

MEK-물 공비 혼합물의 공비증류에 관한 이론적 연구

김형규 · 이정석 · 한 춘[†] · 나병기* · 정연수* · 송형근*

광운대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술연구원 화공연구부

(1994년 8월 9일 접수, 1994년 12월 29일 채택)

A Theoretical Study on MEK-Water Separation by Azeotropic Distillation

Hyung Kyu Kim, Jung Seok Yi, Choon Han[†], Byung Ki Na*, Yonsoo Chung* and Hyung Keun Song*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

**Korea Institute of Science and Technology, Division of Chemical Engineering*

(Received 9 August 1994; accepted 29 December 1994)

요 약

공비증류방법을 통해 최저 공비점을 형성하는 MEK(methyl ethyl ketone)-물 혼합물의 분리를 이론적으로 고찰하였다. 첨가제(entrainer) 조건을 만족시키는 물질들 중에서 MEK와 물 성분간의 분자간 친화력을 감안하고 무한희석 활동도 계수의 비와 상대휘발도를 이용하여 최적의 첨가제로 acetone을 선택하였다. 또한 증류탑 모사를 통하여 MEK-물-Acetone의 삼성분 혼합물에 대한 증류분리를 시도하였다. UNIFAC 모델로 single feed의 증류탑을 모사하여 조작조건들의 영향을 고찰한 결과, 최소 환류비가 0.6이 됨을 알 수 있었고 첨가제 양 및 환류비 변화에 따른 최적 급단수를 구할 수 있었다. 한편 첨가제의 양이 증가할수록 이상증류단수가 감소함이 확인되었다. 이를 통해 MEK 70몰%인 MEK-물 혼합물로부터 탑하부 생성물로서 95몰% MEK 조성으로 분리하는 경우, 환류비가 0.85이고 2배의 acetone이 사용되었을 때 최적 급단은 8단이 되며 이상증류단수는 가장 적은 13단의 결과를 얻었다.

Abstract—MEK(methyl ethyl ketone) cannot be separated from water by normal distillation because of the presence of minimum boiling azeotrope. However it can be separated by azeotropic distillation by adding entrainer. The best entrainer was selected by considering the ratio between infinite dilute activity coefficients of each component for suggested entrainers and relative volatilities. From this method, acetone was selected as the best entrainer for the MEK-Water system. When the distillation tower was simulated by the UNIFAC equilibrium model for this MEK-Water-Acetone system, the minimum reflux ratio was observed as 0.6. Also, the optimum feed-plate was calculated at each reflux ratio for various amounts of entrainer. Results indicated the number of ideal plates decreases with the amount of entrainer. As the best results, 13 ideal plates were required to obtain 95 mole% of MEK as the bottom product from 70 mole% of MEK of the MEK-Water solution when the reflux ratio and the ratio of entrainer to feed were 0.85 and 2, respectively. In this case, the optimum feed-plate location, which required the minimum number of ideal plates, was the eighth.

1. 서 론

인조피혁, 가황촉진제, 세정제, 윤활유 정제 등에 사용되고 있는 MEK(methyl ethyl ketone)는 휘발성이 강하고 독성을 가진 액체로서 피부와 접촉시 피부염은 물론 눈, 코, 목의 점막을 파괴하는 등 심각한 공해물질로 등장하고 있다. 국내의 경우, MEK 배출 업체들은 대부분 중소기업으로서 배출억제 및 회수기술이 미비한 상태이며 그대로 대기 중에 회석시켜 배출하거나 물에 용해시켜 폐수처리하고 있다. MEK의 사용량 증가와 함께 미처리 상태에서의 배출은 심각한 환경오염을 유발함과 동시에 재활용이 이루어지지 않고 있으므로 MEK와 물의 혼합물로부터 MEK를 회수하는 방법에 대한 연구가 요구된다.

MEK는 끓는점이 79.6°C 이며, 73.5°C , 1기압에서 물과 최저 공비점을 형성하므로 MEK-물 혼합물은 증류공정에서 관심되어온 공비물이다[1]. 이러한 혼합물은 직접 증류방법에 의한 분리가 불가능하고 공비증류방법으로 분리가 가능하다[2]. 공비증류는 공비혼합물에 제삼의 물질, 즉 첨가제(entrainer)를 가해 평형을 조절하여 증류하는 방법으로 첨가제가 혼합물의 한 성분과 또 다른 공비점을 형성하게 하여 증류분리하거나 첨가제의 다른 선택도에 의해 분리시키기도 한다. 후자의 경우에 사용된 첨가제는 혼합물의 한 성분에 선택적으로 끌리어 혼합물의 공비현상을 제거하고, 선택된 한 성분과 함께 증류탑의 상부나 하부로 분리되어진다. 첨가제는 분리되어지는 성분들과의 끓는점의 차이로 인하여 각 성분의 휘발성을 변화시켜서 증류를 통해 제거 가능하게 한다.

따라서 본 연구에서는 MEK-물의 공비혼합물을 첨가제의 다른 선택도에 의해 분리시키는 공비증류방법으로 분리하기 위하여 사용가능한 첨가제들 중 친화력을 감안한 최적의 첨가제를 선택하였다. 또한 UNIFAC 모델과 함께 증류탑을 모사하여 MEK-물-첨가제의 삼 성분계에 적용시킴으로써 물에 용해되어 있는 MEK를 공비증류법에 의해 이론적으로 분리하고자 하였으며 조작조건들의 영향을 고찰함으로써 본 공정의 최적조건을 제시하고 MEK-물 공비혼합물의 공비증류분리이론을 확립하고자 하였다.

2. 첨가제의 선택

공비점을 제거하기 위한 첨가제의 선택 및 특성연구가 현재까지 많이 수행되어 왔다[3-7]. 첨가제는 끓는점에 의해 heavy, intermediate, light 첨가제로 분류된다. Heavy 첨가제는 공비혼합물의 성분들보다 더 높은

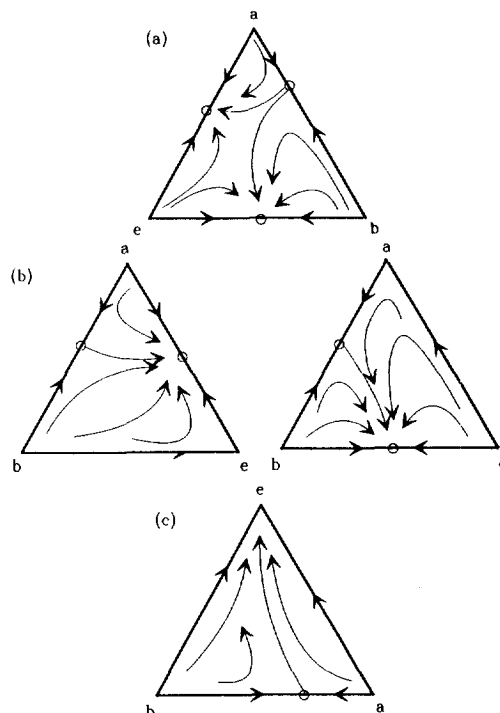


Fig. 1. Criteria for entrainer selection for minimum boiling azeotrope for (a) heavy entrainer, (b) intermediate entrainer and (c) light entrainer.

끓는점을 가지며, intermediate 첨가제는 공비혼합물의 끓는점사이 그리고 light 첨가제는 낮은 끓는점을 갖는 물질을 일컫는다.

