

경막 결정화기에서 벤젠-시클로hex산 혼합물로부터 벤젠의 결정성장속도

김 광 주 · 이 정 민 · 유 승 곤*

한국화학연구소 화학공학연구부, *충남대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 10월 31일 접수, 1996년 3월 13일 채택)

Layer Growth Rate of Benzene Layer from Benzene-Cyclohexane Mixtures in Layer Crystallizer

Kwang-Joo Kim, Jung-Min Lee, and Seung-Kon Ryu*

Dept. of Chem. Eng., Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea

*Chem. Eng. Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-343, Korea

(Received October 31, 1995, Accepted March 13, 1996)

요 약 : 경막형 결정화기에서 벤젠-시클로hex산 혼합물로부터 벤젠의 결정성장속도가 조사되었다. 결정성장속도는 경막결정화기의 냉각벽에 부착되는 결정의 양으로부터 얻어진 결정두께와 시간에 대한 상관관계식으로부터 결정되었다. 결정성장속도와 결정의 표면온도와, 용융액의 온도의 차로 정의되는 과냉각도와와의 상관관계가 얻어졌다. 이 이성분 공용계에 대한 결정성장속도는 과냉각도의 2승에 비례하였다. 경막결정화기의 열전달 및 물질전달 속도에 근거하여 결정의 표면온도 및 결정두께를 예측할 수 있는 모델식이 제시되었다. 5wt% 및 10wt%의 시클로hex산을 포함한 벤젠-시클로hex산 혼합물에 대하여 여러 다른 냉각온도에서 실험적으로 얻어진 결정두께의 자료와 모델식으로 계산된 결과가 비교되었다.

Abstract: The crystal growth rate of benzene from benzene-cyclohexane mixtures at a cylindrical layer crystallizer was determined from the slope of the line of correlation between operating time and layer thickness. The thickness of crystal layer was obtained from the amount of crystal deposited on the cooled wall surface of the crystallizer. The crystal growth rate was related with the degree of subcooling, which was defined as the difference between temperature of melt and that of growing crystal surface. The linear crystal growth rate for binary mixtures was proportional to the second power of the degree of subcooling. Equation model which was obtained from data through the rate of heat and mass transfer in the crystallizer and thus can tell crystal thickness and surface temperature of crystal layer according to the elapsed time was presented and successfully correlated to the experimental data. For the benzene-cyclohexane mixtures containing 5wt% and 10wt% of cyclohexane, the comparison of experimental data with calculation using model equation was done for crystal thickness corresponding to the various cooling temperatures.

1. 서 론

최근 용융 결정화 기술은 화학산업에서 유기물의

고순도 분리 정제를 위한 공정으로서 산업이식이 활발히 시도되고 있다. 용융결정화 기술은 고전 결정화 분리기술에서 필수적인 용매를 사용하지 않을 뿐만

아니라 기화열보다 낮은 용융열을 사용하는 기술이다. 이 기술은 용매의 사용과 회수가 필요없고 제품이 용매에 오염되지 않으므로 고순도의 제품을 얻을 수 있다. 또한 분리후에 잔여물질은 용매의 혼합이 없으므로 후처리 과정없이 폐기 및 다른 용도로 순환이 원활하다. 따라서 이 기술은 장치가 비교적 다른 분리공정에 비해 단순하여 투자비가 작게 소요되고 에너지 소요가 작은 기술이며 특히 분리공정에서 발생하는 환경오염물질의 발생을 최소화 할 수 있는 분리조작으로서 하나의 청정기술이다.

