이동된 성분간에는 이동속도가 빠른 성분일수록 극대치는 빨리 나타난다[6,11,13]. 본 회분 액막실험의 교반시간 범위내에서는 $y_{w,0}=0.6$ 의 NA에서 선택도의 극대치가 가장 빠르게 나타났다. 그러나, DMNAs의 선택도는 $y_{w,0}$ 와 교반시간에 관계없이 거의 일정했다. 방향족-파라핀간에는 방향족의 탄소수에서 파라핀의 탄소수를 뺀 값이 약 4인 경우에는 방향족과 파라핀의 용해도는 거의 동일하나 방향족의 탄소수에서 파라핀의 그것을 뺀 값이 4보다 작아지면 작아질수록 방향족의 용해도가 파라핀의 용해도에 비해 점점 커진다[21]. DMNAs에서 No의 탄소수를 뺀 값은 3이므로 DMNAs와 No의 액막내 용해도는 DMNAs가 No에 비해 약간 클 것으로 예측되어 지나 두 성분간의 이동속도에 영향을 미칠 정도의 용해도 차이는 되지 않아 DMNAs의 선택도는 교반시간에 관계없이 거의 일정하게 나타난 것으로 사료된다. $\beta_{i,No}$ 는 두 분리법에서 동일하게 탄소수가 작은 NA가 탄소수가 큰 DMNAs보다 큰 값을 나타냈다. 두 분리법에서 얻어진 각 성분에 대한 선택도를 보면, 추출법에 의한 NA와 DMNAs의 선택도 및 액막법에 의한 DMNAs의 선택도는 교반시간에 관계없이 거의 일정했으나 액막법에서 얻어진 NA의 선택도는 교반시간에 따라서 변화함을 알 수 있다. 따라서 NA의 선택도에 대해 두 분리법을 비교하기 위해서는 추출법에서 얻어진 NA의 선택도에 대응할 수 있는 액막법에서의 NA의 선택도를 선정할 필요가 있다. No에 대한 수율곡선은 Fig. 1(a)에 생략되어 있으나, 본 연구에서는 상술한 바와 같이 성분 i와 No에 대한 수율곡선으로부터 $t \rightarrow 0$ 에서의 접선의 기울기를 산출하여, No의 기울기에 대한 i의 기울기 비로써 계산한 $(\beta_{i,No})_0$ 를 액막의 선택성을 나타내는 지표로 생각하여 추출법의 $\beta_{i,No}$ 와 비교했다. 그 결과, $\beta_{i,No}$ 가 $(\beta_{i,No})_0$ 보다 큰 값을 나타냈다. 이 결과에 대한 이유는 명확하게 설명할 수 없으나, 액막법의 경우에 있어서는 막 파괴, mechanical entrainment 등이 $(\beta_{i,No})_0$ 의 감소에 영향을 미치 [11], $(\beta_{i,No})_0$ 가 $\beta_{i,No}$ 보다 작은 결과를 나타낸 것으로 예상된다.

Fig. 2(a), (b)에 $y_{w,0}$ 를 변화시켜 얻어진 두 분리법에서의 선택도를 비교한 결과를 나타냈다. $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라 $\beta_{i,No}$ 와 $(\beta_{i,No})_0$ 가 증가하는 추출법과 액막법의 일반적인 경향을 나타냈으나, DMSO에 소량의 물을 첨가한 추출법의 $\beta_{i,No}$ 가 액막법의 $(\beta_{i,No})_0$ 보다 큰 값을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 3에 용매/원료 질량비 S/F를 변화시켜 얻어진

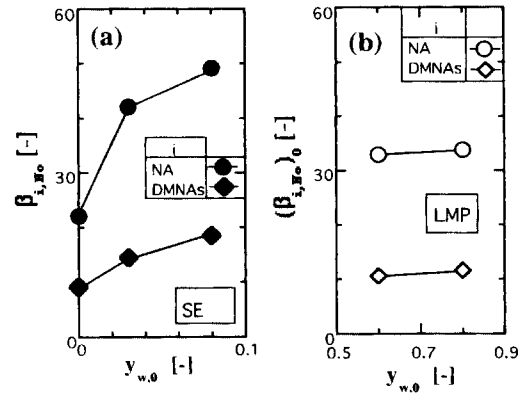


Fig. 2. Effects (a) of mass fraction of water in solvent phase (SE, adapted from ref. [15]) (b) of mass fraction of water in membrane phase (LMP) S/F=1, on selectivity