Stichlmair 등[3]은 공비혼합물의 첨가제 선택기준을 residue curve를 통해 제시하였으며 MEK-물과 같은 최저 공비혼합물에 대한 선택기준을 Fig. 1과 같이 나타내었다. Fig. 1에서, 낮은 끓는점 성분은 맨위 구석에, 중간 끓는점 성분은 오른쪽 구석에, 가장 높은 끓는점 성분은 왼쪽 구석에 위치한다. 첨가제의 끓는점에 따라, 주어진 두 성분계는 삼각형의 한쪽변 또는 바닥에 위치한다. 사용된 화살표는 온도가 감소하는 방향, 즉 증류탑 하부에서 상부로 이동하는 방향을 나타내고 첨가제를 통해 분리가 가능하게 하기 위해서는 residue curve에서 증류선이 분리하고자 하는 물질에서 시작하거나 끝나야 하며 이러한 사실로부터 첨가제의 선택기준을 설정할 수 있다. Fig. 1(a)는 최저 공비혼합물에 대해 heavy 첨가제가 사용된 경우로서 성분 a와 b의 분리는 첨가제가 이 두 성분 모두와 새로운 최저 공비점을 형성하여야만 하고 형성된 새로운 공비점들의 온도는 분리하고자 하는 a와 b 두 성분의 공비온도보다 낮아야

한다. Fig. 1(b)는 첨가제가 중간 끓는점을 갖는 경우로서 a, b 어느 한 성분과 최저 공비점을 형성해야 하고 이 공비온도 역시 a와 b 성분의 공비온도보다 낮아야 한다. Fig. 1(c)에서와 같은 첨가제의 경우 세 성분 가운데 상대적으로 가장 낮은 끓는점을 가진 물질일 때 a, b 성분의 분리가 가능하게 된다. 이같은 경우 사용된 첨가제는 혼합물 a, b의 어느 성분과도 공비점을 형성하지 않는다. Fig. 1(a), 1(b)와 같은 경우에는 분리된 후 다시 형성된 새로운 공비점에 대해 또 다른 분리공정이 요구되므로 본 연구에서는 공업적 적용이 가장 용이한 Fig. 1(c)와 같은 공비증류법에 의해 최저 공비 혼합물인 MEK-물의 분리를 연구하였다[4].

일반적으로 이와 같은 공비증류법에 의한 첨가제의 제한조건이 Fig. 1(c)와 같이 간단하기 때문에 이 경우는 다른 공비증류의 경우보다 가능한 첨가제의 수가 많다. 하지만 이러한 기준을 만족시키는 첨가제들 중 최적의 첨가제를 찾는 적절한 방법이 제시되어 있지 않다. 단지 이런 끓는점의 차가 클수록 추출능력이 좋아진다고 알려져 있다[5]. 추출능력을 향상시키기 위하여는 첨가제가 혼합물의 한 성분과 더욱 큰 선택도나 함유능력을 가질 경우 더욱 적합한 첨가제로서의 성능을 예견할 수 있다. 이러한 특성을 연구하기 위해서는 주어진 혼합물에 대해 functional group들의 관계가 선택도나 함유능력에 효과적으로 작용하는가, 또는 이러한 group들의 배열이나 구조가 어떻게 영향을 미치는지에 관한 연구가 요구된다. 이러한 첨가제로서의 정성적 특징들은 혼합물의 비이상성 energy를 나타내는 excess partial molar Gibbs energy로 정량화할 수 있다[5]. 혼합물에서 한 성분에 관한 excess partial molar Gibbs energy(F_i^E)는 활동도 계수의 함수로 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_i^E = F_{i, \text{nonideal}} - F_{i, \text{ideal}} = RT \ln \gamma_i \quad (1)$$

이러한 혼합물의 energy에 따른 비이상성의 관계는 일정한 온도에서 활동도 계수에 비례하고 활동도 계수를 통하여 혼합물의 비이상성, 즉 혼합물간의 energy 영향을 정량화할 수 있다. 무한희석된 성분($x_i=0$)에 대한 활동도 계수의 값(γ_i^∞)은 그 성분이나 첨가제 그리고 그들의 분자구조에 따라 변함을 알 수 있고 Pierotti 등[6]은 혼합물의 성분이나 분자구조에 따른 무한희석 활동도 계수의 변화는 분자구성 성분 group들간의 영향력들의 변화에 기인한다고 설명하였다. 이러한 성분이나 구조에 따른 분자간의 energy를 무한희석 활동도 계수의 값으로 정량화함으로써 공비증류에 가능한 첨가제들 중 분자간의 선택도를 정량적으로 나타내고 이를 이용하여 최적의 첨가제 선택에 이용하는 것이 가능하다[7]. 또한 첨가제는 각 성분의 휘발성을 변화시키는데

무한희석 활동도 계수와 상대휘발도와와의 관계는 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \quad (2)$$

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} = K_i \quad (3)$$

$$\alpha_{i-j}^\infty = \frac{K_i^\infty}{K_j^\infty} = \frac{\gamma_i^\infty P_i^{\text{sat}}}{\gamma_j^\infty P_j^{\text{sat}}} \quad (4)$$

첨가제에 대한 MEK의 상대휘발도는 (5)식으로 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{M-r}^\infty = \frac{K_M^\infty}{K_r^\infty} = \frac{\gamma_M^\infty P_M^{\text{sat}}}{\gamma_r^\infty P_r^{\text{sat}}} \quad (5)$$

또한 첨가제에 대한 물의 상대휘발도는 (6)식으로 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{w-r}^\infty = \frac{K_w^\infty}{K_r^\infty} = \frac{\gamma_w^\infty P_w^{\text{sat}}}{\gamma_r^\infty P_r^{\text{sat}}} \quad (6)$$

따라서 첨가제에 대한 물과 MEK의 상대휘발도의 비는 (7)식과 같이 표현할 수 있다.

$$\alpha_{w-M}^\infty = \frac{\alpha_{w-r}^\infty}{\alpha_{M-r}^\infty} = \frac{K_w^\infty}{K_M^\infty} = \frac{\gamma_w^\infty P_w^{\text{sat}}}{\gamma_M^\infty P_M^{\text{sat}}} = \frac{\gamma_w^\infty P_w^{\text{sat}}}{\gamma_M^\infty P_M^{\text{sat}}} \quad (7)$$

한편 이성분계 공비혼합물의 공비증류에서는 사용된 첨가제가 혼합물 중 한 성분과 분자간의 친화력이 클수록 그리고 다른 성분과의 인력은 작을수록 효과적으로 공비혼합물에서 한 성분만을 분리해 낼 수 있다. 그러므로 사용될 첨가제에 대해 공비혼합물 중 친화력이 강한 한 성분과의 무한희석 활동도 계수 대 다른 성분과의 비가 클수록 또한 상대휘발도가 클수록 더 나은 첨가제로서의 기능을 기대할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 혼합물의 각 성분에 대한 첨가제의 무한희석 활동도 계수비와 상대휘발도를 이용하여 사용가능한 공비증류 첨가제들 중 최적의 첨가제 선택방법을 제시한다.

