

## 抽出과 精溜併用に 의한 共沸混合物の 分離

都 甲 守 · 朴 元 圭

嶺南工業專門學校 嶺南大學校

化學工學科 化學工學科

(접수 1975. 7. 4)

## Separation of Azeotropic Mixture by Extraction and Subsequent Rectification

Kap-Soo Do and Won-Kyu Park

*Department of Chemical Engineering Yeungnam Junior Technical College,*

*Daegu, Korea*

*and*

*Department of Chemical Engineering Yeungnam University,*

*Gyongsan 632, Korea*

(Received July 4, 1975)

### 요 약

염효과에 의한 공비혼합물의 분리를 위한 효과적인 프로세스의 개발을 목적으로 추출과 증류를 병용하기 위하여 *n*-propyl alcohol-water, *i*-propyl alcohol-water 공비혼합물에 각각 일정농도(wt%)의  $K_2CO_3$  및  $Na_2CO_3$ 를 가하여 추출조작후 그 상층액을 회분정류 조작에 의한 분리실험을 하였다. 그 결과 같은 농도(wt%)의 염을 가하여 회분정류 조작만을 행할 경우보다 분리가 효과적임을 알고 증전의 염을 사용한 증류프로세스를 변형하여 추출과 증류를 병용하는 새로운 프로세스를 제시함과 동시에 이 프로세스에 의한 *n*-propyl alcohol-water, *i*-propyl alcohol-water계의 분리 실험을 하여 좋은 결과를 얻었다.

### Abstract

In order to develop effective process for separating azeotropic mixture, *n*-propyl alcohol-water and *i*-propyl alcohol-water mixtures were respectively treated with  $K_2CO_3$  and  $Na_2CO_3$  solutions and the upper layers of the mixtures were decanted into the rectification still pot where the contents were continuously rectified in batch. The result of this extraction and subsequent batch rectification shows, in separation of azeotropic mixture, a better result than that of distilling directly the salt containing mixtures. This work presented a new extraction and distillation continuous process for separating azeotropic mixture. In this work, as high as about 98 wt. % alcohols were obtained both from *n*-propyl alcohol-water and from *i*-propyl alcohol-water azeotropic mixtures.

## 1. 서 론

전보<sup>1,2)</sup>에서 공비점이하의 *n*-propyl alcohol-water 및 *i*-propyl alcohol-water 혼합물에  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , NaCl, KCl 등의 염을 첨가할 경우 이들 용액은 30°C에서 두 액상으로 나누어지고, 몇가지 경우에는 상층액상의 조성이 공비점을 넘어선다는 사실을 보고하였고, 동시에 추출과 증류를 병용 함으로서 이들 공비혼합물의 효과적인 분리가 가능할 것이라는 것을 예측하였다. 본 연구에서는 염효과를 이용한 추출조작에 이은 회분정류조작을 하여, 염을 가한 회분정류조작만을 행할 경우와 유출액의 유출속도와 유출조성을 비교함으로써 두조작의 병용이 가능할뿐 아니라 우수함을 고찰하였고, 추출과 증류를 병용한 model을 제시하여 이에 따른 *n*-propyl alcohol-water, *i*-propyl alcohol-water 공비혼합물의 분리능력을 조사하였다.

## 2. 실 험

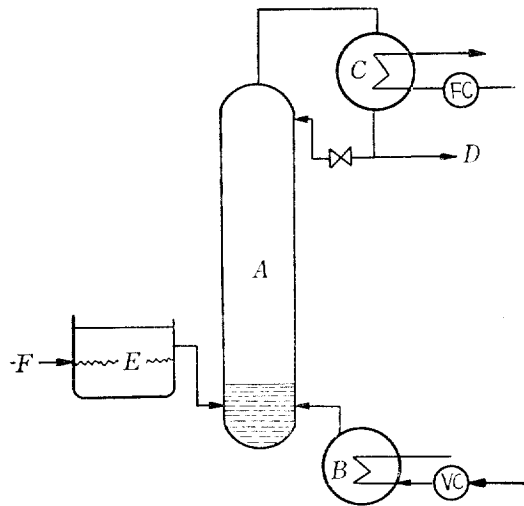
### 2-1. 장치 및 시약

추출조작후 증류조작을 하는 실험장치의 약도는 Fig. 1과 같으며, 장치는 Cu-pipe와 stainless steel로 제작하였다. 충전탑은 충전물로 7.5mmφ의 자재 Raschig ring을 사용하였고, 공기냉각에 의한 증기의 부분 응축을 방지하기 위하여 충전탑 주위에 Ni-Cr 전열선을 석면으로 싸서 20 volt의 낮은 전압으로 가열하였다. 한편 응축기는 전응축을 이루도록 코일내에 증기를 보내고 냉각수를 water bath에서 overflow시켰으며, 냉각수의 공급속도는 2l/min로 일정하게 조절용밸브로 조절하였다.

