

## 回分蒸留工程에 있어서 Holdup Ratio의 효과에 관한 연구

—一回分蒸留에 관한 연구(II)—

鄭 雲 洙\* · 金 雨 植\*\* · 趙 晶 來\*\*

(접수 73. 8. 10)

### The Study on the Effect of Holdup Ratio in the Fractional Batch Distillation

—The Studies on the Fractional Batch Distillation(Ⅱ)—

Woon-Soo, Jeong\* · Woo-Sik, Kim\*\* · Jeong-Rae, Cho\*\*

\* MOST

\*\*Dept. of Chem. Eng., Yon Sei University

#### 요 약

本研究는 第2報로써 非定常狀態下의서의 回分蒸留工程의 있어서 Holdup ratio의 효과를 규명하려 한 것이다. 操作時間의 따른 Still pot 內의 濃度變化를 蒸留速度로 定義하여 다음과 같은 理論式을 誘導했다.

$$H_R \ln \frac{x_s(1-x_i)}{x_i(1-x_s)} + \mu \cdot \phi \frac{x_s - x_i}{1 - x_s} = \mu \cdot \frac{V}{R+1} \cdot \theta$$

試料는 Benzene-Carbontetrachloride 와 Methanol-Ethanol 등의 二成分系를 使用했으며 實驗値와 比較검토 結果 上記 理論式과 잘 一致했다. 한편, Reflux ratio가 낮을때는 Holdup ratio가 증가할수록 분리효과는 증가하였고, Reflux ratio가 높을 경우의는 Holdup ratio가 증가할수록 분리효과는 감소했다. 따라서 다른 모든 變數를 일정 하게 유지시켰을때 Holdup ratio의 분리효과는 Reflux ratio의 의존함을 알았다. 또 Holdup ratio의 분리효과가 뚜렷이 나타나지 않았을때의 Reflux ratio를 Critical Reflux ratio라 하였으며 本 研究에서 Benzene-Carbontetrachloride의 Critical Reflux ratio는 9였고 Methanol-Ethanol系에서는 2였다.

#### Abstract

This study is concerned with the separation of binary mixtures in the fractional batch distillation under various conditions of Holdup to charge ratio at constant reflux ratio.

The rate of separation is defined as the rate of change in the still composition with respect to the operating time elapsed. Under proper assumption a theoretical equation relating the still composition with the operating time was derived as;

$$H_R \ln \frac{x_s(1-x_i)}{x_i(1-x_s)} + \mu \cdot \phi \frac{x_s - x_i}{1 - x_s} = \mu \cdot \left( \frac{V}{R+1} \right) \theta$$

The equation was compared with experimental results obtained with two binary mixtures, i.e., Benzene-CTC (carbontetrachloride) and Methanol-Ethanol, in a Oldershaw-type batch distillation apparatus.

Consequently the equation was found to be substantially agreed with the experimental results, especially,

for the Methanol-Ethanol system. For the benzene-CTC system the equation tended to agree with experimental results.

Meanwhile, holdup ratio was found experimentally to have two counteracting effects on the separation of binary mixtures. Namely, in a series of experimental works, as the reflux ratio was increased above the critical reflux ratio the effect of increased holdup ratio become increasingly unfavorable to sharpness of separation. At reflux ratio below the critical reflux ratio the effect of increasing holdup ratio was favorable. For the Benzene-CTC system (30 plates) the critical reflux ratio was 9, at the Methanol-Ethanol system was 2.

## 1. 序 論

前報<sup>(3)</sup>에서는 still pot 内の *mvc* 濃도가 時間經過에 따른 變化를 分離速度로 定義하고 必要한 假定을 設定하여 理論式을 誘導하였다. 이때 試料로서 benzene~CCl<sub>4</sub> 및 benzene-toluene 等の 2 成分系를 使用하여 이 實驗結果와 理論値를 比較하고 검토하는 한편 2 成分系에 있어서 分離度の 영향을 주는 諸因子들에 대하여 綜合적으로 考察했다.

本報에서는 前報와 같은 假定下<sup>(6)</sup>에서, A. O. Converse 와 G. D. Gross<sup>(1)</sup>들의 연구에서 無視된 holdup Ratio를 重點의으로 검토했다. 먼저 前報의 理論式으로부터 holdup ratio를 parameter로한 理論式을 전개하여 그 타당성을 실험결과와 비교검토 했으며 증류 공정시 holdup ratio를 parameter로 하여 變化시켰을때, 이것이 reflux ratio의 따라서 어떤 증류효과를 나타내는가를 검토했다.

이에 holdup ratio가 장치에 의존하는 factor로 알려진<sup>(9,11,12,15,16)</sup>만큼 증류공정의 설계를 위한 훌륭한 기초자료를 제공하게 된다고 確信한다.

## 2. 理 論

理論時誘導를 爲하여 必要한 모든 假定과 mathematical model은 前報와 같다. 前報에서 蒸溜速度式의 最終式은 still pot 의서 最上段까지의 系全體의 對하여 收支를 取한 後 Rose 關係式을 利用해서 誘導된 것으로 다음과 같았다.

$$\beta \cdot \ln \frac{x_{i0}(1-x_i)}{x_i(1-x_{i0})} + k \frac{(x_{i0}-x_i)}{(1-x_i)(1-x_{i0})} = \left( \frac{V}{R+1} \right) \theta \quad (1)$$

이 式은 다만 一定한 holdup 일 境遇에만 고려된 것이다. 그러므로 試料充塡量( $S_F$ )에 對한 全 holdup 量과의 比( $\Sigma H/S_F$ )인 holdup ratio<sup>(8,15)</sup>항을 고려할때

上記式은 다시 전개해야 한다.