최저 공비점을 형성하는 MEK-물 혼합용액을 공비증류로 분리하기 위한 첨가제의 선택에 있어 우선 혼합물에서 MEK를 분리하기 위해 물과 친화력이 있는 첨가제를 선택하였다. 물에 의한 분자간의 친화력 중에서 가장 큰 요인인 수소결합을 할 수 있는 유기화합물을 첨가제의 선택에 있어 첫번째 조건으로 하였다. 수소결합은 1개의 수소원자가 2개의 전기적으로 음성인

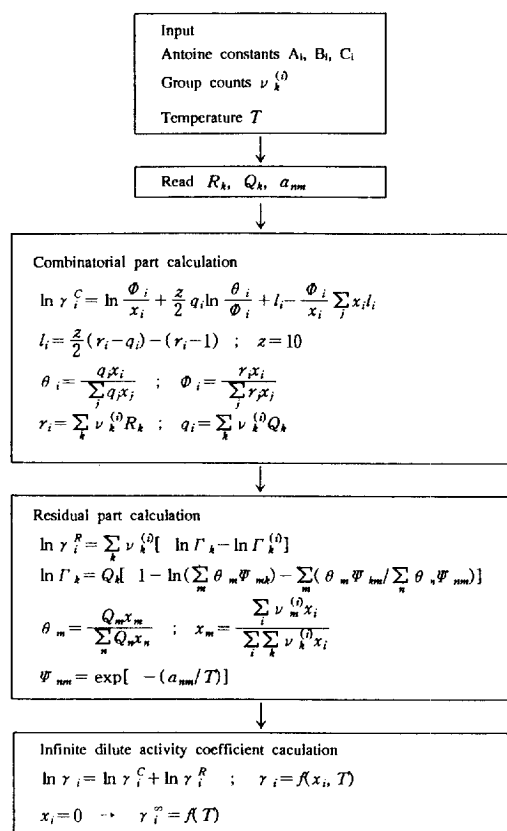
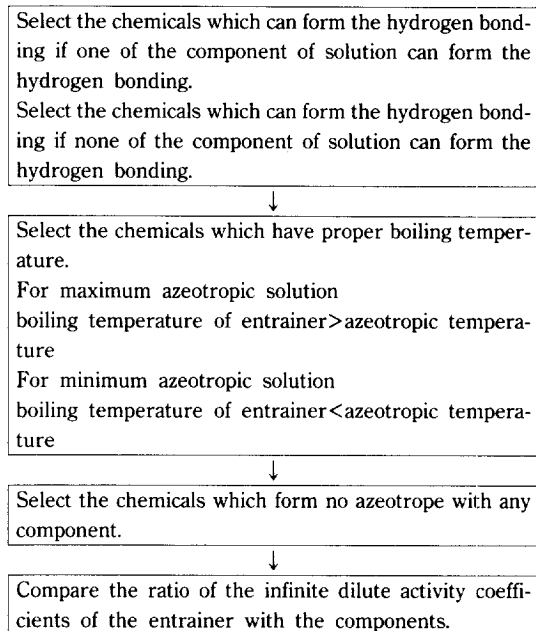


Fig. 2. Calculation procedure for infinite dilute activity coefficient using UNIFAC model.

원자들 사이에서 촉매역할을 하는데, 한 원자와 공유 결합을 함으로써 다른 원자와는 순수한 정전기적 힘으로 결합하는 것이다[8]. 수소가 전기음성도가 큰 원자에 결합할 때에는 전자구름이 전기음성도가 높은 원자쪽으로 치우치게 되므로 수소핵은 노출되고 얇게 가리워진 수소핵의 강력한 음전하는 다른 분자의 음성원자의 음전하에 강력하게 끌린다. 이 인력은 약 5 kcal/mole의 힘을 가지고 있으므로 수소를 첫번째의 전기적으로 음성인 원자에 결합시키는 공유결합(약 50-100 kcal/mole) 보다는 훨씬 약하지만 분자간의 인력에서는 매우 큰 힘으로 쌍극자-쌍극자간 인력보다 훨씬 강하다. 물 분자와 효과적인 수소결합을 형성하기 위해서는 양쪽의 전기적으로 음성인 원자들, 즉 F, O, N 원소들을 보유한 물질들을 선택하여야 하며 이 세가지의 원소들과 결합된 수소만이 충분히 음성이며, 이 세가지 원소들만이 필요한 인력을 나타내기에 충분할 정도로 전기음성도를 갖는다. 이 원소들이 특별히 효과적인 이유는 작은 원자에 밀집된 음전하에 기인한다. 따라서 F, O, N 원소

Table 1. Entrainer selection procedure for azeotropic distillation



들을 갖고 있는 유기화합물들을 우선 선택하였다. 보통 물과 수소결합을 하는 물질들은 물에 대한 용해도도 높다[9]. 즉 이러한 물질들은 분리해내고자 하는 물질에 대해 적당한 함유능력을 갖는다.

그 다음으로, Stichlmair 등의 조건에 따라 MEK 또는 물과 공비점을 형성하는 물질을 제외시켰고 남은 유기화합물들의 끓는점을 조사하였다. MEK와 물은 73.5°C에서 최저 공비점을 형성하므로 끓는점이 이 온도보다 높은 물질은 제외시켜 낮은 끓는점을 가진 유기화합물만 택하였다. 사용된 첨가제가 이 두 성분들보다 끓는점이 높으면 온도가 증가함에 따라 MEK와 물이 73.5°C에서 먼저 끓게 되어 분리가 불가능하다.

이렇게 선택된 물질들에 대해 무한희석 활동도 계수의 비와 상대휘발도를 비교함으로써 최적의 첨가제를 선택하였다. 무한희석 활동도 계수는 UNIFAC 모델을 사용하여 추정하였으며 Fig. 2에 그 과정을 설명하였다. 활동도 계수는 combinatorial 부분과 residual 부분으로 나뉘어지며 입력된 Antoine constants, 각 성분의 group counts와 온도로부터 parameter들을 계산하여 각 액상 조성에서의 활동도 계수를 구할 수 있다. 또한 $x_i=0$ 을 대입함으로써 무한희석 활동도 계수를 구할 수 있다. 이 모델은 group contribution 방법에 의한 모델 중 하나로서 실험적으로 구할 수 없는 분자들에 대해 유용하며 다성분계에 대하여도 직접 이용이 가능할 뿐 아

Table 2. The calculation of infinite dilute activity coefficient for various entrainers(temperature: 65°C)

No	Entrainer	Group-assignment	γ_{MEK}^∞	γ_{water}^∞	$\frac{\gamma_{water}^\infty}{\gamma_{MEK}^\infty}$	$\alpha_{water-MEK}^\infty$	Solubility (g/100gwater)	Boiling point(°C)
1	acetaldehyde	1CH ₃ , 1CHO	0.9776	1.7241	1.7636	0.7064	∞	20.2
2	acetone	1CH ₃ , 1CH ₃ CO	1.0086	6.8195	6.7614	2.7083	∞	56.5
3	dimethylamine	1CH ₃ , 1CH ₃ NH	0.9150	0.8733	0.9544	0.3823	very soluble	7.4
4	ethylformate	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1HCOO	1.0335	3.2875	3.1809	1.2741	11	54
5	formaldehyde	1CHO	6.6654	1.0327	0.1549	0.0620	very soluble	-21
6	isopropylamine	2CH ₃ , 1CHNH ₂	1.1540	2.0447	1.7718	0.7097	n. a.	n. a.
7	methylalcohol	1CH ₃ OH	2.0596	1.6634	0.8076	0.3235	∞	64.5
8	methylamine	1CH ₃ NH ₂	0.8433	0.5036	0.5972	0.2392	very soluble	-6.7
9	propionaldehyde	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1CHO	0.9851	2.5859	2.6250	1.0515	16	49
10	propylamine	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ NH ₂	1.0182	1.2916	1.2685	0.5081	∞	50
11	tetrahydrofuran	3CH ₂ , 1FCH ₂ O	1.4307	2.9168	2.0387	0.8166	soluble	65
12	trimethylamine	2CH ₃ , 1CH ₃ N	1.4584	1.1275	0.7731	0.3097	41	3.5

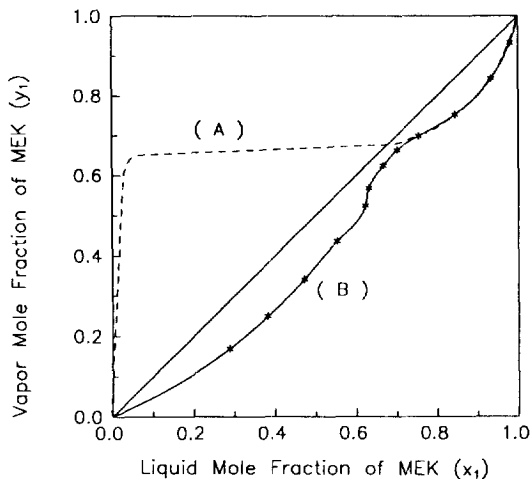


Fig. 3. Equilibrium curves, (A): MEK-Water system without acetone; (B): MEK-Water system with acetone.

