

## 공비증류에 의한 MEK-물-톨루엔 혼합물로부터 MEK 분리에 관한 이론적 연구

김형규 · 김성훈 · 한 춘<sup>†</sup> · 나병기\* · 정연수\* · 송형근\*

광운대학교 화학공학과(신기술연구소)

\*한국과학기술연구원 화공연구부

(1995년 6월 16일 접수, 1995년 11월 22일 채택)

### A Theoretical Study on the Separation of MEK from MEK-Water-Toluene Mixture by Azeotropic Distillation

Hyung Kyu Kim, Sung Hoon Kim, Choon Han<sup>†</sup>, Byung Ki Na\*, Yonsoo Chung\* and Hyung Keun Song\*

*Department of Chemical Engineering(Institute of New Technology), Kwangwoon University*

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

(Received 16 June 1995; accepted 22 November 1995)

#### 요 약

MEK-물-톨루엔 최저 공비혼합물을 첨가제의 다른 선택도에 의한 공비증류방법으로 분리를 시도하였다. 무한희석 활동도계수의 비를 이용하여 최적의 첨가제로 아세톤을 선택하였다. 또한 UNIFAC 모델을 이용하여 첨가한 아세톤 양과 MEK-물-톨루엔 삼성분 혼합물 조성에 따른 2상 존재여부를 확인하였다. 아세톤을 상온에서 2상을 형성하는 MEK-물-톨루엔 혼합물 양의 3.14배 이상 첨가하였을 때 삼성분 혼합물 조성에 관계없이 단일상이 되며 공비증류과정에서 공비점도 제거되어진다. UNIQUAC 모델을 이용한 증류공정모사를 통해 조작조건들의 영향을 고찰함으로써 증류단수를 최소화 하는 최적의 첨가제 양을 구할 수 있었다. 그리고 MEK 조성이 증가할수록 공비증류에 필요한 이상증류단수는 증가하였고, MEK 조성이 일정하면 이상증류단수는 물과 톨루엔의 조성에 무관함을 확인하였다. 또한 첨가제 양 및 환류비 변화에 따른 최적 급단수 계산이 가능하였으며 최소환류비가 0.6이 됨을 파악할 수 있었다. MEK, 물, 톨루엔이 각각 40, 30, 30몰%인 MEK-물-톨루엔 혼합물로부터 공비탑하부 생성물로서 비공비혼합물인 MEK와 톨루엔, 공비탑상부 생성물로서 물과 아세톤으로 분리하는 경우, 아세톤이 공비증류에 의한 MEK-물-톨루엔 혼합물로부터 MEK 분리삼성분 혼합물 양의 5배가 사용되고 환류비가 0.9일 때 56몰% MEK와 44몰% 톨루엔의 공비탑하부 생성물을 얻을 수 있었다. 이 때 최적급단은 6째단부터 11째단사이가 되고 이상증류단수는 14단으로 최소화되었다.

**Abstract**—MEK(methyl ethyl ketone) can be separated from MEK-Water-Toluene azeotropic mixture by azeotropic distillation using the selectivity of entrainer. Acetone was selected as the best entrainer by comparing the ratio between infinite dilute activity-coefficients. Depending on the added amount of acetone and the concentration of MEK-Water-Toluene mixture, the presence of two phase was identified by UNIFAC model. When acetone was added more than 3.14 times the amount of MEK-Water-Toluene mixture, the mixture formed a single phase and the azeotropic point was eliminated. The optimum amount of entrainer to minimize the plate number was calculated through the simulation of distillation process by UNIQUAC equilibrium model. The number of ideal plates increased with MEK composition and was independent of water and toluene composition. Also, the optimum feed-plate location was calculated at each reflux ratio for various amounts of entrainer, and the minimum reflux ratio was identified as 0.6. For the case that brought Acetone-Water as bottom product and MEK-Toluene as distillate from MEK-Water-Toluene mixture where the composition of MEK, water and toluene compositions was 40, 30, 30 mole%, respectively, 14 ideal plates were required for the best results when the reflux ratio was 0.9 and the ratio of entrainer to feed was 5. The bottom product was composed of 56 mole% of MEK and 44 mole% of toluene and the optimum feed-plate was located between the sixth and the eleventh in this case.

**Key words:** Azeotropic Distillation, MEK Separation, UNIFAC, Azeotropic Mixture, Entrainer

## 1. 서 론

끓는점이 79.6°C인 MEK(methyl ethyl ketone)은 독성을 가진 액체물질로 가솔린첨가제, 인쇄잉크용 용제, 각종 세정제 등에 사용되고 있다. 그러나 필름제조 및 인조피혁 등의 산업에서는 톨루엔과 함께 물에 희석시켜 폐수화하고 있으므로 MEK, 물 및 톨루엔으로 이루어진 혼합물로부터 MEK 회수가 요구된다.