即,  $\beta = H/\log \alpha$  이므로 column의 全段數  $t$ 를 分子 및 分母의 곱하면 結果의으로 Rose의 常數와 같게 된다.

$$\beta = \frac{t \cdot H}{t \cdot \log \alpha} = \frac{\Sigma H}{\log \alpha^t} = A \quad (2)$$

그리고 Overhead product 中の *mvc*의 濃도가 대단히 높은 경우 數值計算上  $k \cong \phi - \phi'$ 가 되는 前報에 論한바 있다. 이것을 다시 쓰면

$$k \cong S_F - \Sigma H - S_F x_F + \Sigma H x_h \cong S_o(1 - x_{i0}) \quad (3)$$

(2)(3)式을 (1)式에 代入하여 整理하면,

$$\frac{\Sigma H}{\log \alpha^t} \ln \frac{x_{i0}(1-x_i)}{x_i(1-x_{i0})} + S_o \frac{(x_{i0}-x_i)}{(1-x_i)} = \left( \frac{V}{R+1} \right) \theta \quad (4)$$

Holdup ratio( $\Sigma H/S_F$ )頂을 Parameter로 하는 式으로 바꾸기 위해서 (4)式의 兩邊의  $S_F$ 에 對한 分離因子 (Separation Factor)<sup>(13)</sup>의 比,  $\log \alpha^t/S_F$ 를 곱하고 整理하면 다음과 같은 式이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{\Sigma H}{S_F} \ln \frac{x_{i0}(1-x_i)}{x_i(1-x_{i0})} + \frac{\log \alpha^t}{S_F} (S_F - \Sigma H) \frac{(x_{i0}-x_i)}{(1-x_i)} \\ = \frac{\log \alpha^t}{S_F} \left( \frac{V}{R+1} \right) \theta \end{aligned} \quad (5)$$

또는

$$H_R \ln \frac{x_{i0}(1-x_i)}{x_i(1-x_{i0})} + \mu \cdot \phi \frac{(x_{i0}-x_i)}{(1-x_i)} = \mu \cdot \left( \frac{V}{R+1} \right) \theta \quad (6)$$

여기서  $H_R = \Sigma H/S_F$ ,  $\mu = \frac{\log \alpha^t}{S_F}$ ,  $\phi = S_F - \Sigma H$

## 3. 實驗方法

## 4. 實驗結果 및 考察

實驗裝置는 前報와 同一하며 方法도 같다. 試料는

Benzene - CTC 系의 대하여 먼저 全回流(total reflux)

Table 1. Summary of Sample Charged

Batch fractional distillation of 30 vol % *mvc* in binary mixtures with different reflux Ratio and Holdup-to-charge Ratio (Holdup ratio, H%)

Sample No.	Amount of the Sample Charged, $S_F$ (cc)	Holdup Ratio, (H%)	Reflux Ratio	Average Relative Volatility, $\alpha_{av}$	Sample No.	Amount of the Sample Charged, $S_F$ (cc)	Holdup Ratio, H%	Reflux Ratio	Average Relative Volatility, $\alpha_{av}$
A-1	700	15.1	9	1.125	B-1	600	17.3	2	1.6843
A-2	900	11.8	9	1.125	B-2	900	11.6	2	"
A-3	1,400	7.6	9	1.125	B-3	1,400	7.4	2	"
A-4	750	14.1	6	1.125	B-4	1,200	8.6	1	"
A-5	950	11.2	6	1.125	B-5	1,050	9.9	1	"
A-7	1,300	8.2	6	1.125	B-6	980	10.6	1	1.6843
A-9	700	15.1	3	1.125	B-7	1,300	8.0	9	"
A-10	100	11.8	3	1.125	B-8	1,100	9.4	9	"
A-11	1,400	7.6	3	1.125	B-9	900	11.6	9	"
A-12	700	15.1	12	1.125	B-10	1,300	8.0	5	"
A-13	1,500	7.1	12	1.125	B-11	1,000	10.4	5	"
A-14	700	15.1	15	1.125	B-12	600	17.3	5	"
A-15	1,500	7.1	15	1.125					

Legends: A = Benzene - CTC\*(= Carbontetrachloride) System

B = \*Methanol - Ethanol System (to be designated as MeOH~EtOH)

\* *mvc* = more volatile component

methanol~ethanol 및 benzene~carbontetrachloride의 二成分系를 使用했으며 이들 試料는 Table 1에서 나타낸바와 같다.

그리고 試料充塲量( $S_F$ )에 對한 全 Holdup 量과의 比를 H%로 나타냈으며 各 reflux ratio에서 6.9~17.3%까지 變化시키면서 操作하였다.

分析은 前報와 같은 方法으로 standard refractive-index와 組成間의 關係 檢量曲線(Fig. 1)을 正確히 作成하여 채취한 試料의 濃度를 分析했다.