용융 결정화는 두 가지의 분류로 공정 개발이 이루어지고 있다. 그중 하나는 교반형 결정화기[1] 또는 Schildknecht형 관 결정화기[2]에서 처럼 결정이 모액과 결정입자가 부유상태로 거동하는 부유형 결정화(suspension crystallization)이며 다른 하나는 BASF 공정[3] 및 SULZER 공정[4]으로 대표되는 것으로 결정층이 냉각벽에 형성되어 모액의 제거후에 결정층에 얻어진 고순도의 고상 물질을 얻는 경막 결정화(layer crystallization)이다. 부유결정화는 결정화기에서 고상이 용액상에서 형성되므로 생성된 고상을 액상으로 분리하기 위하여 scraper, 여과기 또는 원심분리와 같은 기계적인 장치가 필수적이다. 부유 결정화의 가장 큰 문제점은 이들 기계적 기구의 scale-up과 결정화기의 냉각벽에 결정이 부착되는 현상이 불가피하여 잦은 조업의 중단으로 생산성이 낮고 운전이 원활하지 못한 점이다. 반면 경막 결정화기는 관벽에 부착된 결정을 온도 구배조절에 의하여 고상의 순도를 높이고 고상을 용해상태로 회수하므로 고상을 분리하기 위한 기계적인 기구가 필요없는 장치로서 scale-up에 문제가 없다. 지금까지 회분식으로 조업되는 BASF 및 SULZER 공정외에도 연속공정의 시도를 위한 drum형[5] 및 conveyor형[6]의 결정화기가 이 원리에 기초를 두고 있다. 경막 결정화기는 냉각벽을 통하여 열을 제거함으로써 결정이 냉각벽에 부착되므로 결정성장속도에 따른 결정의 생성형태(crystal layer morphology) 및 결정층 두께의 예측이 조업의 성패를 좌우하는 중요한 변수이다.

상기에서 제시된 경막 결정화기는 정적방법(static method)과 동적방법(dynamic method)에 의해 운전된다[3, 4, 7]. 많은 연구 결과들[8-10]은 이들 방법에 대한 분리 효율 및 제품 순도의 개선에 집중되어 왔으나 결정의 생성형태에 영향을 미치는 결정의 형성 메카니즘에 대한 결정형성의 속도론적 연구가 미

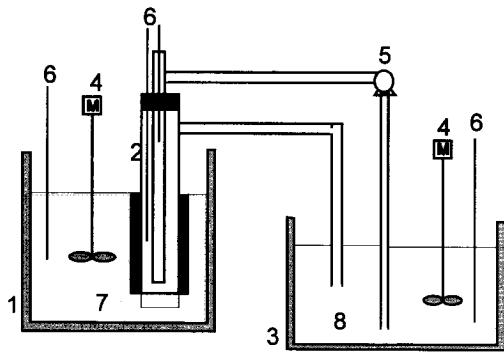
흡하다. 경막 결정화기의 결정순도 및 분리효율은 결정성장속도 및 과냉각도에 의존한다고 보고되고 있다[11, 12]. 또한 Charty[5]는 경막결정화의 결정표면의 온도가 bulk용액의 온도가 같다고 가정하고 있지만 최근의 연구결과[13]에서 용융 결정화는 열전달에 의해 결정성장속도가 조절됨을 밝히고 있어 이 가정에 무리가 제시되었다. 따라서 지금까지의 연구에서 알려진 결정 순도의 영향이 결정성장속도, 냉각속도 및 과냉각도에 의존하므로 경막 결정화기의 냉각벽에 형성된 결정 불순물의 흡입구조에 차이는 결정의 두께에 따라 결정의 표면온도가 다르기 때문에 발생된다고 제안되었다.

따라서 본 연구에서는 경막 결정화기 조업성능의 평가를 위하여 경막 결정화의 결정성장속도와 결정표면온도에 관한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 벤젠-시클로헥산계를 이용하여 과냉각도와 결정성장속도의 상관관계, 열전달 및 물질전달속도에 근거한 결정성장속도식과 결정의 표면온도 및 결정층의 두께를 예측할 수 있는 모델식이 제시되었다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 관형 결정화장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 결정화기, 냉매의 온도를 조절하기 위한 냉매조 및 용융액의 온도를 일정하게 유지하기 위한 용융조로 구성되어 있다. 용융조는 직경 100mm, 길이 170mm의 pyrex로 제작되었으며 교반기가 부착되어 있다. 용융조는 4개의 배플판(baffle)이 설치되어 있으며 온도조절기에 의해 0.1℃로 향한 유지되었다. 관형 결정화기는 직경 25.2mm, 길이 150mm의 관형으로 제작되었다. 관형 결정화기의 밑부분에 단열재(재료:polyurethane)와 진공상태의 공간에 의한 단열을 유지하여 결정화기의 밑부분에 결정의 형성이 방지되었다. 냉각조와 용융조에는 교반기가 설치되어 용융액과 냉매의 온도차이에 의해 야기되는 반경방향의 온도분포를 균일하게 하였다. 메탄올 냉매는 냉매저장조에서 원하는 온도로 일정하게 유지되며 113cc/sec의 유속으로 조절되었다. 본 장치에서 용융조와 냉각조의 온도조절은 비례적분미분식 온도조절기(Eurothem 808)로 조절하였으며 발생하는 온도는 copper-constantan형 열전대에 의하여 신호를 받아 온도 기록계에 기록되었다.