나라 대체로 넓은 범위의 혼합물에 적용할 수 있다[10]. Table 1은 MEK-물 혼합물에 대한 첨가제 선택과정을 일반화하여 도식화한 것으로 이러한 방법은 수소결합을 기준으로 공비혼합물을 공비증류방법으로 분리하고자 할 때 최적 첨가제 선택방법을 제시한 것이다. 일반적으로 제시된 residue curve를 통한 방법[11, 12]과 비교해 볼 때 간단하고 경제적이고 분리가능성뿐만 아니라 분리성능을 정량적으로 예견할 수 있기 때문에 많은 공비증류 대상혼합물에 적용 가능하고 효과적인 것으로 사료된다.

Table 2는 선택된 물질들에 대한 MEK와 물의 무한 희석 활동도 계수의 비와 상대휘발도를 나타내었다. 제시된 본 방법에 따라 첨가제로서 acetone은 물에 대한

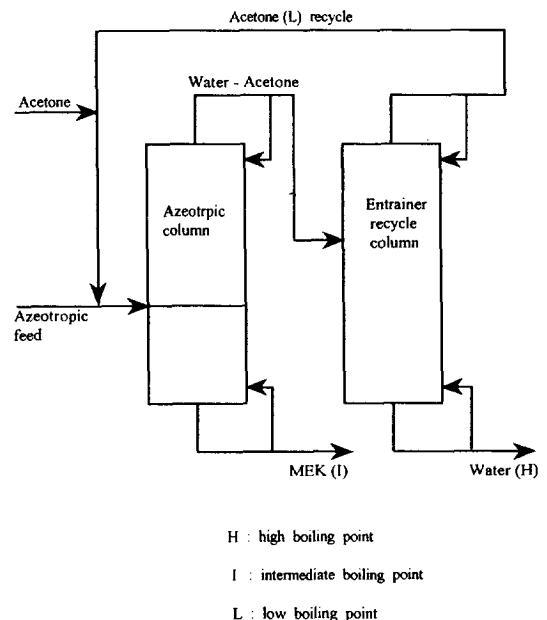


Fig. 4. Schematic distillation diagram for separation of MEK from MEK-Water system with acetone.

용해도가 무한대로 함유능력이 매우 우수하고 끓는점이 56.5°C로 MEK와 물의 최저 끓는점인 73.5°C보다 낮고 MEK와 물 어느 성분과도 공비점을 형성하지 않으므로 첨가제로서의 조건을 만족시킨다. 또한 무한희석 활동도 계수의 비교에서 물과 비교했을 때 MEK에 대한 가장 좋은 선택도($\gamma_{water}^\infty/\gamma_{MEK}^\infty = 6.76135$)와 상대휘발도($\alpha_{water-MEK}^\infty = 2.7083$)를 보이므로 최적의 첨가제로 선택되었다. Fig. 3은 최적의 첨가제로 선택된 acetone을 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때 1기압에서의 x-y 선도를 나타낸

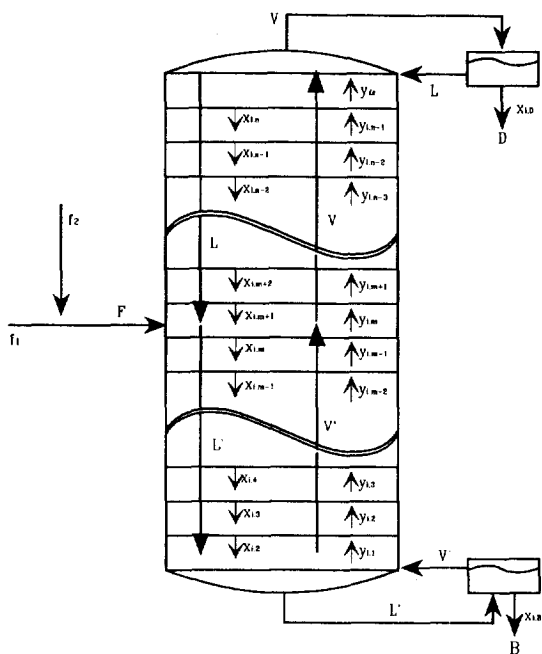


Fig. 5. Material-balance diagram for distillation column with rectifying and stripping sections.

것이다. Fig. 3으로부터 acetone을 사용하지 않았을 때 MEK-물 혼합물이 $x_{MEK} = y_{MEK} = 0.67$ 에서 형성하는 공비점이 acetone을 사용함으로써 제거되어지는 것을 확인할 수 있다.

3. 증류 공정 모사

MEK-물의 이성분계 공비혼합물에 최적의 첨가제로 선택된 acetone을 첨가하여 삼성분계 증류분리를 시도하였다. Fig. 4는 MEK-물-Acetone 삼성분 혼합물의 전체 분리공정을 나타낸 것이다. 연속분리를 가능하게 하기 위해서 공비증류탑의 하부생성물로 중간 끓는점을 갖는 MEK가 대부분 분리되고 각 light 및 heavy 끓는점을 갖는 acetone과 물이 분자간의 인력에 의해 탑상부로 회수된다[13, 14]. 첨가제를 회수하기 위해 두번째 column이 사용되며 하부 생성물로 거의 순수한 물이 분리되고 탑상부로 대부분의 acetone이 생성된다. 여기서 acetone은 azeotropic column의 공급액으로 재순환된다.

Fig. 5는 한개의 도입부와 total condenser를 가진 공비증류탑을 도식화한 것으로 증류탑 내부 각 단의 조성은 Finite-Difference Model을 이용하여 계산하였다. 본 모사식에서는 다음과 같은 몇가지 가정들이 사용되

었다. (1) 모든 단에서 일정한 molar over flow를 갖는다. (2) 증류탑 내에서 기체상태의 거동은 이상적이다. (3) 증류탑 내의 압력은 대기압으로 일정하다. (4) 증류탑 내의 단 효율은 1로서 이상적이다.

Fig. 5로부터 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$V = L + D \quad (8)$$

$$L' = V' + B \quad (9)$$

$$V' = V - F(1 - q) \quad (10)$$

$$L' = L + Fq \quad (11)$$

여기서 q 는 도입되는 feed의 액체분율로 도입부의 상태를 나타내는 상수이다. 일정한 molar overflow($V = V'$)의 가정을 통하여 본 식에서 $q = 1$ 임을 알 수 있다. 그러므로 본 공정에서 공급되는 혼합물의 상태는 전체가 액체상태임을 나타낸다. 한편 feed 부분은 공비혼합물의 feed(f_1)와 첨가제의 feed(f_2)로 이 관계식은 (12)식으로 나타내어진다.

$$f_1 + f_2 = F \quad (12)$$

또한 feed되는 양의 비를 (13)식으로 정의한다.

$$\frac{f_2}{f_1} = \kappa \quad (13)$$

이와함께 feed에서 각 성분의 물질수지식을 (14)식으로 나타내었다.

$$F x_{iF} = f_1 x_{iF1} + f_2 x_{iF2} \quad i = 1, \dots, c-1 \quad (14)$$

그리고 증류탑 상부에서 다시 탑으로 재순환되는 환류비는 (15)식과 같이 정의하였다.

$$R_D = \frac{L}{V} \quad (15)$$

한편 증류탑의 각 부분에서 조성의 합을 (16)식으로 나타낼 수 있다.

$$\sum_{i=1}^c x_{iF} = \sum_{i=1}^c x_{iD} = \sum_{i=1}^c x_{iB} = \sum_{i=1}^c x_{iF1} = \sum_{i=1}^c x_{iF2} = 1 \quad (16)$$

또한 각 성분의 전체 물질 수지식도 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$F x_{iF} = D x_{iD} + B x_{iB} \quad i = 1, \dots, c-1 \quad (17)$$

조작선들은 각각의 section에 대해 (18)-(20)식들과 같이 표현할 수 있다.