MEK와 물은 73.5°C, 1기압에서 그리고 톨루엔과 물은 84.1°C, 1기압에서 각각 최저공비점을 형성한다[1]. 또한 MEK-물-톨루엔 혼합물은 상온에서 액-액 2상으로 존재한다. 그러므로 MEK-물-톨루엔 삼성분 혼합물은 일반적인 단순증류방법으로는 분리가 불가능하고 첨가제(entrainer)를 투입, 평형을 조절하여 증류하는 공비증류방법[2]으로 분리할 수 있다. 첨가제는 공비혼합물의 한 성분과 새로운 공비점을 형성하게 하여 분리하거나 혼합물 각 성분들과의 서로 다른 선택도에 의해 분리시키기도 한다. 그러나 전자의 경우에는 혼합물 각 성분을 분리하기 위해서 새로운 공비점 제거를 위한 또 하나의 증류탑이 필요하다[3]. 선택도에 의한 분리에서의 첨가제는 혼합물의 한 성분과 선택적으로 끌리어 공비현상을 제거하고 각 성분의 휘발성을 변화시켜 증류분리를 가능하게 한다[4,5].

본 연구에서는 MEK, 물, 톨루엔 성분들간의 분자간 친화력을 감안한 첨가제 선택방법을 제시하고 UNIFAC 모델을 사용, 무한 희석 활동도계수의 비와 상대휘발도를 이용하여 최적의 첨가제를 선택하고자 하였다. 또한 UNIFAC 모델을 이용하여 첨가제 양과 MEK-물-톨루엔 혼합물 조성에 따른 2상 존재여부를 확인하고자 하였다. 아울러 단일 feed를 갖는 증류탑을 모사하여 여러 조건들의 영향을 고찰함으로써 첨가제-MEK-물-톨루엔의 사성분 혼합물로부터 MEK를 이론적으로 분리하고자 하였다.

## 2. 첨가제 선택기준

혼합물이 최저공비점을 형성할 경우 첨가제의 조건으로 Doeherty와 Caldarola[6]는 두 성분들 사이에 분리된 내부 증류경계가 생기지 않는 모든 물질이라고 정의하였다. 한편 Stichlmair 등[7]은 첨가제를 두 공비혼합물보다 낮은 끓는점을 갖고 새로운 공비점을 형성하지 않거나, 새로운 낮은 끓는점을 갖는 공비혼합물을 형성하는 물질이라고 제안하였다. 파라핀과 올레핀 또는 올레핀과 디올레핀의 경우 최적의 추출증류 첨가제를 선택하는 연구를 통하여 첨가제의 선택에 있어 일반적인 기준을 Gerster와 Berg[8]가 제시하였고 알려진 공비혼합물들은 Holsley[9]가 제시하였다. 그러나 이러한 일반적 첨가제의 선택기준에는 많은 오차가 있고 개별적 시스템의 분리가능성을 확인하기 어렵다.

일반적 방법에 비해 첨가제에 의한 개별적 시스템의 분리가능성을 알아보는 확실한 방법은 각 첨가제에 대하여 residue curve를 통해 가능한 분리절차를 최적화하는 것이다. 그러나 residue curve를 통해 분리가능성이나 모든 가능한 분리절차를 점검하는 것은 혼합물이 다성분일수록 어렵고 많은 시간과 노력을 요구한다.

일반적으로 공비혼합물의 성분들보다 더 높은 끓는점을 갖는 물질은 heavy 첨가제, intermediate 첨가제는 공비혼합물의 끓는점 사이에 있을 경우이고 공비혼합물의 성분들보다 더 낮은 끓는점을 갖는 물질을 light 첨가제라고 한다. Heavy 첨가제[10-13]가 사용된 경우에는 공비혼합물의 성분 모두와 새로운 최저공비점을 형성하여야 하고 새로운 공비점들의 온도는 분리하고자 하는 공비혼합물의 공비점보다 낮아야 한다. Intermediate 첨가제[14]는 공비혼합물

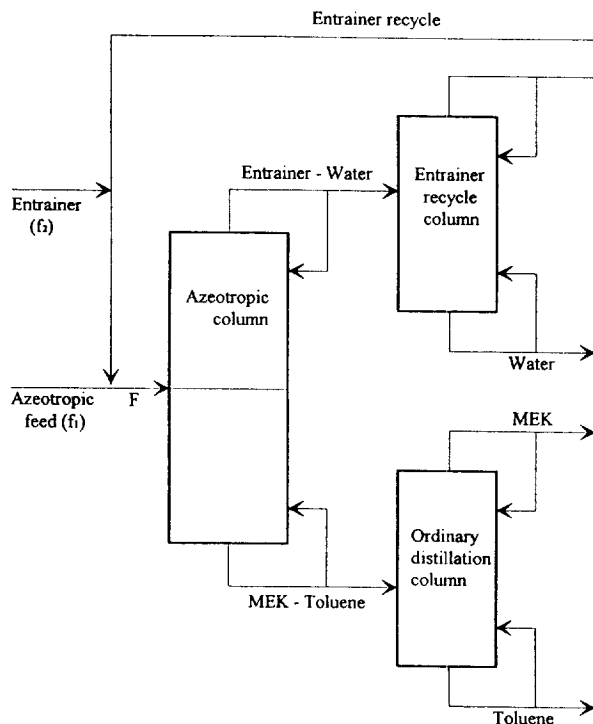


Fig. 1. Schematic distillation diagram for the separation of MEK from the MEK-Water-Toluene system with entrainer.

