

젖은 벽탐을 이용한 TBA/water계와 IPA/water계의 탈수

이동우 · 홍원희†

한국과학기술원 화학공학과
(1996년 7월 4일 접수, 1997년 4월 14일 채택)

Dehydration of TBA/Water and IPA/Water Systems Using a Wetted-Wall Column

Dong Woo Lee and Won Hi Hong†

Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701
(Received 4 July 1996; accepted 14 April 1997)

요 약

확산증류공정을 이용하여 대기압에서 물과 공비점을 가지는 tert-butyl alcohol(TBA)과 isopropyl alcohol(IPA)를 공비 조성 이상의 농도로 탈수하였다. 확산증류는 두 개의 동심관으로 이루어진 젖은 벽탐과 비활성 기체층으로 구성된다. 탑으로 도입된 혼합물은 끓는점 이하에서 증발하고 증발한 기체들은 비활성 기체층을 서로 다른 속도로 확산해서 낮은 온도로 유지되는 면에 응축한다. 본 연구에서는 비활성 기체층으로 이산화탄소, 공기 그리고 헬륨을 사용하였고, 확산거리는 서로 다른 직경을 가진 내부관을 교체해 조절하였다. 이와 함께 증발부의 온도를 변화시키면서 물질전달과 분리에 미치는 영향을 관찰하였다. 분리의 효과는 증발부와 응축부의 조성 차이로 정의된 선택도와 응축부의 플럭스를 측정하여 나타냈다. TBA/water계와 IPA/water계에서 증발부의 온도는 비활성 기체의 종류와 확산거리와 관계없이 각각 35 °C와 40 °C에서 선택도가 최고였고, 증발부의 온도가 증가할수록 플럭스는 증가했다. 선택도는 이산화탄소를 비활성 기체로 사용한 경우가 가장 좋았고, 플럭스는 헬륨을 사용한 경우가 가장 많았다. 확산거리가 줄어들수록 선택도와 플럭스는 증가했다. 이론식들로부터 구한 값을 실험결과와 비교하였다.

Abstract—Tert-butyl alcohol(TBA) and isopropyl alcohol(IPA) which showed an azeotrope with water at atmospheric pressure were dehydrated in a wetted-wall column by the diffusion distillation. The diffusion distillation process was made up of wetted-wall column which consists of two concentric tubes and an inert gas layer. The liquid mixture introduced at the top of column flowed down and evaporated below the boiling temperature and diffused through an inert gas layer with different diffusion rate and then condensed at the plate which kept at low temperature. Experiments were carried out at various evaporation side temperatures, and with various kinds of gases such as CO₂, air and helium. The diffusion length was varied by interchanging of inner tubes of different diameters. The degree of separation was presented by selectivity and flux of condensed side. The selectivity was defined as the difference in composition between the evaporation and the condensation side. TBA/water and IPA/water systems were found to show the maximum selectivity at 35 °C and 40 °C, respectively. With increasing evaporation side temperature, the flux was increased. The highest selectivity was obtained with carbon dioxide as an inert gas and the highest flux with helium. The selectivity and the flux were increased with decreasing the diffusion length. The experimental data were compared with the theoretical results.

Key words: Wetted-Wall Column, Azeotrope, Dehydration, TBA, IPA

1. 서 론

액체혼합물을 분리하는 기술로 가장 잘 알려져 있는 방법으로는 증류를 들 수 있다. 증류는 비교적 간단한 조작으로 많은 양을 손쉽게 분리할 수 있어서 현재까지도 많이 쓰이는 분리기술이다. 그러나, 증류의 원리가 비등점의 차이에 의한 분리이므로 많은 에너지를 필요로 하고 계에 따라 불가능한 경우도 있다. 즉, 고순도를 요구하는 대상 물질이 다른 물질과 공비점을 갖거나 열에 민감한 경우이다. 공비점을 갖는 혼합물을 분리하는 방법으로 제안된 것에는 추출을

이용한 방법[1]과 변압증류법[2], 공비증류법[3] 등이 있으며, 최근에는 막을 이용한 투과증발법[4-6]이 많이 연구되어지고 있다. 추출증류나 공비증류를 이용하여 공비조성을 극복하기 위해서는 n-펜탄, n-헥산, 디에틸 에테르 등의 물질을 첨가해야 하기 때문에[7], 다음 단계에서 첨가된 용매회수를 위한 공정이 추가로 필요하게 된다.

확산증류공정[8,9]은 두 개의 젖은 벽탐(wetted-wall column)을 이용하는 공정으로, 액체혼합물을 끓는점 이하의 온도에서 증발시키면 각 물질들이 벽탐 사이에 충전된 기체층내에서 서로 다른 속도로 확산한다는 원리를 이용한다. 조업온도가 낮으므로 열에 민감한 물

질을 분리하는데 이용될 수 있으며 비교적 장치가 간단하다는 장점이 있다. 증발된 물질들은 기체층내에서 선택적으로 확산하기 때문에 낮은 온도로 유지되는 응축부에 증발부와는 다른 조성으로 응축된다. 예를 들어, 물과 알코올이 증발할 경우 물이 더 빠르게 기체층을 통과하게 된다. 그러므로, 증발부와 응축부 사이에 충전된 기체층은 특정물질을 더 잘 통과시키는 선택적인 필터로 작용한다. 이와 같이 확산의 상대적인 속도를 이용하여 분리하는 방법에는 확산증류공정 외에도 바닷물을 담수화하는 공정[10], sweep diffusion[11, 12], 동위원소를 분리하는 공정[13] 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 확산증류공정으로 공비조성을 가지는 tert-butyl alcohol(TBA)/물계와 isopropyl alcohol(IPA)/물계를 탈수하여 공비조성 이상으로 농축하였다. 조업조건으로 증발부의 온도, 기체층의 종류, 확산거리 등을 변화시키면서 물질전달과 분리에 미치는 영향을 살펴보았다. TBA는 1기압, 79.9 °C에서 물의 조성으로 36 mol%에서 공비조성을 가지며 methyl tert-butyl ether(MTBE)를 만드는데 쓰이면서 수요가 급증하고 있으며 IPA는 1기압, 80.37 °C에서 물의 조성으로 32 mol%에서 공비조성을 가지고 의약품과 용매로 많이 쓰인다[14,15].