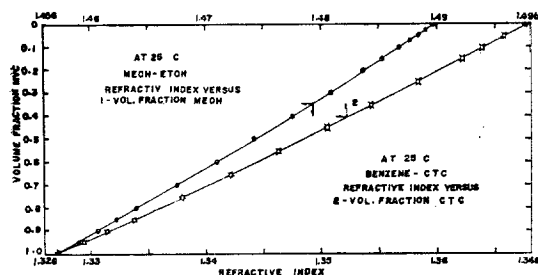


Fig. 1 Relationship between Standard Refractive-Index Composition

로 정상상태에 이르게 한후, 일정한 reflux ratio 하에서 holdup ratio (H%)를 7.1~15.1 범위로써 變化시켰으며 증기유속을 28 cc/min으로 일정하게 유지시켰다.

Fig. 2, 3, 4, 5, 및 7은 이러한 조건하에서 조작시간에 대한 still pot 내의 *mvc* 농도  $x$ 의 變化를 나타낸 것이며, 일면, holdup ratio의 분리효과의 關係를 나타낸 것이다. Overhead product 中の *mvc* 농도  $x_D$ 의 시간에 따른 變化( $x_D$  VS.  $\theta$ )를 Fig. 7~11에 도시했다.

그리고 실험결과를 비교검토하기 위하여 각 Fig.에 holdup을 고려했을 때의 실험 curve와 no holdup시의 curve를 동시에 도시했다.

No holdup시의 curve를 작도하기 위하여 Smoker식을 이용하여<sup>(14,17,18)</sup> *mvc* 농도  $x$ 와 이에 대응하는 distillate의 농도  $x_D$ 의 關係 data를 Table 2(例示)와 같이 구하였고, Rayleigh식을 이용하여 시간에 따른 농도변화 關係를 Table 3으로 예시했다.

한편 MeOH-EtOH 2成分系에 대하여 holdup ratio를 8~17.3%로 變化시키고 증류속도를 20.07 cc/min

Table 2. Comparison of calculated Overhead and Still pot compositions by Smoker eq. and Graphic method for MeOH - EtOH system,  $\alpha = 1.683$  no Holdup.

Reflux Ratio	Overhead Composition $x_D$	Still pot composition $x_S$		Reflux Ratio	Overhead composition $x_D$	Still pot composition $x_S$	
		Graphic Method	Smoker Eq.			Graphic Method	Smoker Eq.
1	0.7000	0.4440	0.4410	5	0.9990	0.2920	0.2916
	0.6000	0.3480	0.4076		0.9000	0.2500	0.2468
	0.5384	0.3000	0.3		0.8000	0.2090	0.2078
	0.5000	0.2715	0.2717		0.7000	0.1730	0.1736
	0.4000	0.2040	0.2048		0.6000	0.1430	0.1425
	0.3500	0.1740	0.1742		0.5000	0.1160	0.1143
	0.3000	0.1460	0.1454		0.4000	0.0880	0.0882
	0.2000	0.0950	0.0923		0.3000	0.0660	0.0640
	0.1000	0.0470	0.0441		0.2000	0.0412	0.0414
	0.0500	0.0220	0.0216		0.1000	0.0200	0.0200
2	0.0250	0.0111	0.0106	9	0.0500	0.0110	0.0099
	0.7000	0.3280	0.3297		0.0250	0.0050	0.0049
	0.6577	0.3000	0.301		1.0000	—	0.3000
	0.6000	0.2590	0.2627		0.9999	—	0.1626
	0.5000	0.2030	0.2058		0.9900	—	0.1600
	0.4000	0.1540	0.1559		0.9700	0.1600	0.1561
	0.3000	0.1111	0.1112		0.9500	0.1540	0.1518
	0.2500	—	0.0906		0.9000	0.1470	0.1417
	0.2000	0.0710	0.0709		0.8000	0.1222	0.1222
	0.1000	0.0340	0.0339		0.7000	0.1041	0.1042
5	0.0500	0.0160	0.0166		0.6000	0.0880	0.0870
	0.0250	0.0082	0.0083		0.5000	0.0708	0.0708
	1.0000	—	0.3000		0.4000	—	0.553

