

회분식 증류탑을 이용한 아세톤-메탄올-2-프로판올계의 농도분포 및 Murphree 효율

김정근 · 김석종 · 주동표[†]

아주대학교 화학공학과
(1997년 12월 15일 접수, 1998년 5월 28일 채택)

Concentration Profiles and Murphree Efficiencies of Acetone-Methanol-2-Propanol System in a Batch Distillation Column

Jeung Kun Kim, Suk Jong Kim and Dong Pyo Ju[†]

Dept. of Chemical Engineering, Ajou University
(Received 15 December 1997; accepted 28 May 1998)

요 약

내경이 10 cm이고 10개의 단으로 구성된 다공판 증류탑을 사용하여 acetone-methanol-2-propanol계의 농도분포를 실험하고 계산치와 비교하였다. 실험은 1기압, 2.8 gmol/min의 증기속도 및 전환류 조건하에 수행되었다. 삼성분계의 농도분포는 AIChE, Zuiderweg, Harris 경험식에 의한 이성분계의 전달단위수 사용, 실험한 이성분계의 단효율을 이용한 Maxwell-Stefan식의 수치해 그리고 세 성분에 동일한 단효율을 적용한 5가지 방법으로 추정하였다. 계산치는 실험치와 전반적으로 잘 부합하였으며 특히 AIChE방법이 실험치를 0.32% 오차이내로 잘 모사하였다. 각 성분의 Murphree 효율은 60% 내외로 모든 단에서 거의 동일하였으나 methanol의 경우 탑내농도가 최대가 되는 단에서는 불연속적인 단효율을 나타내었다.

Abstract— Concentration profiles of acetone-methanol-2-propanol system, obtained experimentally using a 10 cm I.D., 10 stages sieve-plate distillation column, were compared to theoretical profiles. The experiments were performed under 1 atm, total reflux condition and 2.8 gmol/min of vapor boil-up rate. Theoretical profiles were calculated by five different methods: use of binary number of transfer units estimated by AIChE, Zuiderweg and Harris empirical correlations, numerical integration of the Maxwell-Stefan equation and use of constant Murphree efficiency for all components. All theoretical profiles were found to give good agreement with experimental ones, among which the profiles obtained using AIChE method showed the excellent coincidence within 0.32% AAD. Being about 60%, the component Murphree efficiencies were similar in most stages but discontinuity in efficiency for methanol was observed for such stage showing the maximum concentration in the column.

Key words: Ternary Batch Distillation, Concentration Profiles, Murphree Efficiency, Number of Transfer Units, Maxwell-Stefan Equation

1. 서 론

증류공정은 액체혼합물을 분리하는데 가장 널리 사용되는 분리조작의 하나로서 증류탑을 설계하고, 경제적인 운전을 하기 위해서는 계의 물질전달특성 및 단효율에 대한 이해가 필요하다. 이성분계를 처리하는 증류탑내의 물질전달특성 및 단효율에 대하여는 광범위한 연구[1-4]가 진행되었으나 다성분계에 대해 이용할 수 있는 정보는 매우 한정되어 있다[5, 7, 8]. 다성분계의 경우 osmotic diffusion, diffusion barrier 및 reverse diffusion이 일어날 수 있음을 Toor[6]가 이론

적으로 주장하고 또한 이 현상이 실험적으로 입증됨에 따라 다성분계의 물질전달 특성을 이해하고자 하는 많은 노력이 경주되고 있다.