2. 이 론

2-1. 다성분계의 확산공정

확산증류공정은 물질들간의 상대휘발도 차이와 기체층에서 일어나는 확산공정의 조합이다. 그러므로, 증발부와 응축부 사이를 채우는 기체층에서의 상대적인 확산속도 차이가 매우 중요한 역할을 한다. 기체혼합물내에서의 확산계수, D_{AB} 는 Fuller 등[16]이 제시한 식을 이용하여 추정할 수 있다.

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]^2} \quad (1)$$

여기서 P와 T는 압력과 온도를 나타내며, M_A 와 M_B 는 A와 B 성분의 분자량이며 v는 원자확산부피이다. 식 (1)을 이용하여 구한 기체층내에서의 각 성분의 확산계수들을 Table 1에 나타내었다. 확산계수 D_{13} 이나 D_{23} 은 TBA, IPA 그리고 물이 기체층내에서 얼마나 잘 전달되는가를 보여주는 것이 되고, 이 두 값의 비는 기체층내에서 TBA와 IPA에 대해 물이 상대적으로 얼마나 잘 전달될 수 있는가를 나타낸다. 이산화탄소에서의 확산계수의 비가 공기나 헬륨을 사용했을 경우의 확산계수의 비보다 크기 때문에 이산화탄소를 사용하는 경우의 분리도가 가장 좋을 것이며, 헬륨일 때의 D_{13} 과 D_{23} 값이 크므로 플럭스가 가장 많을 것이다. 또한, 확산도의 비가 TBA/물계

의 경우가 IPA/물계의 경우보다 크기 때문에 분리가 유리할 것이다.

2-2. 공정내에서의 열 및 물질전달

확산증류공정을 처음 제안했던 Fullarton과 Schlünder[8]는 다음과 같은 가정을 세워 공정을 묘사하였다.

- (1) 등은, 등압계로 조작된다.
- (2) 탑의 높이에 따라 조성은 변하지 않는다.
- (3) 환형공간을 평판사이의 공간이라 생각한다.
- (4) 증발부와 응축부사이의 기체층은 정체되어 있다.
- (5) 대류물질전달이 일어나지 않는다.

위와 같은 가정들과 분자확산의 전달공정이 정상상태에서 일어난다고 하면 젖은 벽탐내에서의 물질전달은 다음과 같은 Maxwell-Stefan식으로 표현될 수 있는데,

$$\frac{1}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_j (u_j - u_i)}{D_{ij}} \quad (2)$$

R은 기체상수이며, μ_i , x_i , u_i 는 각각 i성분의 화학적 포텐셜 에너지와 몰분율과 몰평균속도이다. Maxwell-Stefan식의 해는 접근하는 방법에 따라 선형해[17, 18], 유효확산계수방법[19, 20], 양근사해[21-23], 엄밀해[24]와 같이 크게 네 가지로 나누어질 수 있다. Fullarton과 Schlünder는 엄밀해로 증발부의 조성에 따른 응축부의 조성과 플럭스를 예측하였다. 그러나, 탑의 길이가 길어지거나 플럭스가 증가하게 되면 증발부의 조성은 유량은 높이에 따라 변하게 된다. 즉 액상에서 기상으로 상변화와 물질전달에 의해서 혼합물의 온도와 조성이 변하므로 거리의 변화에 따라 이를 표현하는 수지식을 도입하여야 한다.

McDowell과 Davis[25]는 증발부의 높이변화에 따른 조성변화를 고려하는 물질수지식과 에너지수지식을 제안하고 이를 Fullarton과 Schlünder의 결과와 비교하였다. 이들은 증발부의 외벽으로부터 공급해주는 열량을 Q' , 응축부에 의해서 제거되는 열량을 Q'' , 증발부를 흐르는 액체의 열용량을 C_{PL} 라 하고 증발부의 높이변화에 따른 증발부의 온도변화를 다음과 같이 나타내었다.

$$L' C_{PL} \frac{dT'}{dz} = Q' - Q'' \quad (3)$$

여기서 상첨자 '과 ''은 각각 증발부와 응축부를 나타내며 z는 공급물(feed)이 흐르는 방향이고 L'은 공급물의 주변길이에 대한 유량(perimetric flow rate)을 나타낸다. 응축부에서의 높이 변화에 따른 온도변화는 다음과 같이 쓸 수 있는데,

$$L_C C_{PC} \frac{dT_C}{dz} = Q'' \quad (4)$$

L_C , C_{PC} 와 T_C 는 각각 냉매의 유량, 열용량 그리고 온도를 나타낸다. 응축부의 경계면에서 냉매에 의해 제거되는 열량을 다음과 같이 잠열만을 고려하여 제안하였다.

$$Q'' = \sum H_i N_i \quad (5)$$

여기서 H_i , N_i 는 각각 성분 i의 잠열과 플럭스를 나타낸다. 에너지수지식에서 구한 증발부와 응축부에서의 온도가 Maxwell-Stefan식의 경계조건을 구하는데 사용되므로 보다 정확한 에너지수지식을 도입하는 것이 필요하다.

Kim 등[26]은 식 (5)에 나타난 것과 같은 잠열에 의한 에너지 소모와 더불어 물질전달에 의해 제거되는 현열을 고려하여 다음과 같은

Table 1. Diffusion coefficient of TBA/water and IPA/water systems at 0 °C

	D_{13} cm ² /s	D_{23} cm ² /s	D_{23}/D_{13}	1 : TBA 2 : water 3 : gas used
air	0.07694	0.21519	2.79685	
CO ₂	0.06170	0.17910	2.90276	
He	0.26927	0.72342	2.68660	
	$D_{12}=0.10170$			
air	0.08801	0.21519	2.44506	1 : IPA
CO ₂	0.07099	0.17910	2.52289	
He	0.30773	0.72342	2.35389	
	$D_{12}=0.11585$			
	$D_i(T)=D_i(273.15\text{ K}) \cdot T^{1.75}$			

식과 이에 따른 계산 알고리즘을 제안하였다.

$$Q'' = \sum H_w N_i + h_v (T' - T'') \quad (6)$$

여기서 h_v 는 Ackermann 보정인자를 나타내며 T'' 은 응축부의 온도를 나타낸다. 이와 같은 잠열과 물질전달에 의한 현열은 플럭스의 양이 많을 경우에는 현열이 작은 값으로 무시 가능하나 플럭스가 작을 경우에는 약 10% 정도로 많은 비중을 차지하게 된다. 이는 상변화에 필요한 열량이 물질전달에 의해서 일어나는 열전달보다 큰 값이기 때문이다. 그러므로, 낮은 온도로 공정을 운전하거나 탑의 길이가 짧은 경우에는 물질전달에 의해 소모되는 에너지를 고려하여야 한다. 본 연구에서는 Kim 등이 제안한 식들을 이용하여 이론적인 값을 구해 비교하였다.