어느 한 성분과 새로운 최저공비점을 형성하여야 하고 이 공비점 역시 분리하고자 하는 공비혼합물의 공비점보다 낮아야 한다. Light 첨가제의 경우에는 공비혼합물의 어느 성분과도 공비점을 형성하지 않아야 혼합물들의 분리가 가능하다. Heavy 또는 intermediate 첨가제의 경우는 새로운 공비점에 대한 분리공정이 필요하기 때문에 본 연구의 첨가제 선택에 있어서는 light 첨가제로 제한하였다.

일반적으로 공비증류법에서 light 첨가제의 제한조건이 간단하기 때문에 가능한 첨가제의 수가 많으나 최적의 첨가제를 찾는 적절한 방법이 제시되어 있지 않고 공비혼합물과의 끓는점 차이가 클수록 추출성능이 좋아진다고 알려져 있다[3]. 추출성능을 향상시키기 위하여는 첨가제가 혼합물의 한 성분과 큰 선택도나 함유능력을 가질 경우 적합한 첨가제로서의 성능을 예견할 수 있다. 첨가제로서의 특성은 혼합물의 비이상성을 나타내는 excess partial molar Gibbs energy( $F_i^E$ )로 아래와 같이 정량화할 수 있다[3].

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

따라서 혼합물의 비이상성은 일정한 온도에서 활동도계수( $\gamma_i$ )의 log값에 비례한다. 한편 무한희석된 성분( $x_i=0$ )에 대한 활동도계수의 값( $\gamma_i^\infty$ )은 그 성분이나 첨가제 그리고 그들의 분자구조에 따라 변한다. Pierotti 등[15]은 혼합물의 성분이나 분자구조에 따른 무한희석 활동도계수의 변화가 분자구성 성분 그룹들간의 영향력차이에 기인한다고 설명하였다. 그러므로  $F_i^E$ 를 무한희석 활동도계수의 값으로 정량화함으로써 첨가제 선택이 가능하다[16]. 삼성분계 공비혼합물의 공비증류에서는 사용된 첨가제가 혼합물 중 한 성분과 분자간의 친화력이 클수록 또한 다른 성분과의 인력이 작을수록 효과적으로 공비혼합물에서 한 성분만을 분리해 낼 수 있다. 그러므로 사용되는 첨가제에 대해 공비혼합물 중 친화력이 강한 한 성분과의 무한희석 활동도계수 대 다른 성분과 그것의 비가 클

수목 더 효과적인 첨가제로서의 기능을 기대할 수 있다.

### 3. 증류공정 해석

MEK-물-톨루엔 삼성분 공비혼합물에 첨가제를 사용하여 사성 분계 증류분리를 시도하였다. Fig. 1은 MEK-물-톨루엔-첨가제 사성분 혼합물의 전체 분리공정을 나타낸 것으로 한 개의 도입부와 부분응축기를 사용하였다. Feed(F)는 MEK-물-톨루엔( $f_1$ )과 첨가제( $f_2$ )의 혼합물로서 azeotropic column으로 투입된다. Azeotropic column의 상부로는 첨가제와 물이 분리되며 entrainer recycle column에 의해 상부로 첨가제, 하부로는 물이 분리된다. 분리된 첨가제는 azeotropic column의 공급액으로 재순환된다. 또한 azeotropic column의 하부로는 MEK와 톨루엔이 분리되며 공비혼합물을 형성하지 않으므로 일반증류탑에 의해 상부로 MEK, 하부로는 톨루엔이 분리된다. 본 증류공정에서는 이성분계 일반증류탑 계산과정을 생략하였으며 azeotropic column 상부의 MEK와 톨루엔, 하부의 물과 아세톤의 조성이 각각 1몰% 이하가 될 때까지 계산하였다.

본 증류공정 모사에서 증류탑 내부는 (1) 모든 단계에서의 일정한 molar overflow, (2) 기상의 이상적 거동, (3) 대기압, (4) 단효율은 1로 가정하였다.

N이 재비기( $n=1$ )와 부분응축기( $n=N$ )를 포함하는 전체 단수라고 할 때 각 수치식들을 discrepancy 함수들( $F_{k(n,i)}$ )로 표현할 수 있다[17].

조성 수치식( $k=1$ )

$$F_{1(n,i)} = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_n}\right) l_{n,i} + \left(1 + \frac{S_i^V}{V_n}\right) v_{n,i} - v_{n-1,i} - l_{n+1,i} - f_{n,i} = 0$$

$$n=2, 3 \dots N-1 \quad (2)$$

재비기의 경우,

$$F_{1(1,i)} = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_1}\right) l_{1,i} + \left(1 + \frac{S_i^V}{V_1}\right) v_{1,i} - l_{2,i} - f_{1,i} = 0 \quad (3)$$

응축기의 경우,

$$F_{1(N,i)} = \left(1 + \frac{S_i^L}{L_N}\right) l_{N,i} + \left(1 + \frac{S_i^V}{V_N}\right) v_{N,i} - v_{N-1,i} - f_{N,i} = 0 \quad (4)$$

여기서  $V_N$ 은 탑상부 생성물이고  $L_1$ 은 탑하부 생성물이다.