다성분계 증류공정의 물질전달 특성을 고찰하기 위해서는 탑내의 농도분포를 정확히 모사할 수 있어야 한다. 이를 위하여 평형단 모델[10-13, 33] 또는 비평형단 모델[37, 38] 등이 사용되고 있다. 평형단 모델을 사용하여 다성분계 증류탑의 농도분포를 예측하기 위하여는 점효율 또는 다성분계를 구성하는 성분들로 이루어진 여러 이성분계의 전달단위수 값을 알아야 한다. Vogelpohl[8]은 내경이 30 cm인 bubble cap plate 38개를 20 cm 단간격으로 설치한 증류탑을 사용하여 acetone-methanol-water계 및 methanol-2-propanol-water계의 증류실험을 수행하고 계의 농도분포를 조사하였다. 그는 실험한 단

[†]E-mail : dpju@madang.ajou.ac.kr

효율로부터 이성분계의 전달단위수를 추정하고 이 값을 사용하여 Maxwell-Stefan식의 수치해를 구하였다. 한편 이성분계의 전달단위수는 여러 가지 경험식[14-16, 34-36]들을 이용하여도 추정할 수 있다. Aittamaa[33]는 평형단 모델을 사용하여 Vogel-pohl[8]의 삼성분계를 해석하였다. 계의 농도분포는 전달단위수를 추정하는 경험식에 따라 서로 다른 결과를 나타내었다.

이상을 종합할 때 다성분계 증류탑의 농도 분포는 이성분계의 단효율 또는 전달단위수를 사용하여 추정 가능함을 알 수 있으나 이를 위하여는 다양한 계에 대한 검토와 아울러 특정다성분계에 가장 적합한 추정방법에 대한 검토가 필요하다. 이에 따라 본 연구에서는 acetone-methanol-2-propanol의 이성분 및 삼성분계에 대해 상압, 전 환류 조건하에서 회분식 증류실험을 통하여 각 성분들의 농도분포와 단효율을 실측하고 이를 다섯가지 방법에 의한 추정치와 비교함으로써 본 삼성분계에 대한 이들 방법들의 상대적 적합성을 검토함과 아울러 계의 단효율 특성을 고찰하였다. 삼성분계의 농도분포 추정은 이성분계 기액상의 전달단위수를 경험식으로부터 추정하는 방법과 단효율로부터 총괄 전달단위수를 구한 다음 Maxwell-Stefan식의 수치해를 구하는 방법을 사용하였다. 전달단위수에 대한 경험식은 AIChE[14], Zuiderweg[16], Harris방법[34]을 검토하였고 수치해를 위하여는 실측한 단효율 또는 평균 단효율을 적용하였다.

2. 삼성분계의 농도분포 추정

2-1. 경험식에 의한 기액상의 전달단위수의 이용

n 개의 성분으로 이루어진 다성분계의 경우 임의의 단을 통과하면서 이룩된 기상 조성변화는 단효율행렬 $[E^{MV}]$ 를 사용하여 다음과 같이 표현된다[9].

$$(\bar{y}_L - y_E) = [E^{MV}](y^* - y_E) \quad (1)$$

여기서 $(\bar{y}_L - y_E)$ 와 $(y^* - y_E)$ 는 $n-1$ 차원의 열 행렬이며, 행렬 $[E^{MV}]$ 는 $n-1 \times n-1$ 의 차원을 갖는 정방 행렬로서 다음 관계로부터 구할 수 있다.

$$[E^{MV}] = [\exp([E_{OV}][A]) - [I]][A]^{-1} \quad (2)$$

$$[E_{OV}] = [I] - [Q] \quad (3)$$

$$[Q] = \exp(-[N_{OV}]) \quad (4)$$

$$[A] = \left(\frac{V}{L} \right) [M] \quad (5)$$

$$[M] = [K][\Gamma] \quad (6)$$

행렬 $[I]$ 는 $n-1 \times n-1$ 의 차원을 갖는 단위 행렬이며, 평형상수 행렬 $[K]$ 및 열역학적 보정인자행렬 $[\Gamma]$ 는 액상의 비이상성을 보정하는 인자로서 다음과 같은 원소를 갖고 여러 열역학적 모델들이 이용될 수 있다.

$$K_{ij} = \frac{\partial y_i^*}{\partial x_j} \quad (i, j=1, 2, \dots, n-1) \quad (7)$$

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad (i, j=1, 2, \dots, n-1) \quad (8)$$