3. 실험

장치의 개략적인 구성은 Fig. 1과 같고, 젖은 벽탑은 Fig. 2와 같이 두 개의 관으로 이루어졌다. 젖은 벽탑의 바깥관은 스테인레스강으로 길이가 150 cm이고 관의 내경은 36.1 mm이며, 내부관은 교환이 가능하도록 만들었다. 내부관은 스테인레스강이나 구리로 외경은 각각 28.8, 25.4, 22.2 mm이었다. 그러므로, 관 사이의 거리인 환형 공간의 폭은 각각 3.65, 5.35, 6.95 mm로 조절하였다[27].

바깥관의 외부에 세 개의 온도계를 설치하고 탑의 입구와 출구에 각각 한 개의 온도계를 설치하여 증발부의 온도를 측정하였다. 증발부의 온도를 조절하기 위해 외부관의 바깥쪽에 감은 열선을 이용하여 열 에너지를 공급했다. 공급물은 펌프를 이용하여 바깥쪽관의 내부벽을 타고 흐르도록 도입되었고, 강하막이 고르게 형성되도록 탑의 상부에 웨어(weir)를 두었다. 공급물의 온도는 탑으로 도입되기 전에 열교환기를 통하여 원하는 온도까지 도달할 수 있도록 하였다. 증발과 물질전달에 의한 에너지 손실은 외부에 감은 열선으로 보충해서 증발하는 액막이 일정한 온도를 유지할 수 있게 했다. 응축부는 안쪽관의 내부로 냉각수를 흘려서 온도를 일정하게 유지했다. 바깥관의 증발부에서 증발한 물질은 안쪽관의 외부에 재응축하여 강하막의 형태로 떨어지므로 이를 일정한 시간간격으로 채취하여 조

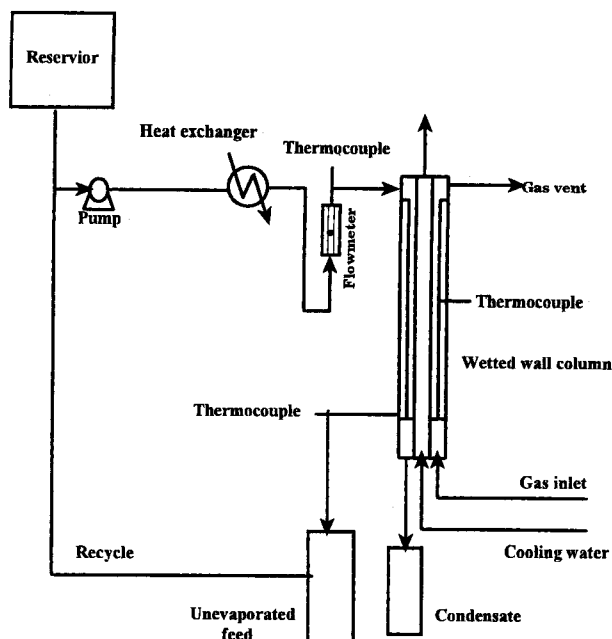


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

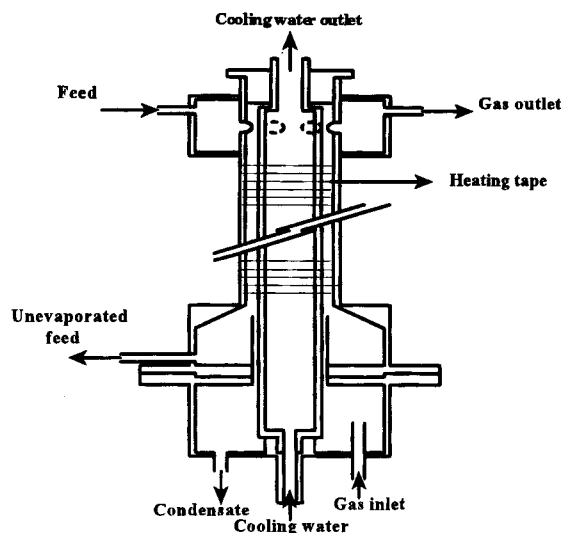


Fig. 2. Wetted-wall column.

Table 2. Experimental conditions

Pressure(atm)	1
Evaporation side temperature(°C)	30, 35, 40, 50, 59
Feed flow rate(ml/min)	67
Cooling water temperature(°C)	15
Inert gas	He, air, CO ₂

성과 플럭스를 측정하였다. 증발하지 않고 나온 혼합물을 채취하여 증발부의 조성을 측정하였고 다시 펌프를 이용하여 재순환시켰다.