Murphree 단효율에 의한 평형조건( $k=2$ )

Murphree 단효율,  $\eta_{n,i}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_{n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{K_{n,i}x_{n,i} - y_{n-1,i}} \quad (5)$$

$$\text{여기서 } K_{n,i} = \left(\frac{y_i}{x_i}\right)_n = \left(\frac{\gamma_i f_i^0}{\phi_i P}\right)_n$$

위의 식을 discrepancy 함수로 표현하면 아래와 같다.

$$F_{2(n,i)} = \eta_{n,i} K_{n,i} V_n l_{n,i} / L_n - v_{n,i} + (1 - \eta_{n,i}) v_{n-1,i} V_n / V_{n-1} = 0 \quad (6)$$

Discrepancy 함수들( $F_{k(n,i)}$ )은 독립변수들인  $l_{n,i}$ ,  $v_{n,i}$ 와  $T_n$ 값에서 양적인 오차값을 의미하며 단위는 moles/time이다.

가정에 의해  $\eta_{n,i}=1$ ,  $\phi_{n,i}=1$ 이고, 본 증류공정에서는 sidestream이 없으므로  $S_i^L=0$ ,  $S_i^V=0$ 이다. 그러므로  $V_n$ ,  $L_n$ 은 증류탑의 각 단계

일정하게 되며 식 (2)와 (6)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$F_{3(n-1,i)} = [(1 + \zeta_{n,i})] l_{n,i} - \zeta_{n-1,i} l_{n-1,i} - l_{n+1,i} - f_{n,i} = 0 \quad (7)$$

여기서  $\zeta_{n,i}$ 는 탈거인자로서 다음과 같다.

$$\zeta_{n,i} = \frac{V_n \gamma_{n,i} P_{n,i}^s}{PL_n} \quad (8)$$

또한 각 단계에서의 물질수지에 의해서 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$F_{4(n)} = L_n - l_{n,1} - l_{n,2} - \dots - l_{n,M} = 0 \quad (9)$$

식 (7)과 (9)를 벡터 형태로 표현하면

$$F(x) = \begin{Bmatrix} F_3 \\ F_4 \end{Bmatrix} = 0 \quad (10)$$

$$x = \begin{Bmatrix} l \\ T \end{Bmatrix} \quad (11)$$

여기서  $l$ ,  $T$ 는 각각 모든  $l_{n,i}$ ,  $T_n$  원소들을 포함한다.

모든  $l_{n,i}$ ,  $T_n$ 이 구해지면 생성물의 조성들, 생성물의 flow rates, 증류탑 내에서의 온도분포와 농도들을 쉽게 구할 수 있다. 식 (10)은 Newton-Raphson iteration[18]으로 풀 수 있으며 독립변수들의 새로운 값인  $x_r$ 은 다음과 같이 전 추정값인  $x_{r-1}$ 로 나타낼 수 있다.

$$x_r = x_{r-1} - F_{r-1}(x_{r-1}) / \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x_{r-1}}$$

$x_r - x_{r-1}$ 이 충분히 작을 때 iteration은 중단하게 되고 적절한  $x$ 값이 구해진다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 첨가제 선택

MEK와 물, 톨루엔과 물은 각각 최저공비점을 형성하므로 MEK-물-톨루엔 혼합물에 첨가제의 선택도에 의한 공비증류로 분리하기 위해 물과 친화력이 있는 유기화합물들을 선택하였다. 물은 가장 큰 분자간의 친화력을 나타내는 수소결합을 할 수 있는 성분이므로 물과 수소결합이 가능한 물질들을 선택하였다. 물과 수소결합을 하는 물질들은 보통 수용성이 좋고 분리해 내고자 하는 물질에 적절한 함유능력을 갖는다.

선택된 유기화합물 중에서 MEK, 물, 톨루엔 어느 한 성분과도 공비점을 형성하지 않는 물질을 두번째 조건으로 하였다. 또한 최저공비점이 84.1°C인 톨루엔-물 혼합물보다 MEK-물 혼합물의 최저공비점이 73.5°C로 더 낮으므로 두번째 조건을 통과한 유기화합물 가운데 73.5°C보다 낮은 끓는점을 갖는 물질을 선택하였다.

위의 조건들을 만족하는 물질들 중에서 무한희석 활동도계수의 비를 비교하여 최적의 첨가제를 선택하였다. 본 연구에서는 group contribution 방법인 UNIFAC 모델을 사용하여 무한희석 활동도계수를 구하였다. UNIFAC 모델은 실험적으로 구할 수 없는 분자들에 대해 유용하고 다성분계에 대하여도 직접 이용이 가능하다.

