

## 다성분계 증류효율의 예측

강윤환 · 최대기 · 이윤용 · 이원국\*

한국과학기술연구원 분리공정연구실

\*한국과학기술원 화학공학과

(1990년 8월 10일 접수, 1991년 3월 11일 채택)

## Prediction of Distillation Efficiencies in Multicomponent System

Yun Whan Kang, Dae Ki Choi, Youn Yong Lee and Won Kook Lee

Separation Process Lab., KIST

\*Dept. of Chemical Engineering, KAIST

(Received 10 August 1990; accepted 11 March 1991)

### 요 약

증류탑에서 acetone/methanol/water 3성분계의 농도분포를 Maxwell-Stefan식의 일반해와 linearized theory에 근거한 근사해, 그리고 number of overall gas phase mass transfer unit( $N_{OG}$ )가 분산높이에 따라 일정한 경우와 2성분계의 단효율이 일정하다고 가정한 경우에 대한 해로부터 예측하였다. 실험은 직경이 5 cm이고 5개의 단으로 되어 있는 증류탑에서 액체유속이 2 g-mole/min이고 전환류 조건하에서 수행하였다. 그 결과 2성분계의 단효율이 일정하다고 가정했을 때 얻은 예측치는 실험값과 가장 큰 오차를 나타냈으나 다른 3가지 방법으로 예측한 결과들은 실험값과 잘 일치하였다.

**Abstract**—The concentration profiles of the ternary system(acetone/methanol/water) in a distillation column were predicted by the following four different solutions: the general or approximately linearized solutions of Maxwell-Stefan equation, two solutions with the assumptions of the constant number of overall gas phase mass transfer unit( $N_{OG}$ ) along the dispersion height or the constant binary Murphree efficiency. The experiments were performed in a 5 cm I.D. distillation column with 5 plates under the conditions of the liquid flow rate of 2.0 g-mole/min and total reflux. The calculated concentration profiles were compared with the experimental data. It showed that the concentration profiles with the constant binary Murphree efficiency were severely deviated from the experimental data, but the profiles of the other three methods were in good agreements.

### 1. 서 론

증류는 혼합물을 분리하는데 가장 널리 쓰이는 분리 조작이며, 이 때 증류탑의 단효율은 증류탑을 설계할 때 가장 중요한 인자이다. 지금까지 단효율에 관한 연구는 2성분계 혼합물에 대해서 주로 수행되어 졌다.

그러나 대부분의 증류탑은 다성분계로 운전되기 때문에 보통 각 성분들의 단효율이 같다고 가정하여 왔다. 이와 같은 가정은 많은 연구자들에 의하여 일반적으로 큰 오차를 주는 것으로 지적되어 왔다. O'Connell[1]은 단효율에 상대 휘발도가 큰 영향을 미친다는 것을 지적하였고 Toor와 Burchard[2]는 다성분계에서 2성분계

들의 확산계수가 서로 다르면 각 성분의 단효율은 다르게 예측됨을 보였다. 또한 Holland와 McMahon[3]은 다성분계에서 단효율이  $-\infty$ 에서  $+\infty$ 의 값을 가질 수 있음을 보여 주었다. 따라서 최근에는 2성분계의 단효율을 사용하여 다성분계에서의 단효율을 예측하려는 연구가 많이 이루어지고 있다.

Toor[4], Toor와 Burchard[2] 등은 Maxwell-Stefan식을 사용하여 2성분계 단효율의 함수로서 3성분계 단효율을 예측하는 방법을 제안하였다. Toor[5], Stewart와 Prober[6] 등은 linearized theory를 도입하여 다성분계에서의 물질전달속도를 2성분계의 물질전달계수와의 관계식으로부터 계산하였다. Toor[5]는 이 방법을 증류탑에 적용하여 2성분계의 단효율로부터 다성분계의 단효율을 예측하는 식을 유도하였다. Krishna 등[7]은 ethanol/tert-butanol/water계의 증류실험을 통해 2성분계의 실험결과로부터 3성분계 농도분포를 예측하고 실험치와 비교하였다. 그리고 Medina 등[8, 9]과 Vogelpohl[10]도 역시 2성분계의 단효율과 3성분계에서 각 단의 농도분포를 측정하였다.

본 연구에서는 2성분계의 단효율로부터 3성분계의 단효율을 예측하기 위하여 직경이 5 cm이고 5개의 단을 갖는 sieve plate column에서 acetone/methanol/water 계에 대한 증류실험을 수행하였다. 실험은 3개의 2성분계에 대한 단효율과 3성분계에서 각 단의 농도분포를 측정하였다. 이와 같이 측정한 3성분계의 농도분포와 2성분계의 단효율로부터 예측한 농도분포를 비교 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 기상에서 물질전달에 대한 막 모델

n성분계에서 계면물질전달(interphase mass transfer)에 대한 관계식은 각 상에서 물질전달계수의 (n-1)차 정방행렬로 표시된다[5, 6]. 기상에서 확산속도, ( $J^v$ )는 다음 식과 같이 표현된다.

$$(J^v) = [k_y^v] (y_b - y_t) \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n J_i^v = 0 \quad (2)$$

여기서 ( $y_b - y_t$ )는 (n-1)차의 column matrix이다. Total molar flux, (N)은 diffusion flux, ( $J^v$ )와 convection flux, ( $y$ ) $N_t$ 로 나눈다면 다음 식으로 표현된다.