충전된 기체층이 분리에 미치는 영향을 알아보기 위해서 증발부와 응축부 사이의 환형공간을 공기, 헬륨, 이산화탄소로 바꾸어 가며 실험하였다. 기체는 수분제거트랩으로 전처리하고 젖은 벽탑의 아래쪽에서 유입되었으며, 장치내에 액체가 적당히 고여 있게 조절하여 바깥쪽으로 새어 나가지 않게 하였다. 기체의 유속은 환형공간에 정체되어서 분리에 영향을 주지 않도록 작은 유속으로 공급하였다. 실험조건은 Table 2에 나타내 두었다. 증발부와 응축부의 조성은 기체 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

공비조성의 TBA/물계와 IPA/물계를 확산증류로 탈수하여 얻은 플럭스와 선택도의 특성은 다음과 같다. 선택도(S)는 분리의 정도를 나타내며 다음과 같이 증발부와 응축부에서의 TBA나 IPA의 액상 농도 차이로 정의하였다[8].

$$S = x_1' - x_1'' \quad (7)$$

식 (7)에서의 하첨자 1은 알코올 성분을 나타낸다. 플럭스는 일정한 시간간격으로 모인 응축물의 양을 로그-평균한 직경과 탑의 길이로 구한 물질전달면적을 이용하여 구했다.

$$d_{LM} = \frac{d_o - d_i}{\ln \left(\frac{d_o}{d_i} \right)} \quad (8)$$

여기서 d_o 와 d_i 는 각각 탑의 외부관의 지름과 내부관의 지름을 나타낸다.

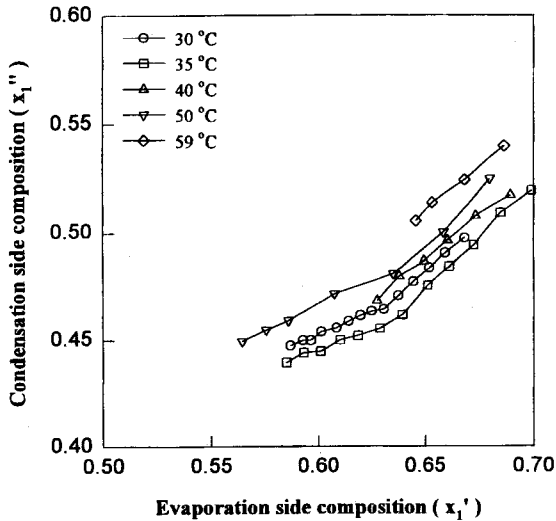


Fig. 3. Evaporation side temperature effect on separation for TBA/water system(s=5.35 mm, gas layer=air).

4.1. 증발부 온도에 따른 효과

Fig. 3은 TBA/물계를 공비조성 근처에서 탈수한 경우의 증발부 온도에 따른 분리효과를 증발부와 응축부의 액상조성으로 나타내었다. 비활성 기체층으로 공기를 사용했고, 관 사이의 거리는 5.35 mm였다. 액체혼합물이 증발하면 상변화와 물질전달에 의해서 에너지가 소모되므로 액막의 온도가 떨어지고 조성이 변하게 된다. 액막의 온도강하는 외부관 밖에 감은 열선으로 열량을 보충하여 방지하였고 증발부의 조성변화는 탑의 아래로 나오는 증발하지 않은 액막에서 시료를 채취하여 측정하였다. 그림에서 아래쪽에 있을수록 증발부와 응축부의 조성차가 커지므로 증발부의 온도가 35 °C일 때 선택도가 가장 좋다.

Fig. 4는 IPA/물계로 증발부 온도에 따른 공비조성에서의 선택도를 나타냈는데 40 °C일 때 선택도가 최대이며 그보다 높은 온도에서는 선택도가 감소한다. 이는 증발부 온도가 높아질수록 확산공정보다는 기-액평형으로 분리가 결정되기 때문이다. 즉, 증발부 온도가 액체혼합물의 끓는점이고 공급물이 공비조성을 가진다면 선택도가 0이 된다. 각 계가 특정온도에서 선택도가 높아지는 이유는 응축부의 온

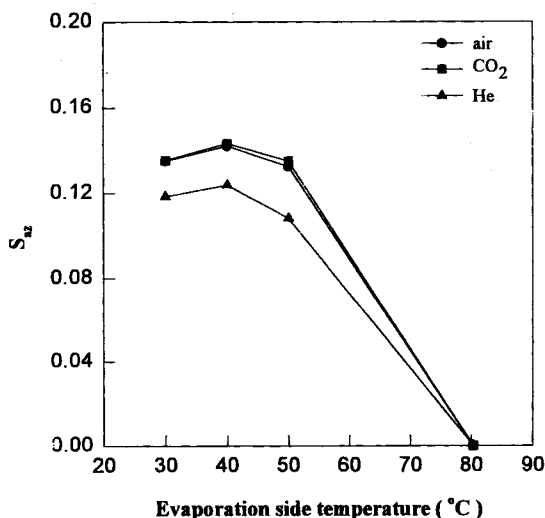


Fig. 4. Evaporation side temperature effect on S_{xz} for IPA/water system(s=5.35 mm).

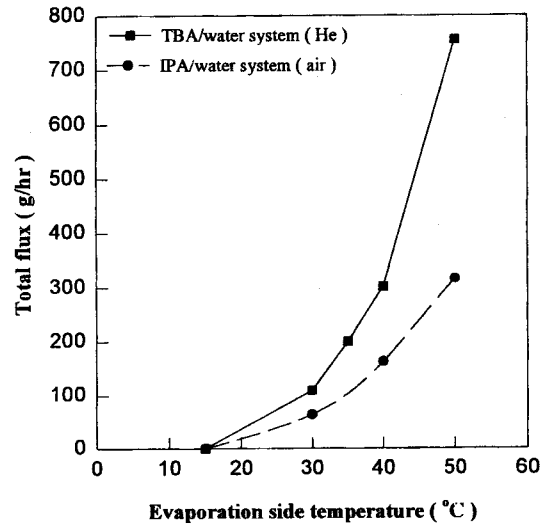


Fig. 5. Evaporation side temperature effect on flux(s=6.95 mm).

도 영향으로 설명된다. 응축부 온도가 증발부에 비해 충분히 낮다면 증발부 온도가 낮아질수록 선택도는 증가하나 실제 실험에서는 응축부 온도가 15 °C로 유지되었으므로 증발부 온도와 응축부 온도의 차이가 감소하면 선택도도 감소한다. 즉, 증발부 온도가 응축부 온도와 같다면 선택도는 0이 된다. 또, Fig. 4에서는 비활성 기체의 종류에 따른 공비조성에서의 선택도도 나타냈는데 모두 40 °C일 때의 선택도가 최고이다. TBA/물계도 마찬가지로 비활성 기체층의 종류에 관계없이 증발부의 온도가 35 °C일 때 선택도가 최대이다. 이는 확산중류에서 선택도를 결정하는 가장 중요한 단계가 확산에 의한 분자전달 과정이므로 선택도가 좋은 온도는 비활성 기체의 종류에 관계없이 결정된다는 것을 보여준다. 즉, 비활성 기체로 사용된 분자들과 확산하는 분자들 사이의 충돌에 의해서만 선택도가 결정된다.