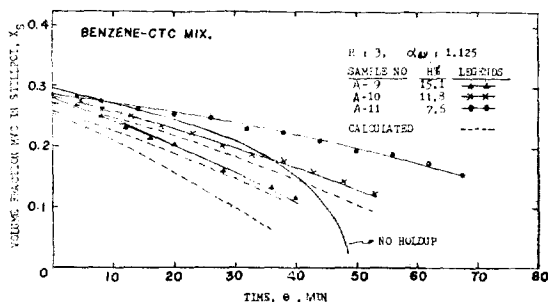
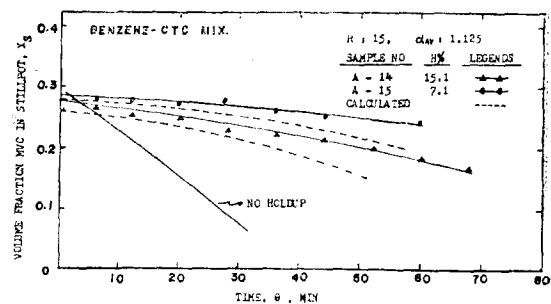
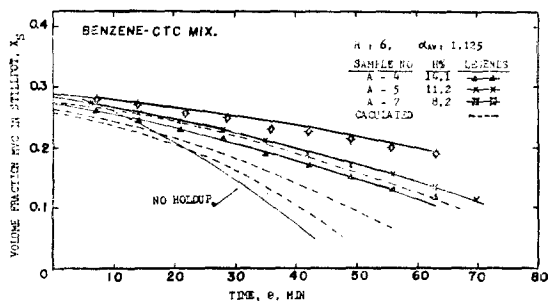
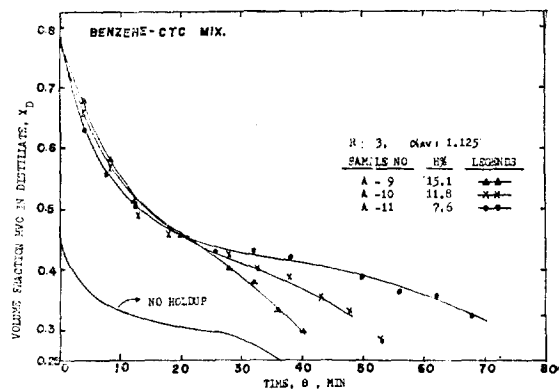
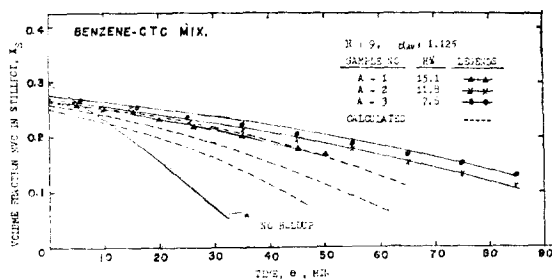
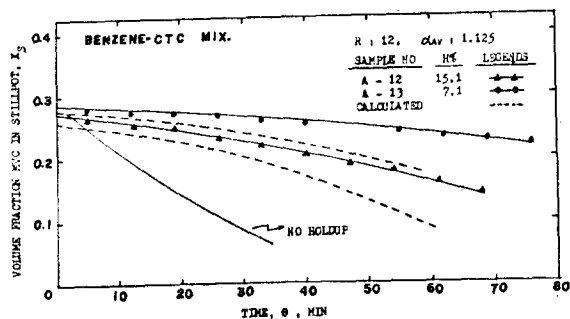
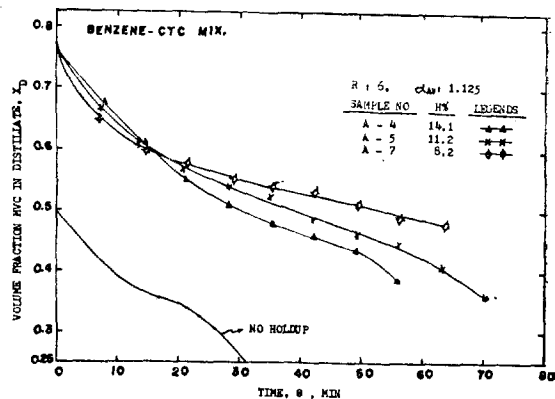
Table 3. Calculated values for MeOH~EtOH Mixture, 5 Reflux ratio 30 Plates, 30 Vol% in Charged.