식 (4)의 총괄전달단위수 행렬 $[N_{OV}]$ 는 기상과 액상에 대한 전달단위수 행렬 $[N_V]$ 와 $[N_L]$ 을 사용하여 다음과 같이 표시된다.

$$[N_{OV}]^{-1} = [N_V]^{-1} + [A][N_L]^{-1} \quad (9)$$

삼성분계의 경우 전달단위수 행렬 $[N_V]^{-1}$ 와 $[N_L]^{-1}$ 의 원소들은 이성분

계의 전달단위수(N_{12} , N_{13} , N_{23}) 및 삼성분계의 조성(z_1 , z_2 , z_3)을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} N_{11} &= N_{13}(z_1 N_{23} + (1 - z_1) N_{12})/S \\ N_{12} &= z_1 N_{23}(N_{13} - N_{12})/S \\ N_{21} &= z_2 N_{13}(N_{23} - N_{12})/S \\ N_{22} &= N_{23}(z_2 N_{13} + (1 - z_2) N_{12})/S \\ S &= z_1 N_{23} + z_2 N_{13} + z_3 N_{12} \end{aligned} \quad (10)$$

본 연구에서는 AIChE[14], Zuiderweg[16] 및 Harris의 경험식[34]으로부터 이성분계의 전달단위수를 추정하여 삼성분계의 농도분포를 계산하였다.

식 (1)로부터 삼성분 증류탑내의 농도분포는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \bar{y}_{1L} &= y_{1E} + E_{11}^{MV}(y_1^* - y_{1E}) + E_{12}^{MV}(y_2^* - y_{2E}) \\ \bar{y}_{2L} &= y_{2E} + E_{21}^{MV}(y_1^* - y_{1E}) + E_{22}^{MV}(y_2^* - y_{2E}) \\ \bar{y}_{3L} &= 1 - \bar{y}_{1L} - \bar{y}_{2L} \end{aligned} \quad (11)$$

2-2. 총괄 전달단위수를 이용한 Maxwell-Stefan식의 수치 해법

삼성분계의 경우 단을 가로질러 흐르는 액체를 관통하여 올라가는 미소 증기에 대한 물질수지는 기상에 대한 총괄 물질전달계수를 사용하여 다음과 같이 표현된다[39].

$$\begin{aligned} dy_1 &= k_{11}(y_1^* - y_1)dz' + k_{12}(y_2^* - y_2)dz' \\ dy_2 &= k_{21}(y_1^* - y_1)dz' + k_{22}(y_2^* - y_2)dz' \end{aligned} \quad (12)$$

식 (12)는 Maxwell-Stefan식의 약식 표현으로서 k_{ij} 는 이성분계의 총괄 전달단위수와 삼성분계의 조성을 사용하여 다음과 같은 상관관계식으로부터 결정된다.

$$\begin{aligned} k_{11} &= [(1 - y_1)(\text{Nog})_{12}(\text{Nog})_{13} + y_1(\text{Nog})_{13}(\text{Nog})_{23}]/\Theta \\ k_{12} &= [y_1(\text{Nog})_{23}[(\text{Nog})_{13} - (\text{Nog})_{12}]]/\Theta \\ k_{21} &= [(y_2)(\text{Nog})_{13}[(\text{Nog})_{23} - (\text{Nog})_{12}]]/\Theta \\ k_{22} &= [(1 - y_2)(\text{Nog})_{12}(\text{Nog})_{23} + y_2(\text{Nog})_{13}(\text{Nog})_{23}]/\Theta \\ \Theta &= (\text{Nog})_{12} + [(\text{Nog})_{23} - (\text{Nog})_{12}]y_1 + [(\text{Nog})_{13} - (\text{Nog})_{12}]y_2 \end{aligned} \quad (13)$$

이성분계의 총괄 전달단위수는 Murphree 점효율을 사용하여 다음식으로부터 추정될 수 있다.