Stripping Section

$$x_{ij} = x_{iB} \quad j=1 \quad (18)$$

$$x_{ij} = \left(\frac{V'}{L'}\right)y_{ij-1} + \left(\frac{B}{L'}\right)x_{iB} \quad j=2, \dots, m \quad (19)$$

Rectifying Section

$$x_{ij} = \left(\frac{V}{L}\right)y_{ij-1} + \left(\frac{D}{L}\right)x_{iD} \quad j=m+1, \dots, n \quad (20)$$

단 내에서 기상과 액상의 평형관계를 나타내는 식은 아래식으로 간단하게 표시되며 뒷부분에 자세히 설명 하겠다.

$$y_{ij} = f_{ij}(x_{ij}) \quad j=1, \dots, n \quad (21)$$

위의 식들을 통해 $2nc + 2(c-1) + 12$ 개의 식들을 얻을 수 있고 $2nc + 5c + 12$ 개(x_{ij} , y_{ij} , x_{iF} , $x_{i f_1}$, $x_{i f_2}$, x_{iD} , x_{iB} , V , V' , L , L' , D , B , F , f_1 , f_2 , κ , q , R_D)의 변수를 얻었다. 그러므로 $3c + 2$ 개의 자유도를 갖는다. 주어진 조작선들과 평형관계를 이용하여 각 단에서의 액상과 기상의 조성(x_{ij} , y_{ij})을 구하자면 나머지 변수들 중 $3c + 2$ 개의 값들을 고정시킬 필요가 있다.

일부 변수들을 고정시킨 상태에서 탑하부의 조성 stripping section의 조작식 (19)를 이용하여 다음단의 액체조성을 구하고, 평형관계식 (21)을 이용하여 해당 단에서의 기체조성을 알 수 있다. 급단수 이상의 단에서는 rectifying section의 조작식 (20)을 이용하여 같은 방법으로 구할 수 있다.

각 단 내에서의 평형관계는 식 (22)에 표현된 기-액 평형관계를 이용하였다. 여기서 기체상태는 이상적이라고 가정하였고 액체상의 활동도 계수는 UNIFAC 모델을 이용하여 계산하였다.

$$y_i P = x_i \gamma_i(x_i, T) P_i^{sat}(T) \quad (22)$$

P_i^{sat} 는 순수 i 물질에 대한 증기압을 나타내며 이 값은 Antoine식을 이용하여 추정하였다[15]. 한편 각 단에서 기체분율의 합은 1이어야 하므로 평형관계는 아래의 식도 역시 만족하여야 한다.

$$\sum_{i=1}^c y_i = 1 \quad (23)$$

그러므로 식 (22), (23)을 통해 주어진 액체조성에서 평형조건에 맞는 기체상태의 조성 and 주어진 단의 온도를 구할 수 있다. Fig. 6은 UNIFAC 모델을 이용한 증류 분리모사 program의 계산방법을 block diagram으로 나타낸 것이다.

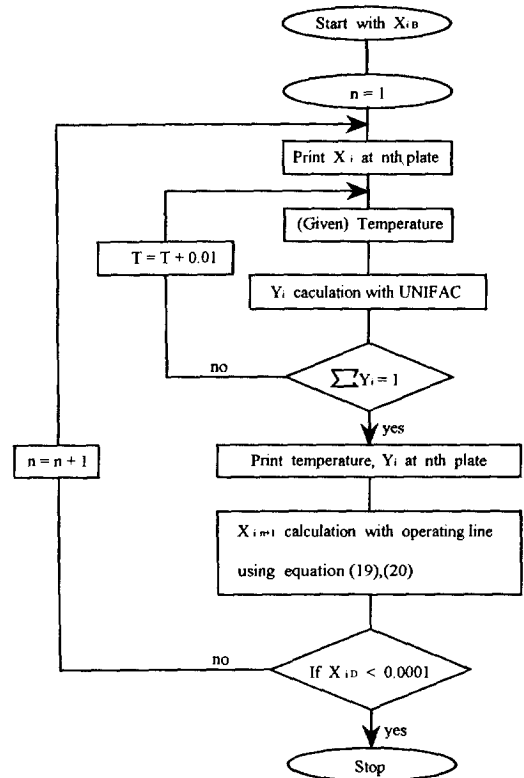


Fig. 6. Block diagram to calculate the composition profile at each plate.

4. 조작조건 효과

앞에서 설명된 증류탑 모사 program을 이용하여 MEK-물-Acetone계에 대한 조작조건의 영향에 대하여 고찰하였다. 우선 $3c + 2$ 의 자유도, 즉 위와같은 삼성분계에 대해 11개의 변수를 고정시켰다. 일정한 molar over flow의 가정을 통해 $q=1$ 로 고정되었고, 도입되는 MEK-물 혼합물과 첨가제의 비 κ 와 혼합물 feed의 조성($x_{i f_1}$, $i=1, 2$)을 고정시켰다. 한편 첨가제는 순수한 acetone으로 도입되므로 $x_{acetone f_2}=1$ 과 나머지 조성은 0으로 고정된다. MEK의 분리가 목적이므로, 탑 상부와 하부에서 원하는 MEK 조성($x_{MEK D}$, $x_{MEK B}$)과 환류비(R_D)를 고정시켰다. 한편 사용된 Finite Difference 증류탑 모델이 탑하부에서 계산을 시작하므로 증류탑 하부에서 다른 성분들 중의 한 조성을 고정시켰다. 결국 x_{ij} , y_{ij} , x_{iF} , $x_{i f_1}$, $x_{i f_2}$, x_{iD} , x_{iB} , V , V' , L , L' , D , B , F , f_1 , f_2 , κ , q , R_D 의 $2nc + 5c + 12$ 개 변수들 가운데서 q , f_1 , κ , $x_{i f_1}$, $x_{i f_2}$, x_{iD} , x_{iB} , x_{2B} , R_D 의 11개 변수들을 고정시켰다. Table 3은 본 고찰에 사용된 고정변수들을 나타내었다.