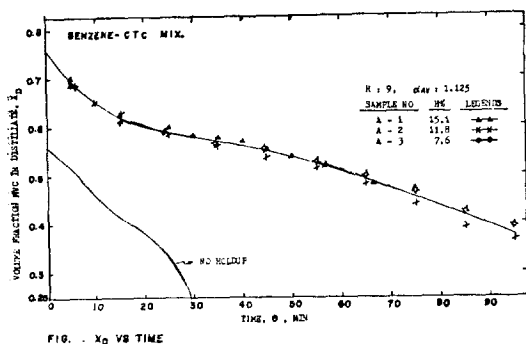
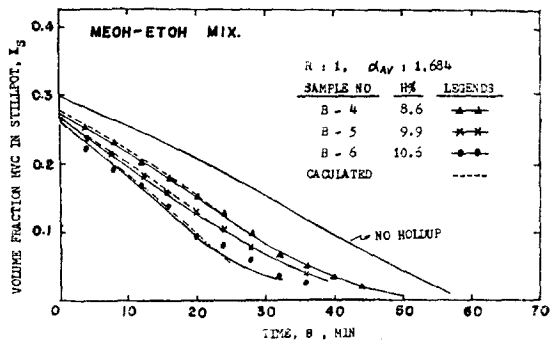
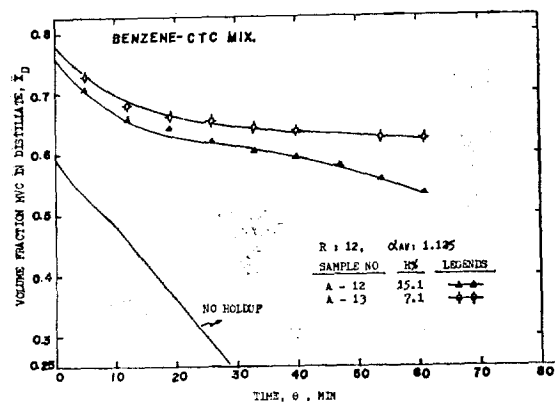
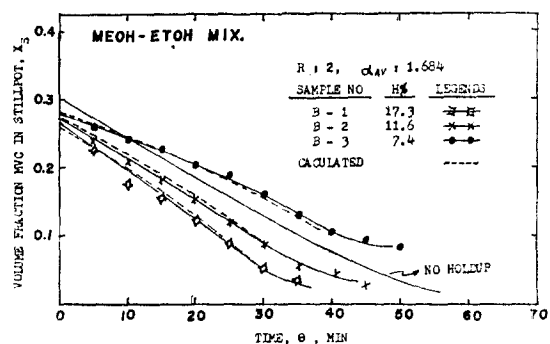
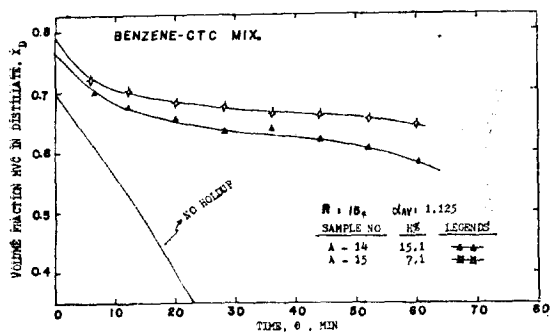
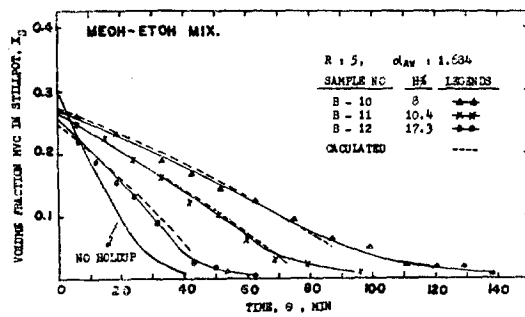
$x_D$	$x_S$	$x_D - x_S$	$\frac{1}{x_D - x_S}$	$\int_{0.3x_D - x_S}^x \frac{dx_3}{0.3x_D - x_S}$	$\log W$	Fraction of Original Charge in Still pot, $W$	Fraction Distilled $D_f$	Amount of Distillate $D$ ( $= D_f \times S_F$ )	Elapsed Time $\theta$ (min)
1.000	0.3	0.7	1.4285	0	1	0	0	0	0
1.000	0.2921	0.7079	1.4126	-0.0112	-0.0048	0.9890	0.0110	14.3	0.7150
0.999	0.2916	0.7074	1.4136	-0.0119	-0.0051	0.9883	0.0117	15.21	0.7305
0.980	0.2823	0.6977	1.4332	-0.0251	-0.0108	0.9754	0.0246	31.98	1.599
0.950	0.2684	0.6816	1.4671	-0.0452	-0.0196	0.9559	0.0441	57.33	2.8665
0.900	0.2468	0.6532	1.5309	-0.0775	-0.0336	0.9256	0.0744	96.72	4.836
0.800	0.2078	0.5922	1.6886	-0.1402	-0.0608	0.8694	0.1306	169.78	8.489
0.700	0.1736	0.5264	1.8996	-0.2015	-0.0874	0.8177	0.1823	236.99	11.8495
0.600	0.1425	0.4575	2.1857	-0.250	-0.115	0.7674	0.2326	302.38	15.119
0.500	0.1143	0.3857	2.5926	-0.3323	-0.1442	0.7175	0.2825	367.25	18.3625
0.400	0.0883	0.3117	3.2082	-0.4077	-0.1770	0.6653	0.3347	435.11	21.7555
0.300	0.664	0.2360	4.2372	-0.4981	-0.2162	0.6079	0.3921	509.73	25.4865
0.200	0.0414	0.1586	6.3051	-0.6172	-0.2679	0.5396	0.4604	598.52	29.926
0.100	0.02	0.08	12.50	-0.0184	-0.3553	0.4413	0.5587	726.31	36.31
0.050	0.0099	0.0431	24.9376	-1.0074	-0.4374	0.3653	0.6347	528.11	41.2555
0.025	0.0049	0.0201	49.7512	-1.1941	-0.5184	0.3031	0.6969	905.97	45.2985