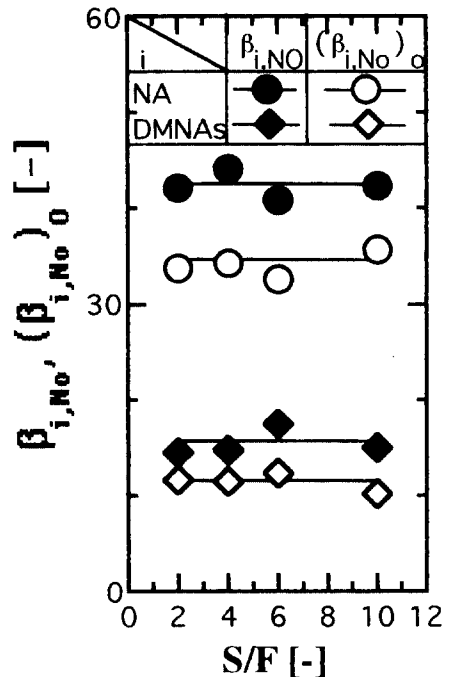


Fig. 3. Effects of solvent/feed ratio on selectivity. $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $y_{w,0}=0.03$ (SE), 0.8 (LMP)

두 분리법에서의 선택도를 비교한 결과를 나타냈다. 그림에 있어 $\beta_{i,No}$ 는 $y_{w,0}=0.03$ 에서 얻어진 결과이며, $(\beta_{i,No})_0$ 는 $y_{w,0}=0.8$ 에서 얻어진 결과이다. 추출법에 있어서는 S/F에 관계없이 선택도가 일정한 추출법의 일반적인 경향을 보였다. 한편, 액막법에 있어서는 선택

도가 S/F에 관계없이 거의 일정하게 나타났다. $(\beta_{i, No})_0$ 는 평면상 액막에서의 No의 확산계수 D_{No} 와 용해도 H_{No} 의 곱($D_{No} \cdot H_{No}$)에 대한 나프탈렌류 성분 i의 D_i 와 H_i 의 곱($D_i \cdot H_i$)의 비, 즉 $(D_i \cdot H_i)/(D_{No} \cdot H_{No})$ 와 동일하므로[11] $(D_i \cdot H_i)/(D_{No} \cdot H_{No})$ 는 S/F에 관계없이 일정하다. 따라서, $(\beta_{i, No})_0$ 가 S/F에 관계없이 일정하게 나타난 것으로 사료된다. 본 연구의 S/F범위내에서는 S/F에 관계없이 $\beta_{i, No}$ 가 $(\beta_{i, No})_0$ 에 비해 높은 값을 나타냈다.

Fig. 4에 조작온도 T를 변화시켜 얻어진 두 분리법에서의 선택도를 비교한 결과를 나타냈다. $\beta_{i, No}$ 는 조작온도가 상승함에 따라 급격히 감소하는 일반적인 추출조작의 경향을 보여, T=30 °C에서 43과 14를 나타낸 NA와 DMNAs의 선택도가 T= 50 °C에서는 22와 8을 각각 나타냈다. 그러나 $(\beta_{i, No})_0$ 는 조작온도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타냈다. 이 이유에 대해서 명확히 해석할 수 없으나, 본 연구의 조작온도 범위내에서는 조작온도의 상승에 따른 $(D_i \cdot H_i)$ 와 $(D_{No} \cdot H_{No})$ 의 증가율이 거의 동일하여 $(\beta_{i, No})_0$ 가 조작온도에 관계없이 일정하게 나타난 것으로 예상된다(일반적으로 액막법에 있어서는 조작온도가 상승함에 따라서 $(D_i \cdot H_i)$ 와 $(D_{No} \cdot H_{No})$ 는 증가함). DMSO수용액을 추출용매 및 막액으로 사용한 추출법과 액막법은 실온조작이 가능하므로 T=30 °C에서의 선택도를 비교하면, 추출법에 의한 선택도가 액막법에 의한 그것에 비해 큼을 알 수 있다.

