

삼성분 혼합물 증류에서의 이성분계 단효율 값을 이용한 각 단 평균농도 예측

이진영 · 홍원희[†] · 김창식* · 송익수*

한국과학기술원 화학공학과

*현대중공업 프랜차이즈본부

(1998년 1월 5일 접수, 1998년 3월 13일 채택)

Prediction of Average Concentration of Each Plate using Binary Plate Efficiency Data in Ternary Mixture Distillation

Jin Young Lee, Won Hi Hong[†], Chang Sik Kim* and Ick Soo Song*

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea

*Industrial Plant Division, Hyundai Heavy Industries, Co., Ltd.

(Received 5 January 1998; accepted 13 March 1998)

요 약

n-Hexane/n-heptane/n-octane계와 methanol/2-propanol/water계에 대한 다성분계 증류의 농도분포를 각 단에서 총괄 기상 물질전달 단위수(number of overall vapor phase transfer units), $[N_{ov}]$ 가 일정하다는 가정을 이용한 경우와 선형화 이론을 적용한 Maxwell-Stefan식의 해를 이용하는 경우, Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하는 경우로 나누어 예측하였다. 실험은 직경 1 in., 10단 및 15단으로 이루어진 Oldershaw column을 이용하여 수행하였으며, 각 단의 농도를 측정하여 예측한 농도분포와 비교하였다. 총괄 기상 물질전달 단위수, $[N_{ov}]$ 가 일정하다는 가정을 이용한 경우 각 계에 대한 실험 값은 예측값과 많은 차이를 나타내었으나, Maxwell-Stefan식을 이용한 예측값은 실험값과 거의 일치하였다. 또, 세 가지 방법을 이용하여 원하는 조성을 얻고자 할 때 필요한 단수를 계산하였다. n-Hexane/n-heptane/n-octane계와 같은 이상적 혼합물의 경우 각 방법간의 별 차이가 나타나지 않았으나, methanol/2-propanol/water계와 같은 비이상적인 혼합물의 경우 각 방법간에 많은 차이를 나타내었다.

Abstract—In the multicomponent distillation, the concentration profiles for the n-hexane/n-heptane/n-octane system and the methanol/2-propanol/water system are predicted by following three methods:

- (1) assumption of constant number of overall vapor phase transfer units, $[N_{ov}]$
- (2) solution of Maxwell-Stefan equation based on linearized theory
- (3) the general solution of Maxwell-Stefan equation

The experiments are performed in a 1 in. diameter Oldershaw column with 10 plates and 15 plates respectively, in order to compare the predicted concentration profiles with the measured concentration profiles. The predicted concentration profiles using the assumption of constant $[N_{ov}]$ are deviated from the measured concentration profiles for both systems. But the predicted concentration profiles using other two methods are in good agreement with the measured concentration profiles. And three methods are used to predict the required number of stages for a specified separation. In non-ideal system the predicted numbers of stages are different from each other. But in ideal system three methods predict almost same numbers of stages with each other.

Key words: Multicomponent Distillation, Ternary Mixture, Maxwell-Stefan Equation, Concentration Profile

1. 서 론

증류는 혼합물을 분리하는 가장 기본적인 방법으로 비교적 간단

한 조작으로도 많은 양을 분리할 수 있어 현재까지도 가장 널리 쓰이는 방법이다. 따라서, 증류탑의 조작, 설계 및 증류의 해석에 관한 다양한 연구는 현재까지도 꾸준히 진행되고 있다. 특히, 증류의 해석에 관한 이론은 다양한 형태로 변화하였는데, 초기에는 증류탑 각 단의 기체와 액체가 평형을 이룬다고 가정한 평형단 이론이 제시되

[†]E-mail: whhong@hanbit.kaist.ac.kr

었다. 그러나, 이 이론은 실제 공정과 많은 차이를 나타내어 정확한 해석이 불가능하므로 이를 수정한 단효율 이론이 제시되었다[1]. 단효율 이론은 실제와 거의 비슷한 해석을 가능하게 하였으며 특히 각 성분의 단효율이 같은 2성분계 증류에 대해서는 거의 정확한 해석이 가능하다[2]. 또, 다성분계 증류에 대해서도 각 성분들에 대한 단효율이 같다고 가정하여 해석하였다. 그러나, 이같은 가정이 적절하지 않음이 많은 연구자들에 의해 밝혀졌으며, 2성분계와는 달리 0과 1의 범위를 벗어나거나 $-\infty$, $+\infty$ 의 값을 갖는 경우도 나타났다[3-5]. 그러므로, 실제 대부분의 증류가 다성분계에서 운전되는 점을 감안하면 다성분계 증류를 올바르게 해석하는 것은 매우 중요하다.

단효율 이론에 이어 등장한 비평형단 이론은 기존의 평형단 이론과 단효율 이론과는 달리 기체와 액체간의 물질전달, 열전달 개념을 도입하였다[2]. 이는 실제 증류탑 내부에서 일어나는 현상에 가장 접근한 이론으로 증류탑 내부를 여러 개의 작은 단위부피로 나누어 각각의 단위부피에 대해 막 이론을 적용한다. 다성분계의 물질전달은 이성분계와 달리 성분간의 상호작용으로 인한 역확산, 확산장애, 삼투확산과 같은 현상이 나타나는데[6, 7], 이는 Maxwell-Stefan식을 이용하여 해석이 가능하므로 더욱 정확한 해석을 할 수 있다. 이때, Maxwell-Stefan식에 이용되는 총괄 기상 물질전달 단위수(overall number of vapor phase mass transfer units), $[N_{ov}]$ 는 AIChE[8], Gerster[9], Chan과 Fair[10], Zuideweg[11]이 제시한 여러 가지 관계식으로 예측하거나 2성분계의 단효율을 이용하여 계산하기도 하는데, 이때 각 단에서의 물리적 성질 및 유속, 증류탑 내부의 구조 등이 3성분계와 동일한 조건이어야 한다[12-14]. 또, 기체와 액체간의 열전달도 막 이론을 적용하여 해석할 수 있는데, 이때 열전달 계수는 여러 가지 관계식으로 예측할 수 있다. 그러나, 대부분의 탄화수소류 혼합물에 대해서는 일정물 넘쳐흐름(constant molar overflow, CMO) 가정이 성립하므로 열전달 해석이 불필요하다.

