

파라디옥사논의 고순도 정제를 위한 발한(sweating) 공정에 관한 연구

[†]김성일* · 전석근* · 박두곤* · 박근호** · 박소진*** · 김철웅****

^{†*} 경기도 평택시 모곡동 440-3, 삼천순약공업 중앙연구소

^{**} 경남 창원시 창원대학교 화공시스템공학과

^{***} 충남 대전시 충남대학교 화학공학과

^{****} 충남 대전시 한국화학연구원 미세공정기술연구센터

(2007년 1월 22일 접수 ; 2007년 6월 9일 채택)

A Study on the Sweating Process for High Purification of *p*-Dioxanone

[†]Sung-Il Kim* · Suk-Keun Chun* · Du-Goan Park*,
Keun-Ho Park** · So-Jin Park*** · Chul-Ung Kim****

^{†*} R&D center, Samchun Pure Chemical Ind. Co., LTD, Pyongtack-City,
Kyungki-Do, Korea

^{**} Department of Chemical engineering, Chang Won National University, Changwon-City,
Kyeongsangnam-Do, Korea

^{***} Department of Chemical and Engineering, Chung Nam National University, Teajeon-City,
Chungchungnam-Do, Korea

^{****} Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical
Technology, Teajeon-City, Chungchungnam-Do, Korea

(Received Jan. 22, 2007 ; Accepted June 9, 2007)

Abstract: As an additional high purification method of *p*-dioxanone monomer for a high molecular weight polymer, the sweating operation of crystalline layer obtained by layered melt crystallization from *p*-dioxanone-diethylene glycol system was studied. Purity and yield of *p*-dioxanone crystal depended mainly on the sweating temperature and sweating time. Increasing sweating time and sweating temperature, the purity of *p*-dioxanone crystal increase, whereas the yield of that decrease, respectively. Through the optimization of sweating operation, *p*-dioxanone crystal can be upgraded to very high purity over 99.9 % suited to monomer for polymerization.

Key words: Sweating, Melt Crystallization, Purification, *p*-Dioxanone, Inclusion Factor

[†]주저자 (e-mail : durtjd@samchun.com)

1. 서론

오늘날 화학산업에서 결정화는 최종 제품의 순도를 높이기 위한 중요한 분리 및 정제수단으로 사용되고 있다. 특히, 용매를 사용하지 않고 용융상태에서 조작하는 결정화기술인 용융결정화는 기존에 널리 사용되고 있는 정제방법인 증류, 추출 및 용액결정화 방법에 비해 용매를 사용하지 않고 정제가 가능하여 환경적인 측면에서 유리할 뿐만 아니라, 증류기술에 비해 에너지 소모를 줄일 수 있는 장점을 갖고 있다[1,2]. 즉, 화학산업에서 생산되는 유기혼합물의 60 %이상은 열역학적으로 고-액상평형 데이터가 단순 공융계(simple eutectic system)를 형성하기 때문에 이론적으로는 용접이상의 온도에서 혼합계의 조업온도만 불안정 영역으로 낮추게 되면, 순수한 성분과 혼합물 형태로 분리가 이루어진다. 그러나 실제로 이러한 결정화 과정인 결정의 성장 단계 혹은 생성된 결정으로부터 잔여 용융액을 분리하는 과정에서 결정층에 불순물들이 일부 부착되거나 내포(inclusion)되는 현상이 발생한다.

따라서 용융결정화 조업의 후처리 조작으로 확산이동(migration), 발한(sweating) 및 세척(washing) 등의 추가적인 정제 수단이 필요하다. 먼저 확산이동(migration)은 용융결정화기로부터 잔여 용융액을 분리한 후, 결정층에 온도 구배를 형성시켜 내포된 불순물을 확산에 의해 분리하는 조작인데, 단점으로 결정에 내포된 용융불순물의 제거속도가 10^{-8} m/s 이하로 매우 느린 문제점이 있다. 또한 세척공정은 순수한 용융물이나 용매를 사용하여 결정층의 표면에 부착된 불순물을 제거하는 수단인데, 결정층에 내포된 불순물의 제거가 힘든 한계가 있다. 반면에, 발한공정은 용융결정화에서 형성된 결정으로부터 잔여 용액을 제거한 후, 결정을 용융점 부근의 온도까지 다시 승온시켜 결정의 일부를 용융시키면서 불순물을 제거하는 방법으로, 앞서 두 방법에 비해 조업시간이 짧고 결정을 고순도까지 쉽게 정제할 수 있는 장점이 있다[2-9].