가열기는 600 watt용량의 열판을 사용하였으며, 원액에 가하는 열량은 가열기로 들어가는 전원의 전압을 전압계로 측정, 변압기로 100 volt 되게 조절하여 일정하게 하였다. 실험용 시약은 전보<sup>1,2)</sup>와 동일한 것을 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

실험은 처음 공비조성이하의 *n*-propyl alcohol-water 혼합물(44.4 wt % *n*-PrOH) 700ml를 증류관에 넣고 전원을 연결하여 가열을 시작하고, 냉각수를 가하면서 회분정류조작을 행한다. 이때 초유점까지의 시간과 그 후 일정한 시간 간격에 유출되는 유출액의 량과 조성을



- A. Rectifying column (7.5φ×60cm)
- B. Heater
- C. Condenser
- D. Distillate
- E. Extraction tank
- F. Feed (+salt)
- (FC) Flow control
- (VC) Voltage control

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

측정하였다.

다음은 염을 포함한 회분정류조작으로 이는 앞과 동일한 시료에 염( $K_2CO_3$  혹은  $Na_2CO_3$ )을 일정량(wt %) 가하여, 앞과 동일한 과정으로 실험을 하여 유출액의 량과 조성을 조작시간에 따라 측정하였다. 마지막으로 염효과에 의한 추출조작과 회분정류조작을 연속적으로 하였다. 이는 추출탱크에 44.4 wt% *n*-propyl alcohol 수용액 700 ml를 가하고 여기에 염을 가한 회분정류조작 때와 같은 량의 염을 가하여 15°C에서 약 5분간 교반 정치한다. (염을 가하면 순간적으로 두 액층으로 나누어 진다.) 상하 두액층으로 나누어진면 그 상층액 만을 증류관에 넣어 앞과 동일한 실험조건에서 조작시간에 따른 유출액량 및 조성을 측정하였다.

*i*-propyl alcohol-water 혼합물에 대하여는 feed로 54 wt% *i*-propyl alcohol 수용액 700ml를 사용하였고, 실험방법 및 조건은 *n*-propyl alcohol 일때와 동일하게 하였다.

본 실험에서 유출액의 조성은 액상혼합물의 밀도를 측정하므로써 구하였다. *n*-propyl alcohol-water계 및

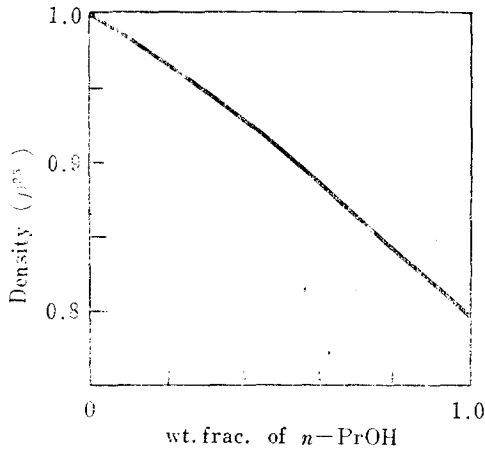


Fig. 2. Smoothed curve between density and composition.

*i*-propyl alcohol-water 계의 밀도-조성 관계는 25°C에서 직접 측정하여 Fig. 2에 표시하였다.