1. Thermostat bath for melt 5. Circulation pump
2. Cylindrical crystallizer 6. Temperature indicator
3. Thermostat bath for coolant 7. Melt
4. Agitator 8. Methanol

Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

2.2. 실험방법 및 순서

실험에 사용된 시약은 시약용 벤젠(순도 99.99%, Aldrich사)과 시약용 시클로헥산(순도 99.99%, Aldrich사)이었다. 모든 실험은 공용조성 이하에서 실시되었으며 주입시료는 시클로헥산의 조성이 5wt% 및 10wt%인 혼합용액이다. 본 연구에 도입된 벤젠과 시클로헥산 혼합물은 단순 공용계 혼합물을 형성한다[14]. 따라서 공용점 이상의 온도에서 본 연구에 사용된 혼합물 조성에 대하여 결정화기에 부착되는 고상은 순수한 벤젠이므로 형성된 고상의 무게는 용용액의 물질수지에 의해 계산된다. 벤젠-시클로헥산 혼합물은 용용조에서 교반기에 의해 혼합된다.

용용조의 온도는 용용액의 포화온도 보다 높게 설정하여 일정한 온도로 유지하게 한 후 냉매의 순환에 의해 원하는 냉각온도로 설정된 결정화기가 용용조에 담기게 된다. 결정화기의 표면은 결정화기의 내부를 순환하는 메탄올 냉매에 의하여 냉각된다. 냉매온도는 -17°C 에서 -37°C 까지 설정되었다. 용용액의 온도는 5.5°C 로 설정되었다. 결정화기에 결정이 형성된 양은 bulk 용용액의 농도 변화에 의해 결정되었다. 또한 형성된 결정의 조성은 관형 결정화기에 부착된 결정을 채취하여 분석하였다. 본 연구에서 벤젠 및 시클로헥산 혼합물의 조성은 flame ionization detector가 부착된 GC(HP 5890 III)를 사용하여 분석하였다.

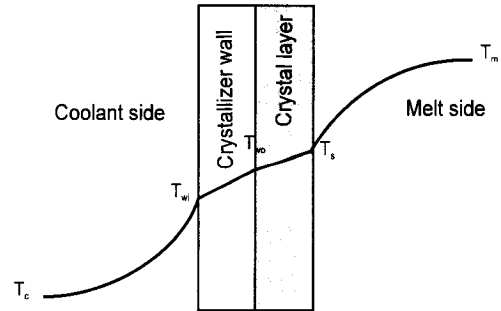


Fig. 2. Thermal profile in crystallizer.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열전달 계수

관형 결정화기에서 일어나는 열전달 현상은 열수지로부터 다음식으로 나타난다.

$$\rho_c C_p m_c (T_{co} - T_{ci}) = UA_c \text{LMTD} \quad (1)$$

여기서 U , A_c 및 LMTD 는 각각 총괄열전달 계수, 결정의 표면적 및 용용액과 냉매간의 온도차의 대수평균을 나타낸다. 첨자 o 와 i 는 출구와 입구를 나타낸다.

식(1)의 총괄열전달 계수는 Fig. 2에 나타난 경막 결정화기의 온도분포에 따라서 식(2)와 같이 나타낸다.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_2} + \frac{x_w}{k_w} + \frac{x_s}{k_s} + \frac{1}{h_1} \quad (2)$$

여기서 h , k 및 x_w 은 경막전열계수, 열전도도 및 결정화기의 관벽두께를 나타내며 첨자 1과 2는 관벽의 용용액 및 냉매를 나타낸다.