본 연구에서는 직경이 1 in.인 Oldershaw column을 이용하여 n-hexane/n-heptane/n-octane계와 MeOH/IPA/Water계에 대해 증류실험을 하였다. 3성분계 실험에서는 각 단에서의 농도를 측정하였으며, 농도를 예측하는데 이용하기 위해 각 2성분계의 단효율을 측정하는 실험도 수행하였다. 측정된 농도분포는 단효율이 일정하다는 가정을 이용하여 예측한 농도분포와 비교하였다. 또, 선형화 이론에 기초를 둔 Maxwell-Stefan식의 해[15-17]와 Krishna 등[18]이 제시한 Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하여 예측한 농도분포도 실험값과 비교하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 각 단에서의 물질수지식

정상상태로 운전되고 있는 증류탑의 단 위에서 액체는 완전히 섞여 있고 기체의 흐름은 플러그 흐름으로 가정하면 기상의 각 성분에 대해 다음과 같은 물질수지식이 성립된다[19].

$$\frac{V}{A_b} [y_i(h) - y_i(h + \Delta h)] + K_{ov} a \Delta h (y_i^* - y_i) = 0 \quad (1)$$

위 식 (1)에서 A_b 와 V 가 일정하다고 가정하여, 미분식으로 표현하면,

$$V \frac{dy_i}{dh} = -K_{ov} a A_b (y_i - y_i^*) \quad (2)$$

이 된다. 그런데, 몰평균속도에 대한 몰 플럭스 J_i 를 기상의 총괄 물질전달 계수 K_{ov} 와 기상농도차로 정의하면,

$$J_i = K_{ov} (y_i - y_i^*) \quad (3)$$

이므로, 식 (2)는

$$V \frac{dy_i}{dh} = -J_i a A_b \quad (4)$$

로 쓸 수 있다. 식 (4)를 다성분계에 대해 행렬형태로 나타내고, 무차원 높이로 표현하면,

$$Vd(y) = -(J) a A_b H d\bar{h} \quad (5)$$

이고, 여기서

$$\bar{h} = \frac{h}{H} \quad (6)$$

를 나타낸다. 기상에서 확산 플럭스, (J) 도 행렬로 표현하면,

$$(J) = [K_{ov}](y - y^*) \quad (7)$$

이므로, 식 (5)는

$$d(y) = -\frac{[K_{ov}] a A_b H}{V} (y - y^*) d\bar{h} \quad (8)$$

이 된다.

경계조건은

$$\begin{aligned} h=0 \quad \bar{h}=0, \quad y_i &= y_{iE} \\ h=H \quad \bar{h}=1, \quad y_i &= y_{iL} \end{aligned} \quad (9)$$

이므로, 식 (8)을 적분하면,

$$\int_{(y_L)}^{(y_E)} d(y) = - \int_0^1 [N_{ov}](y - y^*) d\bar{h} \quad (10)$$

과 같으며, 여기서

$$[N_{ov}] = [K_{ov}] \frac{a A_b H}{V} \quad (11)$$

를 나타낸다. 따라서, 식 (10)을 이용하여 단을 떠나는 기상의 조성을 계산하려면 총괄 기상 물질전달 단위수, $[N_{ov}]$ 값을 알아야 하는데, 이는 2성분계의 총괄 기상 물질전달 단위수, N_{ovb} 와 단효율과의 관계를 이용하여 계산할 수 있다.

2-2. 막 모델을 이용한 물질전달 해석

각 단의 기상과 액상 사이에 가상의 얇은 막을 통해서 전체의 물질전달이 일어난다고 생각하고, 이때 막에서 일어나는 물질전달은 정상상태로 간주한다. 또, 이론적으로 액상의 막 두께는 0.01-0.1 mm 정도이고, 기상의 막두께는 0.1-1 mm 정도이므로, 거의 대부분 액상의 막은 무시한다[20].

기체상에 대하여 Maxwell-Stefan식을 쓰면

$$\frac{d(y)}{d\eta} = [\Phi](y) + (\phi) \quad (12)$$

이 되는데, 여기서 η 와 $[\Phi]$, (ϕ) 의 각 성분은 다음과 같다.

$$\eta = (r - r_0)/l \quad (13)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{N_i}{c_i E_{in}/l} + \sum_{k=1, i \neq k}^n \frac{N_k}{c_i E_{ik}/l} \quad (14)$$

$$\Phi_{ij} = -N_i \left(\frac{1}{c_i E_{ij}/l} - \frac{1}{c_i E_{in}/l} \right) \quad (15)$$

$$\phi_i = -\frac{N_i}{c_i \Theta_m / l} \quad (16)$$

막 모델에서 경계조건은

$$\begin{aligned} r=0 \quad \eta=0 \quad y_i &= y_{i0} \\ r=r_\delta \quad \eta=1 \quad y_i &= y_{i\delta} \end{aligned} \quad (17)$$

이므로, 식 (12)의 해는 다음과 같다.

$$(y - y_0) = [\exp\{\Phi\} \eta - [I]] [\exp\{\Phi\} - [I]]^{-1} (y_\delta - y_0) \quad (18)$$

다음으로 $\eta=0$ 에서 확산 플럭스, J_0 를 계산해 보면

$$\begin{aligned} (J_0) &= -\frac{c_i [D_0]}{l} \frac{d(y)}{d\eta} \bigg|_{\eta=0} \\ &= -\frac{c_i}{l} [B_0]^{-1} \frac{d(y)}{d\eta} \bigg|_{\eta=0} \\ &= \frac{c_i [D_0]}{l} [\Phi] [\exp\{\Phi\} - [I]]^{-1} (y_0 - y_\delta) \end{aligned} \quad (19)$$

이 되는데, 여기서 $[B_0]$ 의 각 성분은 다음과 같이 정의되며,

$$\begin{aligned} B_{ii} &= \frac{y_{i0}}{\Theta_m} + \sum_{k=1, i \neq k}^n \frac{y_{k0}}{\Theta_m} \\ B_{ij} &= -y_{i0} \left(\frac{1}{\Theta_{ij}} - \frac{1}{\Theta_m} \right) \end{aligned} \quad (20)$$

$[B_0]$ 는 $[D_0]$ 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$[D_0] = [B_0]^{-1} \quad (21)$$

또, 유한확산 물질전달 계수 행렬(finite mass transfer coefficients matrix), $[k \cdot]$ 는

$$(J) = (N) - (y)N_i = c_i [k \cdot] (y_0 - y_\delta) \quad (22)$$

으로 정의되므로, $\eta=0$ 에서 유한확산 물질전달 계수, $[k_0 \cdot]$ 는

$$[k_0 \cdot] = [k_0] [\Phi] [\exp\{\Phi\} - [I]]^{-1} \quad (23)$$

이 되고, 여기서 $[k_0]$ 는 $\eta=0$ 에서의 무확산 물질전달 계수 행렬(zero flux mass transfer coefficients matrix)로 다음과 같다.

$$[k_0] = \frac{[D_0]}{l} \quad (24)$$

한편, 플럭스 N_i 는 J_i 와 다음과 같은 관계를 갖고 있으나,

$$(N) = (J) - (y)N_i \quad (25)$$

증류과정을 등물 향류전달로 가정하면, $N_i=0$ 이므로 $(N)=(J)$ 가 된다.