Fig. 2는 MEK-물-톨루엔 혼합물에 대한 첨가제 선택과정을 도식화한 것으로 수소 결함을 기준으로 공비혼합물을 공비증류방법으로 분리하는 경우의 최적첨가제 선택방법을 제시한 것이다. Table 1은 선택된 물질들에 대한 물과 MEK, 물과 톨루엔에 대한 무한희석 활동도계수의 비를 나타낸 것이다. 이와같은 선택과정을 거쳐 최

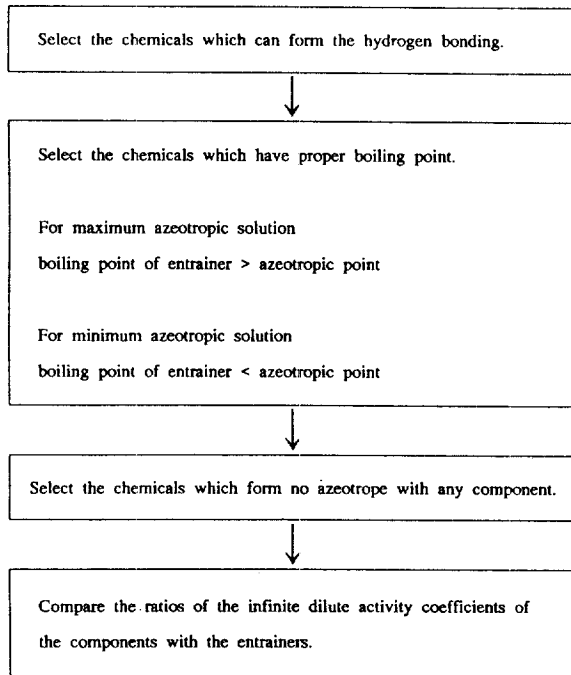


Fig. 2. Procedure of entrainer selection.

적의 첨가제로 아세톤을 선택하였다. 아세톤은 수용성이 무한대로 함유능력이 우수하며, 끓는점이 56.5°C로 최저공비점인 73.5°C보다 낮고 MEK, 물, 톨루엔 어느 성분과도 공비점을 형성하지 않는다. 그리고 MEK, 톨루엔보다 물에 대한 선택도가 가장 크다는 것을 무한희석 활동도계수의 비( $\gamma_{\text{water-acetone}}^{\infty}/\gamma_{\text{MEK-acetone}}^{\infty}=6.76135$ ,  $\gamma_{\text{water-acetone}}^{\infty}/\gamma_{\text{toluene-acetone}}^{\infty}=3.7243$ )의 비교로 확인하였다. 또한 상온에서 액-액 2상을 형성하는 MEK-물-톨루엔 공비혼합물에 3.14배 이상의 아세톤을 첨가하면 단일상으로 되어 공비증류가 가능하게 된다. Fig. 3은 UNIFAC 모델을 사용하여 MEK-물-톨루엔 삼성분 공비혼합물에 아세톤을 사용하지 않았을 경우와 아세톤을 혼합물 양의 1, 2, 3배를 첨가하였을 경우의 상경계를 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 MEK-물-톨루엔 혼합물을 첨가제의 선택도에 의한 공비증류로 분리하기 위하여 최적의 첨가제로 아세톤을 선택하였다.

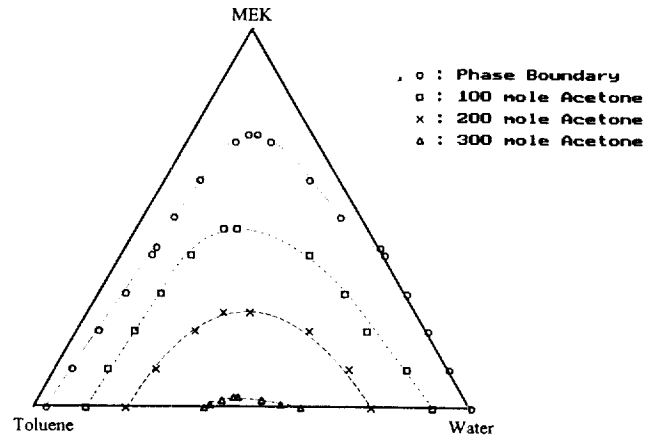


Fig. 3. Phase diagram of 100 mole MEK-Water-Toluene system for the various amount of acetone as entrainer.

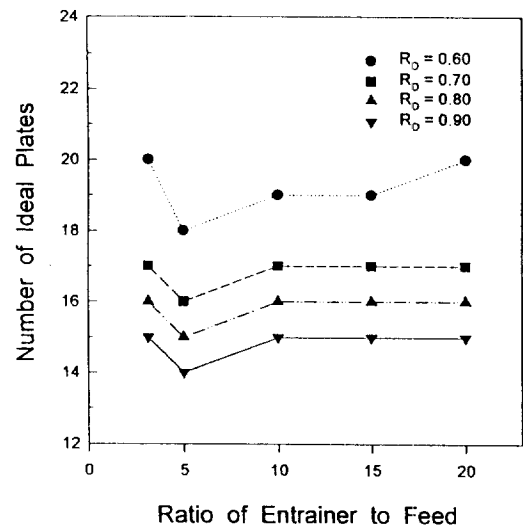


Fig. 4. Effects of the amount of acetone as entrainer on the number of ideal plates at each reflux ratio for 100 moles MEK-Water-Toluene mixture with 40% MEK composition(the feed-plate location: 11th plate).