본 연구의 대상물질인 파라디옥산은(*p*-dioxanone, PDX)은 봉합사등의 의료재료용 생분해성 폴리머로 널리 알려져 있는 폴리-파라디옥산은(poly(*p*-dioxanone), PPDX)을 제조하기 위한 모노머이다. 이 모노머는 석유화학

의 부산물인 디에틸렌글리콜을 출발물질로 탈수소 환원반응을 거쳐 제조할 수 있는 장점에 기인하여, 이를 포장용 재료등 범용고분자로 개발하려는 연구를 수행하고 있다. 이러한 과정에서 정제에 의한 PDX의 고순도는 고분자량의 PPDX를 합성하는데 매우 중요하며, 미량의 불순물이 존재하는 경우 중합반응이 일어나지 않는 문제점을 안고 있다. 따라서 통상 99.9%이상으로 정제해야만 중합반응에 의해 분자량이 약 2만 이상이 얻어지고 있다. 즉, 불순물로는 PDX 합성시 미반응물인 디에틸렌글리콜을 비롯하여 초산, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 올리고머 등이 포함되어 있으며, 통상 과량의 용매를 사용한 재결정화에 의해 정제를 실시하고 있다[10-13]. 그러나 이러한 재결정법은 용매의 선택적 용해도에 의존한 정제방법으로 용매의 손실 및 대기로의 방출 등의 문제점을 가지고 있으며, 용매의 회수 등 공정이 복잡하여 경제적인 관점에서 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 용매를 사용한 정제방법의 문제점을 해결하기 위해 용매를 전혀 사용하지 않고 정제하는 용융 경막결정화 방법에 의해 정제 연구를 실시하였다. 따라서 기 발표한 논문에서는 이러한 결정화의 공정변수에 관한 정제 영향에 중점을 두었으며[1], 본 논문에서는 중합반응에 필요한 99.9%이상의 고순도 PDX로 정제하기 위해 용융결정화의 후처리 공정으로 발한조작에 관한 기초연구를 수행하였다. 즉, PDX내 포함된 대표적인 불순물로 DEG를 선정하여 2성분계 PDX-DEG에 관해 발한조작에 의한 결정층에 내포된 불순물을 제거하기 위해, 실험변수로 발한온도, 발한시간, 초기 혼합물의 농도를 설정하고, 이에 따른 PDX 순도 및 수율, 불순물의 내포분율(α), 정제속도상수(K_{sv}) 및 정제효율성에 관한 실험을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

사용한 PDX는 디에틸렌글리콜(DEG)의 탈수소 환원반응과 정제방법[11]를 거쳐 직접 제조하였으며, 99.99 % 이상의 순도를 나타내었으며, 디에틸렌글리콜(DEG)은 삼전화학으로부터

터 구입한 시약급으로 순도는 99 %였다. 사용한 원료 및 혼합물의 조성은 GC(gas chromatography)로 분석하였는데, 상세한 분석 조건은 기 발표한 논문에서 제시하였다[1].

2-2. 실험 장치

Fig. 1에는 실험에 사용한 컬럼형 경막결정화 장치를 나타내었는데(③, 내경 4cm, 높이 18.5cm), pyrex 재질로 구성되어 있다. 결정화기의 온도는 항온순환장치(①, 제이오텍사의 HTRC-20모델)에 주입한 물과 에틸렌글리콜(ethylene glycol)의 혼합매체를 결정화기의 재킷에 순환시키면서 PID 제어기(②)에 의해 ± 0.1 °C의 오차범위에서 제어하였다. 또한, 결정화기의 내부 온도와 입/출구의 온도는 K-type의 열전대(⑤, ⑥, ⑦)를 사용하여 온도지시계(⑧)에 의해 측정하였다.

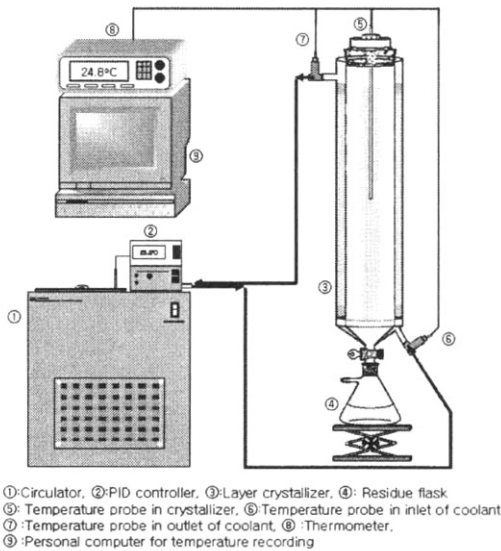


Fig. 1. Experimental apparatus for layer crystallization of PDX.

2-3. 실험 방법

Fig. 2에는 대략적인 실험절차를 나타내었는데, 일정한 조건에서 2성분계의 PDX-DEG 혼합액에 관한 경막 용융결정화 실험을 먼저 실시하여 결정화기 내에 결정을 형성시킨 후, 후처리 공정으로 발한조작을 실시하여 결정 내부에 포함된 불순물을 제거하는 정제를 실시하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이, 먼저 경막

용융결정화 방법을 간단히 설명하면 다음과 같다. 일정한 조성인 PDX-DEG 혼합액(93, 95, 97 %)의 각 300그램을 사용하여 10°C까지 과냉각시켜 결정화기 내에 PDX의 결정을 형성시킨 후, 잔여 용융액은 결정화기의 하부 밸브를 열고, 약간의 진공을 걸어주면서 결정으로 분리하여 제거시켰다. 이때 결정화기로부터 결정의 시료를 일부 채취하여 GC분석을 실시하였는데, 초기 원료조성에 의존하여 각각 98 %, 98.2 %, 98.5 %의 순도를 나타내었다. 이러한 상태에서 후처리 조작으로 발한실험을 실시하였는데, 결정화기의 초기 온도인 10°C에서 실험변수인 발한온도(28, 30, 32, 34°C)까지 온도를 상승시켜 일정한 온도에 도달하면 결정의 일부가 용융상태로 녹기 시작하여, 결정 내에 포함된 불순물을 세척하여 결정으로 이러한 불순물을 제거하는 과정이다. 따라서 발한온도는 발한조작 시 발한온도에 도달하여 정상상태에 도달한 온도를 말한다.