$$(N) = (J^v) + (y)N_t \quad (3)$$

기상에서 bulk상과 계면사이의 물질전달에 막 모델이 적용된다고 가정하면 등은, 등압하에서 분자확산은

Maxwell-Stefan식으로 주어진다. 이 식은 steady state unidirectional transfer에서 다음 식과 같다.

$$\frac{dy}{dz} = \sum_{k=1}^n \frac{y_i N_k - y_k N_i}{c D_{ik}} \quad i=1, 2, \dots, n-1 \quad (4)$$

$$\frac{dy_n}{dz} = - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{dy_i}{dz} \quad (5)$$

식 (4)를 (n-1)차의 행렬식으로 표현하면

$$\frac{d(y)}{d\eta} = [\Phi](y) + (\zeta) \quad (6)$$

이다. 여기서  $[\Phi]$ 와  $(\zeta)$ 의 성분들은

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i}{k_{in}} + \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{N_k}{k_{ik}} \quad i=1, 2, \dots, n-1 \quad (7)$$

$$\Phi_{ij} = -N_i \alpha_{ij} \quad i, j=1, 2, \dots, n-1 \quad i \neq j \quad (8)$$

$$\alpha_{ij} = 1/k_{ij} - 1/k_{in} \quad i, j=1, 2, \dots, n-1 \quad i \neq j \quad (9)$$

$$\zeta_i = -N_i/k_{in} \quad i=1, 2, \dots, n-1 \quad (10)$$

이다.  $k_{ij}$ 는 2성분계의 물질전달계수이며  $\eta$ 는 막에서의 무차원 거리인데 이들은 다음 식으로 정의된다.

$$k_{ij} = c D_{ij}/\delta \quad i, j=1, 2, \dots, n-1 \quad (11)$$

$$\eta = Z/\delta \quad (12)$$

식 (6)의 경계조건은

$$\eta=0 \quad (y) = (y_b); \quad \eta=1 \quad (y) = (y_t) \quad (13)$$

이다. Krishna와 Standart[21]는 다음 식과 같이 행렬 형태로 Maxwell-Stefan식의 일반해를 얻었다.

$$(y - y_b) = \{ \exp[\Phi] - [I] \} \{ \exp[\Phi] - [I] \}^{-1} (y_t - y_b) \quad (14)$$

식 (6)을 행렬형태로 다시 쓰면

$$\frac{d(y)}{d\eta} = -[B](J^v) \quad (15)$$

이다. 여기서 행렬  $[B]$ 의 원소들은 다음 식으로 주어진다.

$$B_{ii} = \frac{y_i}{k_{in}} + \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{y_k}{k_{ik}} \quad i=1, 2, \dots, n-1 \quad (16)$$

$$B_{ij} = -y_i a_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (17)$$

$$i \neq j$$

식 (14)의 미분식과 식 (15)로부터 diffusion flux는 다음 식과 같다.

$$(J_b) = [B]^{-1} [\Phi] \{ \exp[\Phi] - [I] \}^{-1} (y_b - y_l) \quad (18)$$

$$= [k_{yb}] [E_b] (y_b - y_l) = [k_{yb}^0] [y_b - y_l] \quad (19)$$

여기서  $[k_{yb}]$ 와  $[k_{yb}^0]$ 는 각각 zero flux와 finite flux mass transfer coefficient의 행렬을 나타낸다. 행렬  $[E_b]$ 는 correction factor matrix로 다음 식으로 표시된다.

$$[E_b] = [\Phi] \{ \exp[\Phi] - [I] \}^{-1} \quad (20)$$

식 (21)에서 물질전달속도는 molar flux,  $N$ 의 함수이므로 반복계산(iterative calculation)을 하여야 한다.

Linearized theory approach[5, 6]에서는 막에서 확산계수 행렬,  $[D]$ 가 일정하다는 가정을 한다. 이와 같은 가정하에서 finite-flux mass transfer coefficients,  $[k_y^0]$ 는 다음 식을 만족한다[22].

$$[k_y^0] = [k_{yb}^0] = [k_{yb}] \quad (21)$$

## 2-2. 단효율의 계산

증류탑의 단 위에서 액체가 완전하게 섞여있고 액상에서 물질전달에 대한 저항이 무시된다고 가정한다. 증류탑이 전환류(total reflux)에서 운전된다면 기상에서의 확산속도식은 다음과 같다.

$$(N) = (J') = [K_y] (y - y^*) \quad (22)$$

단에서의 물질수지는

$$V d(y) = -(N) a dh \quad (23)$$

이다. 식 (22)와 (23)으로부터 다음 식이 성립한다.

$$\frac{d(y)}{dh} = -[N_{OG}] (y - y^*) \quad (24)$$

여기서

$$[N_{OG}] = [K_y] \frac{aH}{V} \quad (25)$$

이다. 단으로 들어가는 기상조성,  $(y)_e$ 가 주어졌을 때 단을 떠나는 기상조성,  $(y)_l$ 의 계산은 식 (24)를  $h$ 에 대해 0에서 1까지 적분하여 얻는다.