Fig. 5에 S/F=1의 경우에 있어서, 본 연구의 액막법에서 얻어진 $(\beta_{i, No})_0$ 및 전보[15]의 추출법에서 얻어진 $\beta_{i, No}$ 와 탄화수소 성분의 탄소수와와의 관계를 나타냈다. 액막법에 있어서는 본 연구의 S/F=1에서 얻어진 $(\beta_{i, No})_0$ 와 전보[17]의 S/F=4에서 얻어진 $(\beta_{i, No})_0$ 를, 추출법에 있어서는 본 연구와 전보의 S/F=1에서 얻어진 $\beta_{i, No}$ 를 비교한 결과, 거의 동일했다. 추출법에 있어서, No를 기준성분으로 한 방향족성분의 선택도는 파라핀 성분(Hp, Ot)의 그것에 비해서 훨씬 커며, 탄소수가 커질수록 방향족과 파라핀의 분리가 용이하게 되는 것을 나타냈다. 또한, No를 기준성분으로 한 방향족의 선택도는 추출법이 액막법보다 약간 높은 값을 나타냈지만, 추출법과 액막법에 의한 No를 기준성분으로

Fig. 5에 S/F=1의 경우에 있어서, 본 연구의 액막법에서 얻어진 $(\beta_{i, No})_0$ 및 전보[15]의 추출법에서 얻어진 $\beta_{i, No}$ 와 탄화수소 성분의 탄소수와와의 관계를 나타냈다. 액막법에 있어서는 본 연구의 S/F=1에서 얻어진 $(\beta_{i, No})_0$ 와 전보[17]의 S/F=4에서 얻어진 $(\beta_{i, No})_0$ 를, 추출법에 있어서는 본 연구와 전보의 S/F=1에서 얻어진 $\beta_{i, No}$ 를 비교한 결과, 거의 동일했다. 추출법에 있어서, No를 기준성분으로 한 방향족성분의 선택도는 파라핀 성분(Hp, Ot)의 그것에 비해서 훨씬 커며, 탄소수가 커질수록 방향족과 파라핀의 분리가 용이하게 되는 것을 나타냈다. 또한, No를 기준성분으로 한 방향족의 선택도는 추출법이 액막법보다 약간 높은 값을 나타냈지만, 추출법과 액막법에 의한 No를 기준성분으로

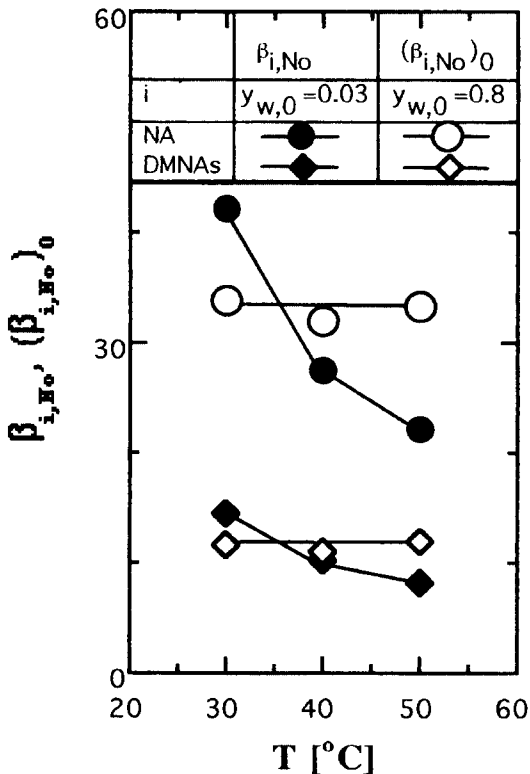


Fig. 4. Effects of temperature on selectivity.
S/F=1, $y_{w,0}=0.03$ (SE, adapted from ref.[15]),
0.8 (LMP)