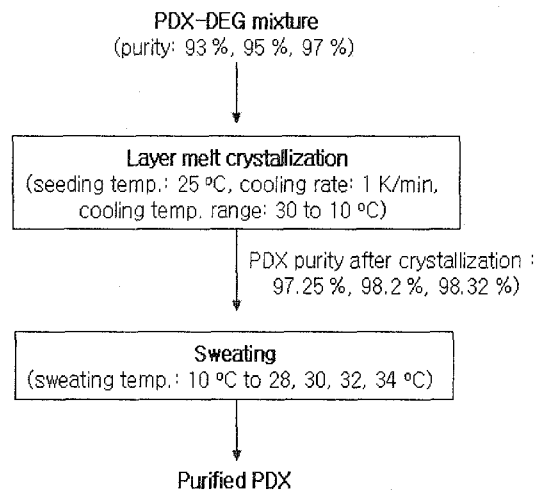


Fig. 2. Experimental procedure for layer crystallization of PDX.

3. 결과 및 고찰

3-1. 순도와 수율에 관한 발한온도 및 시간의 영향

Fig. 2에서 알 수 있듯이, PDX-DEG 혼합물 농도에 따라 기존에 발표한 일정한 용융결정

화 조건[1]에서 결정화를 실시하고, 이어서 결정화 온도 10°C를 기준으로 발한 초기 조성(97.25, 98.2, 98.32 %)과 발한 온도(28, 30, 32, 34°C)의 변수로 불순물인 DEG를 제거하는 정제실험을 실시하였다. 초기 결정화 온도를 기준으로 일정한 발한 온도에 도달하는 시간은 발한 온도에 관계없이 약 5분 이내에 정상상태에 도달하였다.

Fig. 3에는 발한 시간에 따른 PDX 결정의 순도 변화를 나타내었다.

Fig. 3(a)는 일정한 초기 발한 조성인 98.2 %에서 발한 온도(28 ~ 34°C)와 발한 시간에 따른 PDX 결정의 순도 변화를 나타내었다. 일정한 발한 온도에서 발한 시간이 경과함에 따라 결정층에서 PDX의 순도는 급격히 증가하여 어느 시간 이후에 중합에 적합한 순도인 99.9 % 이상이 얻어졌다. 또한 일정한 발한 시간에서 발한 온도가 높을수록 더 짧은 발한 시간에서 99.9 % 이상의 고순도에 도달하였는데, 발한 온도가 28°C일 때는 50분 이상의 발한 시간이 소요된 반면, 상대적으로 높은 온도인 34°C에서는 20분 정도의 발한 시간이 훨씬 짧아짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 3(b)는 일정한 발한 온도인 30°C에서 초기 PDX-DEG 혼합물의 발한 조성을 98.32 %, 98.2 %, 97.25 %로 각각 변화시키면서 발한 시간에 따른 PDX 결정의 순도 변

화를 나타내었다. PDX의 순도는 발한 시간에 따라 초기에 급격히 증가하여 어느 시간 이후 일정해지는 경향을 나타내었다. 또한 일정한 발한 시간에서 PDX-DEG 혼합물에서 PDX 조성이 증가할수록, 결정의 PDX 순도는 상대적으로 높은 값을 나타내었으며, 발한 시간 50분 이후에는 99.9 % 이상으로 거의 유사한 경향을 나타내었다. 결과적으로, 발한 시간에 따른 초기 혼합물의 발한 조성과 발한 온도를 최적화해야만 결정의 PDX 순도를 99.9 % 이상으로 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 발한 시간에 따른 결정화기로부터 배출되어 제거되는 발한용융액(sweating residue)의 PDX 농도를 나타내었다. Fig. 4(a)는 Fig. 3(a)와 동일한 실험 조건에서 발한 시간의 경과에 따른 발한용융액에서 PDX 순도를 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이, 발한용융액에서 PDX의 순도도 5분 정도의 발한 시간이 경과할 때에는 90.8~91.3 % 정도였으며, 이 이후 발한 시간에 따라 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 일정한 발한 시간에서 발한 온도가 증가할수록 발한용융액의 순도는 상대적으로 큰 값을 나타내었다. 이러한 이유는 발한용융액이 결정층으로부터 제거될 때, 결정층에 내포된 불순물과 순수 결정이 동시에 용융되어 발한용융액에서 PDX 순도는 발