$$(y)_l = (y)_e - \int_0^1 [N_{OG}] (y - y^*) dh \quad (26)$$

2성분계에서 기상에 대한 Murphree 단효율은 식

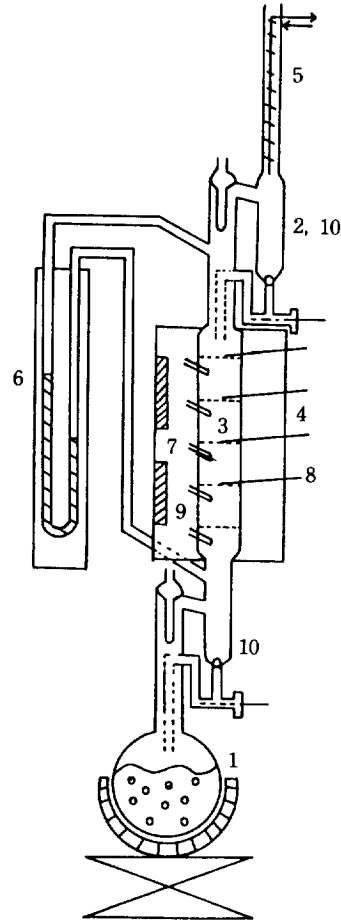


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

(27)의 정의로부터 계산된다.

$$E_{MV} = \frac{y_l - y_e}{y^* - y_e} \quad (27)$$

여기서  $y^*$ 는 단을 떠나는 액상 조성과 평형을 이루는 기상 조성이며 단으로 들어가는 기상 조성은 증류탑을 전환류 조건하에서 운전하였으므로 단을 떠나는 액상 조성과 동일하다. 또한 2성분계의 number of overall gas phase mass transfer unit,  $(N_{OG})_{ij}$ 는 식 (25)와 (26)으로부터 다음 식으로 구할 수 있다.

$$(N_{OG})_{ij} = -\log[1 - (E_{MV})_{ij}] \quad i, j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (28)$$

$$i \neq j$$

Table 1. Specification of sieve plate column

Column diameter(mm)	50
Plate spacing(mm)	50
Number of holes per plate	350
Diameter of holes(mm)	1.5
Downcomer diameter(mm)	15
Weir height(mm)	2
Number of plates	5

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 증류장치의 개략도이다. 증류탑의 재원은 Table 1과 같다. 재비기는 stainless steel로 제작하였으며 가열은 2 KW의 용량을 갖는 band heater 2개를 사용하였다. 증류탑을 단열시키기 위해 재비기와 냉각기를 제외한 나머지 부분을 모두 air bath 안에 설치하였다. Air bath는 증류탑 내부를 관찰하기 위하여 한 면은 유리로 만들었으며 air bath 내부의 온도를 맞추어 주기 위해 2개의 heater를 내부에 설치하였다. 또한 air bath내의 온도를 균일하게 하기 위해 fan으로 내부공기를 강제 순환시켜 주었다. 증류탑 상부와 하부에는 유량 측정 장치를 설치하여 액체 유량과 시료를 채취할 수 있게 하였다. 액체 유량은 10 cc의 부피에 액체가 채워지는 시간으로 측정하였다. 그리고 상부의 유량 측정 장치에서는 냉각기에서 과냉각된 액체를 포집까지 올려 증류탑으로 환류시켰다. 탑의 압력차는 탑 상부와 하부에 manometer를 설치하여 측정하였다. 각 단의 온도는 해상도 0.1℃의 OMEGA model 2176 A digital thermometer를 사용하여 측정하였다.

#### 3-2. 실험방법

실험은 모두 전환류 조건하에서 수행하였다. 먼저 acetone, methanol, 그리고 water 등 순수한 물질의 유속에 따른 압력차를 측정하기 위해서 재비기에 약 2 liter 정도의 순수한 물질을 채운 후 재비기의 온도를 올려 증류탑이 정상상태에 도달할 때까지 운전한다. 증류탑이 정상상태에 도달하면 탑의 압력차와 유량을 측정하였다. 압력차는 유량 측정 장치의 연결부분에서 flooding이 일어나 더 이상 증류탑을 운전할 수 없는 약 3 g-mole/min까지 유속을 변화시키면서 측정하였다.

2성분계의 단효율은 유속이 약 2 g-mole/min인 조건하에서 증류탑을 운전하여 측정하였다. 증류탑이 정상상태에 도달하면 각 단의 온도와 압력차를 측정하고 각 단의 downcomer, 탑 상부와 하부의 유량 측정 장치의 sampling tap에서 액체시료를 채취하여 gas chromato-

Table 2. Binary parameters of the Wilson equation(cal/g-mole)

System	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$
Acetone/Methanol	-182.71	601.36
Methanol/Water	243.94	435.14
Acetone/Water	283.34	1496.60

Table 3. Molar volume data(cc/g-mole)

	Acetone	Methanol	Water
Temp.(K)	228.15	273.15	277.13
Volume	67.380	39.556	18.060
Temp.(K)	273.15	373.15	323.15
Volume	71.483	44.874	18.278
Temp.(K)	323.15	473.15	373.15
Volume	76.826	57.939	18.844

graphe(Yamagimoto model 1800)로 각각 농도를 분석하였다. Acetone, methanol 그리고 water 3성분계의 농도분포는 2성분계와 같은 유속에서 재비기의 농도를 변화시키면서 측정하였다.

### 4. 분석 및 상평형 Data

#### 4-1. 분석

액체시료의 분석은 1/8 inch stainless steel tube 1.5 M의 Porapak Q column을 사용하였다. 보정은 relative response factor를 사용하였다. 2성분계의 relative response factor는 G. C. area %의 함수로 보정곡선을 얻었으며 3성분계에 대해서는 2개의 relative response factor를 가상의 2성분계 조성의 1차 함수로 가정하여 1차 함수의 parameter들을 Marquardt의 BSOLVE algorithm으로 계산하였다. 분석에서 생성되는 최대오차는 0.5 wt% 이내이다.