Fig. 5는 증발부와 응축부의 거리가 6.95 mm인 경우에 증발부 온도에 따른 플럭스의 변화를 나타내었는데, TBA/물계는 헬륨을 기체층으로 사용하였을 경우이며, IPA/물계는 공기를 사용하였다. 각각의 경우 모두 증발부 온도가 증가하면 플럭스도 증가한다. 이는 증발부의 온도가 증가하면 증기압이 증가해서 증발속도가 증가하기 때문이다.

위의 결과들을 종합해 볼 때, 온도가 높아지면 플럭스는 증가하지만 선택도는 감소하게 되며 선택도가 최대인 온도는 특정한 계에 대해서 기체층의 종류에 영향을 받지 않으면서 증발부의 온도에 가장 큰 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

4.2. 충전된 기체층의 종류에 따른 효과

Fig. 6은 비활성 기체층의 종류에 따른 공비조성 근처에서의 선택도를 나타낸다. 관 사이의 거리는 6.95 mm이고, 증발부 온도는 TBA/물계는 35 °C였고 IPA/물계는 40 °C로 선택도가 가장 좋은 온도로 하였다. 그림에 나타나 있듯이 이산화탄소, 공기, 헬륨의 순서로 좋은 선택도를 보인다. 이는 선택도가 비활성 기체층으로 사용한 분자의 크기로 결정되기 때문이며, Table 1에서 구한 확산도의 비와도 일치한다. 사용된 비활성 기체분자들은 헬륨, 공기, 이산화탄소의 순서로 분자의 크기가 커지는데 분자의 크기가 커질수록 확산하는 분자들을 보다 효과적으로 통과시키므로 선택도가 좋아진다.

플럭스도 비활성 기체와 확산하는 물질의 충돌빈도로 결정되므로 헬륨과 같이 크기가 작은 기체를 사용하게 되면 상대적으로 적은 충돌빈도를 가지게 되어서 플럭스가 증가하고 이산화탄소와 같이 상대적으로 크기가 큰 기체를 사용하면 플럭스는 감소되나 선택도는

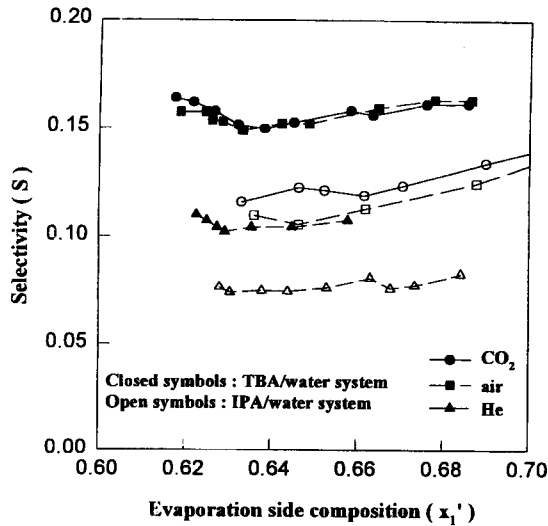


Fig. 6. Gas layer effect on selectivity($s=6.95$ mm).

증가시키게 된다. 즉, 증발부의 온도가 일정한 경우에서 이산화탄소가 공기나 헬륨에 비해서 더 높은 선택도를 가지나 플럭스의 경우는 다른 두 기체에 비해서 작은 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 따라서 공정이 효율적으로 되기 위해서는 분자의 크기가 큰 기체를 비활성 기체층으로 사용하는 것이 유리하다.

4-3. 확산거리에 따른 효과

Fig. 7에 관 사이의 거리변화에 따른 증발부와 응축부의 조성을 나타내었다. 각 계에 대해서 증발부 온도는 선택도가 가장 좋은 온도로 하였고 사용한 기체층은 공기였다. 그림에서 확산거리가 증가할수록 선택도가 감소하며, 이는 확산거리가 증가하게 되면 대류가 일어나서 선택성이 떨어지기 때문이다.

관 사이의 거리변화 외에 확산거리에 영향을 줄 수 있는 실험변수로서 공급물의 유량을 들 수 있다. 공급물의 유량이 증가하면 액막의 두께가 늘어나므로 확산거리를 줄여주는 효과를 가지게 된다. 이 결과를 Table 3에 나타냈다. TBA/물계는 증발부의 온도가 35 °C로 헬륨을 사용하였고, IPA/물계는 40 °C에서 공기를 사용하였으며, 이때 관 사이의 거리는 모두 3.65 mm이다. Table 3의 결과는 확산거리가 증가할수록 선택도가 감소한다는 사실과 잘 일치한다.

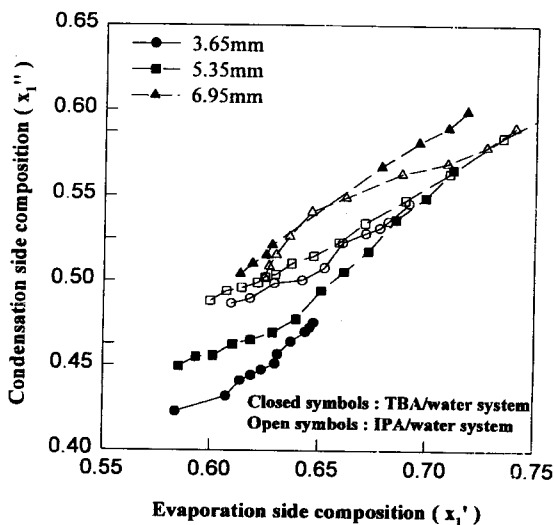


Fig. 7. Gap size effect on separation(gas layer=air).