Table 1. Calculation of the ratios of infinite dilute activity coefficients and relative volatilities for various entrainers(temperature: 65°C)

No	Entrainer	$\gamma_{\text{MEK-entrainer}}^{\infty}$	$\gamma_{\text{toluene-entrainer}}^{\infty}$	$\gamma_{\text{water-entrainer}}^{\infty}$	$\frac{\gamma_{\text{water-entrainer}}^{\infty}}{\gamma_{\text{MEK-entrainer}}^{\infty}}$	$\frac{\gamma_{\text{water-entrainer}}^{\infty}}{\gamma_{\text{toluene-entrainer}}^{\infty}}$	Solubility (g/100 gwater)	Boiling point(°C)
1	Acetaldehyde	0.9776	1.1803	1.7241	1.7636	1.4607	$\infty$	20.2
2	Acetone	1.0086	1.8311	6.8195	6.7614	3.7243	$\infty$	56.5
3	Dimethylamine	0.9150	1.2051	0.8733	0.9544	0.7247	very soluble	7.4
4	Ethylformate	1.0335	2.0699	3.2875	3.1809	1.5881	11	54
5	Formaldehyde	6.6654	4.0857	1.0327	0.1549	0.2528	very soluble	-21
6	Isopropylamine	1.1540	0.9741	2.0447	1.7718	2.0991	n. a.	n. a.
7	Methylalcohol	2.0596	7.5020	1.6634	0.8076	0.2217	$\infty$	64.5
8	Methylamine	0.8433	1.5768	0.5036	0.5972	0.3194	very soluble	-6.7
9	Propionaldehyde	0.9851	1.1209	2.5859	2.6250	2.3070	16	49
10	Propylamine	1.0182	1.0348	1.2916	1.2685	1.2482	$\infty$	50
11	Tetrahydrofuran	1.4307	1.9542	2.9168	2.0387	1.4926	soluble	65
12	Trimethylamine	1.4584	0.6284	1.1275	0.7731	1.7942	41	3.5

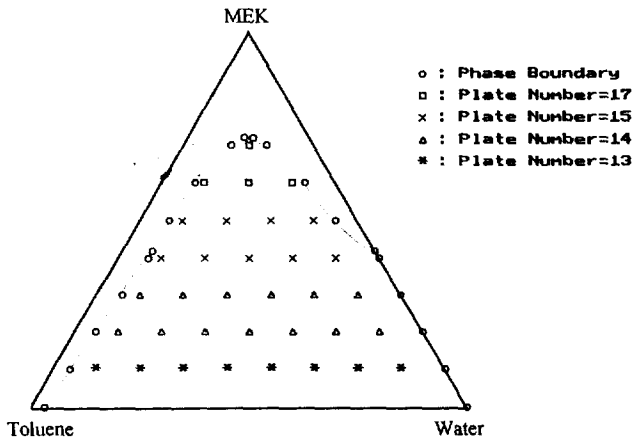


Fig. 5. Composition effects of 100 moles MEK-Water-Toluene mixture for the amount of 314 moles acetone as entrainer and reflux ratio=0.9(the feed-plate location: 8th plate).

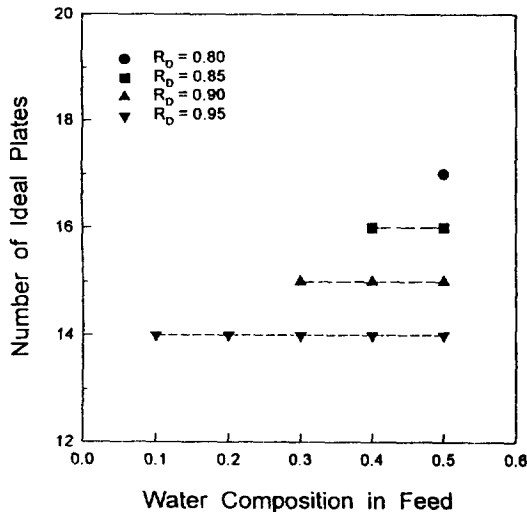


Fig. 6. Effects of water and toluene compositions in 100 moles MEK-Water-Toluene mixture with 40 mole% MEK composition on the number of ideal plates at each reflux ratio for the amount of 314 moles acetone as entrainer(the feed-plate location: 10th plate).

#### 4-2. 첨가제 양의 영향

조작조건 가운데 첨가제의 양이 각 환류비에 있어서 증류단수에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. Fig. 4는 40몰% MEK 조성을 갖는 MEK-물-톨루엔 혼합물에 급단수를 11째단으로 고정하고 각 환류비에 있어서 첨가제 양에 따른 이상증류단수의 영향을 나타낸 것이다. 첨가제의 양이 혼합물 양의 5배가 될 때까지는 이상증류단수가 감소하였으나 혼합물 양의 5배 이상을 첨가하였을 경우에는 증류단수가 증가함을 알 수 있었다. 즉, 5배의 첨가제 양을 사용하였을 경우에 물과 첨가제와의 분자간 친화력이 원하는 성분들의 분리에 가장 좋고 효과적이 된다.