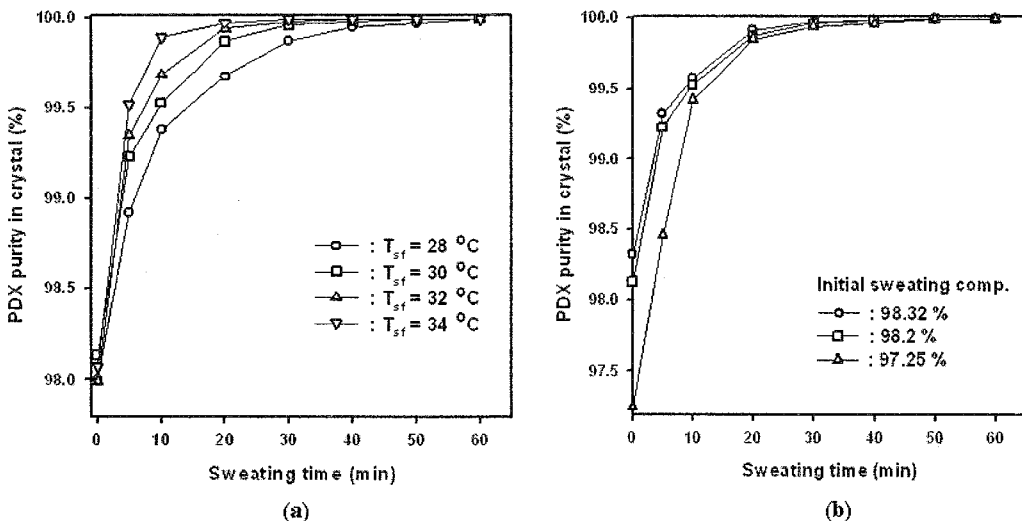


Fig. 3. Variation of crystal composition against sweating time; (a): effect of sweating temperature at initial sweating composition = 98.2 % (b): effect of initial sweating composition at initial sweating temperature = 28 °C.

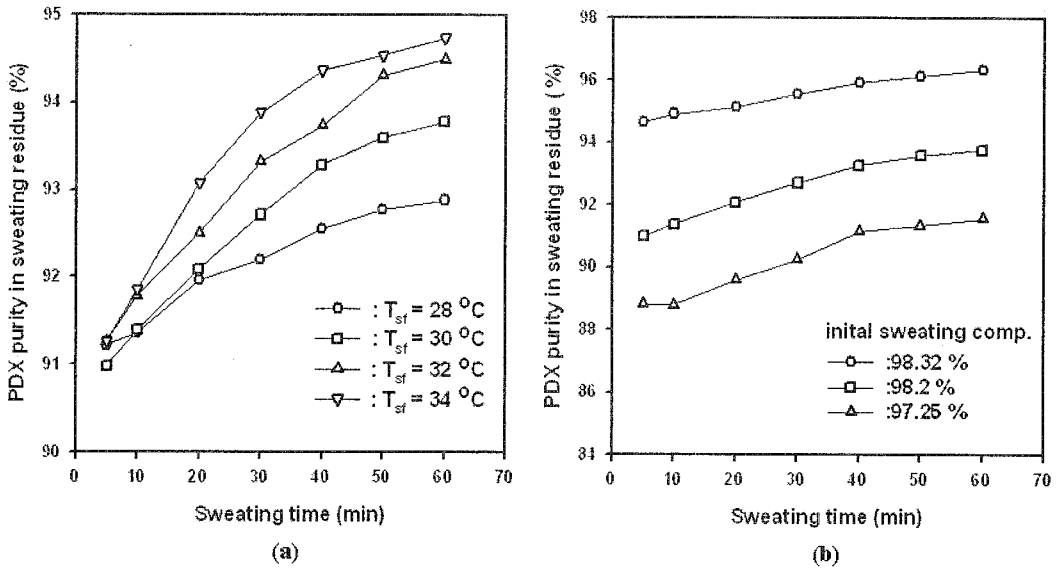


Fig. 4. Variation of melt composition against sweating time; (a): effect of sweating temperature, (b): effect of initial sweating composition.

한시간에 따라 증가된다. 또한 Fig. 4(b)는 Fig. 3(b)와 동일한 실험조건에서 발한시간의 경과에 따른 발한용융액의 순도를 나타낸 것인데, 일정한 초기 PDX-DEG 혼합물의 조성에서 발한시간이 경과할수록 발한용융액에서 PDX의 순도가 완만하게 증가하는 경향을 나타내었으며, 일정한 발한시간에서 초기 혼합물의 조성이 증가함에 따라 상대적으로 PDX의 순도는 큰 값을 나타내었다.

또한 발한조작에서 발한온도가 높아지거나 발한시간이 경과함에 따라 생성되는 결정의 PDX의 순도는 증가하지만, 수율은 이와 반대로 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서 발한조작에 관한 수율에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 식(1)과 같이 발한공정에서 PDX 결정의 수율(Y)에 관한 식을 적용하였다[14].

$$Y = \frac{M_{as}}{M_{bs}} \quad \text{----- (1)}$$

여기서, M_{bs} , M_{as} 은 각각 sweating 전과 후의 결정의 무게인데, 시간에 따라 결정화기로부터 배출되는 발한용융액의 무게를 측정하여 실제 결정화기에 존재하는 결정의 무게를 계

산하였다.