Table 3. List of specifications

Symbol	Specifications	Value
$x_{MEK f_1}$	MEK mole fraction of feed(f_1)	0.7
$x_{water f_1}$	water mole fraction of feed(f_1)	0.3
$x_{MEK f_2}$	MEK mole fraction of feed(f_2)	0.00
$x_{water f_2}$	water mole fraction of feed(f_2)	0.00
$x_{MEK D}$	MEK mole fraction of overhead product	0.01
$x_{MEK B}$	MEK mole fraction of bottom product	0.95
$x_{water B}$	water mole fraction of bottom product	0.02
R_D	reflux ratio	0.6-0.9
f_1	feed rate of MEK-water solution (mole/hr)	100
κ	ratio of entrainer(f_2) to feed(f_1)	2-25
q	fraction of feed which is liquid at the feed tray temperature and pressure	1

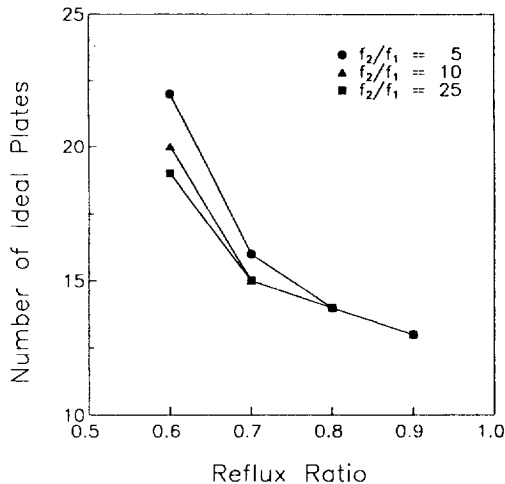


Fig. 7. Effect of reflux ratio on the required number of ideal plates for 100 moles MEK-Water mixture with 70 mole% MEK composition and 500, 1000 and 25000 moles acetone as entrainer(feed-plate location = 8).

본 고찰에서는 일정조성의 MEK를 얻기 위해 증류 공정에서 경제성의 기초가 되는 이상증류단수를 비교하였다. 우선 조작조건으로 환류비와 급단수에 따른 이상증류단수를 고찰하였고, 필요한 첨가제 즉 acetone의 양(f_2)이 증류단수에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

4-1. 환류비

일반적으로 증류탑에서 환류비는 최소 환류되는 양인 최소 환류비를 가지고 있으며 최소 환류와 전환류사이

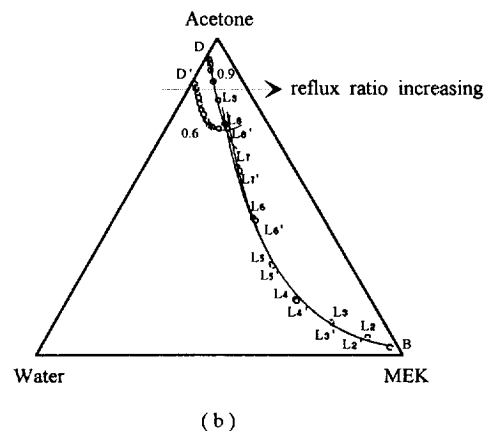
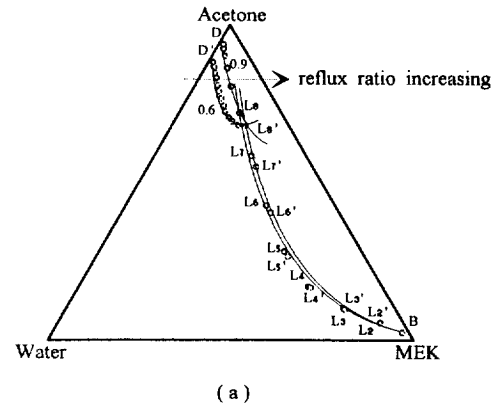


Fig. 8. Effect of reflux ratio on distillation lines through residue curve for 100 moles MEK-Water mixture with 70 mole% MEK composition, (a): 500 moles; (b): 25000 moles acetone as entrainer(feed-plate location = 8).

에서 환류비가 증가할수록 이상증류단수는 감소한다. Fig. 7은 70%의 MEK를 함유한 MEK-물 혼합물에 혼합물 물수의 5, 10, 25배의 acetone을 첨가제로 사용하였을 경우 증류단수에 대한 환류비의 영향을 나타내었다. 여기서 급단수는 8단으로 고정시켰다. 환류비를 0.1 단위로 증가시키에 따라 이상증류단수는 감소함을 알 수 있고 최소 환류비는 0.6으로 나타났다. 2배의 acetone을 사용하였을 경우에는 첨가제의 양이 너무 적으므로 환류비가 0.85 이상일 때만 분리가 가능하였다. Residue curve를 통한 환류비의 영향은 Fig. 8에 나타내었으며 stripping section에서는 환류비에 따라 증류선의 경로와 단수에 작은 변화를 보이지만 rectifying section이 시작되는 급단에서는 진행되는 operating line의 휘는 정도가 환류비의 증가에 따라 감소하면서 원하는 상부조성으로 수렴해가고 이에따라 필요한 단

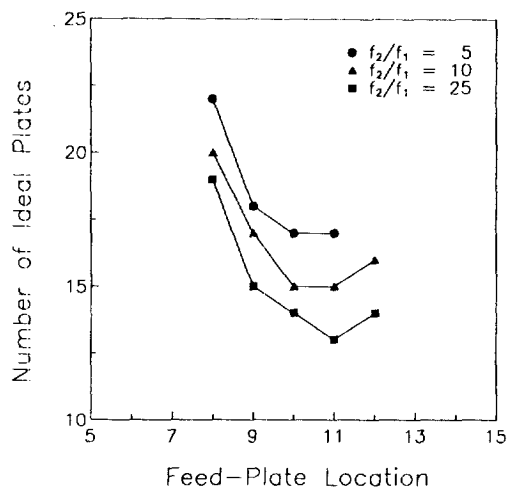


Fig. 9. Effect of feed-plate location on the required number of ideal plates for $f_2/f_1 = 5, 10$ and 25 with 70 mole% MEK composition in f_1 (reflux ratio = 0.6).

수가 감소함을 보여주고 있다. 따라서 환류비가 증류선 진행경로를 결정함을 알 수 있고 조성의 변화가 상대적으로 작은 rectifying section에서 진로결정에 더 큰 영향을 나타냄을 알 수 있다. 특히 rectifying section이 시작되는 급단에서 환류비에 따라 설정된 진로방향은 증류단수뿐만 아니라 분리가능성에도 중요한 영향을 미친다. 최소 환류비보다 작은 0.5 에서는 이러한 증류선이 0.6 일 때보다 더 왼쪽으로 치우치게 되므로 즉 더 많이 회계 되므로 원하는 탑 상부의 조성에 수렴하지 못함을 파악할 수 있다.

4-2. 급단수

Fig. 9는 70 몰%의 MEK 조성을 가진 혼합물에 각각 5 배, 10 배, 25 배의 첨가제를 도입하고 환류비가 0.6 일

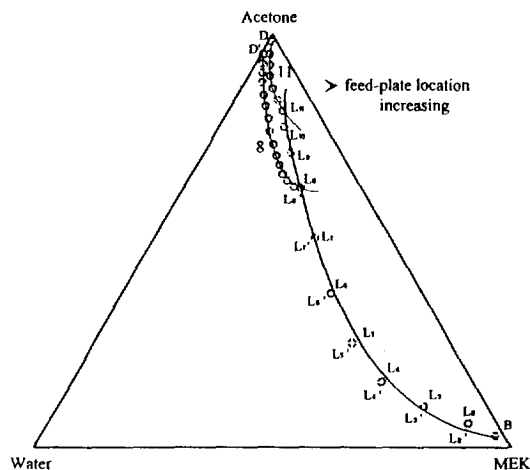


Fig. 10. Effect of feed-plate location on distillation lines through residue curve for 100 moles MEK-Water mixture with 70 mole% MEK composition and 500 moles acetone as entrainer (reflux ratio = 0.6).

때 급단수에 따른 이상증류단수의 영향을 나타낸 것으로 공급되는 단수가 높아질수록 필요한 단수가 감소하다가 최적점을 지나면서 증가하는 경향을 보이고 있다. Fig. 9로부터 5 배와 10 배의 경우 10 단과 11 단 그리고 25 배의 경우 11 단이 최적의 급단수임을 알 수 있다. Table 4는 첨가제 양의 변화에 따른 각 환류비에서의 최적 급단수와 필요한 이상증류단수를 나타낸 것이다.