### 3. 결 과

#### 3-1. 유출액의 유출량

공비조성이하 일정조성의 *n*-propyl alcohol-water 혼합물과 *i*-propyl alcohol-water 혼합물을 일정한 속도로 열량과 냉각수량을 공급하면서 회분정류조작,  $K_2CO_3$  및  $Na_2CO_3$ 의 각 염을 일정 농도로 가한 후 회분정류조작 및 이들 염을 가하여 추출조작 후 그 상층액을 회분정류조작을 할 때 각각 조작시간에 따른 유출액의 유출량을 측정하여 Figs. 3, 4, 5 및 6에 plot 하였다(Fig. 에서 (Sep.)는 추출조작과 증류조작을 연

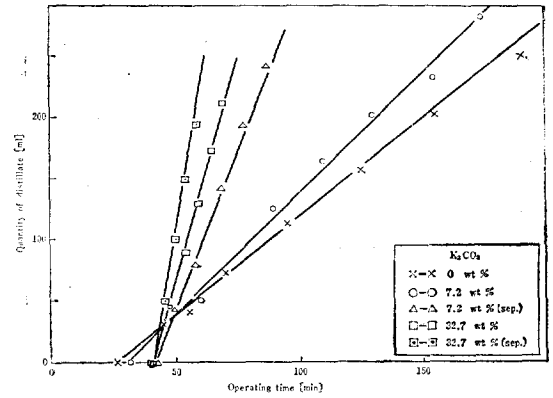


Fig. 3. The quantity of distillate vs. the operating time for *n*-PrOH-H<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

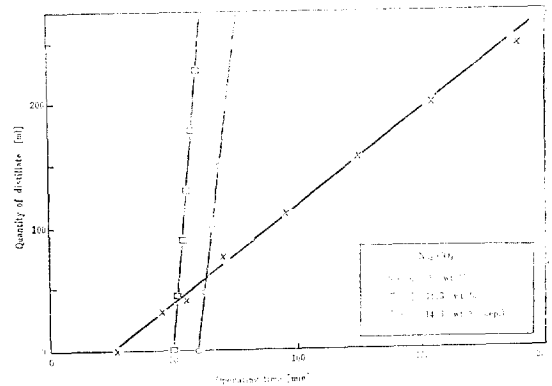


Fig. 4. The quantity of distillate vs. the operating time for *n*-PrOH-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

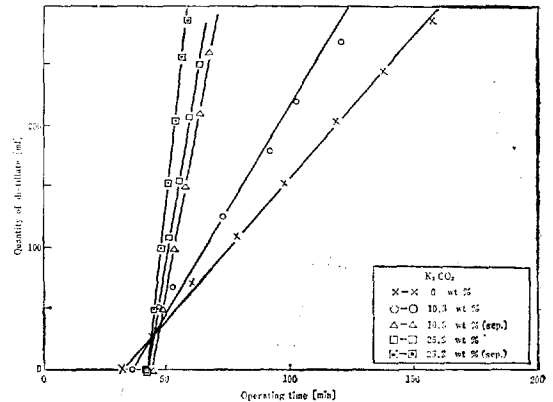


Fig. 5. The quantity of distillate vs. the operating time for *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

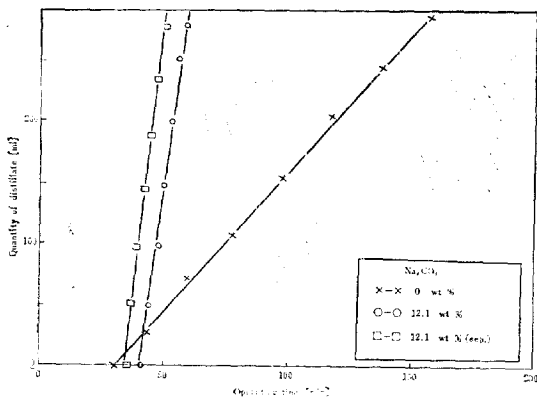


Fig. 6. The quantity of distillate vs. the operating time for *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

속적으로 행한 경우를 나타낸다.) Fig. 3은 *n*-propyl alcohol-water 혼합물에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하였을 경우이고, Fig. 4는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하였을 경우이며, Fig. 5는 *i*-propyl alcohol-water 혼합물에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하였을 경우이고, Fig. 6은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하였을 경우이다. 어느 경우나 염을 가하였을 경우 초유점은 염을 가하기 전보다 늦고, 염의 농도가 크면 더 늦어진다. 이는 염첨가에 의한 비점상승의 결과라 생각된다.