Fig. 5는 발한시간에 따른 결정에서 PDX 수율을 나타내었다. 즉, Fig. 5(a)는 일정한 초기 발한조성인 98.2 %에서 발한온도(28 ~ 34°C)와 발한시간에 따른 PDX 결정의 수율변화를 나타내었는데, 일정한 발한온도에서 발한시간에 따라 PDX 결정의 수율은 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 동일한 발한시간에서 발한온도가 증가할수록 PDX가 더 많은 양이 용융되어 배출됨으로 수율은 더 낮아지는 경향을 나타내었다. Fig. 5(b)는 일정한 발한온도인 30°C에서 초기 PDX-DEG 혼합물의 발한조성을 98.32 %, 98.2 %, 97.25 %로 변화시켜 발한시간에 따른 PDX 결정의 수율변화를 나타낸 것으로 초기 PDX-DEG 혼합물의 발한조성을 변화시켜 발한시간에 따른 PDX 수율을 측정된 결과, PDX 결정의 수율은 거의 동일한 값으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이 두 결과로부터 판단할 때, 초기 PDX-DEG 혼합물의 발한조정보다는 발한온도에 더 큰 영향을 받을 수 있었다. 또한 결정의 PDX순도가 99.9 % 이상을 고순도일때 PDX의 중합반응에서 고분자량을 얻기 위한 적절한 순도이기 때문에, PDX 수율을 50 % 이상을 얻기 위해선

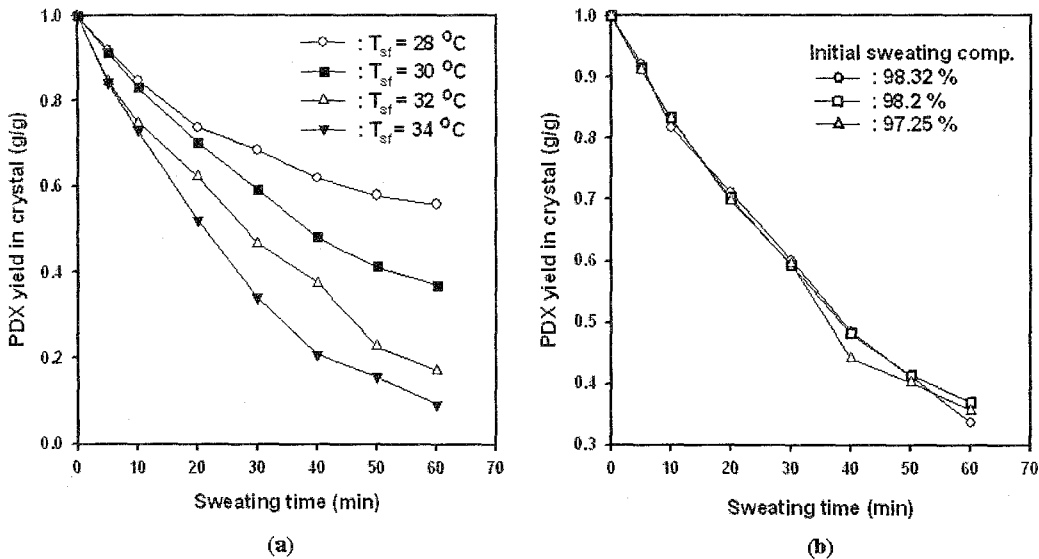


Fig. 5. Variation of crystal yield against sweating time; (a): effect of sweating temperature, (b): effect of initial sweating composition.

발한시간 40분에 발한온도 30°C이하가 적절함을 알 수 있었다.

3-2. 발한조작의 불순물 내포분율 (inclusion factor, α)

발한조작에 의한 불순물이 내포되는 현상은 공용계의 용융 경막결정화에서 결정층의 순도를 결정하는 중요한 요소인데, 단위 결정속에 내포된 용융액의 함량비를 불순물 내포분율(α)로 정의하고, 이를 이용하여 결정의 조성(X_s)을 표현하면 식(2)와 식(3)과 같이 나타낼 수 있다[14, 16-18].

$$X_s = \alpha X_m + (1 - \alpha) X_s^* \quad \text{----- (2)}$$

$$\alpha = \frac{X_s - X_s^*}{X_m - X_s^*} \quad \text{----- (3)}$$

여기서, X_m 은 평형상태에서 결정층에 내포된 용융액의 농도, X_s^* 는 결정의 평형 농도를 나타내며 공용계 혼합물에서는 1이다.