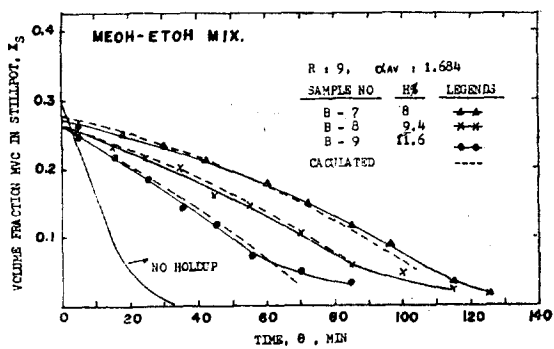
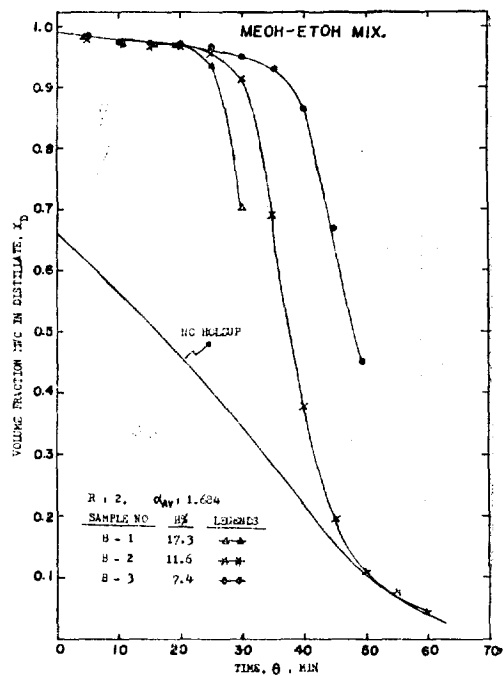
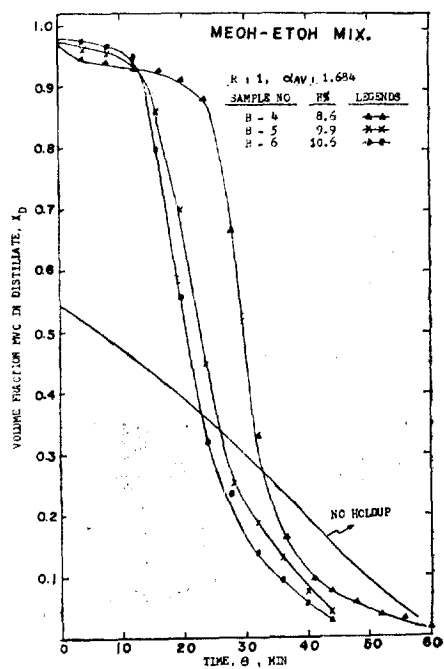
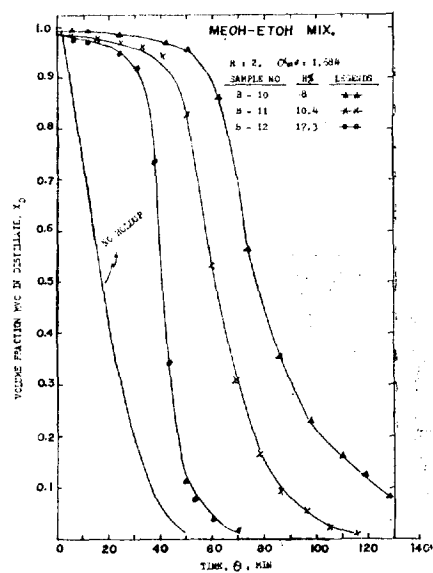
으로 일정하게 유지시키면서 조작시간에 대한 stillpot 내의  $x$ 의 변화를 Fig. 12~15에 나타내었다. 또 overhead product 中の  $mvc$  농도 변화를 Fig. 16~19

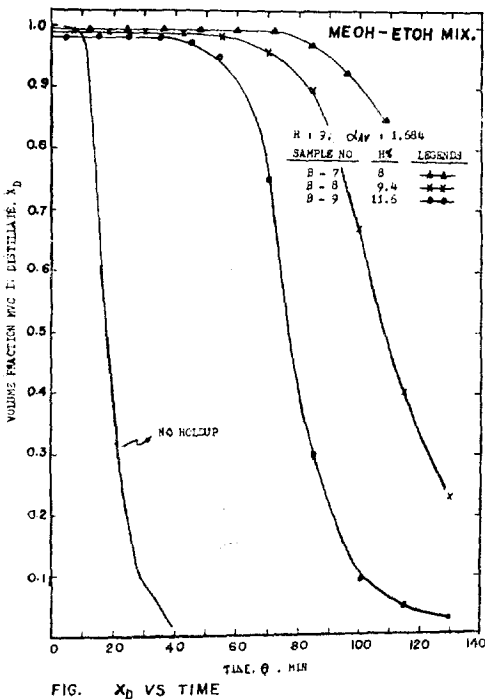
에 도시하고 holdup ratio의 증류효과를 규명했다.

Fig. 2~6에서 보면 조작시간이 경과함에 따라 still pot 내의  $mvc$  농도는 실험치가 계산치보다 큰 값

Fig. 2  $x_s$  vs. TimeFIG. 6  $x_s$  vs. TIMEFig. 3  $x_s$  vs. TimeFig. 7  $x_D$  vs. TimeFig. 4  $x_s$  vs. TimeFig. 5  $x_s$  vs. TimeFig. 8  $x_D$  vs. Time

Fig. 9  $x_D$  vs. TimeFig. 12  $x_S$  vs. TimeFig. 10  $x_D$  vs. TimeFig. 13  $x_S$  vs. TimeFig. 11  $x_D$  vs. TimeFig. 14  $x_S$  vs. Time

Fig. 15  $x_s$  vs. TimeFig. 17  $x_D$  vs. TimeFig. 16  $x_D$  vs. TimeFig. 18  $x_D$  vs. Time

Fig. 19  $x_D$  vs. Time

을 나타내고 있으며 이는 시간이 경과함에 따라 그치가 점차 커져가고 있다. 이것은 overhead product 中の 농도가 높은 조건하에서 유도된 이론식과 비교하였기 때문이다. 그러나 시간변화에 따른  $x_D$ 의 변화는 계산치와 같은 경향을 나타낸다.