관형 결정화기의 내부를 통과하는 냉매유속은 6000 이상의 Reynolds수로 설정되었으며 따라서 냉매측의 경막 열전달 계수 h_2 는 Dittus-Boelter식[15]으로 계산될 수 있다.

$$h_2 = 0.023 \frac{k_c}{D_i} (N_{Re,2})^{0.8} (N_{Pr,2})^{0.3} \quad (3)$$

여기서 k_c 는 냉매의 열전도도이며 D_i 는 결정화기의 내경을 나타낸다. 용용액의 경막전열 계수는 실험적으로 용용액의 온도와 용용액의 용용점 차로부터 측

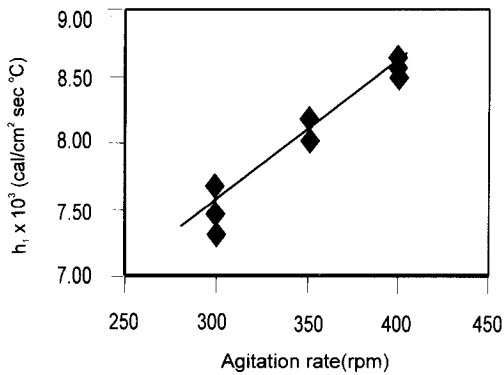


Fig. 3. Layer heat transfer coefficient between melt and crystallizer against agitation rate.

정되었다. Fig. 3은 교반속도에 대한 h_i 의 실험치를 나타낸 것이다. 이 그림에서 실선은 교반조에서 고체와 용융액의 열전달 계수를 Charty 식[16]에 의해 나타낸 것이다.

3.2. 결정성장속도

용융 결정화에서 결정성장속도는 열전달 및 물질전달속도에 의하여 결정된다. 결정화기에 부착된 결정층의 두께는 결정성장속도에 의존하고 결정화에 소요되는 시간의 함수로써 나타난다. 결정층의 두께 x_s 는 다음 식(4)와 같이 결정화기에 부착된 결정의 질량으로부터 계산된다. 본 연구에서 사용된 관형 결정화기의 밑부분은 단열을 유지할 수 있도록 제조되었으므로 결정층은 결정화기의 반경방향 관벽에만 형성된다. 식(4)로부터 결정두께는 부착된 결정 질량 W 에 대하여 결정층의 두께에 대한 2차방정식으로 계산될 수 있다.

$$x_s^2 + 2D_o x_s - \frac{2D_o W}{\rho_s} = 0 \tag{4}$$

여기서 ρ_s 는 부착된 결정의 밀도이며 D_o 는 결정화기의 외경을 나타낸다. ρ_s 의 값은 이전의 관형 결정화기의 연구에서 보고되었다[17]. 조업시간 j 에 따른 결정성장속도(G_j)는 결정두께와 시간의 도식에서 기울기를 이용하여 다음식으로부터 계산된다.

$$G_j = \frac{x_{c,j+1} - x_{c,j-1}}{\theta_{j+1} - \theta_{j-1}} \tag{5}$$

본 연구에서는 용융결정화에서 용융액과 결정간의

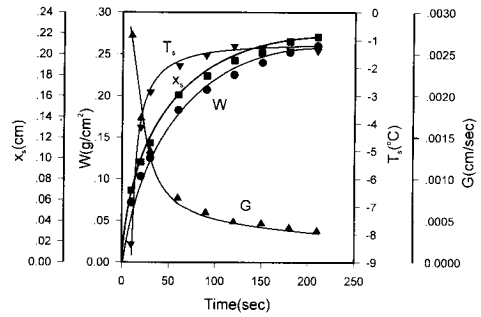


Fig. 4. Typical variations for mass of crystals, crystal thickness, temperature of crystal surface and crystal growth rate against time.