Fig. 10은 residue curve를 통한 급단수의 영향을 보여주고 있다. 증류가 가능한 급단수인 8 단부터 11 단 사이에서 stripping section의 조작선은 같은 경로를 따라가다가 rectifying section이 시작되는 각 경우의 급단에서 일정한 방향전환을 보이면서 증류탑 상부조성으로 수렴해간다. 급단수가 증가할수록 stripping sec-

Table 4. The optimum feed-plate location and the number of ideal plate at each reflux ratio for various amounts of entrainer

f_2/f_1	R_D 0.6		0.65		0.7		0.75		0.8		0.85		0.9	
	opt.	ideal	opt.	ideal	opt.	ideal	opt.	ideal	opt.	ideal	opt.	ideal	opt.	ideal
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	13	6-10	13
5	10, 11	17	9-11	16	9-11	15	7-10	15	7-11	14	8, 9	13	6-10	13
10	10, 11	15	9-12	15	9-11	14	8-12	14	9-12	13	8-11	13	6-11	13
15	11	14	10-12	14	9-12	14	10, 11	13	9-11	13	7-11	13	6-11	13
20	10-12	14	9-12	14	10, 11	13	9-11	13	8-11	13	7-11	13	6-11	13
25	11	13	10, 11	13	10, 11	13	9-11	13	8-11	13	7-11	13	6-11	13

*opt.: the optimum feed-plate location

ideal: the number of ideal plate

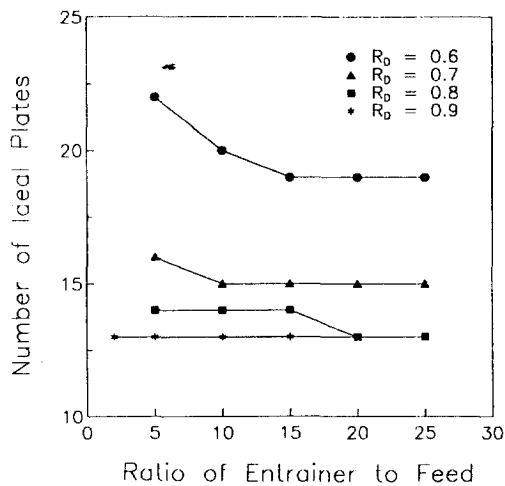


Fig. 11. Effects of quantity of entrainer(acetone) on the required number of ideal plates for 100 moles MEK-Water mixture with 70 mole% MEK composition and each reflux ratio(feed-plate location=8).

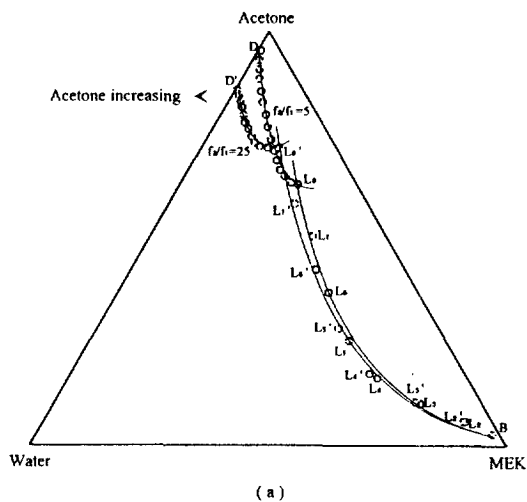


Fig. 12. Effects of quantity of entrainer(acetone) on distillation lines through residue curves for 100 moles MEK-Water mixture with 70 mole% MEK composition and each reflux ratio, (a): reflux ratio=0.6; (b): reflux ratio=0.7; (c): reflux ratio=0.8; (d): reflux ratio=0.9.

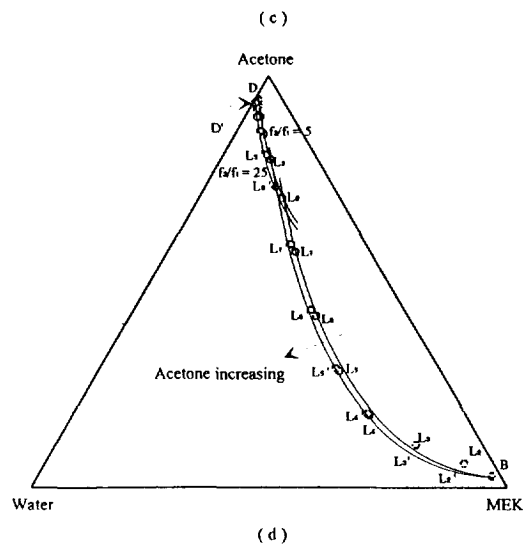
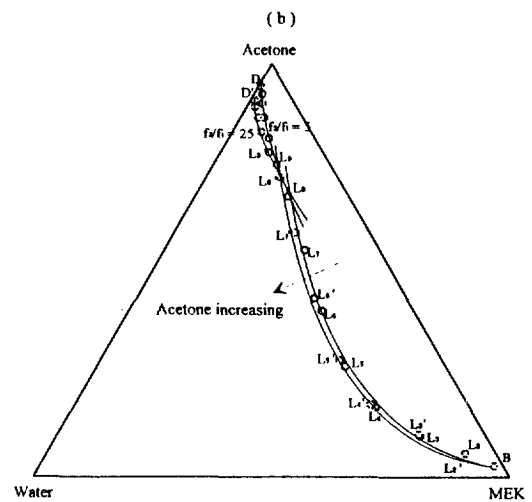
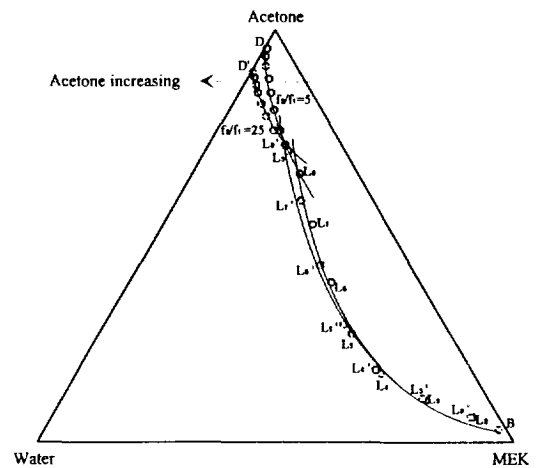


Fig. 12. Continued.

tion에서는 상부조성에 더 가까이 가므로 증류단수에 비교적 적은 변화를 보이며 많은 단을 필요로 하는 rectifying section이 줄어들어서 이상증류단수가 줄어들다가 최적 급단수 이상에서 급액될 경우에는 rectifying section의 증가량이 너무 작게 되므로 이 부분에서 약간의 조성변화를 위해 많은 단수가 요구되어 전체적으로 이상증류단수는 증가한다.

4-3. 첨가제(Acetone) 양

Fig. 11은 70몰%의 MEK를 함유한 혼합물에 첨가제의 양을 변화시키면서 증류단수에 미치는 영향을 각 환류비에 따라 나타내었으며 이 때 feed의 급단수는 8단으로 통일하였다. Fig. 11에 나타나듯이 첨가제 양이 증가함에 따라 일정한 환류비에서 필요한 증류단수가 감소함을 알 수 있었고 환류비가 증가함에 따라 이러한 경향이 줄어들고 환류비 0.9에서는 첨가제 양 증가에 따라 더 이상 변화를 보이지 않았다. 또한 일정한 첨가제의 양과 8단에서 feed가 도입되었을 때 환류비의 증가에 따라 증류단수가 감소함을 보여 4-1절과 같은 결과를 나타내었다. 그러나 환류비가 0.8인 경우를 보면 첨가제가 20배, 25배인 경우에 이상증류단수가 14단이 될 것으로 예상할 수 있으나 이 두 경우에서의 급단수 8단은 2배, 5배, 10배, 15배와는 다르게 최적 급단수가 되므로 증류단수가 13단으로 감소하였다. 한편 환류비의 증가에 따라 적은 양의 첨가제에 대하여서도 분리가능함이 파악되며, 즉 환류비의 증가에 따라 첨가제 양의 넓은 범위에서도 분리가 가능함을 나타내었다.