일반적으로 환류비가 증가할수록 또한 Holdup ratio가 감소할수록 그 차는 적어진다. 이것은 Fig. 7~11에서 볼수있는 바와 같이 증류가 진행되는 동안 overhead 中の  $mvc$  평균농도가 높아가고 있다는 것으로 보아 이해할수 있다. 또한 이 연구에서는 단효율을 100%로 가정하에서 오는 오차때문에 그와같은 deviation이 초래되었다고 생각된다.

MeOH-EtOH系에서는 Fig. 12~15( $x_D$  vs  $\theta$ )에서 볼수있는 바와같이 조작초기에 있어서 계산치가 실험치보다 약간 클 정도 뿐이며 거의 일치하고 있음을 밝혀준다. 이 계에서의 증류에 있어서 overhead product 中の  $mvc$  농도를 90% 이상 얻는데는 18단의 column으로서 충분하다함은 문헌<sup>(7,10)</sup>에도 소개된바 조작초기에 있어서는 단수에 의한 영향 및 계의 제 특성치<sup>(3,4)</sup>에서 오는 영향 때문에 생긴 오차임을 알수있다. 그리고 본 실험에서 실제 사용된 단수가 이론수보다 많으

므로 overhead product의  $mvc$  체적분율은 0.95 이상의 높은 농도가된다. 이런경우 still pot 내의  $mvc$ 인 MeOH 대부분이 column 내로 이동되어 still pot 로의 down stream 中の MtOH 량이 감소된다. 이러한  $mvc$ 의 영향을 받아 reflux ratio가 증가 할수록 overhead product의  $mvc$  농도가 감소되는 시간은 길어지게 마련이며 이에 따라 still pot 내의  $mvc$  농도가 zero 부근에 이르는 시간은 길어지게 되는 경향을 나타내게 되는 것이다.

한편 Fig. 7~11 및 Fig. 16~19에서 holdup ratio의 효과를 고찰해보면 Benzen-CTC 계에서는  $R=9$ (Fig. 9), MeOH~EtOH 계에서는  $R=2$ (Fig. 17)이상의 reflux ratio일 때, 대체적으로 holdup ratio가 감소할수록 overhead product의  $mvc$  농도 curve는 완만하게 감소되어 간다. 즉, 분리효과는 증가해 간다. 例로서 Fig. 11에서  $R=15$ , holdup ratio 7.1%일 경우, 조작시간 20분에서  $x_D$ 는 0.7, holdup ratio 15.1일때 같은 조건하에서  $x_D$ 는 0.66임을 알수있다.

또 동일 reflux ratio일 경우 holdup ratio가 감소할수록  $mvc$  농도는 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 각 Fig. ( $x_D$  VS  $\theta$ )에 나타난 no holdup 경우의 이론치인 Smoker식에 의한 curve의 추이와 비교해 봐도 명백하다. 일반적으로 no holdup의 이론치는 reflux ratio가 증가함에 따라 이것의 초기농도( $x_{D0}$ )는 본 실험상에 나타난 curve에 점차 접근해가나 시간이 경과함에 따라서 overhead product의  $mvc$  농도차는 점차 커지고 있다. 그런데 reflux ratio가 낮은 경우(Fig. 7, 16)에는 no holdup의 curve는 조작시간이 경과함에 따라 실험 curve와 교차한다. 이것으로 판단하여 no holdup 경우의 분리효과는 holdup을 고려한 경우보다 비효과적임을 알 수 있다. 대체적으로 reflux ratio가 낮을수록 holdup ratio에 대한 분리효과는 감소되어진다. 또  $R=9$ (Fig. 9),  $R=2$ (Fig. 17)에서는 holdup ratio가 증가 또는 감소하더라도 그 분리효과는 뚜렷히 나타나지 않음을 알수있다. 따라서 holdup ratio, 증감에 따라 overhead product의  $mvc$  농도차가 거의 나타나지 않을때의 reflux ratio를 critical reflux ratio라 할수있다.

本 研究에서 Benzene~CTC系에서는 critical reflux ratio가 9였고, MeOH~EtOH系에서는 이 보다 낮은 2였다. 이 critical reflux ratio以下에서 上述한 holdup ratio의 분리효과는 反對로 holdup ratio가 증가할수록 그 분리효과는 커지는 경향을 나타낸다. 이로서 reflux ratio는 holdup ratio의 증감에 따라 그 분리 효과를 나타내는 중요한 factor임을 확인할수가 있



다. Reflux ratio가 회분증류공정상에 미치는 효과에 대해서는 몇몇 보문<sup>(8,9,13)</sup>에서 밝힌바 있다. 이와 같이 Critical reflux ratio를 중심으로한 holdup ratio의 相反의效果는 一般의으로 조작이 진행되는 동안 column 내의 *mvc* 농도 변화에 기인된다고 생각되나, 유도된 이론식(식 6)에서 holdup ratio  $H_R \left( = \frac{\sum H}{S_F} \right)$ 가 reflux ratio에 반비례 관계에 있으므로 이 이론식이 예견해주는바와 같이 still pot 내의 농도변화도 이에 관련되고 있음을 알수있다. (Fig. 2~6 및 Fig. 11~15)

즉 낮은 reflux ratio에서 조작할때 Column을 통한 분별증류 완결시간은 빨라지게 되는데, 이때 holdup ratio가 증가할수록 증류 curve는 완만해지며, 높은 reflux ratio로 조작시에는 이 완결시간이 길어지게 된다. 이 경우 holdup ratio가 낮을수록 overhead product의 증류 curve는 still pot 내의 증류속도 curve 변화에 따라 감소된다. 이것은 非定常狀態下에서 분별증류 조작시, still pot 내에 있는 *mvc* 농도가 column 내로 이동되어졌을때 비점이하인 액상의 reflux로 인한 downflow와의 物質收支 및 傳達現象에 기인되는 것이라 생각된다.