Table 3. Effect of feed flow rate on selectivity

Feed flow rate (ml/min)	S_{exp} (TBA/water system)	S_{exp} (IPA/water system)
39	0.0804	0.1197
49	0.0842	0.1227
67	0.0936	0.1417

Fig. 8에 관 사이의 거리변화에 따른 플럭스의 변화를 나타내 두었다. TBA/물계는 기체층으로 헬륨을 사용한 경우이며 IPA/물계는 공기를 사용했으며 두 계 모두 증발부 온도는 30 °C였다. 관 사이의 거리가 길어질수록 플럭스는 감소하는데 이는 관 사이의 간격이 넓어질수록 확산경로가 길어져 응축부에 도달하는 물질의 양이 줄어들기 때문이다.

그러므로 분리효과를 증대하기 위해서는 관 사이의 거리를 가능한 한 가깝게 해서 선택도와 플럭스를 증가시켜야 한다.

4-4. 전산모사와 실험값의 비교를 통한 공정의 해석

앞서 살펴본 실험값들을 이론식을 이용한 전산모사[26]의 결과와 비교하였다.

Fig. 9에는 IPA/물계에서 증발부 조성변화에 따른 응축부 조성을 실험값들과 전산모사 결과를 McCabe-Thiele 그림의 형태로 나타내었다. 실험은 공급물의 농도를 변화시키며 수행하였다. 이 그림에서 대각선으로부터의 거리는 앞서 정의한 선택도가 된다. Fig. 10에 TBA/물계에 대한 선택도와 증발부의 조성과의 관계로 나타내었는데 이때 사용된 관 사이의 거리는 6.95 mm이다.

공비조성에서 구한 증발부의 온도에 따른 선택도와 전산모사를 통해 계산한 선택도를 Table 4에 비교해 두었다. 실험과 전산모사의 조건은 확산거리는 5.35 mm이며 공기를 사용하였을 경우이다. IPA/물계는 실험값과 전산모사의 결과 모두 40 °C에서 선택도가 가장 높으나, TBA/물계는 실험값에서는 35 °C에서 최고값을 가졌고 전산모사의 경우 40 °C에서 최고의 선택도를 보이는 것으로 나타났다. 이러한 차이는 전산모사의 경우 사용하는 기-액평형을 예측하는데 모델과 물질치를 예측하는 것에서 오차가 생길 수 있기 때문이다.

실험에서 얻은 플럭스 값은 일정한 시간간격으로 모든 응축물의 양을 식 (8)에서 나타낸 로그-평균한 지름을 이용하여 구한 면적으로 나누어서 구했다. Table 5에 실험에 의한 플럭스 값과 전산모사의 결과를 비교하였는데, IPA/물계의 실험조건은 관 사이의 거리가

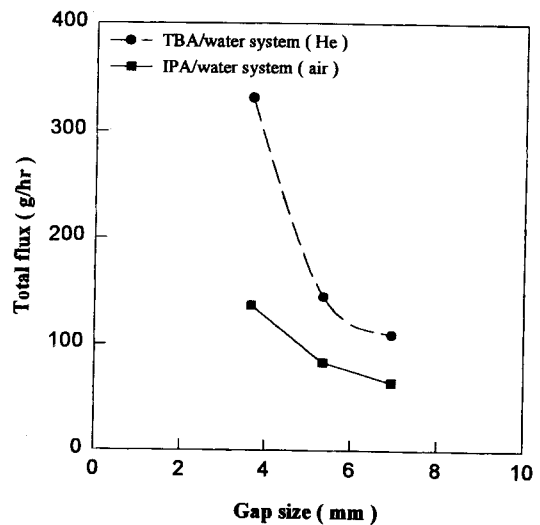


Fig. 8. Gap size effect on flux($T'=30$ °C).

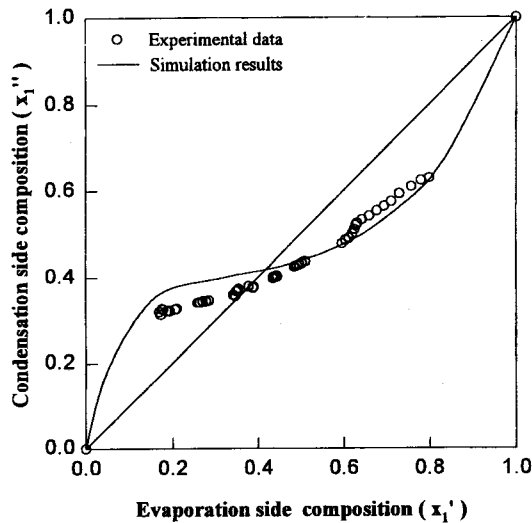


Fig. 9. Comparison of calculated condensation side compositions and experimental data for IPA/water system($s=3.65$ mm, gas layer = air, $T'=40$ °C).

6.95 mm인 경우이며, TBA/물계는 판 사이의 거리가 5.35 mm인 경우로 두 경우 모두 기체층으로는 공기를 사용하였다.

Fig. 11에는 TBA/물계에 대한 증발부 조성이 플럭스에 미치는 영향을 나타내었는데 플럭스는 어떠한 특정 조성에서 최대값을 가진다. IPA/water계의 경우에도 0.6 근처에서 최대값을 가지는데 그 이유는 TBA나 IPA의 농도가 높아질수록 질량 기준의 플럭스 양은 늘어나지만 어떤 구간에서는 증발 속도와 확산 속도의 상호작용으로 인해 선택도의 변화가 거의 없는 영역이 생기기 때문이다. 즉, TBA나 IPA가 증발속도는 빠르지만 확산속도는 물보다 느리기 때문에 물 기준의 플럭스는 증가하다가 감소하게 된다.