그러나 상분리 후 상층액만을 증류할 경우는 같은 증량%의 염을 용액에 동시에 가한 회분정류를 할 경우보다는 초유점이 빠른 것을 알았다. 또한 유출속도도 추출조작을 거친후 정류조작을 할 경우가 염을 가한 회분정류 조작 때 보다 더 큰 결과를 얻었다.

### 3-2. 유출액의 조성

실험에서 일정조작시간에 얻은 유출액의 평균조성을 측정하여 조작시간에 대한 평균조성을 Fig 7~10에 나타내었다.

Fig. 7은 *n*-propyl alcohol-water-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 혼합물에 대한 실험결과인데 염의 농도(wt%)가 어느 범위까지는 추출조작과 회분정류조작을 순차적으로 행할 경우나 염을 가한 회분정류조작만을 할 경우 어느 때나 유출액의 조성이 공비조성 이하이었고, 32.7wt%와 같이 상당한 량의 염을 가할 경우는 어느 경우나 공비조성을 넘어서는 유출액을 얻을 수 있었다. 그러나 염을 증류장치에 동시에 가할 경우는 추출조작을 거칠때 보다 유출액의 조성도 낮고, 유출속도도 느릴을 알았다 (Fig. 3). Fig. 8은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 가하였을 경우인데, 이 때는 14.3 wt%의 염을 가하여 상분리 후 상층액상

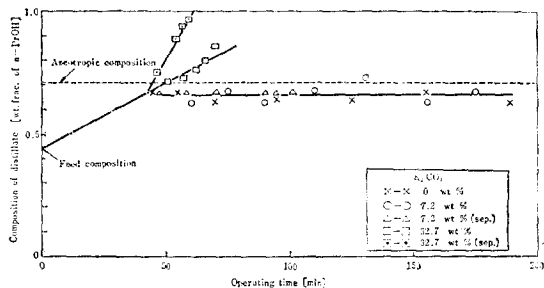


Fig. 7. The composition of distillate vs. the operating time for *n*-PrOH-H<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

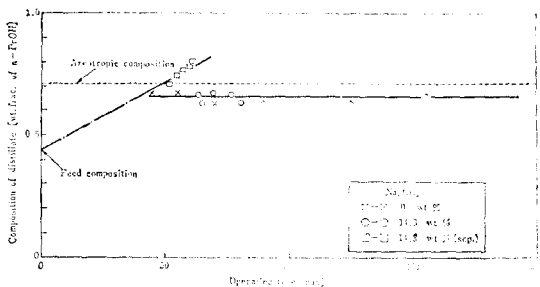


Fig. 8. The composition of distillate vs. the operating time for *n*-PrOH-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

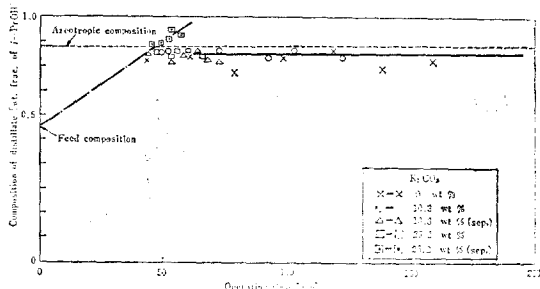


Fig. 9. The composition of distillate vs. the operating time for *n*-PrOH-H<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

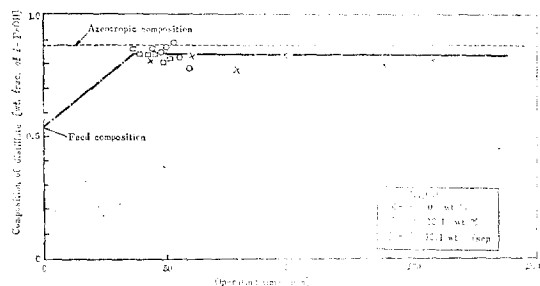


Fig. 10. The composition of distillate vs. the operating time for *i*-PrOH-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mixture.

을 회분정류조작을 할 경우는 공비조성을 넘어서는 유출액을 얻을 수 있으나 염을 가한 정류조작에서는 유출액의 조성이 공비조성을 넘어서지 못하였다.

Fig. 9는 *i*-propyl alcohol-water 혼합물에  $K_2CO_3$ 를 가한 경우로 농도가 진한 25.2 wt%를 가할 경우, 추출조작과 회분정류조작을 연속적으로 할 경우는 유출액의 조성이 공비조성을 넘어서나, 같은 량의 염을 동시에 가한 단순한 정류조작에서는 공비조성을 넘어서지 않는 것을 알 수 있다.