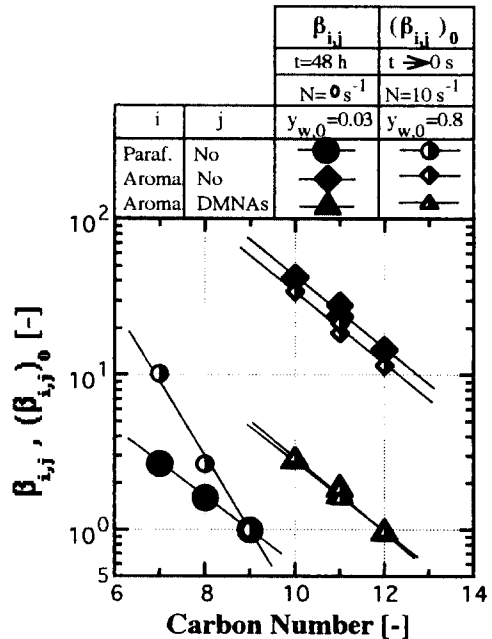


Fig. 5. Effects of carbon number of hydrocarbon on selectivity.
No : n-nonane
S/F=1, T=30 °C, $y_{w,0}=0.03$ (SE, adapted from ref.[15]), 0.08 (LMP)

한 방향족 및 파라핀 성분의 탄소수에 따른 선택도의 변화경향과 실제로 LCO중에 함유된 파라핀의 탄소수 (11-25)를 고려하면 LCO중에 함유된 파라핀을 기준으로 한 방향족의 선택도는 추출법보다 액막법이 높을 것으로 예상된다. 탄소수가 다른 방향족성분간에 있어서는, 성분간의 탄소수의 차가 커질수록 분리가 쉽게 이루어지는 것을 시사했으나, 같은 탄소수를 가진 방향족 성분간의 선택도는 거의 1을 나타내어, 액막법과 추출법에 의한 이성체 성분간의 분리는 곤란하다는 것을 나타냈다. LCO중에 함유된 파라핀 성분의 탄소수는 No의 탄소수보다 2에서 16정도 커므로 LCO중에 함유된 어떠한 파라핀을 기준성분으로 할지라도 두 분리법으로 부터 얻어진 상기의 No를 기준성분으로 한 분리의 선택도보다 높은 값을 나타낼 것으로 생각된다. 따라서, LCO중에 함유된 파라핀성분 전체를 기준으로 한 방향족성분 전체의 선택도도 매우 높을 것으로 예상된다.

3.3. 물질이동속도

본 연구의 추출 및 액막실험 조건의 전체범위내에서 원료(LCO A 혹은 에멀전)는 분산상, 용매는 연속상이었다.

추출조작에 있어 분산상에서 연속상으로 나프탈렌류 성분이 이동하는 경우, 그 물질이동은 연속상 저항에 의해 지배된다는 것을 전보[15]에서 확인했다. 따라서, 본 연구에서는 성분 i의 연속상 조성기준의 총괄 물질이동계수 $K_{c,i}$ 가 연속상측 물질이동계수 $K_{c,i}$ 와 동등하다고 가정했다. 회분 추출조작에 있어, 소정의 교반시간에 따른 성분 i의 이동속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d(E \cdot y_i)/dt = k_{c,i} \cdot a \cdot (y_i^* - y_i) \cdot V \quad (3)$$

식(3)내의 연속상(추출상)의 E, $k_{c,i}$, 분산상과 연속상간의 비표면적 a, 전체 액상의 체적 V와 연속상측 계면에서의 성분 i의 조성 $y_i^* (=m_i \cdot x_i)$ 을 일정하다고 가정하여 식(3)을 적분하면,

$$\ln(y_i^* - y_i)/(y_i^* - y_{i,0}) = -k_{c,i} \cdot a \cdot (V/E) \cdot t \quad (4)$$

한편, 액막법에 있어서 성분 i는 막투과, 막파괴와 mechanical entrainment에 의해 내외유상간을 이동하지만 Kawasaki 등[3]은 본 연구의 실험조작 범위내에서 막투과, 막파괴와 mechanical entrainment에 의한 총 물질이동속도가 막투과만에 의한 물질이동속도와 거의 같음을 보고했다. 따라서, 본 연구에서는 성분 i

의 물질이동이 막투과만에 의한 것으로 가정하여, 다음의 식으로 산출했다.

$$d(E \cdot y_i)/dt = P_i \cdot a \cdot (x_i - y_i) \cdot V \quad (5)$$

여기서 t, a, V는 각각 교반시간, 분산상과 연속상간의 비표면적, 분산상과 연속상의 전체적용, 그리고 E, P_i , x_i , y_i 는 각각 일정한 교반시간이 경과한 후에 얻어진 연속상의 질량, 성분 i의 총괄투과계수, 분산상(추출상)중의 성분 i의 질량분율, 연속상(추출상)중의 성분 i의 질량분율을 나타낸다. 전보[22]에서 언급한 바와 같이, 에멀전의 내부구조, 탄화수소의 이동특성[23], 사용된 물질계에 있어서의 각 성분의 액막내 분배계수(용해도)등을 고려하면, 액막을 통한 물질이동은 에멀전내의 막상에 의해 지배되므로 식(5)는 다음과 관계가 성립한다.