따라서, 플럭스 (N) 은 다음식으로 계산할 수 있다.

$$(N) = c_i [k_0 \cdot] (y_0 - y_\delta) \quad (26)$$

또, 행렬 $[R]$ 을 다음과 같이 정의하자.

$$\begin{aligned} R_{ii} &= \frac{y_i}{K_m} + \sum_{k=1, i \neq k}^n \frac{y_k}{K_{ik}} \\ R_{ij} &= -y_i \left(\frac{1}{K_{ij}} - \frac{1}{K_m} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

여기서 K_{ij} 는 i 와 j 이성분계에서의 무확산 물질전달 계수를 가리키

며, 다음과 같다.

$$K_{ij} = \frac{\Theta_{ij}}{l} \quad (28)$$

따라서, 무확산 물질전달 계수를 R_{ij} 로 표시하면,

$$[k] = [R]^{-1} \quad (29)$$

이 되고, 이성분계 물질전달 계수를 이용하여 $[\Phi]$ 를 나타내면,

$$\begin{aligned} \Phi_{ii} &= \frac{N_i}{c_i K_m} + \sum_{k=1, i \neq k}^n \frac{N_k}{c_i K_{ik}} \\ \Phi_{ij} &= -N_i \left(\frac{1}{c_i K_{ij}} - \frac{1}{c_i K_m} \right) \end{aligned} \quad (30)$$

이 된다.

또, Toor[16], Stewart와 Prober[17]는 Maxwell-Stefan식에 선형화 이론을 적용하여 막에서의 확산계수를 일정하다고 가정하고 막에서의 평균조성 $y_{i,av}$ 을 이용하여 $[D]$ 를 계산하였다.

따라서, Maxwell-Stefan식에 선형화 이론을 적용하여 계산하면

$$(y - y_0) = [\exp\{\Psi\} \eta - [I]] [\exp\{\Psi\} - [I]]^{-1} (y_\delta - y_0) \quad (31)$$

이 되고, 여기서 $[\Psi]$ 는 다음과 같다.

$$[\Psi] = \frac{N_i l}{c_i} [D_{av}]^{-1} = \frac{N_i l}{c_i} [B_{av}] \quad (32)$$

식 (31)을 이용하여 $\eta=0$ 에서의 확산 플럭스를 계산해 보면,

$$(J_0) = \frac{c_i [D_{av}]}{l} [\Psi] [\exp\{\Psi\} - [I]]^{-1} (y_0 - y_\delta) \quad (33)$$

이 된다. 또, $\eta=0$ 에서의 유한확산 물질전달 계수 행렬 $[k \cdot]$ 는 정의에 의해

$$[k_0 \cdot] = \frac{[D_{av}]}{l} [\Psi] [\exp\{\Psi\} - [I]]^{-1} \quad (34)$$

이 되고, $\eta=0$ 에서의 무확산 물질전달 계수 행렬, $[k]$ 는 다음과 같이 된다.

$$[k_0] = \frac{[D_{av}]}{l} = [k_{av}] \quad (35)$$

그런데, 증류과정을 등물 향류전달로 가정하면, $N_i=0$ 이므로 유한확산 물질전달 계수 행렬, $[k]$ 는 무확산 물질전달 계수 행렬, $[k_0]$ 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\begin{aligned} [k_0 \cdot] &= [k_0] \\ [k_\delta \cdot] &= [k_\delta] \end{aligned} \quad (36)$$

3. 실험방법

3-1. 실험재료 및 장치

실험은 비이상적인 3성분계와 상대적으로 이상적인 3성분계로 나누어 수행하였는데, 이상적인 계로는 포화 탄화수소류로 이루어진 n-hexane/n-heptane/n-octane계를, 비이상적인 계로는 MeOH/IPA/Water 계를 선택하였다[21].

또, Fig. 1에는 본 실험에서 사용한 장치의 개략도를 나타내었다. 증류탑은 직경이 1 in.이며, 10단 및 15단으로 구성된 Oldershaw column을 사용하였다. 증류탑을 단열을 위해 진공으로 둘러싸여 있으며,

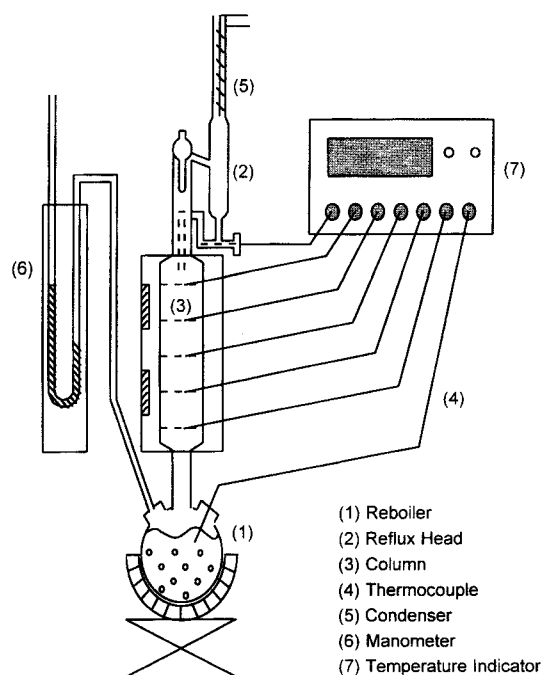


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

한 면은 증류탑 내부를 관찰할 수 있게 제작되어 있다. 각 단에는 온도측정과 시료채취를 용이하게 하도록 시료채취구가 설치되어 있다. 또, 증류탑의 상부에는 환기기를 설치했으며, 시료채취와 유속을 측정할 수 있도록 제작되었다.

3-2. 실험방법

실험은 모두 전환류로 운전하였다. 1,000 ml 용량의 재비기에 약 500 ml의 혼합물을 채운 뒤 약 2시간 정도 운전하여 압력차와 각 단의 온도가 일정한 값을 유지하게 되면 정상상태로 간주하여 각 단의 온도, 압력차, 유속을 측정하였고, 각 단의 시료채취구 및 재비기, 탑정을 통해 시료를 채취하였다. 이때, 정상상태에 대한 영향을 줄이기 위해 채취하는 시료의 양은 0.5 ml를 넘지 않도록 하였다.

3성분계에 대한 농도 및 온도를 예측하려면 각 2성분계에 대해 농도에 따른 단효율의 값이 필요하므로 우선 각 2성분계에 대한 실험을 수행하였다. 즉, n-hexane/n-heptane, n-heptane/n-octane, n-octane/n-hexane, MeOH/IPA, MeOH/water, IPA/water계에 대해 공급액의 조성을 변화시키면서 각 단의 단효율을 측정하였다.

3성분계에 대해서는 적절한 조성으로 혼합한 공급액을 재비기에 채운 후, 전환류로 조업하여 정상상태에 도달하면 온도를 측정하고 시료를 채취하여 분석하는 방법으로 진행하였다.

또, 동일한 계에 대해서는 동일한 유속으로 실험을 수행하였다[22].

3-3. 분석

본 실험에서 채취한 시료는 열전도도 검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD)가 장착된 Hewlett Packard사의 5890 model 기체 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용하여 내부 표준화(internal normalization)[23] 방법으로 분석하였다.