$$\text{Nog}_{ij} = -\ln[1 - (Eog)_{ij}] \quad (14)$$

삼성분계에 대한 농도 분포는 식 (12)의 수치해를 통하여도 구할 수 있다. 본 연구에서는 실측한 이성분계의 효율 및 평균 효율을 식 (14)에 적용하여 Nog 를 추정한 다음, 식 (12)를 4차의 Runge-Kutta법을 사용하여 해석함으로써 농도분포를 추정하였다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

본 실험에 사용된 회분식 증류장치는 내경이 10 cm, 단간격이 15 cm인 10개의 단으로 구성된 다공판탑으로 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. Column은 pyrex glass로 제작하여 내부의 흐름상태를 관찰할 수 있도록 하였으며 주요 규격을 Table 1에 수록하였다. 재비기는 용량이 20 l이며 3.6 kw의 mantle를 사용하여 가열하였고 기액상의 시료채취 및 온도 측정이 가능하도록 단마다 sampling tap을 설치하였다. 탑 상부와 하부에는 유량측정을 할 수 있도록 rotameter를 설치하였으며 탑 상·하부 사이의 압력강하는 manometer를 사용

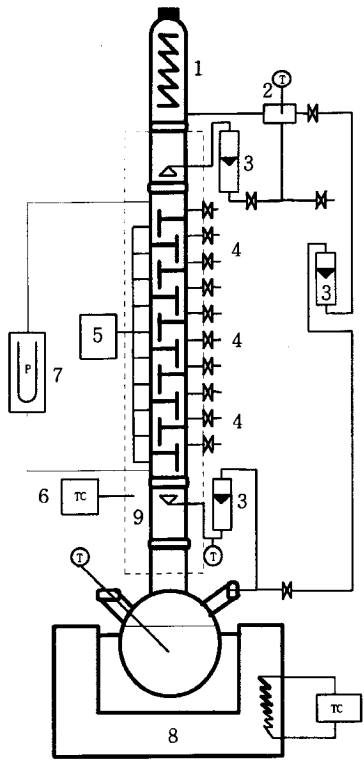


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1. Condenser | 6. Temperature controller |
| 2. Reflux divider | 7. Manometer |
| 3. Flow meter | 8. Mantle |
| 4. Sampling valves | 9. Insulation |
| 5. Temperature measurement | |

Table 1. Specification of sieve plate column

Column diameter(mm)	100
Number of plates	10
Plate spacing(mm)	150
Number of holes per plate	251
Diameter of holes(mm)	2
Weir length(mm)	84
Weir height(mm)	5

하여 측정하였다.

3-2. 실험방법

실험은 acetone-methanol, acetone-2-propanol, methanol-2-propanol의 이성분계 증류실험과 acetone-methanol-2-propanol의 삼성분계 실험을 하되 모두 상압하에서 전환류 조건으로 수행하였다.

Weeping이 일어나지 않는 boil-up rate를 결정하기 위해서 순수한 물질에 대해 mantle의 가열속도를 여러 가지로 변화시켜 압력강하 및 유동상태를 관찰하였으며 boil-up rate가 2 gmol/min 이상인 경우는 weeping이 일어나지 않음을 확인하였다.

이성분계 및 삼성분계 증류실험은 2.8 gmol/min의 boil-up rate를 유지하면서 Table 2와 3에 표시한 초기 조성을 갖는 시료를 다음과정에 따라 증류하였다. 먼저 재비기에 약 15l 정도 시료를 채운 후 가열하여 증기를 발생시킨 다음 매 30분 간격으로 각 단의 액상과 기상의 조성을 조사하였다. 대략 2시간이 경과하면 각 단의 기-액상의 조성은 일정한 값을 나타내었으나 실험의 정확성을 기하기 위해 탑이 정상상태에 도달한 후에도 1시간 동안 더 운전하였으며 탑상

Table 2. Feed compositions of binary system

Component(1-2)	Feed composition (wt% component 1)
Acetone-Methanol	9.2-30
Acetone-2-Propanol	9.3-31
Methanol-2-Propanol	9.7-31