#### 4-2. 상평형 Data

Acetone/methanol, methanol/water, 그리고 acetone/water계의 기-액 상평형 data는 각각 문헌 [11-13]의 실험값을 사용하였다. 그리고 acetone/methanol/water계의 상평형 data는 Wilson model을 사용하여 계산하였으며 이 때 사용된 binary parameter들은 문헌 [11-13]에서 얻은 값을, molar volume은 문헌[14]에 있는 값을 사용하였다. Acetone/methanol, methanol/water, 그리고 acetone/water계의 binary parameter를 Table 2에, acetone, methanol, water의 온도에 따른 molar volume 데이터를 Table 3에 나타냈다.

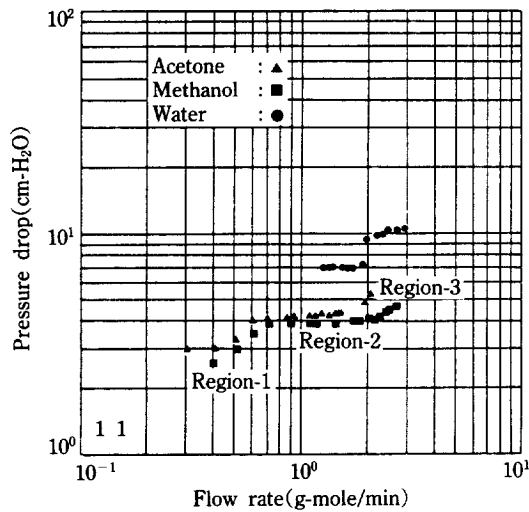


Fig. 2. Effect of flow rate on pressure drop.

## 5. 실험결과 및 고찰

### 5-1. 유속에 따른 압력변화

순수한 물질의 유속에 따른 압력차는 Fig. 2와 같다. Region-1에서는 weir로 액체가 떨어지지 않고 모두 weeping이 일어나고 region-2는 weir로 액체가 떨어지면서 단 위에 액체층을 형성하는데 압력차는 거의 일정하다. Region-3에 이르면 모든 hole에서 bubbling이 일어나 단 위에 clear liquid는 없어지고 유속의 증가에 따라 압력차는 증가한다.

Davy와 Haselden[15]은 sieve plate column에서 압력차를 orifice type으로 correlation하였는데 bubbling factor는 유속의 증가에 따라 증가하였다. 만일 bubbling factor가 유속에 비례한다면 증류탑에서의 압력차는 일정하게 계산된다. 이와 같이 되는 유속범위가 region-2이다.

Bolles[16]는 valve tray에서 본 실험에서와 같은 경향을 보였다.

### 5-2. 2성분계의 단효율

#### 5-2-1. 유속의 영향

Fig. 3은 acetone/methanol계에서 plate-1의 acetone 조성이 0.25일 때 유속변화에 따른 단효율을 나타낸 것이다. 유속이 0.7 g-mole/min 보다 작은 영역에서 단효율은 약 65%를 나타내며 0.7 g-mole/min에서 75%로 증가했다가 0.7 g-mole/min보다 큰 영역에서는 다시 유속이 증가함에 따라 단효율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 사용한 증류탑에서 유속이 0.7 g-mole/min 이하에서는 weeping이 일어나는데 이 weeping point

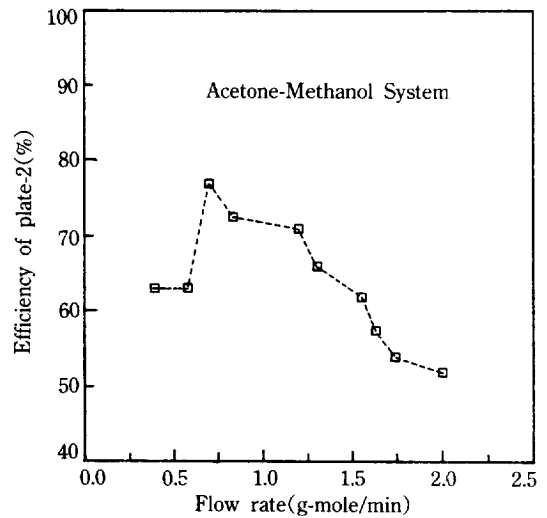


Fig. 3. Effect of flow rate on Murphree efficiency for acetone/methanol system.

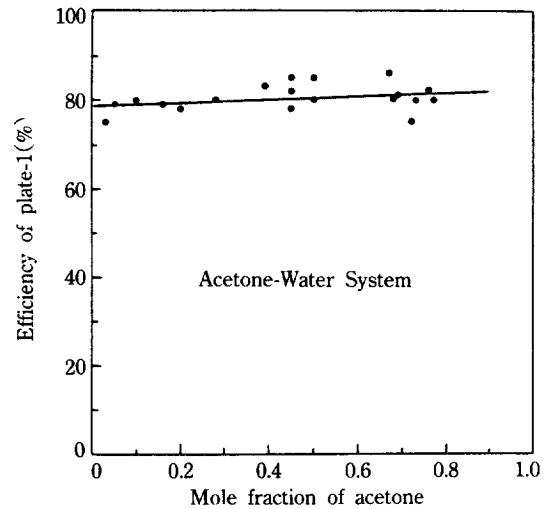


Fig. 4. Effect of concentration on Murphree efficiency for acetone/methanol system.