## 5. 結 論

非定常狀態下에서의 회분식 증류공정의 분리도를 究明하기 위하여 먼저 holdup ratio를 parameter로 하여 操作시간經過에 따른 still pot 內의 *mvc*의 濃度變化에 關한 理論式을 誘導하고 이를 Benzene~CCl<sub>4</sub>系 및 MeOH~EtOH系를 시료로한 實驗値와 比較하였으며 한편, 回分蒸溜에서 主要한 factor로 알려진 holdup ratio의 증류효과에 대하여 고찰한바 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. Mathematical model을 선정하고 필요한 假定下에서 holdup ratio를 parameter로 하여 still pot 內에서의 *mvc*의 操作時間에 對한 變化를 分離速度로 定義하고 理論的으로 誘導한 式은 다음과 같다.

$$H_R \ln \frac{x_{s2}(1-x_s)}{x_s(1-x_{s2})} + \mu \cdot \phi \left( \frac{x_{s2}-x_s}{1-x_{s2}} \right) = \mu \cdot \left( \frac{V}{R+1} \right) \theta$$

그리고 上記式으로 부터의 계산치와 실험치를 비교한 결과 overhead product 中の *mvc*가 클때에 상기식은 실험치와 잘 일치한다.

2. Reflux ratio가 낮을때는 holdup ratio가 증가할수록 overhead product의 *mvc*의 분리속도는 서서히

감소한다. 즉 overhead product의 分離效果가 增加한다. Critical reflux ratio에서는 holdup ratio의 변화에 따른 분리효과는 거의 찾아 볼 수 없다. 또 reflux ratio가 높을때는 holdup ratio가 증가할수록 분리효과는 감소한다.

3. 다른 모든 변수를 일정하게 유지시켰을때 holdup ratio의 분리효과는 reflux ratio에 依存한다.

4. 本實驗에서 使用한 30段의 회분증류 column을 통한 MeOH~EtOH系에서의 critical reflux ratio는 2이며, benzene-CCl<sub>4</sub>系에서는 9였다. 이 critical value는 二成分系 및 relative volatility에 따라 相異한 값이다.

## Nomenclature

CTC=Carbon tetrachloride

D=Rate of overhead product removal, cc/min.

h=Total holdup of MVC in the entire column, cc

H=Liquid holdup on each plate, cc

L=Rate of liquid flow, cc/min.

*mvc*=More volatile component

R=Reflux ratio., L/D

S=Liquid remaining in still pot, cc

t=Number of plate

V=Rate of vapor flow, cc/min.

x=Volume fraction of *mvc* in liquid phase

y=Volume fraction of *mvc* in vapor phase

$\alpha$ =Relative volatility

$\theta$ =Time, min.

$X_h$ =Volume fraction of *mvc* in total holdup, defined

$$\text{as } \frac{1}{t} \sum_{n=1}^t x_n$$

## Subscripts

av=for average

D=for distillate

F=for feed charged to still

n=for number of any plate counting from the still pot

o=for initial value when equilibrium has been reached but before any product is removed ( $\theta=0$ )

R=for ratio

s=for still pot

## Literature

1. Converse, A. O. and Gross, G. D., *I & EC*

- Fundamentals*, 2, No. 3, 217(1963).
2. Fred, G., *Chem. Eng.*, 18, Jul., 159(1966).
3. Lee, S.M., Joe, Y.I. and Cho, J.R., *KIChE*, 9, No. 4, 207(1971).
4. Mapstone, G.E., *British Chem. Eng.*, (cl82), B15:220(99) (1970).
5. Perry Hand Book, McGraw-Hill, 3/e, New York, p525 (1950).
6. Rayleigh, *Phil. Mag.*, 4, 521(1902).
7. Rose and Elizabeth Rose, et al., "Distillation", Interscience Publishers Inc., New York, p169 (1951).
8. *Ibid.*, p145(1951).
9. Rose, A., et al., *IEC*, 42, No. 9, 1876(1950).
10. Rose, A., Curtis Johnson and Therdore, *Chem. Eng. Progr.*, 48, No. 11, 549(1952).
11. *Ibid.*, 49, No. 1, 15(1953).
12. *Ibid.*, 42, No. 10, 2145(1950).
13. Rose, A., and Harry, H., *Ind. Eng. Chem.*, 33, 684(1941).
14. Rose, A., and Lewis M. Welshane, *Ibid.*, 32, No. 5, 668(1940).
15. Rose, A., and Victor J. O'Brin, *Ibid.*, 44, No. 6, 1480(1952).
16. *Ibid.*, 42, No. 10, 2145(1950).
17. Smoker, *Am. Inst. Chem. Engrs.*, 34, 165 (1938).
18. 化學工場 Vol 16, No. 5, 65(1972).