Fig. 12는 각 환류비에 대해 첨가제 양을 변화시키며 따라 residue curve를 통해 증류경로를 도식화한 것이다. 각 일정 환류비에서 첨가제 양이 증가함에 따라 조작선 경로가 왼쪽으로 이동하는 경향을 보였으며 너무 적은 양의 첨가제가 사용되었을 경우에는 조작선이 오른쪽으로 너무 치우쳐 있어 주어진 진행경로에 의해 탑상부 조성으로 수렴하지 못하여 분리가 불가능하게 된다. 또한 Fig. 12에서와 같이 환류비가 증가함에 따라 첨가제 양의 증가에 따른 증류선의 오른쪽 이동정도가 줄어들음을 알 수 있으므로 환류비 증가에 따른 증류단수의 변화가 적어짐을 나타내었다. 한편 일정한 환류비에서는 첨가제의 양이 증가할수록 stripping section의 조작선이 상부조성에 더 가까이 가고 많은 단을 필요로 하는 rectifying section이 줄어들어서 이상증류단수가 감소함을 알 수 있다. 결론적으로 첨가제 양이 많을수록, 환류비가 증가할수록 이상증류단수가 줄어들며, 넓은 범위의 첨가제구간, 즉 적은 양의 첨가제에 대하여 분리가 가능하므로 더욱 바람직한 결과를 나타낸다.

5. 결 론

본 연구에서는 최저 공비점을 형성하는 MEK-물 혼합물을 공비증류를 통해 이론적으로 분리하였다. 일반적으로 알려진 필요조건들에 무한회석 활동도 계수비와 상대휘발도의 비교를 통한 최적 첨가제 선택방법을 제시하였고, 선택된 첨가제에 증류탑을 모사하여 적용시킴으로써 분리경로와 각 조작조건들의 영향을 고찰하여 MEK-물 공비혼합물의 공비증류이론을 확립하였다. 이를 통하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 제시된 최적 첨가제 선택방법에 의한 MEK-물 공비혼합물에 가장 적당한 공비증류 첨가제는 acetone 이다.

(2) 조작조건 가운데 환류비의 효과를 고찰함으로써 최소 환류비가 0.6임을 알 수 있었다.

(3) 각 첨가제 양과 환류비에서 급단수를 변화시켜 최적 급단수를 구하였고 최적 급단수에서 이상증류단수가 최소가 되는 것을 확인하였다.

(4) 첨가제 양이 증가할수록 이상증류단수는 감소하였고 환류비가 증가할수록 적은 양의 첨가제로도 분리가 가능하였다.

결국 본 연구를 통하여 다음과 같은 최적조건을 얻었다. MEK 70몰%인 MEK-물 혼합물로부터 탑하부 생성물로 95몰% 조성의 MEK를 분리하는 경우, 환류비가 0.85이고 2배의 acetone이 사용되었을 때 최적 급단수는 8단이 되며 이 경우 이상증류단수는 13단으로 최소화되었다.

사용기호

- a_{nm} : UNIFAC binary interaction parameter
- B : bottom product rate [mole/hr]
- c : number of components in the system
- D : overhead product rate [mole/hr]
- F : total feed rate [mole/hr]
- F_i^E : excess partial molar Gibbs energy [kJ/mole]
- $F_{i,nonideal}$: partial molar Gibbs energy at nonideal state [kJ/mole]
- $F_{i,ideal}$: partial molar Gibbs energy at ideal state [kJ/mole]
- f_1 : feed rate of MEK-Water mixture [mole/hr]
- f_2 : feed rate of entrainer [mole/hr]
- L : liquid phase rate in rectifying section [mole/hr]
- L' : liquid phase rate in stripping section [mole/hr]
- l_i : pure-component constant(see Fig. 2)
- n : required number of ideal plates

N_i : degrees of freedom ; number of design variables which the designer must arbitrarily specify
 P : pressure in distillation tower [kPa]
 P_i^{sat} : saturated vapor pressure [kPa]
 q : fraction of feed which is liquid at the feed tray temperature and pressure
 q_i : pure-component area parameter of component i
 Q_k : group area parameter for group k
 R : gas law constant [kJ/K·kgmol]
 R_D : reflux ratio
 R_k : group volume parameter of group k
 r_i : pure-component volume parameter of component i
 T : temperature [$^{\circ}$ K]
 V : vapor phase rate in rectifying section [mole/hr]
 V' : vapor phase rate in stripping section [mole/hr]
 x : mole fraction of liquid phase
 x_{iF} : mole fraction of liquid phase in feed(F)
 $x_{i f_1}$: mole fraction of liquid phase in feed(f_1)
 $x_{i f_2}$: mole fraction of liquid phase in feed(f_2)
 x_{iD} : mole fraction of liquid phase in overhead product
 x_{iB} : mole fraction of liquid phase in bottom product
 y : mole fraction of vapor phase
 z : lattice coordination number, a constant here set equal to 10

그리스 문자

$\alpha_{i,j}$: relative volatility of i referred to j
 γ_i : liquid phase activity coefficient of component i
 Γ_k : activity coefficient of group k
 $\Gamma_k^{(i)}$: activity coefficient of group k in pure component i
 Φ_i : segment fraction of component i
 $\nu_k^{(i)}$: number of groups of kind k in molecular species i
 θ_i : area fraction of component i
 κ : ratio of entrainer(f_2) to feed(f_1) defined by eq. (7)
 Ψ_{nm} : UNIFAC parameter

상첨자

∞ : infinite dilute state

E : excess state
 sat : saturated state
 C : combinatorial
 R : residual

하첨자

i : i component
 j : j plate number
 k, n, m : group k, m, n
 1 : one component in mixture
 2 : one of other components except component 1 in mixture

참고문헌

- Grayson, H.: "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley and Sons, New York(1978).
- Gerster, J. A.: *Chem. Eng. Prog.*, **65**, 43(1969).
- Stichlmair, J., Fair, J. R. and Bravo, J. L.: *Chem. Eng. Prog.*, **85**, 63(1989).
- Stichlmair, J. and Herguizuela, J. R.: *AIChE J.*, **38**, 1523(1992).
- Smith, B. D.: "Design of Equilibrium Stage Processes", McGraw-Hill Book Company, New York (1963).
- Pierotti, G. J., Deal, C. H. and Derr, E. L.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 95(1959).
- Gerster, J. A., Gorton, J. A. and Eklund, R.: *Journal of Chemical Engineering Data*, **5**, 4(1960).
- Morrison, R. T. and Boyd, R. N.: "Organic Chemistry", Allyn and Bacon, Inc., Boston(1987).
- Vandyk, J. W., Frisch, H. L. and Wu, D. T.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 473(1985).
- Gmehling, J., Rasmussen, P. and Fredenslund, A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 118(1987).
- Foucher, E. R., Doherty, M. F. and Malone, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 760(1991).
- Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, H. W. and Morari, M.: *The Can. Journal of Chem. Eng.*, **69**, 1302(1991).
- Doherty, M. F. and Calderola, G. A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 474(1985).
- Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, H. W. and Morari, M.: *AIChE J.*, **38**, 1309(1992).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gas & Liquids", McGraw-Hill Inc., New York(1987).