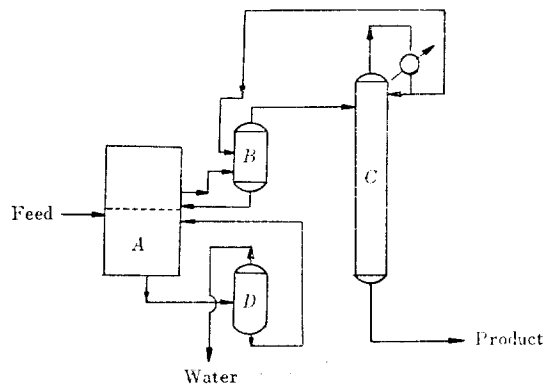
Fig. 10은 *i*-propyl alcohol-water 혼합물에  $Na_2CO_3$ 를 가한 경우인데 어느 경우나 유출액의 조성이 공비조성을 넘어서지 못하였다. 이 때 최대농도인 14.3wt%는 15°C에서 거의 포화농도를 나타내므로 이 염은 15°C에서 추출조작을 할 경우는 부적당한 염임을 알 수 있다.

### 3-3. 추출과 증류의 병용 프로세스

지금까지 알려진 염효과를 이용한 공비혼합물의 분리 방법중<sup>3~8)</sup> 대표적인 것이 *i*-propyl alcohol-water 혼합물에  $CaCl_2$ 를 가하여 *i*-propyl alcohol을 분리시키는 IHI process<sup>5)</sup>가 있다.

이 process는 염을 탭정으로 가하는 증진의 방법<sup>6~8)</sup> 대신 증발관에서 공비조성 부근의 액에 염을 가하여 공비조성 이상의 증기를 발생시켜 이를 제 2 증류탑에 보내어 유출액으로 공비혼합물, 관출액으로 거의 순수한 *i*-propyl alcohol을 얻는다.

증발관에 남은 염용액은 제 1 증류탑의 feed plate 부근에 가하여 제 1 증류탑에서 유출액으로 공비혼합물, 관출액으로 염수용액을 얻는다. 제 1, 제 2 증류탑에서 나온 공비조성의 유출액은 증발관에 보내고, 제 1 증류탑에서 얻은 관출액은 농축관으로 보내어 물을 증발시키고, 염을 증발관으로 재 순환시켜 연속조작을



- A. Extraction tank
- B. Evaporator
- C. Rectifying column
- D. Thickner

Fig. 11. Schematic diagram of extraction and subsequent rectification process.

하는 것이다. 이 조작에서는 공비혼합물까지 농축시키는 제 1 증류탑, 순수한 *i*-propyl alcohol을 얻는 제 2 증류탑, 공비조성이상의 증기를 발생시키는 증발관 및 염을 회수하는 농축관이 필수적으로 필요하여 많은 열원과 부속장치가 필요하고 조작이 복잡하다. 필자는 지금까지 실험을 기초로 증진의 process를 변형하여 새로운 process를 개발하였다. 이는 Fig. 11과 같이 제 1 증류탑대신 추출조 A에 염과 Feed를 가하고 여기서 생긴 공비조성 이상의 상층액을 증발관 B에 보내어 증발시키고, 그 증발증기를 증류탑 C로 보내어 유출액으로 공비혼합물, 관출액으로 순수한 저비점성분을 얻을 수 있다.

유출액인 공비혼합물은 증발관으로 다시 보내고, 추

Table 1. Results of separating azeotropic mixtures by extraction and subsequent rectification process.