Table 5와 Fig. 11에서의 실험값들은 전산모사 값보다 작은 값을 가졌는데 이는 리플(ripple)을 방지하기 위해서 설치한 웨어로 인해 강하막이 고르게 생기는 부분 이전까지는 물질전달에 완전히 쓰여지지 못해서 실제 물질전달에 이용된 면적이 계산에 사용한 면적보다 작았다. 또, 이론식에서는 기체층내에서의 온도를 증발부와 같이 가정하고 계산했으나 실제 기체층내에서의 확산도는 응축부의

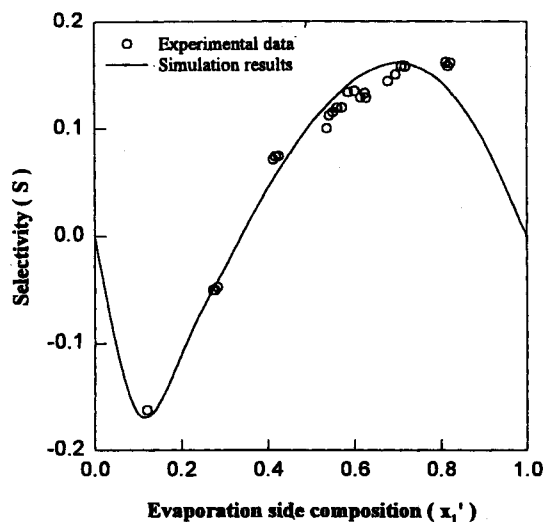


Fig. 10. Comparison of calculated selectivity and experimental data for TBA/water system($s=6.95$ mm, gas layer=air, $T'=35$ °C).

Table 4. Comparison of S_{exp} with S_{cal}

Evaporation side temperature(°C)	S_{exp}/S_{cal} (TBA/water system)	S_{exp}/S_{cal} (IPA/water system)
30	0.1671/0.1480	0.1349/0.1502
35	0.1767/0.1579	
40	0.1582/0.1605	0.1393/0.1624
50	0.1542/0.1525	0.1324/0.1552

Table 5. Comparison of experimental flux with simulation result

Evaporation side temperature(°C)	N_{exp}/N_{cal} (mol/m ² hr) (TBA/water system)	N_{exp}/N_{cal} (mol/m ² hr) (IPA/water system)
30	12.5/18.8	11.6/16.3
35	22.7/30.3	
40	34.0/45.4	28.8/39.0
50	63.1/91.9	55.1/79.3

낮은 온도로 인해 이론치보다 적은 값을 가졌기 때문이다.

확산거리에 의한 선택도의 변화를 비교해 보면, 실험값은 확산거리가 증가할수록 선택도가 감소하나 전산모사의 경우에는 거의 차이를 보이지 않는다. 이는 전산모사에서는 액막의 계면에서의 저항이나 대류현상 등에 의한 영향을 고려하지 않기 때문이다.

한편, 효율적인 공정이 되기 위해서는 탑의 단위길이당 농축되는 정도가 좋아야 하는데, 이는 플럭스와 선택도로부터 이론적으로 구해질 수 있다. 증발부의 액상에 관한 물질수지식은 다음과 같이 쓸 수 있는데,

$$\frac{dL'}{dz} = -N_i \quad (9)$$

$$L'_1 = x_1' L' \quad (10)$$

여기서 N_i 는 전체 플럭스를 나타낸다. 식 (10)을 미분하여 얻은 식과 1성분에 대한 다음과 같은 방정식을 이용하면,

$$\frac{dL'_1}{dz} = -N_1 \quad (11)$$

식 (12)를 얻을 수 있다.

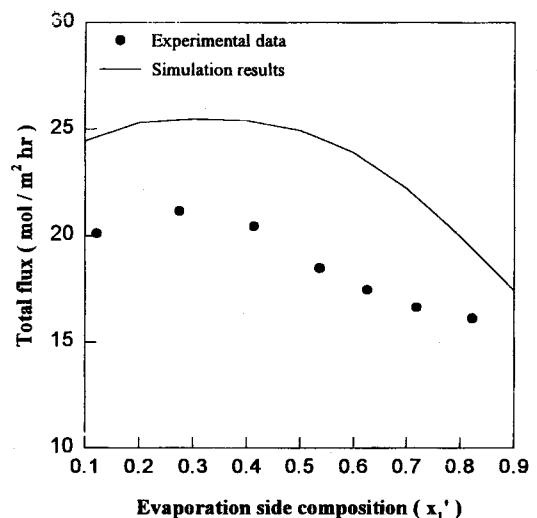


Fig. 11. Comparison of calculated total flux and experimental data for TBA/water system($s=6.95$ mm, gas layer=air, $T'=35$ °C).

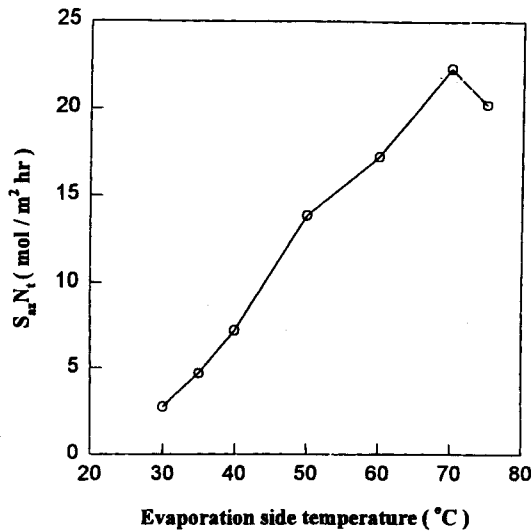


Fig. 12. $S_m N_i$ versus evaporation side temperature for TBA/water system($s=5.35$ mm, gas layer=air).

$$\frac{dx'_i}{dz} = \frac{-1}{L} [N_i + x'_i \frac{dL'}{dz}] \quad (12)$$

식 (12)와 선택도를 나타내는 식에서 응축부의 조성을 플럭스의 비로 나타내면 다음과 같다.

$$S = x'_i - x''_i = x'_i - \frac{N_i}{N_i} \quad (13)$$

앞의 식 (9)와 (13)을 이용하면 식 (12)로부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dx'_i}{dz} = S \frac{N_i}{L} \quad (14)$$

식 (14)를 이용하여 온도에 따른 선택도와 플럭스의 곱을 Fig. 12에 나타냈다. 전산모사에 사용한 조건은 판 사이의 거리가 5.35 mm이며 공기를 사용하였을 경우인데, 선택도와 플럭스의 곱은 온도가 증가함에 따라서 증가하다가 최고점을 가진 후 다시 감소하는 경향을 보인다. 이는 온도가 높아지면 플럭스는 증가하게 되나 끓는점에 가까워질수록 선택도가 감소하기 때문이다. 즉, 70 °C 이상에서는 선택도가 감소하는 정도가 플럭스가 증가하는 정도보다 높아지기 시작한다. 이러한 결과를 식 (14)와 연관시켜 보면 일정한 공급물의 유량에서는 75 °C에서 단위길이당 농도의 변화가 70 °C에서의 결과보다 줄어든다는 것을 알 수 있다. 한편, IPA/물계의 경우도 70 °C에서 선택도와 플럭스의 곱이 최대값을 가지는 결과를 얻을 수 있었다.