3-4. 상평형 데이터

각 단으로 유입되는 각 성분들의 기-액 평형 데이터는 Wilson 모델을 이용하여 계산하였다. 여기에 이용된 n-hexane/n-heptane/n-octane, MeOH/IPA/water계의 이성분 파라미터 값은 Table 1에 나타냈으며

Table 1. Binary parameters of Wilson Model

System	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$
n-hexane/n-heptane	315.3933	-337.4396
n-heptane/n-octane	556.4732	-419.5532
n-octane/n-hexane	520.5444	-481.9129
MeOH/IPA	-27.612	278.391
IPA/H ₂ O	1225.086	1241.189
H ₂ O/MeOH	379.196	342.910

Table 2. Molar volume(cc/g-mol)

n-Hexane	n-Heptane	n-Octane	MeOH	IPA	H ₂ O
131.61	146.56	162.54	40.73	76.92	18.07

Table 3. Antoine parameters

	A	B	C
n-hexane	6.9158	1189.640	226.280
n-heptane	6.89386	1264.370	216.640
n-octane	6.93142	1358.800	209.855
MeOH	7.76879	1408.360	223.600
IPA	8.87829	2010.330	252.636
Water	8.07131	1730.630	233.426

[24, 25], 각 물질의 몰 부피는 Table 2에 나타내었다[26].

또, 포화 수증기압은 Antoine식을 이용하여 구하였으며, 식에 이용된 상수는 Table 3에 정리하였다[27].

4. 결과 및 고찰

4-1. 확산계수비의 분석

기상에서의 확산계수 계산은 Fuller 등[28]이 제시한 식을 이용하였다.

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]^2} \quad (37)$$

여기서 T는 온도[K], P는 압력[atm], M은 분자량을 나타내며, v는 원자 확산 부피(atomic diffusion volume)로 각 성분의 구성요소에 대한 값들은 Table 4에 나타내었다.

등온, 등압의 조건하에 계산한 확산계수비를 Table 5에 나타내었는데, 결과로 보아 탄화수소류로 이루어진 n-hexane/n-heptane/n-octane

Table 4. Atomic diffusion volume

Atomic and structural diffusion volume increments v					
C	15.9	H	2.31	O	6.11

Table 5. Diffusivity ratio

	D_{12}/D_{23}	D_{23}/D_{31}	D_{31}/D_{12}	
n-hexane/n-heptane/n-octane system	1.1783	0.9141	0.9285	1: n-hexane 2: n-heptane 3: n-octane
MeOH/IPA/Water system	0.6502	0.6439	2.3884	1: MeOH 2: IPA 3: Water

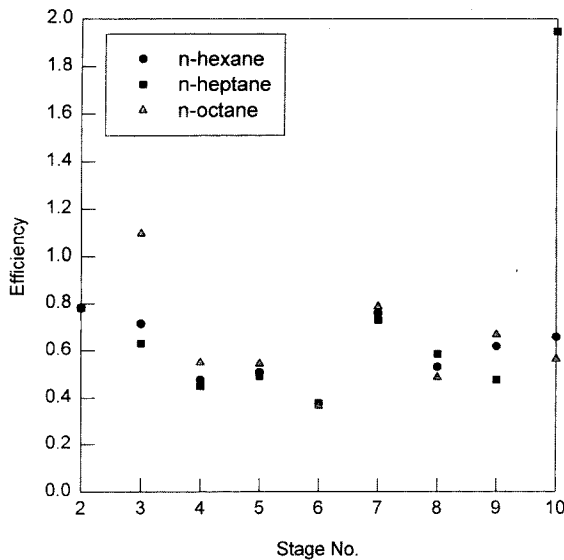


Fig. 2. Variation of Murphree efficiency with plate number.

tane계는 거의 1 근처의 값을 나타내므로 이상적인 계로 가정할 수 있으며, MeOH/IPA/water계는 1에서 많이 벗어나므로 비이상적인 계로 나타났다.

4-2. 3성분계의 단효율

n-Hexane/n-heptane/n-octane계와 MeOH/IPA/Water계에 대해 각 단에서 각 성분의 기상 Murphree 단효율을 Fig. 2, 3에 나타내었다. 보통, 2성분계의 경우 각 성분의 단효율이 같은 값을 나타내고 0과 1의 범위에 존재하는 것과는 달리 실험을 통해 계산한 3성분계 각 성분의 단효율은 서로 다른 값을 나타내고 있으며, 0과 1의 범위를 벗어나는 경우도 관찰되었다. 이러한 결과는 MeOH/IPA/Water계에 대한 Vogelpohl[29]의 실험과 일치하는 것이며, 그림에 나타난 비연속적인 단효율 값에 대한 특별한 물리적 의미는 없다.

결과에서 알 수 있듯이, 다성분계 증류에서 각 성분의 단효율 값은 모두 다른 값을 나타내므로, 기존의 평형이론 및 단효율 이론을 이용하여 해석하는 것은 불가능하다. 따라서, 다성분계 증류는 비평형 이

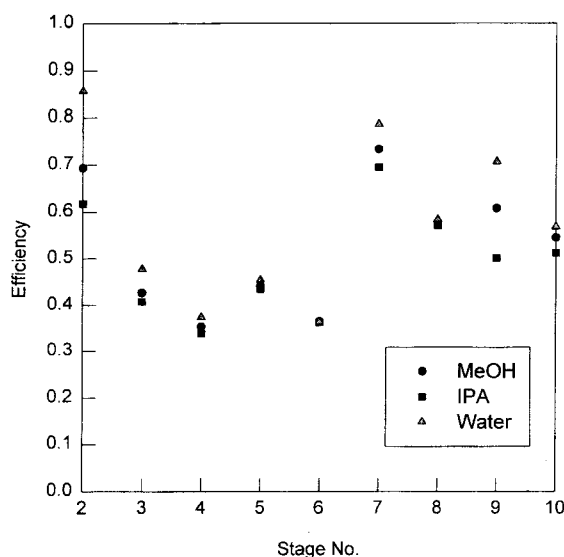


Fig. 3. Variation of Murphree efficiency with plate number.

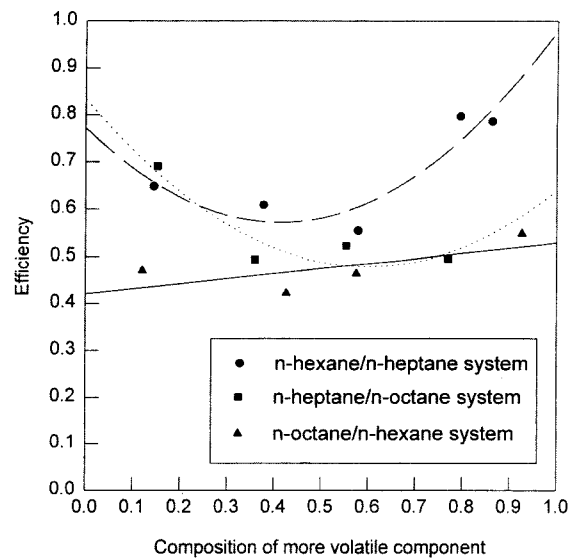


Fig. 4. Effect of concentration on Murphree efficiency for n-hexane/n-heptane, n-heptane/n-octane, n-octane/n-hexane systems.