보다 적은 유속 영역에서는 기-액 접촉면적이 감소하기 때문에 단효율이 감소하고 이보다 큰 영역에서 단효율이 감소하는 것은 주로 기-액간의 접촉시간이 짧아지기 때문이다. Weeping point보다 큰 유속에서 유속이 증가함에 따라 단효율이 감소하는 현상은 Bolles[16], AI-ChE[17], Thomas와 Hag[18], 그리고 Wijk와 Thijssen[19] 등의 결과에서도 볼 수 있다.

#### 5-2-2. 농도의 영향

Fig. 4는 acetone/water계에서 농도변화에 따른 단효율을 나타낸 것으로 단효율은 약 80%로 농도에 영향

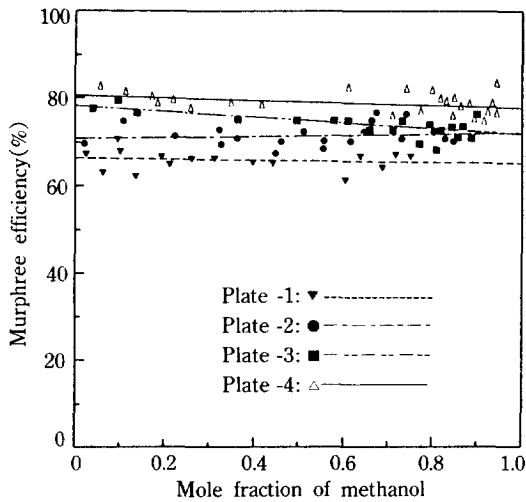


Fig. 5. Comparison of Murphree efficiencies at all plates for methanol/water system.

Table 4. Comparison of flow rate ratio at bottom and top plate

	flow rate ratio			F-factor* ratio		
	mol	wt	vol	mol	wt	vol
Acetone/Methanol	1.348	4.344	5.499	2.343	7.550	9.557
Methanol/Water	1.156	2.055	2.597	1.146	2.037	2.575
Acetone/Water	1.116	2.114	2.117	2.044	3.706	3.711

\*F-factor = (flow rate)  $\times$  (gas density)<sup>1/2</sup>

없이 거의 일정하였다. Fig. 5는 methanol/water계에서 4개 단에 대한 단효율을 나타낸 것이다. 단효율은 각 단마다 서로 다르며 약 67%에서 80% 사이의 값으로 비교적 단효율의 변화가 적음을 알 수 있다. Vogelphol [10]은 methanol/water계에서 농도변화로 인한 단효율 변화가 약 30% 정도로 농도에 많은 영향을 받는다고 하였는데 이는 본 실험과 운전조건이 다르기 때문이다. 즉 Vogelphol은 직경이 38 mm인 bubble cap plate를 사용해 F-factor가  $0.0007(\text{Kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1})$ 인 조건하에서 전환류로 실험하였다. 그런데 2성분계에서 밑단에는 저휘발성 성분만 있고 윗단에는 고휘발성 성분만 있다고 가정했을 때 증류탑에 대한 에너지 수지로부터 밑단과 윗단의 유속비를 비교하면 Table 4와 같다. 여기서 molar flow rate의 비는 모든 계에서 1에 가까운 반면 volumetric flow rate로 나타낸 F-factor의 비는 acetone/water계에서 무려 10여배의 차이가 난다. 이는 증류탑의 각 단은 동일한 F-factor에서 운전되고 있지 않음을 나타낸다. 따라서 일정한 F-factor값에서 실험했을 때 단효율의 농도 의존도가 더 크게 나타난 것이다.

3성분계에서 각 단의 농도분포를 예측하기 위한 2성

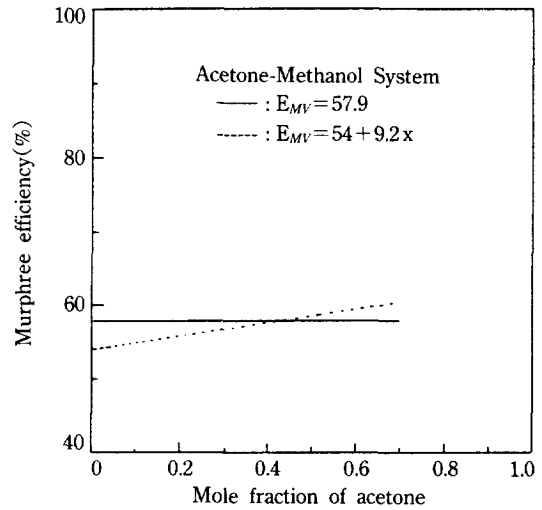


Fig. 6. Effect of concentration on calculated Murphree efficiency for acetone/methanol system.

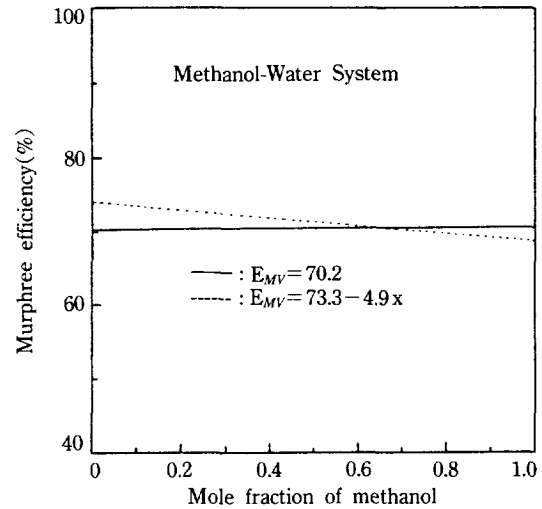


Fig. 7. Effect of concentration on calculated Murphree efficiency for methanol/water system.