#### 4-3. 혼합물 조성들의 영향

Fig. 5는 2상영역에 있는 MEK-물-톨루엔 혼합물에 아세톤을 혼합물 양의 3.14배 첨가시키고 혼합물 조성을 0.1단위로 변화시켰

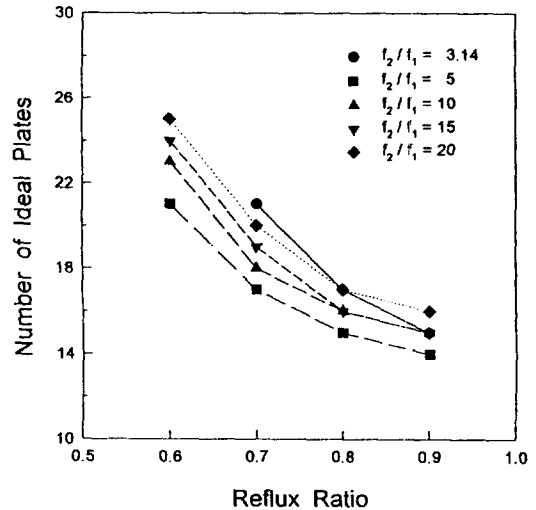


Fig. 7. Effects of reflux ratios on the number of ideal plates for 100 moles MEK-Water-Toluene mixture with 40 mole% MEK composition and 314, 500, 1000, 1500, 2000 moles acetone as entrainer(the feed-plate location: 8th plate).

을 때 증류단수의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 환류비는 0.9로 고정하였고 급단수의 위치는 8째단으로 하였다. MEK 조성이 0.6 이상에서는 증류단수가 17단이 되었고 0.4와 0.5에서는 15단, 0.2와 0.3에서는 14단이, 0.1에서는 13단이 되었다. 그러므로 MEK 조성이 증가할수록 증류단수가 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 40몰%의 일정한 MEK 조성을 갖는 MEK-물-톨루엔 혼합물에서 물과 톨루엔 조성변화에 대한 증류단수의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6으로부터 MEK 조성만 일정하다면 물과 톨루엔의 조성변화는 이상증류단수에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 환류비가 증가할수록 분리가능한 물과 톨루엔 조성 범위가 넓어짐을 알 수 있다.

#### 4-4. 환류비의 영향

Fig. 7은 40몰% MEK 조성을 갖는 MEK-물-톨루엔 혼합물의 물수에 첨가제인 아세톤을 3.14, 5, 10, 15, 20배 첨가하였을 경우, 환류비가 증류단수에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 급단수는 8째단으로 고정하였을 경우 최소환류비와 전환류사이에서 환류비가 증가할수록 이상증류단수는 감소하였고 최소환류비는 0.6임을 알 수 있었다. 또한 환류비가 감소할수록 분리가능한 첨가제 양의 범위가 감소함을 알 수 있고 일정한 환류비에서 첨가제의 양이 혼합물 양의 5배까지는 증류단수가 감소하다가 5배 이상에서는 증가하는 것을 알 수 있다.

#### 4-5. 급단수의 영향

Feed가 공급되는 급단수의 위치가 높아질수록 초기에는 이상증류단수가 감소하였다. 그러나 증류단수가 최저가 되는 최적급단수를 지나면 급단수의 위치가 높아질수록 증류단수는 증가하였다. Fig. 8은 40몰% MEK 조성을 가진 MEK-물-톨루엔 혼합물에 아세톤을 혼합물 양의 5배 첨가하였을 경우의 각 환류비에서 급단수 위치와 증류단수와의 관계를 나타내었다. Fig. 8로부터 각 환류비에서의 최적 급단수의 위치를 구할 수 있는데 환류비가 0.90인 경우는 5째단부터 11째단까지, 환류비가 0.80인 경우는 7째단부터 11째단까지,

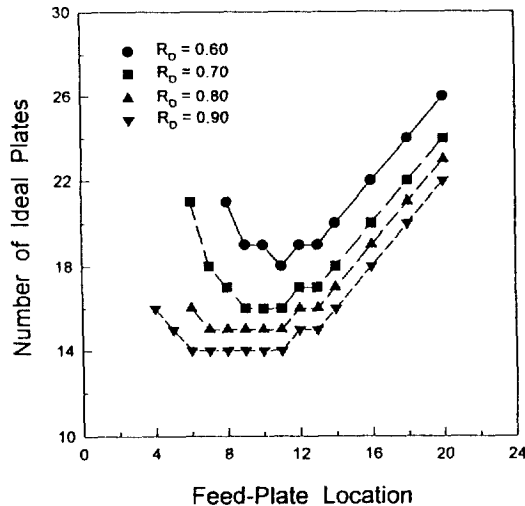


Fig. 8. Effects of the feed-plate location on the number of ideal plates at each reflux ratio for 100 moles MEK-Water-Toluene mixture with 40 mole% MEK and 500 moles acetone as entrainer.

환류비가 0.70인 경우는 9째단부터 11째단까지, 0.60인 경우는 11째단이 최적의 급단수임을 알 수 있다.

#### 4-6. 최적조건

40몰% MEK 조성을 갖는 MEK-물-Toluene을 공비탑하부 생성물로서 MEK와 톨루엔, 상부 생성물로서 물과 아세톤을 분리하는 경우, 첨가제가 최적의 양으로 혼합물 양의 5배가 사용되고 환류비가 0.9일 때 증류단수가 최소가 되었다. 또한 이 경우 공비탑하부 생성물로서 56몰% MEK와 44몰% 톨루엔을 얻을 수 있었으며 최적 급단수는 5째단부터 11째단사이를 나타냈다.