론을 이용하여 해석하면 증류탑의 각 단에서 일어나는 각 성분의 물질전달 플럭스를 예측하고 이를 이용하여 각 성분의 조성 및 단효율을 예측할 수 있게 된다. 또, 이때 각 성분의 단효율이 꼭 같은 값을 갖지 않아도 되기 때문에 더욱 정확한 증류의 해석이 가능하다.

또, 비평형 이론에서는 물질전달과 더불어 열전달도 고려해야 하지만, n-hexane/n-heptane/n-octane계와 같이 탄화수소류로 이루어진 계는 일정물 넘쳐흐름(Constant Molar Overflow, CMO) 가정이 성립하여 열전달 해석이 불필요하다. 또, MeOH/IPA/Water계의 경우에도 모든 단에 대해 전유량이 거의 일정하므로 역시 일정물 넘쳐흐름(Constant Molar Overflow, CMO) 가정을 적용할 수 있어 열전달 해석이 불필요하다[21].

4-3. 2성분계의 단효율

4-3-1. n-hexane/n-heptane, n-heptane/n-octane, n-octane/n-hexane계
n-Hexane/n-heptane, n-heptane/n-octane, n-octane/n-hexane계에서 농도변화에 따른 기상 Murphree 단효율 변화를 Fig. 4에 나타내었다. n-Hexane/n-heptane계의 경우 n-hexane과 n-heptane의 조성이 거의 같은 0.5 부근에서 단효율이 가장 낮게 나타남을 알 수 있다. n-Heptane/n-octane계에서는 n-heptane의 농도가 낮은 범위에서 단효율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 또, n-octane/n-heptane계에서는 조성의 변화에 무관하게 거의 일정한 단효율을 갖는 것으로 나타났다.

이렇게 측정된 조성 및 단효율의 관계는 그림에서와 같이 1차식 또는 2차식의 회귀식으로 조성의 전 범위에 대한 단효율값을 알아 내는데 이용하였다. 회귀식을 이용하여 알아낸 단효율값은 2성분계의 총괄 기상 물질전달 단위수, N_{OV} 와의 관계식을 이용하여 N_{OV} 를 구하고, 각각의 2성분계에 대해 구한 N_{OV} 값을 이용하여 $[N_{OV}]$ 의 각 성분을 계산하였다.

4-3-2. MeOH/Water, IPA/Water, MeOH/IPA계

MeOH/Water, IPA/Water, MeOH/IPA계에서 농도변화에 따른 기상 Murphree 단효율 변화는 Fig. 5에 나타내었다. MeOH/Water계에서는 MeOH의 농도가 높은 0.8 부근 범위에서 단효율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다. IPA/Water계에서는 단효율이 조성의 변화에 무관하게 거의 일정한 값을 나타낸다. 또, MeOH/IPA계는 다른 계보다 훨씬 낮은 단효율을 나타내었으며, MeOH의 조성이 증가할수록 단효율이 감소하였다.

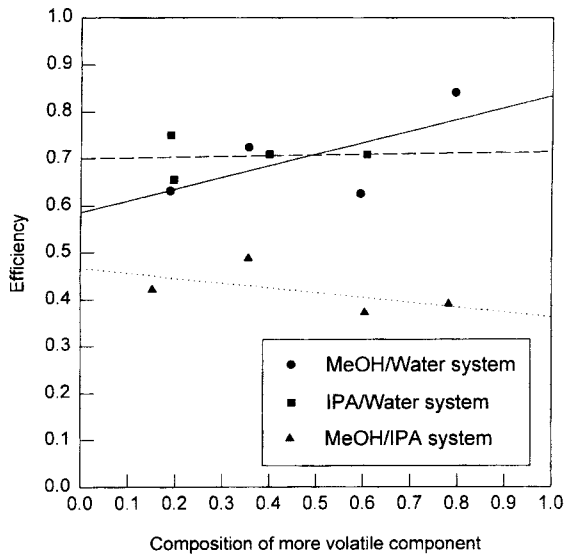


Fig. 5. Effect of concentration on Murphree efficiency MeOH/Water, IPA/Water, MeOH/IPA systems.

이렇게 측정된 조성과 단효율의 관계는 그림에서와 같이 1차식의 회귀법에 의해 조성의 전 범위에 대한 단효율을 알아내는데 이용하였다. 회귀식을 이용하여 알아낸 단효율값은 2성분계의 총괄 기상 물질전달 단위수, N_{OV} 과의 관계식을 이용하여 N_{OV} 를 구하고, 각각의 2성분계에 대해 구한 N_{OV} 값을 이용하여 $[N_{OV}]$ 의 각 성분을 계산한다.

4.4. 3성분계의 농도 분포

본 연구에서는 다음의 세 가지 방법을 이용하여 3성분계의 농도 분포를 예측하였다.

<방법 1> 일정한 $[N_{OV}]$: 각 단에서 총괄 기상 물질전달 단위수, $[N_{OV}]$ 가 일정하다고 가정하여 계산한 경우

<방법 2> 선형화 이론을 적용한 Maxwell-Stefan식의 해: 각 단의 기체를 플러그 흐름으로 가정하고 분산높이에 따른 $[N_{OV}]$ 값을 계산할 때 선형화 이론을 적용한 Maxwell-Stefan식의 해를 이용하여 계산한 경우

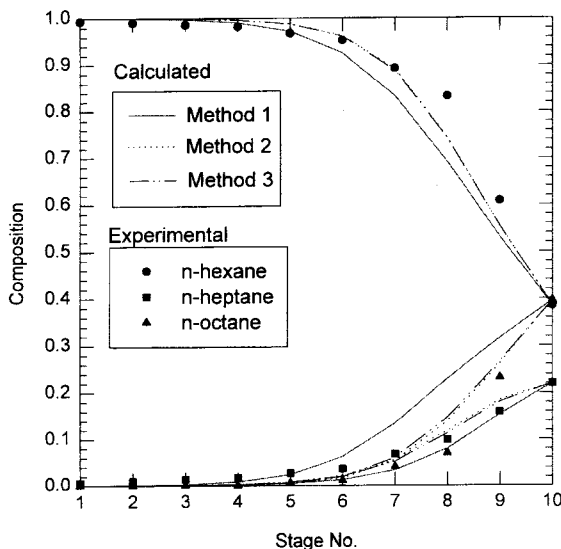


Fig. 6. Comparison of experimental composition profiles with predicted composition profiles (for Run 1).