분계의 단효율은 다음의 Pohjola의 식[20]을 사용하여 4단 단효율의 평균값을 계산해서 사용하였다.

$$n_R = \int_{x_B}^{x_T} \frac{f' - g'}{(f - g) \log[1 + E_{OG}(f'/g' - 1)]} dx \quad (17)$$

여기서  $f(x)$ 와  $g(x)$ 는 각각 평형곡선과 조작선을 나타내며  $n_R$ 은 실제단수이다. 단효율에 미치는 농도의 영향은  $x_B$ 와  $x_T$ 의 실험데이터를 Marquardt의 BSOLVE algorithm을 사용하여 acetone/methanol과 methanol/water의 2성분계에서 단효율이 농도에 비례하는 경우와

**Table 5. Effect of concentration on Murphree efficiencies in the binary system**

	$E_{MV} = A + B \cdot X^*(\%)$	
	A	B
Acetone/Methanol	53.95	9.19
Methanol/Water	73.33	-4.88
Acetone/Water	78.78	3.63

\*X: mole fraction of more volatile component

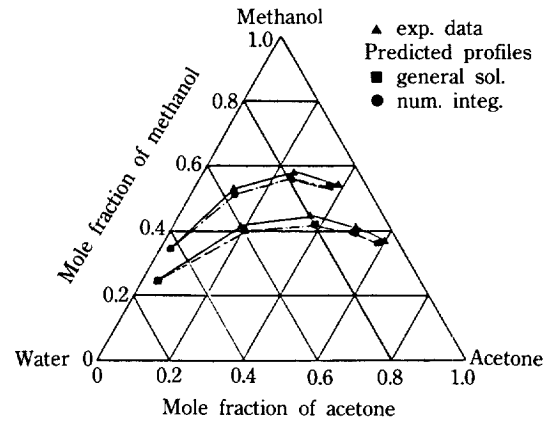
**Table 6. Experimental and predicted concentration profiles**

Run no.	Plate	Comp.*	Exp. data	Gen. sol.	Numer. int.	App. sol.	Const. eff.
1	1	1	.0405	.0405	.0405	.0405	.0405
		2	.2490	.2490	.2490	.2490	.2490
	2	1	.1842	.2034	.2002	.1967	.1922
		2	.4181	.4042	.4005	.4013	.3930
	3	1	.3575	.3851	.3813	.3710	.3763
		2	.4470	.4186	.4188	.4214	.3991
	4	1	.4984	.5052	.5026	.4914	.5084
		2	.4119	.3917	.3940	.3978	.3653
	5	1	.5949	.5800	.5781	.5687	.5926
		2	.3703	.3624	.3653	.3690	.3322
2	1	1	.0272	.0272	.0272	.0272	.0272
		2	.3452	.3452	.3452	.3452	.3452
	2	1	.1068	.1176	.1158	.1120	.1146
		2	.5289	.5216	.5198	.5144	.5123
	3	1	.2467	.2479	.2439	.2324	.2507
		2	.5783	.5616	.5645	.5606	.5419
	4	1	.3801	.3658	.3607	.3455	.3824
		2	.5433	.5341	.5403	.5416	.5023
	5	1	.0190	.0190	.0190	.0190	.0190
		2	.1660	.1660	.1660	.1660	.1660
3	1	1	.1241	.1532	.1508	.1495	.1408
		2	.3626	.3558	.3484	.3494	.3461
	2	1	.3004	.3571	.3544	.3481	.3393
		2	.4306	.3987	.3946	.3954	.3831
	3	1	.4832	.4960	.4954	.4878	.4904
		2	.4043	.3782	.3768	.3780	.3559
	4	1	.5842	.5796	.5800	.5737	.5855
		2	.3680	.3509	.3507	.3517	.3241

\*Component 1: mole fraction acetone

2: mole fraction methanol

일정하다고 했을 경우 2가지에 대해 계산하였다. Fig. 6과 7은 각각 acetone/methanol계와 methanol/water계의 농도변화에 대한 단효율을 나타낸 것이다. Acetone/methanol계는 단효율이 일정하다고 가정한 경우에는 단효율이 약 58%이고 농도에 비례한다고 하면 단효율은 acetone 농도에 따라 약간 증가한다. 그러나 metha-

**Fig. 8. Comparison between experimental and predicted concentration profiles (general solution and numerical integration).**

nol/water계는 단효율이 methanol 농도에 따라 약간 감소함을 볼 수 있다. 2성분계의 단효율이 농도에 비례한다고 했을 때 Pohjola식을 사용하여 구한 단효율에 관한 식은 Table 5와 같다. 그러나 acetone/water계에 대해서는 Pohjola식을 적용하지 않았는데 이는 상대휘발도가 너무 커서 이 식의 사용은 의미가 없다. 따라서 acetone/water계의 단효율은 Fig. 5의 결과를 linear regression하여 3성분계의 농도분포예측에 사용하였다.