$$d(E \cdot y_i)/dt = p_{w,i} \cdot a \cdot (x_i - y_i) \cdot V \quad (6)$$

여기서, $p_{w,i}$ 는 분산상내의 성분 i의 투과계수이다.

Fig. 6에 성분 i의 연속상 조성기준의 총괄물질이동 용량계수 $K_{c,i} \cdot a (=k_{c,i} \cdot a)$ 와 성분 i의 총괄투과용량계수 $P_i \cdot a$ 의 교반시간에 따른 변화를 나타냈다. $K_{c,i} \cdot a$ 는 추출조작에서 물질이동이 일어난 (평형상태 도달 전) 교반시간의 범위($t < 15$ s, Fig. 1(a) 참조)내에서 측정된 각 성분의 $\ln(y_i^* - y_i)/(y_i^* - y_{i,0})$ 와 교반시간 t와의 plot로부터 얻어진 기울기를 식(4)에 대입하여 산출했다. 또한 $P_i \cdot a$ 는 그림은 생략했으나 각 성분에 대한 투과량 $(E \cdot y_i)$ 의 교반시간에 따른 변화곡선으로부터 얻어진 각 성분의 기울기 $d(E \cdot y_i)/dt$ 를 식(4)에 대입하여 산출했다. $P_i \cdot a$ 는 교반시간이 경과함에 따라서 감소하는 경향을 보였다. 이처럼 감소경향을 나타내는 이유에 대해서는 아직 명확히 설명할 수 없으나, 교반시간의 경과에 따른 mechanical entrainment의 증가 등이 크게 영향을 미친 것으로 생각된다. 상술한 바와 같이 탄화수소의 액막내 용해도는 탄화수소의 탄소수 및 $y_{w,0}$ 가 감소할수록 증가한다. 따라서, 식(5)로 부터 알 수 있듯이 탄화수소의 탄소수 및 $y_{w,0}$ 의 감소는 $d(E \cdot y_i)/dt$ 의 증가와 투과 추진력 $x_i - y_i$ 의 감소를 초래하여 방향족 성분의 탄소수가 감소함에 따라서 $P_i \cdot a$ 는 증가하였고, $y_{w,0}$ 의 감소는 $P_i \cdot a$ 를 증가시켰다. 또한, 액막법의 교반속도에 비해서 추출법의 그것은 매우 느린 사실을 감안할 때, 추출법의 분산상과 연속상간의 비표면적은 액막법의 그것에 비해 작을 것으로 예상되어진다(Calderbank 등[24]의 실험식을

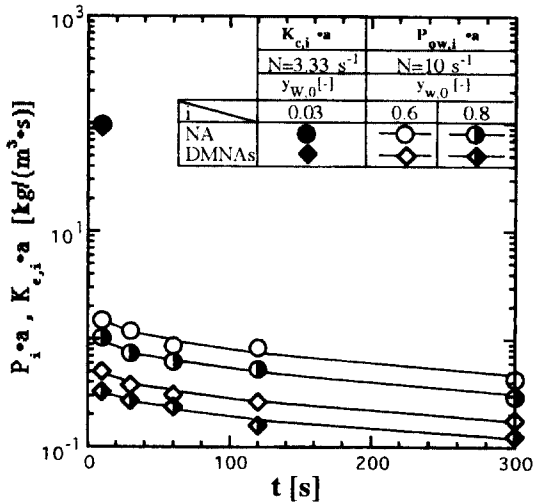


Fig. 6. Time courses of overall mass transfer coefficient. S/F=1, T=30 °C

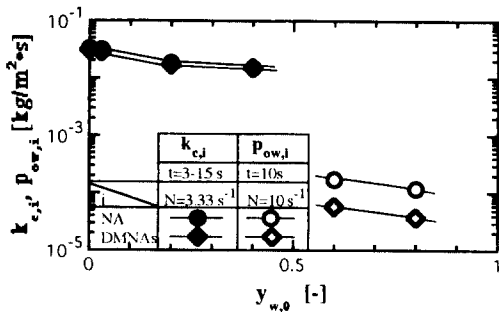


Fig. 7. Effects of mass fraction of water in solvent phase (SE) and membrane phase (LMP) on mass transfer coefficient. S/F=1, T=30 °C