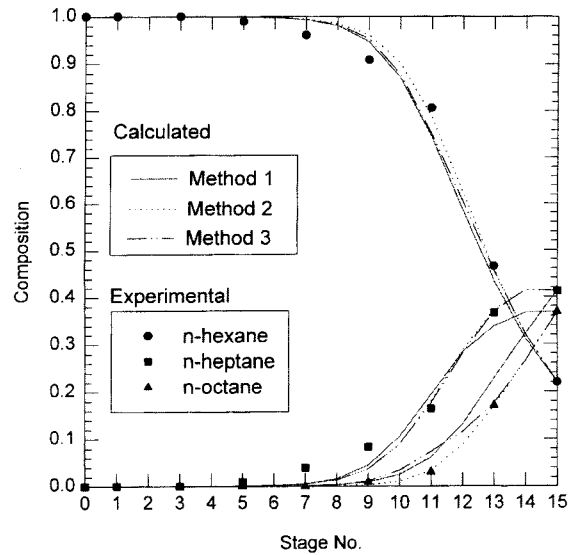


Fig. 7. Comparison of experimental composition profiles with predicted composition profiles (for Run 2).

<방법 3> Maxwell-Stefan식의 일반해: 각 단의 기체를 플러그 흐름으로 가정하고 분산높이에 따른 $[N_{OV}]$ 값을 Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하여 계산한 경우

4-4-1. n-hexane/n-heptane/n-octane계

10단으로 구성된 Oldershaw column을 이용하여 실험적으로 얻은 3성분계의 농도 분포를 위에서 제시한 각 방법을 이용하여 예측한 농도 분포와 비교하기 위해 단별로 각 성분의 조성을 Fig. 6에 도시하였다. 또, 15단으로 된 증류탑에서도 동일한 실험을 하여 Fig. 7에 나타내었다.

각각의 그림에 나타나듯이 n-hexane/n-heptane/n-octane계와 같은 이상적인 계일지라도, 각 단에서 $[N_{OV}]$ 값이 일정하다는 가정을 이용한 방법보다 Maxwell-Stefan식을 이용하여 예측하는 것이 더 정확하다는 것을 알 수 있다. 각 단에서 $[N_{OV}]$ 값이 일정하다고 가정하면 각 단으로 유입되는 기체의 조성을 기준으로 하여 단 위의 $[N_{OV}]$ 를 계산한다. 하지만, 단 위에서 기체가 상승함에 따라 벌크상의 조성이 계속해서 변화하고 이에 따라 $[N_{OV}]$ 가 변화하므로 이러한 상황을 고려하지 않으면 정확한 예측을 하기 어렵다고 할 수 있겠다.

위의 결과를 명확히 나타내기 위해 각 방법에 의해 예측된 조성이 실험값과 어느 정도 차이를 나타내는지를 Table 6에 정리하였다. 각 단에서 $[N_{OV}]$ 값이 일정하다는 가정을 이용하여 예측한 결과는 Maxwell

Table 6. Deviation between experimental composition and predicted composition

		Standard deviation ¹⁾	Maximum deviation ²⁾
Run 1	Method 1	0.0510	0.1602
	Method 2	0.0257	0.0884
	Method 3	0.0268	0.0624
Run 2	Method 1	0.0609	0.1676
	Method 2	0.0174	0.0526
	Method 3	0.0209	0.0549

1) Standard Deviation=

$$\left[\frac{\sum (\text{Experimental Composition} - \text{Predicted Composition})^2}{\text{No. of Observations}} \right]^{1/2}$$

2) Maximum Deviation = Max(Deviation)

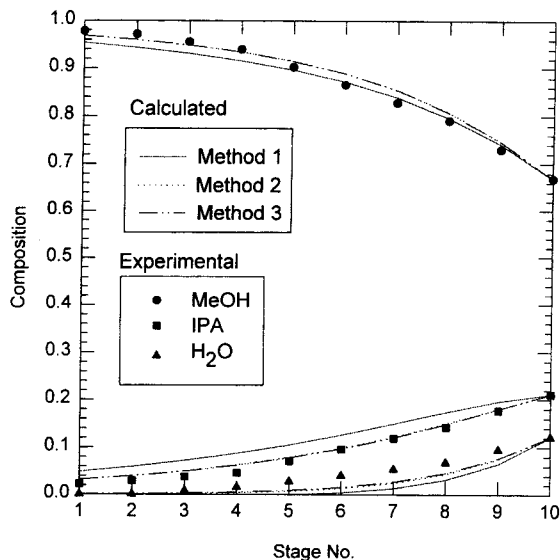


Fig. 8. Comparison of experimental composition profiles with predicted composition profiles (for Run 3).

-Stefan식의 해를 이용하여 예측한 결과에 비해 약 2배 정도의 차이를 나타내고 있으며, 선형화이론을 적용하여 구한 해를 이용하는 경우와 일반해를 이용하는 경우에는 거의 같은 결과를 보임을 알 수 있다. 그러나 이론에서 제시하였듯이, 일반해를 이용하여 조성을 예측하려면 물질전달 속도 인자(mass transfer rate factor)를 이용하여 각 성분의 플렉스를 보정하고 이에 대한 수렴과정이 필요하므로, 선형화이론을 적용한 해에 비해 더 많은 시간이 소요된다.

4-4-2. MeOH/IPA/Water계

10단으로 구성된 Oldershaw column을 이용하여 실험적으로 얻은 3성분계의 농도 분포를 위에서 제시한 각 방법을 이용해 예측된 농도 분포와 비교하기 위해 단별로 각 성분의 조성을 Fig. 8에 도시하였다. 또, 15단으로 된 증류탑에서도 동일한 실험을 하여 Fig. 9에 나타내었다.

각각의 그림에 나타나듯이 MeOH/IPA/Water계와 같은 비이상적인 계의 경우, $[N_{ov}]$ 값을 일정하다고 가정한 방법보다는 Maxwell-Stefan

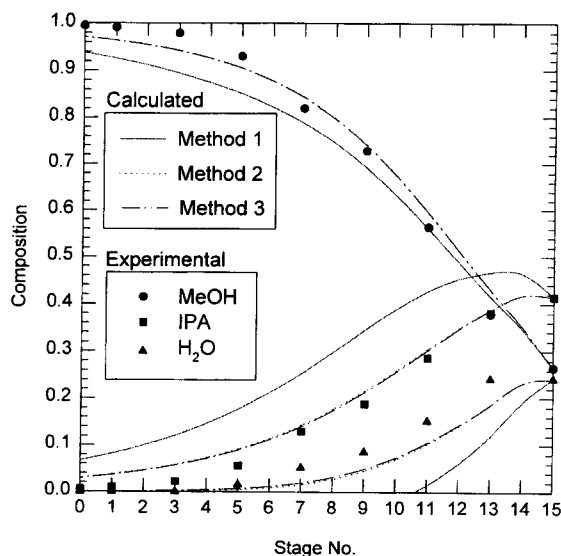


Fig. 9. Comparison of experimental composition profiles with predicted composition profiles (for Run 4).