### 5-3. 3성분계의 농도분포

Acetone, methanol, 그리고 water 3성분계에 대한 각 단에서의 실험에서 얻은 농도분포와 예측한 농도분포는 Table 6과 같다. 일단으로 갈수록 acetone 조성은 증가하고 methanol은 증가하다 감소하며 water는 계속 감소함을 볼 수 있다.

본 연구에서는 3성분계의 농도분포를 예측하기 위해 다음 4가지 방법을 사용하였다.

- (1) Maxwell-Stefan식의 일반해를 사용했을 경우
- (2) Linearized theory를 적용한 경우
- (3) Number of overall gas phase mass transfer unit ( $N_{OG}$ )가 일정한 경우
- (4) 2성분계들이 동일한 단효율을 갖는 경우

위의 4가지 방법으로 농도분포를 예측하려면 2성분계의 농도에 따른 단효율과 3성분계의 기-액 상평형 data가 필요하다. 이 때 2성분계의 단효율은 실험값으로부터 Pohjola의 식으로 계산한 단효율식(Table 5)을 사용하였으며 3성분계의 기-액 상평형 data는 Wilson model을 사용하여 계산하였다.

Fig. 8은 Maxwell-Stefan식의 일반해와 linearized

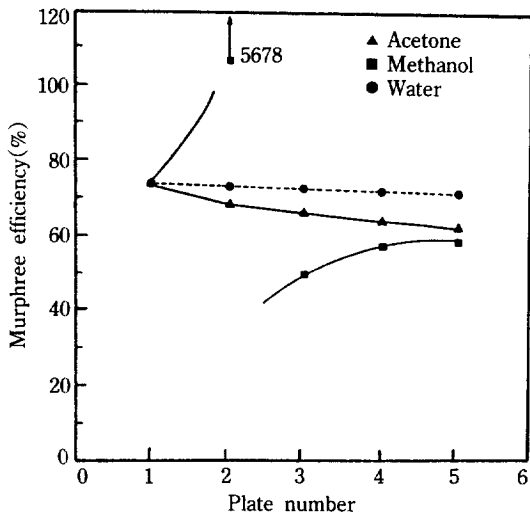


Fig. 9. Variation of predicted Murphree efficiency with plate number.

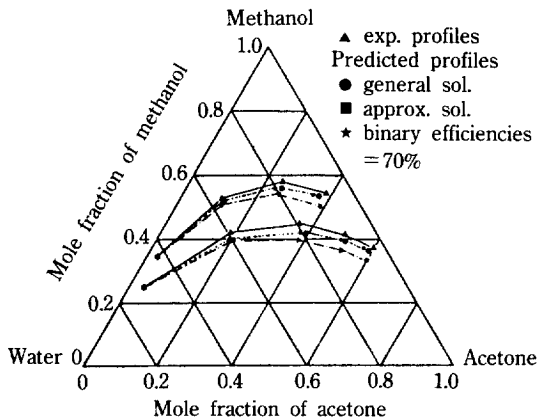


Fig. 10. Comparison between experimental and predicted concentration profiles (general sol., approx. sol. and const. binary efficiencies=70%).

theory를 적용해서 예측한 농도분포와 실험값을 비교 도시한 것이다. 2가지 방법으로 예측한 농도분포는 실험치와 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Linearized theory는 막에서의 농도변화가 적어 확산계수,  $[D]$ 를 비롯한 물리적 성질들이 일정하다는 가정하에서 얻어진 식인데 그림에서 보면 알 수 있듯이 Maxwell-Stefan식의 일반해를 사용했을 경우와 거의 일치하는데 이는 사용한 계가 linearized theory를 사용한 가정에 잘 적용됨을 나타낸다.

Fig. 9는 일반해를 사용하여 예측한 각 성분의 단효율을 각 단계에 대하여 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면

methanol에 대한 단효율이 불연속적이며 2번째단에서 상당히 큰 값을 갖는데 이런 결과는 물리적인 의미는 없고 각 단계에서의 농도분포에서 methanol의 농도가 최대를 지나면서 단효율의 정의에 의해 비롯된 것이다. 이와 같은 결과는 실험적으로나 2성분계의 단효율을 사용한 예측으로부터 Krishna 등[7], Medina 등[9], 그리고 Vogelphol[10] 등에 의해서도 확인되었다.

Fig. 10은  $[N_{OG}]$ 가 분산높이에 따라 일정하다고 가정한 경우와 2성분계에서 단효율이 70%로 일정하다고 했을 경우에 각 성분의 농도분포를 나타낸 것이다. 여기서 2성분계의 단효율 70%는 Table 5의 단효율식에서 조성이 0.5일 때 각 2성분계 단효율의 산술평균값이다.  $[N_{OG}]$ 가 분산높이에 따라 일정한 경우에는 실험값과 비교적 일치하는데 2성분계의 단효율이 일정한 경우는 많은 오차가 있음을 알 수 있다. 이는 2성분계의 단효율을 일정하다고 하는 것보다 단효율에 대한 농도의존성을 사용하여 3성분계의 농도분포를 예측하는 것이 실험값에 일치하는 것을 나타낸다.

## 6. 결 론

Acetone/methanol/water계를 사용한 증류실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 2성분계에서 단효율에 대한 농도의 영향을 얻기 위하여 일정한 F-factor에서 증류탑을 운전하는 것보다 일정한 molar flow rate에서 운전하는 것이 타당하다.