현열의 변화가 결정화의 잠열에 비하여 매우 작으므로 무시한다는 가정을 하였다. 따라서 결정화의 속도는 결정화에서 일어나는 열전달 및 물질전달속도를 결합하여 식(6)으로 나타내었다.

$$\lambda_c \rho_c \frac{dx_c}{d\theta} = U(T_s - T_c) - h_i(T_m - T_s) \tag{6}$$

식(6)으로부터 결정표면온도 T_s 가 계산되었다. Fig. 4는 10wt%의 시클로hex산을 포함한 혼합물에 대하여 $T_c = -37^\circ\text{C}$ 와 $T_m = 5.5^\circ\text{C}$ 의 조건에서 얻어진 결과를 나타낸 것이다. 이 그림은 본 연구의 전형적인 실험결과로서 결정질량 W 및 식(4), (5) 및 (6)으로부터 얻어진 x_s , G 및 T_s 에 대한 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 결정성장속도는 결정층의 두께가 증가함에 따라 느려짐을 보이고 있다. 이는 결정층의 두께가 증가함에 따라 결정층의 열전달속도가 감소함에 기인한다. 결정표면의 온도는 냉매의 온도에 의존하였으며 설정된 bulk 온도와 6°C 정도의 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. Matsuoka와 Garside[13, 18]에 의해 제시된 결정성장의 열전달 효과를 고려할 때 이 온도의 차이는 경막결정화기에서 공융계혼합물의 결정성장은 열전달에 의하여 지배됨을 설명한다. 동시에 결정성장속도가 감소함에 따라 결정표면의 온도분포는 일정하게 유지되었으며 따라서 평형에 도달하기 전의 T_s 를 이용하여 결정성장속도의 과냉각정도(degree of subcooling)의 의존성을 얻을 수 있다. 과냉각정도는 결정층 표면의 온도와 용융액온도의 차이로 정의되며 $T_m - T_s$ 로 표현된다. 두 가지 다른 주입용융액 농도와 400rpm의 교반

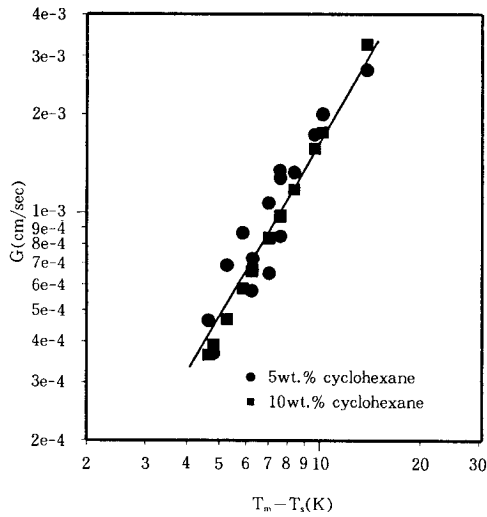


Fig. 5. Correlation between crystal growth rate and subcooling degree for two different feed mixtures.

속도에서 형성된 결정층의 성장 속도를 과냉각정도에 대하여 도시한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 결정성장속도와 과냉각정도의 양대수 좌표에서 직선성을 보이고 있다. 이 결과로부터 결정성장속도와 과냉각정도의 상관 관계는 식(7)로 나타낼 수 있다.

$$G = k_g (T_m - T_c)^n \quad (7)$$

k_g 와 n 값은 Fig. 5의 절편과 기울기로부터 각각 1.69×10^{-5} 및 2임을 알 수 있었다. 유기혼합물에 대한 이성분 공용계에 대한 k_g 와 n 에 대한 자료는 혼합물의 특성 및 결정형성기구의 차이에 따라 다르긴 하지만 대부분 k_g 는 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 범위에 있으며 n 은 2에 가깝다고 보고되고 있다[19].

벤젠-시클로헥산의 이성분계 혼합물에 대한 관형 결정화기에서 형성된 결정층의 두께는 식(4), (5), (6) 및 (7)으로부터 다음과 같이 나타낸다.

$$x_c = k_c \left[\left(\frac{T_s - T_c}{T_m - T_s} \right) \left(\frac{1}{\lambda_c \rho k_g (T_m - T_s) + h_1} \right) - \left(\frac{x_w}{k_w} + \frac{1}{h_2} \right) \right] \quad (8)$$