용융 경막결정화에서 불순물은 단순공용계의 혼합물일 경우에는 결정층의 불순물의 내

포와 부착 현상에 의해 결정의 순도가 저하된다. 그러나 실제 실험에서 이 두 불순물을 분리하기가 쉽지 않아 본 실험에서는 이 두 불순물을 내포용융액으로 단일하게 취급하였다. 앞서도 언급했듯이, 발한공정에서 불순물의 거동은 초기 PDX-DEG 혼합물의 조성보다는 발한온도에 크게 영향을 받기 때문에 발한온도에 따른 불순물의 내포분율을 계산하였으며, Fig. 6에 나타내었다. 즉, 식(3)과 Fig. 3-5의 실험 결과로부터 계산한 내포분율을 발한온도와 발한시간에 따라 도시하였다. 이때 발한온도는 PDX-DEG 혼합물의 일정한 발한조성인 98.32%에서 28°C, 30°C, 32°C, 34°C로 각각 변화시켰다. Fig. 6에서 알 수 있듯이, 발한시간이 경과함에 따라 불순물의 내포분율은 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 발한온도가 증가할수록 불순물의 내포분율은 더 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 PDX 결정속의 불순물인 DEG가 제거되는 정도를 나타내는 것으로, 발한온도를 34°C에서 28°C로 변화시킴에 따라 결정속에 내포된 불순물이 제거되는데 걸리는 시간은 20분에서 50분정도로 증가하였다.

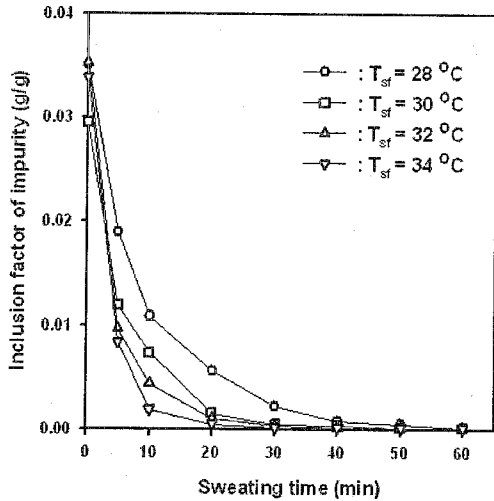


Fig. 6. Variation of inclusion factor against sweating time with various sweating temperature.

3-3. 발한조작 시 불순물의 정제속도

PDX-DEG의 2성분계의 경우에는 단순 공용계의 상평형도를 나타내며, 공용점(eutectic point)은 PDX 농도(x) = 0.08에서 -27 °C의 온도였다[1]. 즉, 용액상태인 일정 조성을 가진 원료 혼합물을 결정화하고자 하는 온도인 상평형도의 불안정영역의 온도(T_{so})까지 냉각시키면 결정의 농도(X_{so})와 잔여 용융액의 농도(X_{mo})로 분리가 이루어진다. 이때, 열역학적인 관점에서 X_{so}는 1의 값을 가져야하는데, 실제로는 X_{so}<1인 상태가 된다. 즉, 단순 공용계에서 생성된 결정은 열역학적으로는 불순물이 존재하지 않아야 하지만, 결정화 단계인 핵생성 혹은 결정성장 과정에서 불순물(kinetic impurity)이 내포되어 X_{so}<1의 경우가 된다. 또한 결정화 이후 잔여용융액을 제거하고, 발한공정을 실시하면 발한온도(T_{sf})에서 부분용융하며, 결정층의 조성은 X_{so}에서 X_{sf}로 변화하며, 발한용융액 농도는 X_{mo}에서 X_{mf}로 된다. 따라서 발한공정의 정제속도는 식(4)와 같이 나타낼 수 있다[14, 17, 19].

$$\frac{dX_s}{dt} = K_{sw} (X_{sf} - X_s) \quad \text{----- (4)}$$

여기서, X_s는 발한조작 동안의 결정의 농도, K_{sw}는 등온조작에서 구해진 정제속도 상수인

데, 결정층의 형상 및 결정 물질의 종류에 의존한 값이다. 따라서 식(4)를 발한조작 시 결정의 초기 조건인 t_s=0에서 X_s=X_{so}를 적용하여 적분하면 식(5)와 같이 발한시간에 따른 결정의 농도 변화에 관한 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{X_s - X_{sf}}{X_{so} - X_{sf}} = \exp(-K_{sw}t) \quad \text{----- (5)}$$

Fig. 7은 식(5)에 의해 발한시간에 따른 ln(X_s-X_{sf})/(X_{so}-X_{sf}) 관계를 도식화하였다. 여기서 K_{sw}값은 각 기울기로부터 얻어졌는데, T_{sf}가 28°C, 30°C, 32°C 및 34°C 일 때, 각각 0.092, 0.131, 0.177 및 0.228 min⁻¹로 계산되었다. 즉, 발한온도가 증가 할수록 K_{sw}는 증가하는 경향으로, 결정속에 내포된 불순물이 제거되는 속도는 발한온도가 증가할수록 증가됨을 알 수 있었다.

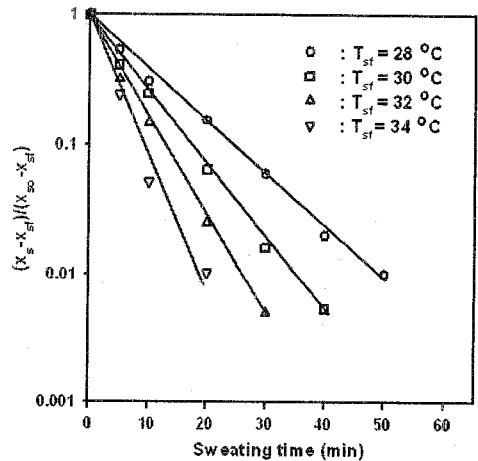


Fig. 7. Plot of (X_s-X_{sf})/(X_{so}-X_{sf}) versus sweating time in various sweating temperature.