(2) 본 실험에 사용한 계에서는 Maxwell-Stefan식의 일반해나 linearized theory를 사용한 경우, 또는  $[N_{OG}]$ 가 액체 분산높이에 따라 일정하다고 가정한 경우 모두 실험값과 비교적 잘 일치하였으나 2성분계의 단효율이 농도에 무관하게 일정한 값을 갖는다고 가정했을 때는 실험값과 가장 큰 오차를 나타냈다.

(3) 3성분계에서 예측된 단효율이 비점이 중간값을 갖는 methanol의 경우 불연속적이며 1보다 큰 값을 나타냈다.

## NOMENCLATURE

- a : interfacial area per unit volume  $[m^{-1}]$
- $[B]$  : inverted matrix of multicomponent mass transfer coefficients  $[K \cdot mole/(s)(m^2)(mole\ fraction)]^{-1}$ , elements of which are defined by equation (11) and (12)
- c : molar density of fluid mixture  $[K \cdot mole/m^3]$
- $[D]$  : matrix of diffusion coefficients  $[m^2/s]$
- $D_{ik}$  : diffusion coefficient of binary pair i-k  $[m^2/s]$

$E_{OG}$	: Murphree plate efficiency
$f(x)$	: equilibrium line
$g(x)$	: operating line
$h$	: height of liquid [m]
$\bar{h}$	: dimensionless height of liquid
$H$	: total height of liquid
$[I]$	: identity matrix with elements $\delta_{ik}$
$(J)$	: matrix of diffusion flux [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )]
$k_{ik}$	: zero flux mass transfer coefficients of pair i-k in multicomponent mixture [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )(mole fraction)]
$[k]$	: matrix of zero-flux multicomponent mass transfer coefficients [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )(mole fraction)]
$[k^\circ]$	: matrix of finite-flux multicomponent mass transfer coefficients [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )(mole fraction)]
$[K^\circ]$	: matrix of overall multicomponent mass transfer coefficients [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )(mole fraction)]
$n$	: number of species in mixture
$n_R$	: number of real stages
$N_i$	: total molar flux of species i [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )]
$[N_{OG}]$	: matrix of number of multicomponent overall gas phase mass transfer units
$V$	: superficial molar mass velocity of gas [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )]
$x_i$	: mole fraction of species i, in the liquid mixtures
$y_i$	: mole fraction of species i, in the vapor mixtures
$Z$	: position along film [m]

### Greek Letters

$\alpha$	: parameter defined by equation (4) [K-mole/(s)(m <sup>2</sup> )(mole fraction)]
$\delta$	: film thickness
$\delta_{ik}$	: kronecker delta
$\eta$	: dimensionless distance within the film
$[E]$	: matrix of correction factors
$[\Phi]$	: matrix of dimensionless rate factor for multicomponent system, with elements given by equations (2) and (3)

### Matrix Notations

$(\ )$	: column matrix of dimension $(n-1)$
$[ \ ]$	: square matrix, $(n-1) \times (n-1)$

$[ \ ]^{-1}$	: inverted matrix
$[ \ ]_{\diagup}$	: diagonal matrix

### Subscripts

$b$	: bulk phase property
$e$	: entering the plate
$i, j, k$	: indeces
$I$	: interfacial property
$l$	: leaving the plate
$x$	: liquid phase
$y$	: vapor phase

### Superscripts

$x$	: liquid phase property
$y$	: vapor phase property
$^\circ$	: coefficients corresponding to finite matrix
$'$	: differentiation with respect to $x$
$*$	: equilibrium conditions

### REFERENCES

- O'Connell, H. E.: *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **42**, 141(1946).
- Toor, H. L. and Burchard, J. K.: *AIChE J.*, **6**(2), 202(1960).
- Holland, C. D. and McMahon, K. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 431(1970).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **3**, 198(1957).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **10**(4), 545(1964).
- Stewart, W. E. and Prober, R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**(3), 224(1964).
- Krishna, R., Martinez, H. F., Sreedhar, R. and Standart, G. L.: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **55**, 178(1977).
- Medina, A. G., McDermott, C. and Ashton, N.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1489(1978).
- Medina, A. G., McDermott, C. and Ashton, N.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 861(1979).
- Vogelpohl, A.: *I. Chem. E. Symp. Ser. No. 56*, 2.1/25(1979).
- Ochi, K. and Lu, B. Y. C.: *Fluid Phase Equilibria*, 185(1977).
- Kogima, K., Tochiki, K., Seiki, H. and Watase, K.: *Kagaku Kogaku*, **32**, 149(1968).
- Verhoeve, L. and de Schepper, H.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **33**, 607(1973).
- Holmes, M. J. and Winkle M. V.: *Ind. Eng. Chem.*, **62**(1), 21(1970).

15. Davy, C. A. E. and Haselden, G. G.: *AIChE J.*, **21**, 1218(1975).
16. Bolles, W. L.: *Chem. Eng. Prog.*, **72**(9), 43(1976).
17. AIChE, "Bubble Tray Design Manual", New York (1958).
18. Thomas, W. J. and Haq, M. A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**(4), 509(1976).
19. Wijk, W. R. and Thijssen, H. A. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 153(1972).
20. Pohjola, V. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1526(1975).
21. Krishna, R. and Standart, G. L.: *AIChE J.*, **22**, 383 (1976).
22. Stewart, W. E.: *AIChE J.*, **19**(2), 398(1973).