사용하여 추산한 비표면적은 액막법에서 $6.81 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$, 추출법에서 $3.10 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 이었음). 그럼에도 불구하고 $K_{c,i} \cdot a$ 가 $P_i \cdot a$ 보다 훨씬 큰 값을 나타내어 NA의 $K_{c,i} \cdot a$ 는 $P_i \cdot a$ 에 비해 훨씬 큰 값을 나타냈다. 두 분리법에 있어서 $d(E \cdot y_i)/dt$ 는 액막법에 비해 추출법이 훨씬 커며 또한 두 분리법에서의 이동속도를 반영하여 액막법의 $x_i - y_i$ 는 추출법의 $y_i^* - y_i$ 에 비해 크다. 따라서 액막법에 대한 추출법의 비표면적 비에 비해서 액막법의 $[d(E \cdot y_i)/dt]/(x_i - y_i)$ 에 대한 추출법의 $[d(E \cdot y_i)/dt]/(y_i^* - y_i)$ 비가 훨씬 커서 $K_{c,i} \cdot a$ 가 $P_i \cdot a$ 에 비해 크게 나타났다고 생각된다.

Fig. 7에 Calderbank 등[24]의 실험식을 사용하여 추산한 분산상과 연속상사이의 비표면적을 식(4)와

(6)에 각각 대입하여 산출한 $k_{c,i}$ 및 $P_{ow,i}$ 와 $y_{w,0}$ 와의 관계를 나타냈다. 단, Fig. 7에 나타낸 $P_{ow,i}$ 는 본 연구의 접촉시간 범위내에서 물질이동속도가 가장 큰 $t=10 \text{ s}$ 에서 산출된 값이다. $y_{w,0}$ 가 증가함에 따라서 $k_{c,i}$ 와 $P_{ow,i}$ 는 감소했다. $k_{c,i}$ 의 감소는 $y_{w,0}$ 의 증가에 의한 연속상 점도의 증가와 연속상 점도의 증가에 의한 확산계수의 감소 등이 크게 영향을 미친 것으로 생각되어지며, $P_{ow,i}$ 의 감소는 $y_{w,0}$ 의 증가에 의한 탄화수소의 용해도 및 확산계수의 감소가 크게 영향을 미친 것으로 사료된다. 액막법의 교반속도가 추출법의 그것에 비해 3배나 빠름에도 불구하고 $k_{c,i}$ 는 $P_{ow,i}$ 보다 280배 이상 컸다.

4. 결론

접촉분해 경유중의 유용 방향족 성분의 분리조작을 대상으로, 실온조작이 가능한 DMSO추출법과 액막분리법을 분리성능의 관점에서 비교한결과, 다음의 결론을 얻었다.

추출법에 있어서의 노르말-노난을 기준성분으로 한 나프탈렌류 성분의 선택도는 조작온도가 상승함에 따라 급격히 감소하여 30 °C에서 43과 14를 나타낸 나프탈렌과 dimethylnaphthalene의 선택도가 50 °C에서는 22와 8을 나타냈다. 액막법에 있어서의 나프탈렌과 dimethylnaphthalene의 선택도는 조작온도에 관계없이 33과 11을 보여 실온하에서는 추출법이 액막법에 비해 높은 선택도를 보임을 알았다.

추출법과 액막법에 있어서, 나프탈렌류 성분의 물질이동속도 및 노난을 기준성분으로 한 선택도는 탄소수가 작은 성분일수록 컸다. 또한, 두 분리법에서는 동일하게 탄소수가 다른 방향족 성분간에 있어서는 성분간의 탄소수의 차가 커질수록 분리가 용이했지만, 동일 탄소수 방향족 성분간의 선택도는 거의 1를 나타내어 이성체 성분간의 분리는 곤란함을 나타냈다.