3.3. 결정두께와 시간의 상관관계

관형 결정화기에서 생성되는 결정두께의 시간에 따른 변화는 위의 실험 결과로부터 얻어진 결정성장속

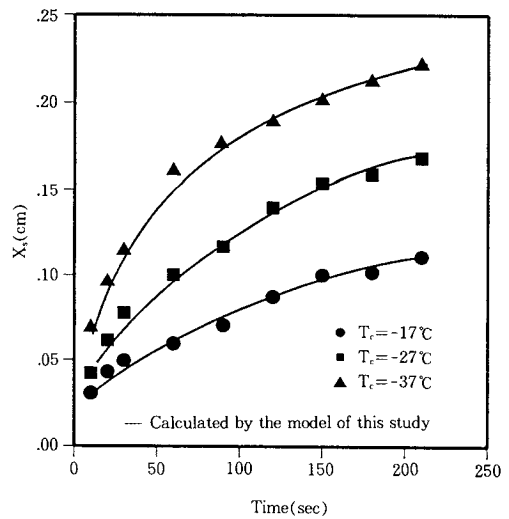


Fig. 6. Crystal thickness against the elapsed time for 10wt.% cyclohexane mixture.

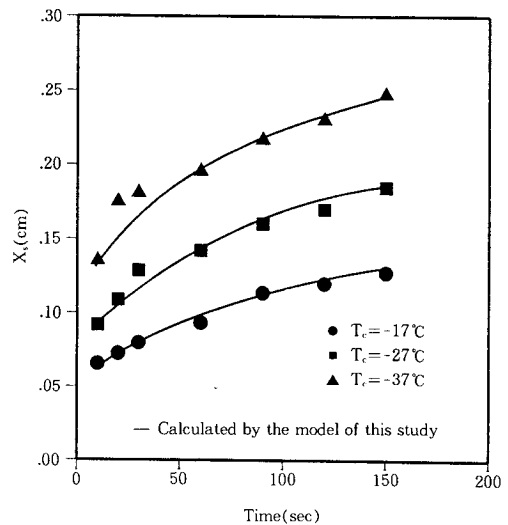


Fig. 7. Crystal thickness against the elapsed time for 5wt.% cyclohexane mixture.

도식과 열전달계수로부터 예측될 수 있다. 경막결정화의 정적 및 동적 방법의 조업에서 결정두께, 총괄 열전달 계수 및 결정의 표면온도는 시간의 함수로써 나타낸다. 식(6)으로부터 결정두께에 대한 시간의 변화를 얻기 위하여 다음과 같은 순서를 따른다. 먼저 T_s 를 설정한 후 식(2)와 (8)로부터 설정된 T_s 에 대

한 U 와 x_s 를 계산한다. 이들 값을 식(6)에 대입하고 Runge-Kutta 4차법에 의하여 식(6)의 미분방정식을 푼다. 이 수치해석에 의해 얻어진 x_s 가 초기에 설정된 x_s 와 같을 때 그때의 T_s 와 x_s 를 만족하는 값이다. 이 모델식으로부터 계산된 결정두께의 시간에 대한 의존성이 본 실험에서 얻어진 결과와 함께 Fig. 6과 Fig. 7에 도시되었다. Fig. 6은 5% 무게비의 시클로hex산 혼합물에 대한 것이며 Fig. 7은 10% 무게비의 시클로hex산 혼합물에 대한 것이다. 본 연구에서 얻어진 모델식이 실험결과와 좋은 일치율을 보이고 있다. 실험치와 모델식에 의한 계산치의 상관계수(correlation factor)는 0.992~0.997의 범위내에 있었다. 따라서 이 모델로부터 관형 결정화기에서 형성되는 결정층의 두께 및 결정표면 온도의 예측이 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

경막형 결정화기에서 벤젠-시클로hex산 혼합물로부터 벤젠의 결정성장속도가 결정화기에 부착된 결정의 질량으로부터 조사되었다. 결정화기의 용융액 및 냉매의 경막전열계수와 물성치로부터 결정의 두께, 결정표면의 온도 및 결정화 속도를 본 연구에서 얻어진 모델로부터 예측할 수 있었으며 실험치와 비교할 때 좋은 상관관계(상관계수: 0.992~0.997)를 보였다. 따라서 본 연구에서 제시된 모델로부터 경막 결정화기에서 형성된 결정층의 결정두께 및 결정표면온도의 예측이 가능하여 결정화기의 성능을 예측할 수 있을 것이다. 경막 결정화기에서 얻어진 결정성장속도와 과냉각정도의 상관 관계식은 다음과 같았다.