5. 결 론

공비조성의 TBA/물계와 IPA/물계를 확산증류공정을 이용하여 분리하고 이론식들로부터 구한 값과 비교하였다. 이를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 일반증류는 기-액평형에 의해서만 분리가 지배되므로 공비조성의 TBA/물계와 IPA/물계를 분리할 수 없으나, 확산증류공정은 기체층에서의 서로 다른 확산도를 이용하여 공비조성이상으로 농축할 수 있었다.

(2) 증발부 온도가 변함에 따라 TBA/물계와 IPA/물계는 비활성 기체층의 종류에 관계없이 각각 35 °C와 40 °C에서 선택도가 최대가

되고 그보다 높은 온도에서는 감소하였다. 그리고, 플럭스는 증발부 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

(3) 선택도는 이산화탄소를 비활성 기체층으로 사용한 경우가 가장 우수하며, 플럭스는 헬륨을 이용할 경우가 가장 좋았다.

(4) 확산거리가 증가함에 따라 선택도와 플럭스는 감소하므로 판 사이의 간격이 좁을수록 분리에 유리하였다.

(5) 증발속도와 확산속도의 경쟁에 의해서 선택도와 플럭스는 증발부의 조성에 따라 최대값을 가졌다.

(6) 확산증류공정은 Maxwell-Stefan식을 이용한 물질수지식과 증발부에서의 에너지 소비를 이용한 이론식들을 이용하여 잘 묘사될 수 있었다.

감 사

본 연구는 에너지자원기술개발지원센터의 연구비 지원으로 연구를 수행하였습니다. 이에 감사드립니다.

사용기호

- C_p : heat capacity [J/(mol·K)]
- D_{ij} : diffusivities of binary pair i-j [m^2/sec]
- h'_i : Ackermann correction factor [-]
- H : molar heat of vaporization [J/mol]
- L : perimeter flow rate [mol/(m·sec)]
- M : molecular weight [g/mol]
- N : flux [mol/($m^2 \cdot sec$)]
- n : number of component [-]
- P : pressure [atm]
- Q : heat flux [W/m^2]
- R : gas constant [J/(mol·K)]
- s : annular width [mm]
- S : selectivity [-]
- T : temperature [K]
- u : molar average velocity [m/sec]
- x : mole fraction of liquid phase [-]
- y : mole fraction of vapor phase [-]
- z : distance along column [m]

그리스 문자

- μ : chemical potential [J]
- v : atomic diffusion volume [-]

상첨자

- ' : evaporation side
- " : condensation side

하첨자

- 1 : TBA or IPA
- 2 : water
- 3 : inert gas
- az : azeotropic composition
- C : coolant
- cal : calculated value
- L : liquid
- exp : experimental data

LM : log-mean

t : total

참고문헌

1. Yeh, A. I. and Berg, L.: *Chem. Eng. Commun.*, **113**, 147(1992).
2. Knapp, J. P. and Doherty, M. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 246 (1992).
3. Laroche, L. and Bekiaris, N.: *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1302(1991).
4. Mulder, M. H. V. and Oude Hendriknam, T.: *J. Memb. Sci.*, **16**, 269(1983).
5. Frennesson, I. and Trägårdh, G.: *Chem. Eng. Commun.*, **45**, 277 (1986).
6. Song, K. M. and Hong, W. H.: 7th APCCHE Congress, Taipei, Taiwan, March 3-6, 935(1996).
7. Wankat, P. C.: "Equilibrium Staged Separation", Elsevier, Amsterdam(1988).
8. Fullarton, D. and Schlünder, E. U.: *Chem. Eng. Fund.*, **2**, 53(1983).
9. Fullarton, D. and Schlünder, E. U.: *Chem. Eng. Proc.*, **20**, 255 (1986).
10. Fernandez, J. L. and Chargoy, N.: *Solar Energy*, **44**, 215(1990).
11. Cichelli, M. T. and Weatherford, W. D., Jr.: *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 63(1951).
12. Cichelli, M. T. and Weatherford, W. D., Jr.: *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 123(1951).
13. Yeh, H. M. and Chang, S. M.: *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 1769(1994).
14. Horsely, L. H.: "Advances in Chemistry Series 116: Azeotropic Data-III", Am. Chem. Soc., Washington D.C.(1972).
15. Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York(1983).
16. Fuller, E. N., Schettler, P. D. and Giddings, J. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **58**, 19(1966).
17. Toor, H. L.: *AIChE J.*, **10**, 448(1964).
18. Steward, W. E. and Prober, R.: *Ind. Eng. Che. Fund.*, **3**, 224(1964).
19. Bird, R., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, New York(1960).
20. Taylor, R. and Krishna, R.: "Multicomponent Mass Transfer", John Wiley & Sons, New York(1993).
21. Krishna, R.: *Lett. Heat Mass Transfer*, **6**, 439(1979).
22. Krishna, R.: *Chem. Eng. Commun.*, **3**, 29(1979).
23. Taylor, R. and Smith, L. W.: *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 361(1982).
24. Krishna, R. and Standart, G. L.: *AIChE J.*, **22**, 383(1976).
25. McDowell, J. K. and Davis, J. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2139 (1988).
26. Kim, S. C., Lee, D. W. and Hong, W. H.: *KJChE*, **13**, 275(1996).
27. Chung, I. S., Song, K. M. and Hong, W. H., Chang, H. N.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 734(1994).
28. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York(1987).