3-4. 발한조작의 정제 효율

PDX-DEG의 2성분계인 경우, 발한조작 초기의 결정은 순수 결정인 PDX(M_c, 고체상태)에 용액상태인 혼합물(M_i, PDX(액체상태)+DEG(액체상태))이 포함된 형태로 구성되어 있다. 따라서 총량(M)에 관한 물질수지는 식(6)와 같이 나타낼 수 있다.

$$M_c + M_i = M \quad \text{----- (6)}$$

또한 PDX 성분에 관한 물질수지는 식(7)과 (8)로 나타낼 수 있다.

$$M_c X_c + M_i X_i = M X_{so} \quad \text{----- (7)}$$

$$M_c = \frac{M(X_{so} - X_i)}{1 - X_i} \quad \text{----- (8)}$$

여기서, X_{so} 는 발한조작 초기의 PDX 농도, X_i 는 PDX 결정층(고체상태)에 내포된 PDX의 농도, X_c 는 용융상태의 혼합물에서 PDX의 농도이다. 따라서 발한조작이 시작되면, 일정한 발한온도에 도달하여 시간에 따라 결정으로부터 PDX(고체상태)가 일부 용해되면서 이 결정 내에 포함된 불순물인 DEG를 세척하여 PDX 결정으로부터 분리, 제거되는데, 시간에 의존하는 물질수지 식은 식(9)~(11)로 나타낼 수 있다. 즉, 발한공정에서 일정한 시간에 제거되는 발한용융액의 총량인 $S(t)$ 는 PDX 결정으로부터 시간에 따라 PDX(고체상태)가 녹아 제거되는 용융액인 $S_c(t)$ 와 원래 결정내에 액체상태로 포함되어 있는 $S_i(t)$ 의 합으로 나타낼 수 있다.

$$S_c(t) + S_i(t) = S(t) \quad \text{----- (9)}$$

여기서 $S(t)$ 는 PDX(액체상태), DEG(액체상태)와 PDX(고체상태)의 용융액의 합, $S_i(t)$ 는 PDX(액체상태), DEG(액체상태)와 합이다. 또한 PDX 성분에 관한 물질수지는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$S_c(t) X_c + S_i(t) X_i = S(t) X_{sr}(t) \quad \text{-- (10)}$$

$$S_c(t) = \frac{S(t) X_{sr}(t) - S(t) X_i}{1 - X_i} \quad \text{---- (11)}$$

여기서 $X_{sr}(t)$ 와 X_i 값은 일정한 시간 간격으로 시료를 채취해 GC를 분석하여 얻을 수 있는데, 결정화기로부터 채취한 PDX의 농도로부터 $X_{sr}(t)$ 를 구하고, 결정화기로부터 제거되는 발한용융액의 농도로부터 X_i 를 구하였다. 또한 각 양은 초기에 결정화기에 주입한 전체 양인 $S(t)$ 와 시간에 따라 결정화기로부터 제거된 발한용융액의 양인 $S_i(t)$ 를 측정하여 식(11)로부터 $S_c(t)$ 를 계산할 수 있다.

따라서 발한조작 초기(결정화 직후)의 결정에 내포된 액체상태의 혼합물(M_i)를 기준으로 시간에 다른 결정으로부터 제거되는 액체상태의 혼합물(S_i)의 비는 초기 PDX 결정(M_c)과 시간에 따라 이 결정이 용융되는 양(S_c)의 비와는 식(12)와 같이 함수관계로 나타낼 수 있다[15].

$$\frac{S_i(t)}{M_i} = f\left(\frac{S_c(t)}{M_c}\right) \quad \text{----- (12)}$$

즉, Fig. 8은 초기 발한농도를 달리하여 초기의 M_i 와 M_c 를 기준으로 시간에 따라 S_i 와 S_c 를 측정하여 S_i/M_i 와 S_c/M_c 의 관계를 나타내었다. 그 결과, S_i/M_i 와 S_c/M_c 는 초기 발한농도에 관계없이 일정한 경향을 가지는 곡선으로 도식되었으며, 식(13)으로 표현될 수 있었다.

$$\frac{S_i}{M_i} = 0.9962 \times [1 - e^{-11.5126 \times (S_c/M_c)}] \quad \text{----- (13)}$$

이러한 결과는 S_c/M_c 값이 약 0.36보다 커지면, S_i/M_i 은 0.99이상을 나타내었는데, 이는 발한조작에서 초기 총 결정량의 36 % 정도가 발한조작에 의해 부분 용융되면, 결정층 속에 내포된 불순물은 99 % 이상 제거됨을 의미한다. 따라서 고순도로 정제하기 위한 발한조작에서 부분용융에 의해 제거시킬 양은 초기 총 결정량의 약 36 % 정도가 적절함을 알 수 있었다.