Table 3. Feed compositions of ternary system

Run no.	Feed composition(wt%) Acetone(1)-Methanol(2)-2-Propanol(3)
1	17.41-35.15-47.14
2	15.75-20.02-64.23
3	8.47-22.06-69.47
4	7.84-25.87-66.29
5	8.80-21.77-69.43
6	6.91-31.04-62.05
7	5.65-30.82-63.54

Table 4. Binary parameter of the Wilson equation

i	j	Binary system	$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ (cal/gmol)	$\lambda_{ji} - \lambda_{jj}$ (cal/gmol)
1	2	Acetone(1)-Methanol(2)	-128.1900	498.9400
1	3	Acetone(1)-2-Propanol(3)	205.7209	265.4683
2	3	Methanol(2)-2-Propanol(3)	231.9242	0.1696

부와 하부에서 유량과 압력차 및 각 단의 온도를 실측하고 sampling tap으로부터 액상과 기상의 시료를 채취하여 gas chromatograph를 사용하여 분석함으로써 농도 분포를 실측하였다.

3-3. 분석

시료의 분석은 chromosorb로 충전된 stainless steel column(1/8 inch × 1.5 ft)을 사용하여 TCD가 부착된 G.C.(Hewlett Packard, 5890 series II plus)로 분석하였다. 분석조건은 oven temperature는 180 °C, injection temperature는 200 °C 그리고 detector temperature는 250 °C이다. 시료의 분석오차는 0.5 mol% 이내이다.

3-4. 상평형 Data

Acetone-methanol-2-propanol계에 대한 이성분계 및 삼성분계의 기-액 상평형값은 농도분포 및 단효율을 예측하는데 필요하다. 이때 이성분계 및 삼성분계의 기-액 상평형값은 실측된 액상조성의 bubble point를 계산하여 결정하였고 액상의 활동도 계수는 Wilson model[32]을 사용하여 계산하되 binary parameter들은 문헌[17, 18]에 보고된 값을 이용하였고 이를 Table 4에 나타내었으며 물부피는 Hankins 등 [20]이 제안한 식을 사용하여 추정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 이성분계의 기액상 전달단위수

Acetone-methanol, acetone-2-propanol 및 methanol-2-propanol의 세 쌍의 이성분계의 기상전달단위수(N_g)와 액상전달단위수(N_L)를 AICHe, Zuideweg 및 Harris의 경험식을 이용하여 조사하였다. 전달단위수는 본 연구에 사용된 장치의 특성치, 조작조건 및 물성치들을 경험식에 대입하여 추정하였다. 물성치는 실측한 각 단의 농도와 온도를 문헌식[19-31]에 대입하여 계산하였다.

Fig. 2는 acetone-methanol계의 N_g 와 N_L 을 세 경험식을 이용하여

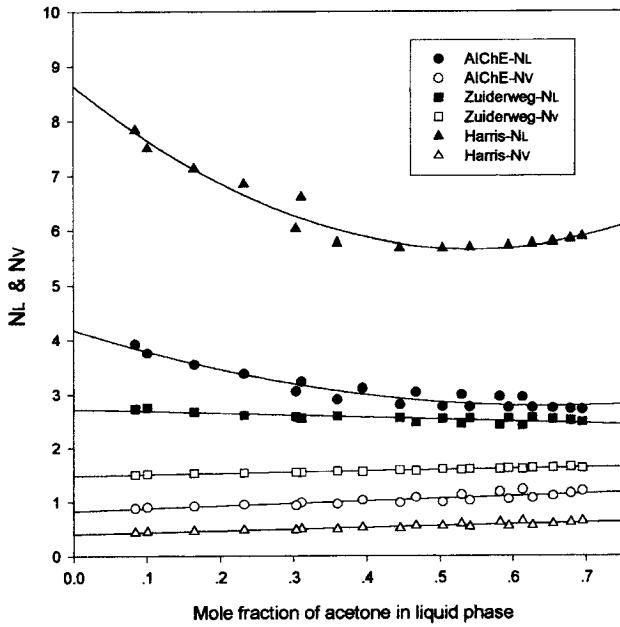


Fig. 2. Comparison of N_L and N_V for acetone-methanol system.