Table 7. Deviation between experimental composition and predicted composition

		Standard deviation ¹⁾	Maximum deviation ²⁾
Run 3	Method 1	0.0244	0.0410
	Method 2	0.0145	0.0296
	Method 3	0.0136	0.0273
Run 4	Method 1	0.0838	0.1681
	Method 2	0.0249	0.0401
	Method 3	0.0239	0.0398

1) Standard Deviation=

$$\left[\frac{\sum (\text{Experimental Composition} - \text{Predicted Composition})^2}{\text{No. of Observations}} \right]^{1/2}$$

2) Maximum Deviation=Max(Deviation)

식을 이용하여 예측하는 것이 더 정확하다는 것을 알 수 있다. 앞서 n-hexane/n-heptane/n-octane계에서 언급하였듯이 <방법 1>은 단 위에서 벌크상 조성의 변화를 고려하지 않으므로 인해 정확한 예측이 어렵다고 할 수 있다.

위의 결과를 명확히 나타내기 위해 각 방법에 의해 예측된 농도 분포가 실험값과 어느 정도 차이가 나타나는지를 Table 7에 정리하였다. $[N_{ov}]$ 값을 일정하다고 가정한 방법에 의해 예측한 결과는 Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하여 예측한 결과에 비해 최고 3.5배 정도의 차이를 나타내기도 하였다. 앞서 비교한 n-hexane/n-heptane/n-octane계와는 달리 일반해를 이용한 예측이 선형화이론을 적용하여 구한 해를 이용한 예측보다 더 좋은 결과를 나타냄을 알 수 있다. 또, 일반해를 이용하여 예측한 결과에 대한 최대편차도 선형화이론을 적용하여 계산한 경우의 최대편차에 비해 작은 값을 나타내는 것으로 보아 일반해를 이용하는 경우 각 성분을 고르게 예측하는 것을 알 수 있다. MeOH/IPA/Water계와 같이 성분간의 상호작용으로 인한 영향을 비교적 많이 받는 계에 대해서는[30] Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하여 단 위의 벌크상의 조성변화로 인한 확산계수의 변화를 충분히 고려하여 해석하는 것이 좋다는 것을 알 수 있다.

4-5. Design Problem

4-5-1. n-hexane/n-heptane/n-octane계

n-Hexane/n-heptane/n-octane계에 대해 아랫단의 물분율이 n-hexane 0.3, n-heptane 0.25, n-octane 0.45인 경우 탑정에서 98 몰%의 n-hexane을 얻기 위해 필요한 단수를 각 방법을 이용하여 계산하였다.

각 방법에 따른 결과는 Fig. 10에 도시하였는데, $[N_{ov}]$ 값을 일정하다고 가정한 방법의 경우 8단이 필요한 것으로 나타났으며, Maxwell-Stefan식에 선형화이론을 적용한 해와 일반해를 이용한 경우에는 7단이 필요한 것으로 나타났다. 하지만, $[N_{ov}]$ 값을 일정하다고 가정한 방법의 경우에도 7단만으로 98 몰%에 가까운 n-hexane을 얻을 수 있으므로 세 가지 방법에 의해 계산한 결과가 거의 일치한다고 할 수 있다. 따라서, n-hexane/n-heptane/n-octane계와 같은 이상적인 계의 증류탑 설계는 각 방법에 따라 거의 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다.

4-5-2. MeOH/IPA/Water계

MeOH/IPA/Water계에 대해서도 아랫단의 물분율이 MeOH 0.3, IPA 0.25, Water 0.45인 경우 탑정에서 98 몰%의 MeOH을 얻기 위해 필요한 단수를 각 방법을 이용하여 계산하였다.

각 방법에 따른 결과는 Fig. 11에 도시하였는데, $[N_{ov}]$ 값을 일정하고 가정한 방법의 경우 21단이 필요한 것으로 나타났으나, Maxwell

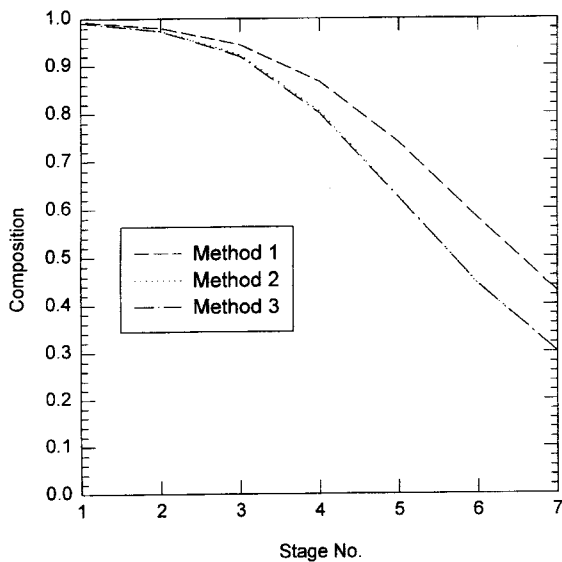


Fig. 10. Composition profiles for design problem by three methods(n-hexane/n-heptane/n-octane).

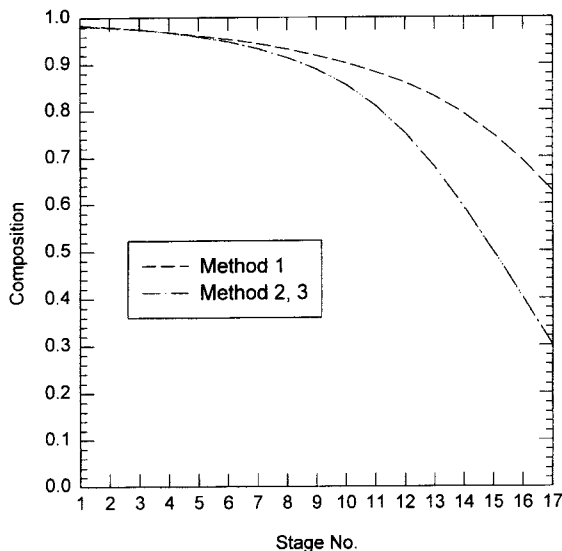


Fig. 11. Composition profiles for design problem by three methods (MeOH/IPA/Water).

-Stefan식에 선형화이론을 적용한 해와 일반해를 이용한 경우에는 17단이 필요한 것으로 나타나 방법들간에 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 이는 Vogelpohl[29]이 연구한 결과를 통해서도 확인할 수 있는데, 아랫단의 조성이 MeOH 0.2, IPA 0.43, Water 0.37인 경우 80%의 MeOH을 얻기 위해 실제로 필요한 단수는 9단이다. 이를 각 방법으로 예측해 보면 $[N_{ov}]$ 값을 일정하다고 가정한 방법의 경우 12단, Maxwell-Stefan식에 선형화이론을 적용한 해와 일반해를 이용한 경우 10단으로 나타난다. $[N_{ov}]$ 값을 일정하다고 가정하여 예측한 경우 실제와 3단의 차이가 나타나지만, Maxwell-Stefan식에 선형화이론을 적용한 해와 일반해를 이용한 경우에는 1단의 차이가 나타난다.