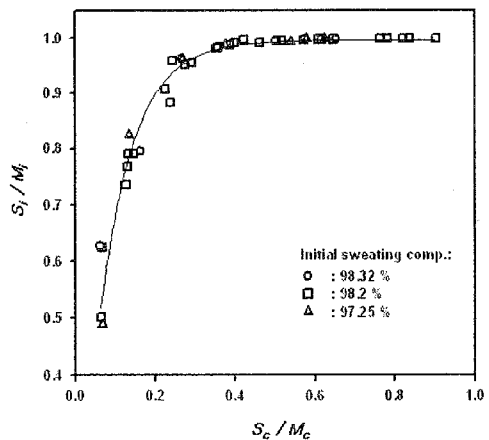


Fig. 8. S_i/M_i versus S_c/M_c .

4. 결론

발한조작에 의한 결정층에 내포된 불순물을 제거하기 위해, 실험변수로 발한온도, 발한시간, 초기 혼합물의 농도를 설정하고, 이에 따른 PDX 순도 및 수율, 불순물의 내포분율(α), 정제속도상수(K_{sw}) 및 정제효율성에 관한 실험을 실시하였으며, 다음과 같은 몇가지 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 결정 및 제거된 발한용융액에서 PDX 순도는 발한시간과 발한온도가 증가할수록 증가하였으며, 99.9 % 이상으로 정제가 가능함을 알 수 있었다. 그러나 PDX 결정의 수율은 발한시간과 발한온도에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.
- (2) PDX 결정속에 내포된 용융액 함량비인 불순물의 내포분율은 발한시간과 발한온도가 증가함에 따라 감소하였는데, 30°C 이상의 발한온도에서 발한시간이 30분 이상 경과될 경우에는 0에 가까운 값을 나타내었다.
- (3) 정제속도상수(K_{sw})는 발한시간에 따른 $\ln(X_s - X_{sf}) / (X_{so} - X_{sf})$ 과의 관계에 의해 기울기로부터 얻어졌는데, 발한온도가 증가할수록 이 K_{sw} 값은 증가하는 경향으로 결정속에 내포된 불순물이 쉽게 제거됨을 알 수 있었다.
- (4) 발한조작시 정제 효율성을 평가하기 위해, S_i/M_i 는 S_o/M_o 의 함수관계를 나타내었는데, 초기 발한조성에 관계없이 다음과 같이 식으로 표현될 수 있었다.

$$\frac{S_i}{M_i} = 0.9962 \times [1 - e^{11.5126 \cdot (S_o/M_o)}]$$

즉, S_o/M_o 의 값이 최소 0.36 이상에서 S_i/M_i 의 값은 0.99 이상의 값을 나타내었는데, 이는 초기의 순수 PDX 결정의 36 % 정도가 발한조작에 의해 손실되면, 결정층에 내포된 불순물은 99 % 이상이 제거가 가능하다는 것을 의미한다.

참고문헌

1. Kim, S. I., Kim, C. U., and Park, S. J., *Korean Chemical Engineering Research*, 43(5), (2005).
2. Ulrich J., Bierwirth J., Henning S., *Separation and Purification Methods*, 25(1), 1 (1996).
3. Wellinhoff G., Wintermantel K., *International Chem. Eng.*, 34(1), 17 (1994).
4. Samuel W., Gilbert, *AIChE J.*, 37(8), 1205 (1991).
5. König A., Schreiner A., *Powder Technology*, 121, 88 (2001).
6. Ossipov, P., *Int. J. Heat. Mass Transfer*, 41, 691 (1998).
7. D. L. McKay, Fractional Solidification, Eds. M. Zief and W. R. Wilcox (1967).
8. Sloan, G. J. and McGhie, A. R., *Techniques of Melt Crystallization*, New York, John Wiley and Sons (1998).
9. Mersmann, A., *Crystallization Technology of Handbook*, Merceel Dekker (1994).
10. Yang, Ke-Ke, Wang, Xiu-Li, and Wang, Yu-Zhong, *Journal of Macromolecular Science*, C42(3), 373 (2002).
11. Kim, C. U., Kim, S. I., Nam, S. Y., Ko, J. C., Seo, Y. J., and Choi, B. Y., Korean Patent No. 2005-0026679(2005).
12. Ying Jiang and Conn, North Haven, U.S. Patent No. 5,391,707(1995).
13. Charles Guthrie Moyers, Charleston, W. Va., U.S. Patent No. 5,675,022(1997).
14. Kim, K. J., Kim, K. M., Lee, H. J., Kim, J. K., *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(5), 428 (2002)
15. Kim, K. J., Ulrich J., *J. of Crystal Growth*, 234, 551 (2002).
16. Haykawa T., Matsuoka M., Satake K., *J. Chem. Eng. Japan*, 6(4), 332 (1973).
17. Matsuoka M., Ohishi M. Kasama S., *J. Chem. Eng. Japan*, 19(3), 181 (1986).
18. Poschmann M., Ulrich J., *J. of Crystal Growth*, 167, 248 (1996).
19. Matsuoka M., Fukuda T., Takagi Y., Takiyama H., *J. of Crystal Growth*, 166, 1035 (1996).

1. Kim, S. I., Kim, C. U., and Park, S. J., *Korean Chemical Engineering Research*,