$$G = 1.69 \times 10^{-5} (T_m - T_s)^2$$

사용 기호

c_p	specific heat[cal/g °C]
D_i	inside diameter of crystallizer[cm]
D_o	outside diameter of crystallizer[cm]
H	length of the crystallizer covered with crystal to the axial direction[cm]
h	film heat transfer coefficient[cal/cm ² sec °C]
k_w	thermal conductivity coefficient of wall of crystallizer[cal/cm sec °C]

k	thermal conductivity coefficient of crystal[cal/cm sec °C]
LMTD	logarism mean of temperature difference for heat transfer[°C]
N_{Pr}	Prandtl number
N_{Re}	Reynolds number
T	temperature [°C]
T_b	temperature of bulk in melt[°C]
T_c	temperature of coolant[°C]
T_s	surface temperature of crystal layer[°C]
U	overall heat transfer coefficient[cal/cm ² sec °C]
x_s	thickness of crystal layer[cm]
x_w	thickness of crystallizer wall[cm]
W	amount of crystallization per surface area of crystallizer[g/cm ²]

Greek letters

θ	time[sec]
λ	latent heat of crystallization[cal/cm ³]
ρ	density[g/cm ³]

Subscripts

m	melt in the bulk
c	coolant
i	inlet
j	distinction
o	outlet
s	solid layer
w	crystallizer wall
1	outside of crystallizer
2	inside of crystallizer

참고 문헌

1. Y. Yamazaki, Y. Watanuma, Y. Enomoto, and K. Toyokura, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 610(1986).
2. H. Schildknecht, "Zone Melting", Academic Press, New York(1966).
3. K. Wintermantal and G. Wellinghoff, *Int. Chem. Eng.*, **34**, 171(1974).
4. S. T. Jancis, *Tech. Rev.*, Sulzer, Winterthur,

- Switz(1986).
5. J. C. Charty and H. A. Ohren, *AIChE J.*, **10**, 74 (1964).
 6. G. Matz, *Chem. Ing. Tech.*, **51**, 1014(1979).
 7. I. Hunken and J. Ulrich, *Chem. Ing. Tech.*, **65**, 58 (1993).
 8. R. Schalz, J. Ulrich, and K. Genthner, *Proc. 12th Symp. Ind, Cryst.*, Warsaw, Poland(E. H. Rokowski ed.), **1**, 25(1993).
 9. C. Delannoy, J. Ulrich, and M. Fanconet, *Proc. 12th Symp. Ind, Cryst.*, Warsaw, Poland(E. H. Rokowski ed.), **1**, 49(1993).
 10. J. Ulrich and Ozoguz., *Proc. 12th Symp. Ind, Cryst.*, Garmisch-Partenkirchen (A, Mersmann ed.), 821(1990).
 11. M. Neumann and J. K. Ulrich, *Proc. 12th Symp. Ind, Cryst.*, Warsaw, Poland(E. H. Rokowski ed.), **1**, 55(1993).
 12. M. Poschmann and J. Ulrich, *Proc. 12th Symp. Ind, Cryst.*, Warsaw, Poland(E. H. Rokowski ed.), **1**, 67(1993).
 13. M. Matsuoka and J. Garside, *Chem Eng. Sci.*, **46**, 183(1991).
 14. W. C. Gates, *AIChE J.*, **16**, 1055(1970).
 15. R. S. Brodkey and H. C. Hershey, "Transport Phenomena", McGraw Hill Book Co., New York (1988).
 16. J. C. Charty, Ph. D. dissertation, Univ. of Virginia, Charlottesville, Virginia(1961).
 17. R. Arnold, Ph. D. dissertation, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan(1967).
 18. M. Matsuoka, *Proc. 12th Symp. Ind, Cryst.*, Warsaw, Poland(E. H. Rokowski ed.), **1**, 3(1993).
 19. R. P. Rastogi, *J. Crystal Growth*, **37**, 327(1977).