Systems(Feed)	Salts(wt%)	Operating time(min)	Quantity of distillate	Composition of distillate	Quantity of bottoms	Composition of bottoms
<i>i</i> -PrOH-H <sub>2</sub> O (54wt% <i>i</i> -PrOH 900gr)	$K_2CO_3$ (26%)	45	160gr	89.0wt%	300gr	98.5wt%
<i>n</i> -PrOH-H <sub>2</sub> O (44.4wt% <i>n</i> -PrOH 900gr)	$K_2CO_3$ (30%)	65	50gr	75.5wt%	350gr	98.0wt%
	$Na_2CO_3$ (14%)	55	150gr	73.5wt%	310gr	83.5wt%

Rectification column: 7.5φ×50cm tower packed with 0.75φcm raschig ring

Pressure: atmospheric pressure, extraction temp.: room temp. (15°C)

Flow rate of cooling water: 2l/min, heater capacity: 600 watt(100 volt)

Reflux ratio: 0.2gr reflux/gr distillate

출조에서의 하층액은 농축판 D로 보내어 농축후 다시 염용액으로 사용할 수 있고 여기서 발생한 과열 수증기는 증발판의 열원으로 사용할 수 있다. IHI process와 비교하면 증류탑 대신 추출조를 사용하였으므로 시설비가 적게들며, 열원이 필요없고, 조작이 간편한 이점이 있다.

이 process에 의한 *i*-propyl alcohol-water 및 *n*-propyl alcohol-water계의 분리실험 결과는 Table 1과 같다. 실험조건은 Table 1의 하단에 표시하였다.

Table 1에서 나타난 바와 같이  $K_2CO_3$ 를 사용할 경우는 *i*-propyl alcohol과 *n*-propyl alcohol의 모두 98%를 넘어서는 관출액을 얻었다. 이는 좀 더 큰 장치에서 reflux ratio를 적당히 조절해 주면 완전 분리가 가능할 것을 보여주고 있다.

$Na_2CO_3$ 일 경우에는 *i*-propyl alcohol에는 적당하지 않고 *n*-propyl alcohol에는 효과가 상당히 떨어졌다. 이는 전보<sup>1,2)</sup>와 회분정류조작때와 동일한 결과를 나타내주고 있다.

#### 4. 결 론

*n*-propyl alcohol-water 혼합물 및 *i*-propyl alcohol-water 혼합물에 염을 첨가한 회분정류 조작을 할 경우와 염석에 의한 추출조작 및 회분정류조작을 할 경우  $K_2CO_3$  및  $Na_2CO_3$ 를 사용하여 조작시간에 따른 유출액의 유출량과 평균조성을 측정하였다. 그 결과 추출후 정류를 할 때가 염을 가한 회분정류조작 때보다 항상 유출액의 유출속도가 빨랐고, 유출액의 조성도 추출-증류 연속조작을 할 경우 염을 가한 회분정류조작 때보다 큰 결과를 주어 *n*-propyl alcohol-water를 혼합물에

32.7 wt%  $K_2CO_3$ 가할 때 90%이상의 유출액을 얻었으며  $Na_2CO_3$ 를 가할 경우에는  $K_2CO_3$ 보다는 다소 효과가 떨어지나 공비조성을 넘어서는 유출액을 얻을 수 있었고, *i*-propyl alcohol-water 혼합물에 대하여는  $K_2CO_3$ 를 가할 경우에는 공비조성을 넘어서나  $Na_2CO_3$ 를 가할 경우는 공비조성 이하의 유출액을 얻었다.

이와 같이 염을 가한 회분정류조작보다 추출조작과 증류조작을 병용한 경우 분리가 훨씬 효과적임을 알고, 염효과에 의한 공비혼합물을 분리시키는 알려진 프로세스와 비교하여 경제적인 "추출과 증류 병용프로세스"를 제시하고, *i*-propyl alcohol-water, *n*-propyl alcohol-water 공비혼합물에  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ 를 사용하여 이 프로세스에 의한 분리실험을 하여 98%이상의 알콜을 얻었다.

#### 감 사

본 연구는 1975년도 일청학원 영남공업전문 학교의 연구비로 행하여 졌음에 감사를 포함합니다.

#### Reference

- 1) 都甲守, 朴元圭, 화학공학, **12**(1974), 57.
- 2) 都甲守, 朴元圭, 화학공학, **12**(1974), 243.
- 3) R. A. Cook, and W. F. Furter, *Can. J. Chem. Eng.*, **46**(1968), 119.
- 4) 橋谷, 平田, 應瀬, 化學工學(日本), **32**(1968), 182.
- 5) 平田光穂, "最新蒸溜工學" p195, 日刊工業新聞社, 1973.
- 6) U. S. Patent, 2,463,453 (1949).
- 7) Brit. Patent, 724,229 (1955).
- 8) Chem. Eng. News, 40, June (1958).