추정하고 이를 조성의 함수로 표시한 것이다. N_V 는 경험식에 관계없이 조성변화에 거의 영향을 받지 않는 반면 N_L 은 경험식에 따라 거의 일정한 값을 나타내거나(Zuiderweg 방법) 조성변화에 따라 값이 달라지는 것으로 나타났다(AIChE 및 Harris 방법). 또한 전달단위수 N_V , N_L 의 값 및 N_V/N_L 의 비는 경험식에 따라 상당히 차이를 나타내며 Fig. 3과 4에서 보는 바와 같이 acetone-2-propanol계와 methanol-2-propanol계에서도 이와 유사한 거동을 나타냄을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 여러 가지 경험식으로 추정된 이성분계의 전달단위수를 평형단모델에 적용하여 삼성분계 농도분포를 예측할 경우 방법에 따라 상당한 차이가 있을 것으로 예상되었다.

4.2. 이성분계의 단효율

식 (12), (13)을 사용하여 삼성분계의 농도분포를 추정하기 위해서

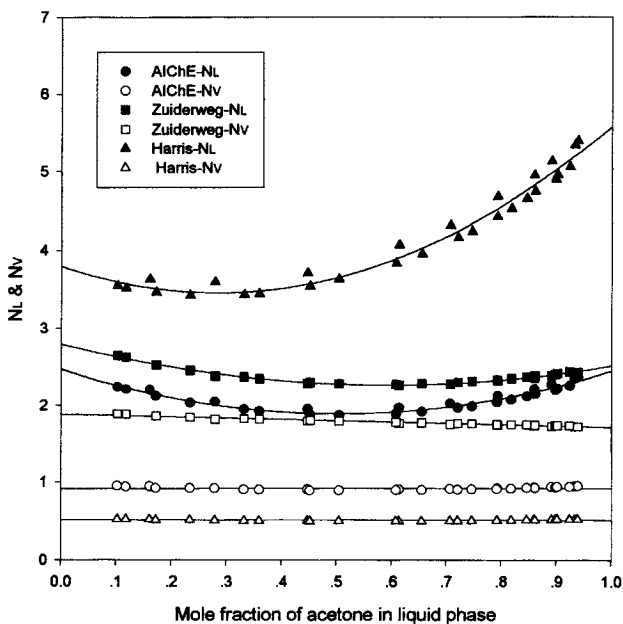


Fig. 3. Comparison of N_L and N_V for acetone-2-propanol system.

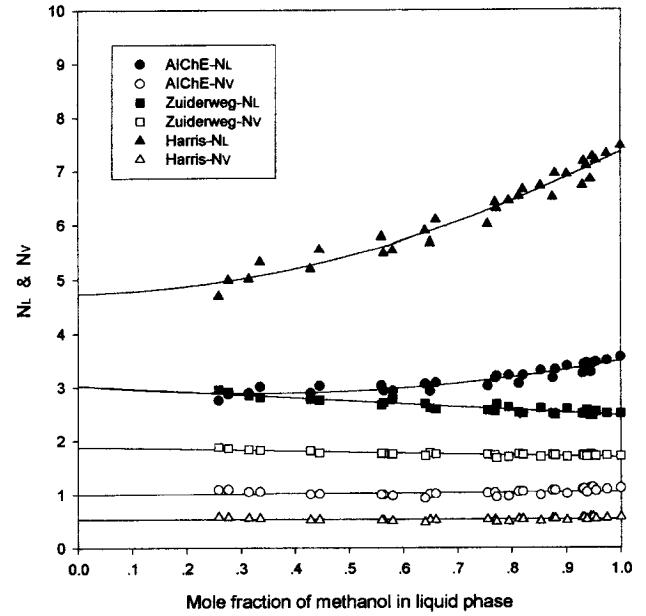


Fig. 4. Comparison of N_L and N_V for methanol-2-propanol system.