추출법의 교반속도($N=3.33 \text{ s}^{-1}$)는 액막법의 교반속도($N=10 \text{ s}^{-1}$)에 비해 매우 느렸음에도 불구하고 나프탈렌류 성분의 추출속도는 액막 투과속도에 비해 280배 이상 빨랐다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 청운대학교(구 충남산업대학교) 교비에 의하여 지원된 연구이므로 이에 감사 드림과 아울러, 본 연구의 수행에 있어 접촉분해 경유

를 제공하여 주신 이데미쯔 홍산 주식회사에 감사드립니다.

사 용 기 호

a : specific interfacial area between dispersed phase and continuous phase (m^{-1})
 E : mass of continuous phase (kg)
 F : mass of feed (kg)
 K : continuous phase overall mass transfer coefficient ($kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$)
 k : dispersed phase mass transfer coefficient ($kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$)
 m : equilibrium distribution coefficient (-)
 N : stirring speed(s^{-1})
 P : overall permeability($kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$)
 p : permeability in aqueous membrane phase ($kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$)
 R : mass of dispersed phase or feed (kg)
 S : mass of solvent (kg)
 T : operating temperature ($^{\circ}C$)
 t : stirring time (s)
 V : volume of total liquid (m^3)
 x : mass fraction in dispersed phase (-)
 Y : yield defined by Eq.(1) (-)
 y* : mass fraction of continuous phase individual interfacial (-)
 y : mass fraction in continuous phase or aqueous membrane phase (-)
 β_{ij} : selectivity of component i in reference to component j(-)

Subscripts

c : continuous phase
 DMNA : dimethylnaphthalene
 DMNAs : a mixture of 10 isomers of dimethylnaphthalene
 DMSO : dimethylsulfoxide
 d : dispersed phase
 Hp : n-heptane
 Hx : n-hexane
 I : component i
 j : component j

NA : naphthalene
 No : n-nonane
 Ot : n-octane
 w : water
 0 : at initial($t=0$)

참 고 문 헌

1. N. D. Shah and T. C. Owens, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **11**, 58 (1972)
2. R. P. Cahn and N. N. Li, *J. Membr. Sci.*, **1**, 129(1976)
3. J. Kawasaki, T. Suzuki, S. Kato, I. Toyoda and I. Kondo, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 487 (1987)
4. S. K. Ihm, Y. H. Jeong and Y. S. Won, *J. Membr. Sci.*, **32**, 31 (1987)
5. Y. H. Jeong, S. K. Ihm and Y. S. Won, *ibid.*, **32**, 47 (1987)
6. S. Kato and J. Kawasaki, *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 140 (1987)
7. R. Krishna, A. N. Goswami and A. Sharma, *J. Membr. Sci.*, **34**, 141 (1987)
8. A. N. Goswami and B. S. Rawat, *ibid.*, **24**, 145 (1985)
9. idem, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 174 (1984)
10. S. Kato and J. Kawasaki, *Sekiyu Gakkaishi*, **13**, 93 (1987)
11. S. Kato and J. Kawasaki, *ibid.*, **29**, 404 (1986)
12. S. Kato and J. Kawasaki, *ibid.*, **30**, 243 (1987)
13. S. Kato and J. Kawasaki, *ibid.*, **30**, 1 (1987)
14. S. Kato and J. Kawasaki, *ibid.*, **30**, 397 (1987)
15. S. J. Kim, R. Egashira and J. Kawasaki, *ibid.*, **38**, 114 (1987)
16. idem, *The Third Korea-Japan Symposium on Separation Technology*, 595 (1993)
17. S. J. Kim, S. C. Kim and J. Kawasaki, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **7**(1), 162 (1996)
18. S. J. Kim, H. C. Kang, S. C. Kim, J. M. Lee and J. Kawasaki, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **6**(6), 114 (1995)
19. D. Mackay and W. Y. Shiu, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 399 (1977)

20. C. McAuliffe, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267 (1966)
21. G. H. Deal, H. D. Evans, E. D. Oliver and M. N. Papadopoulos, *Petrol. Refiner*, **38(9)**, 185 (1987)
22. S. J. Kim, S. C. Kim and J. Kawasaki, *Sep. Sci. and Tech.*, **32**, 1209 (1997)
23. R. Egashira and J. Kawasaki, *Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction 1990*, Elsevier Science, 1595 (1992)
24. P. H. Calderbank, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **36**, 443 (1958)