따라서, MeOH/IPA/Water계와 같은 비이상계의 경우, $[N_{ov}]$ 값을 일정하다고 가정한 방법을 이용하여 단수를 예측하면 필요한 단수보다 많은 단수를 계산하게 되므로 Maxwell-Stefan식을 이용한 증류탑 설계가 더 정확하다는 것을 알 수 있다. 하지만, Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하여 계산하는 경우 수렴과정이 포함되어 있지

만, 그 결과가 선형화이론을 적용한 해를 이용한 계산결과와 거의 차이가 없으므로, 상대적으로 짧은 시간이 소요되는 선형화이론을 적용한 방법을 이용하는 것이 더 유리함을 알 수 있다.

5. 결 론

n-Hexane/n-heptane/n-octane계와 MeOH/IPA/Water계에 대한 증류 실험에서 측정한 조성분포와 각 방법에 의해 예측한 조성분포 비교를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) n-Hexane/n-heptane/n-octane계와 같은 이상적인 계일지라도 각 단에서 $[N_{ov}]$ 가 일정하다는 가정을 이용하여 예측한 조성분포는 실험값과 많은 차이를 나타내었다.

(2) n-Hexane/n-heptane/n-octane계에 대해 Maxwell-Stefan식을 이용하여 예측한 조성분포는 실험값과 거의 차이를 나타내지 않았다. 그러나, 수렴과정이 필요한 Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하는 것보다 선형화이론을 적용하여 구한 해를 이용하는 것이 유리하다.

(3) MeOH/IPA/Water계와 같은 비이상적인 계의 경우 Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하여 예측한 조성분포가 실험값과 가장 일치하는 것으로 나타났다. 따라서, 비이상계의 조성분포는 Maxwell-Stefan식의 일반해를 이용하여 예측하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

(4) 원하는 조성을 얻기 위해 필요한 증류탑의 단수를 계산할 때, n-hexane/n-heptane/n-octane계의 경우 방법들간의 별 차이를 나타내지 않았으나, MeOH/IPA/Water계의 경우 상당한 차이를 나타내었다. 따라서, 비이상계의 경우 Maxwell-Stefan식을 이용하여 단수를 계산하는 것이 바람직하다.

감 사

본 연구는 현대중공업(주)가 지원한 연구결과와 일부이며, 지원에 감사드립니다.

사용기호

- a : interfacial area per unit volume [m^2/m^3]
- A_b : active bubbling area on tray [m^2]
- B : inverse of binary diffusion coefficient [s/m^2]
- $[B]$: matrix function of inverted binary diffusion coefficients [s/m^2]
- c_t : mixture molar density [mol/m^3]
- D : Maxwell-Stefan diffusivity for pair i - j [m^2/s]
- H : froth height [m]
- $[I]$: identity matrix
- J : molar diffusion flux relative to the molar average velocity [$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$]
- K_{ov} : overall mass transfer coefficient [m/s]
- $[K_{ov}]$: matrix of multicomponent overall mass transfer coefficients [m/s]
- $[k]$: matrix of multicomponent zero mass transfer coefficients [m/s]
- $[k \cdot]$: matrix of multicomponent finite mass transfer coefficients [m/s]
- M_i : molar mass of component i [g/mol]
- N_i : molar flux of component i [$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$]
- N_t : mixture molar flux [$\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$]
- $[N_{ov}]$: Matrix of overall number of gas phase mass transfer units
- N_{ovb} : overall number of binary gas phase mass transfer units

- P : pressure [atm]
 r : coordinate direction or position [m]
 r_0 : inner edge of film [m]
 r_δ : outer edge of film [m]
 [R] : matrix auction of inverted binary mass transfer coefficients
 T : temperature [K]
 V : molar flow rate of mixture [mol/s]
 x_i : composition of component i in the liquid phase
 y_i : composition of component i in the vapor phase

그리스 문자

- η : dimensionless distance
 κ : Maxwell-Stefan mass transfer coefficient in a binary mixture [m/s]
 λ_{ij} : binary parameter of Wilson equation
 v : atomic diffusion volume
 (Φ) : column matrix of dimensionless mass transfer parameters
 $[\Phi]$: matrix of mass transfer rate factors
 $[\Psi]$: matrix of mass transfer rate factors in linearized film model

하첨자

- av : denotes that suitably averaged properties are used in the determination of the indicated parameter
 E : quantity entering zone under consideration
 i : component i property
 L : quantity leaving zone under consideration
 δ : quantity evaluated at position $\eta=\delta$
 0 : quantity evaluated at position $\eta=0$

참고문헌

- Gorak, A., Kraslawski, A. and Vogelpohl, A.: *Int. Chem. Eng.*, **30**, 1(1990).
- Wesselingh, J. A.: *Trans. IChemE.*, **75**, 529(1997).
- Young, G. C. and Weber, J. H.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 440(1972).
- Medina, A. G., Ashton, N. and McDermott, C.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 331(1978).
- Holland, C. D. and McMahon, K. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 431(1970).
- Krishna, R. and Sandart, G. L.: *Chem. Eng. Commun.*, **3**, 201(1979).
- Webb, D. R. and Panchal, C. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 85(1981).
- AIChE: "Bubble Tray Design Manual : Prediction of Fractionation Efficiency", AIChE, New York(1958).
- Gerster, J. A., Hill, A. B., Hochgraf, N. N. and Robinson, D. G.: "Tray Efficiencies in Distillation Columns", AIChE, New York (1958).
- Chan, H. and Fair, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **23**, 814(1984a).
- Zuiderweg, F. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1441(1982).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **3**, 198(1957).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **10**(4), 545(1964).
- Toor, H. L. and Burchard, J. K.: *AIChE J.*, **6**(2), 202(1960).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **10**, 448(1964).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **10**, 460(1964).
- Steward, W. E. and Prober, R.: *Ind. Eng. Che. Fund.*, **3**, 224 (1964).
- Krishna, R. and Standart, G. L.: *AIChE J.*, **22**(2), 383(1976).
- Wankat, P. C.: "Equilibrium Staged Separations", Elsevier, New York (1988).
- Talor, R. and Krishna, R.: "Multicomponent Mass Transfer", John Wiley & Sons, Inc., New York(1993).
- Krishnamurthy, R. and Taylor, R.: *AIChE J.*, **31**, 1973(1985c).
- Kang, Y. H., Choi, D. K., Lee, Y. Y. and Lee, Y. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 149(1991).
- McNair, H. M. and Bonelli, E. J.: "Basic Gas Chromatography", 5th ed.(1969).
- Leslie, E. H. and Carr, A. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 810(1925).
- El-Yafi, A. H., Martinez, H., Newsham, D. M. T. and Vahdat, N.: *J. Chem. Thermodyn.*, **8**, 1061(1976).
- David, R. L.: "Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press, New York(1994).
- Gmehling, J. and Onken, U.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Data Series", Vol. 1, Vol. 6, DECHEMA(1981).
- Fuller, E. N., Ensley, K. and Giddings, J. C.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 3679(1969).
- Vogelpohl, A.: *Instn. Chem. Eng. Symp. Sers.*, **56**, No. 2, 1(1979).
- Krishnamurthy, R. and Taylor, R.: *AIChE J.*, **31**, 456(1985c).