## 5. 결 론

첨가제 조건들과 무한희석 활동도계수비의 비교를 통하여 최적의 첨가제 선택방법을 제시하였다. 또한 증류공정을 모사, 최저공비점과 2상을 형성하는 MEK-물-톨루엔 혼합물의 공비증류를 이론적으로 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 제시한 첨가제 조건들과 UNIFAC 모델로 무한희석 활동도계수비를 이용하여 MEK-물-톨루엔 최저공비혼합물의 최적의 첨가제가 아세톤임을 확인하였다.
- (2) 2상을 형성하는 모든 MEK-물-톨루엔 삼성분계 혼합물에 아세톤을 혼합물 양의 3.14배 이상 첨가하면 단일상이 된다.
- (3) 첨가제인 아세톤 양이 증가할수록 이상증류단수는 초기에는 증가하지만 최저점을 지나면 다시 증가한다. 40몰% MEK 조성을 갖는 MEK-물-톨루엔 혼합물의 경우에는 아세톤 양이 혼합물 양의 5배가 될 때 최적의 첨가제 양이 되었다.
- (4) MEK-물-톨루엔 혼합물에서 MEK 조성이 증가할수록 증류단수는 증가하지만 물과 톨루엔의 조성에는 무관하다.
- (5) 환류비의 영향을 고찰한 결과 최소환류비가 0.6이 됨을 확인할 수 있었다.

또한 MEK, 물, 톨루엔이 각각 40, 30, 30몰%인 MEK-물-톨루엔 혼합물로부터 공비탑하부 생성물로서 MEK와 톨루엔을, 공비탑상부 생성물로서 물과 아세톤으로 분리하는 경우, 아세톤이 삼성분 혼

합물 양의 5배가 사용되고 환류비가 0.9일 때 최적급단은 5째단부터 11째단사이가 되며 이상증류단수는 14단으로 최소화되었다. 이 경우 공비탑하부 생성물로서 56몰% MEK와 44몰% 톨루엔을 얻을 수 있으며 일반증류방법으로 MEK와 톨루엔을 쉽게 분리할 수 있다.

## 사용기호

- $f$  : component feed [mole/hr]
- $f_1$  : feed rate of MEK-Water-Toluene mixture [mole/hr]
- $f_2$  : feed rate of entrainer [mole/hr]
- $F$  : total feed rate [mole/hr]
- $F_i^E$  : excess partial molar Gibbs energy [kJ/mole]
- $K$  : equilibrium distribution ratio
- $l$  : component liquid flow [mole/hr]
- $L$  : liquid phase rate in rectifying section [mole/hr]
- $M$  : total number of components
- $N$  : total number of stage in column
- $P$  : pressure in distillation tower [kPa]
- $R$  : gas law constant [kJ/K·kgmol]
- $R_D$  : reflux ratio
- $S^L$  : liquid side-stream [mole/hr]
- $S^V$  : vapor side-stream [mole/hr]
- $T$  : temperature [°K]
- $v$  : component vapor flow [mole/hr]
- $V$  : vapor phase rate in rectifying section [mole/hr]
- $x$  : mole fraction of liquid phase
- $y$  : mole fraction of vapor phase

## 그리스 문자

- $\gamma_i$  : liquid phase activity coefficient of component  $i$
- $\zeta$  : stripping factor

## 상첨자

- $\infty$  : infinite dilute state
- $E$  : excess state
- sat : saturated state

## 하첨자

- $i$  :  $i$  component
- $n$  :  $n$ -th stage in column

## 참고문헌

1. Perry, R. H., Green, D. W. and Malony, J. O.: "Perry's Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill Book Company, New York(1984).
2. Wankat, P. C.: "Equilibrium Staged Separations", Prentice-Hall Inc., New Jersey(1988).
3. Smith, B. D.: "Design of Equilibrium Stage Processes", McGraw-Hill Book Company, New York(1963).
4. Stichlmair, J. and Herguijuela, J. R.: *AIChE J.*, **38**, 1523(1992).
5. 김형규, 이정석, 한춘, 나병기, 정연수, 송형근: *화학공학*, **33**(2), 213(1995).
6. Doherty, M. F. and Calderola, G. A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 474(1985).
7. Stichlmair, J., Fair, J. R. and Bravo, J. L.: *Chem. Eng. Prog.*,

- 85, 63(1989).
8. Berg, L.: *Chem. Eng. Prog.*, **65**, 52(1969).
9. Horsley, L. H.: "Azeotropic Data-III", American Chemical Society, Washington D.C.(1973).
10. Black, C.: *Chem. Eng. Prog.*, **76**, 78(1980).
11. Knapp, J. P. and Doherty, M. F.: *AIChE J.*, **14**, 969(1990).
12. Knight, J. R. and Doherty, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 564(1989).
13. Lee, F. M. and Pahl, R. H.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 168(1985).
14. Hoffman, E. J.: "Azeotropic and Extractive Distillation", John Wiley and Sons, New York(1964).
15. Pierotti, G. J., Deal, C. H. and Derr, E. L.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 95(1959).
16. Gerster, J. A., Gorton, J. A. and Eklund, R.: *Journal of Chemical Engineering Data*, **5**, 4(1960).
17. Fredenslund, A., Gmehling, J., Michelsen, M. L., Rasmussen, P. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 450(1977).
18. Naphtali, L. M. and Sandholm, D. P.: *AIChE J.*, **17**, 148(1971).