는 이성분계의 점효율이 필요하다. 본 실험에서는 column의 내경이 작기 때문에 각 plate에서 액상이 완전 혼합된다고 생각하여 단효율을 점효율로 가정하였다.

Fig. 5-7은 acetone-methanol, acetone-2-propanol 및 methanol-2-propanol계에 대한 실험된 농도분포와 Murphree 단효율 사이의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 5는 acetone-methanol계에 대한 결과로서 단효율은 50 %에서 70 % 사이에서 농도증가에 따라 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면 acetone-2-propanol계(Fig. 6)에서는 농도증가에 따라 단효율은 조금씩 증가하는 것으로 나타났다. Methanol- 2-propanol계(Fig. 7)는 단효율에 대한 농도의 영향이 가장 큰 것을 알 수 있다. Vogelpohl[8]은 methanol-water계의 경우 조성에 따라 단효율이 30 % 정도 변화되는 실험적 결과를 보고한 바 있다. Fig. 5-7에 표시한 세 쌍의 이성분계 단효율은 대략 60 % 내외의 것으로 나타나고 있으나 농도에 따른 단효율의 변화가 관찰되었으므로 이들 사이의

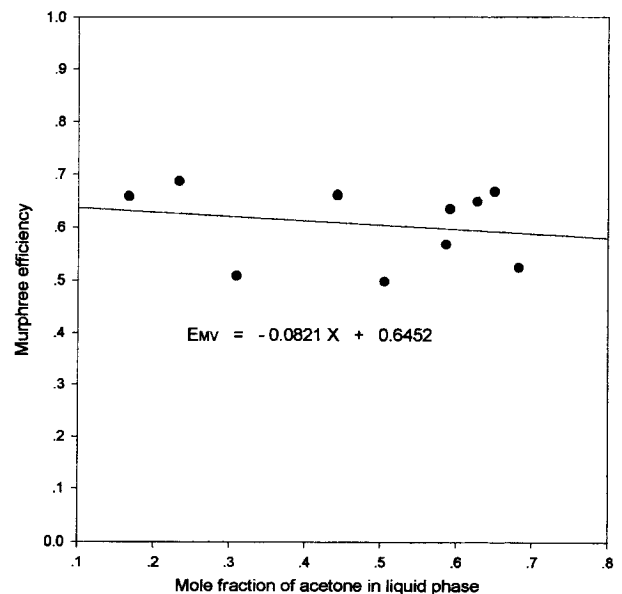


Fig. 5. Murphree efficiency for acetone-methanol system.

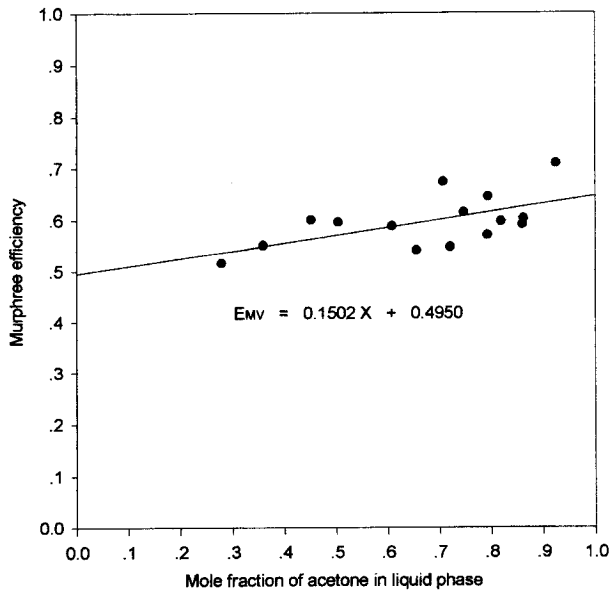


Fig. 6. Murphree efficiency for acetone-2-propanol system.

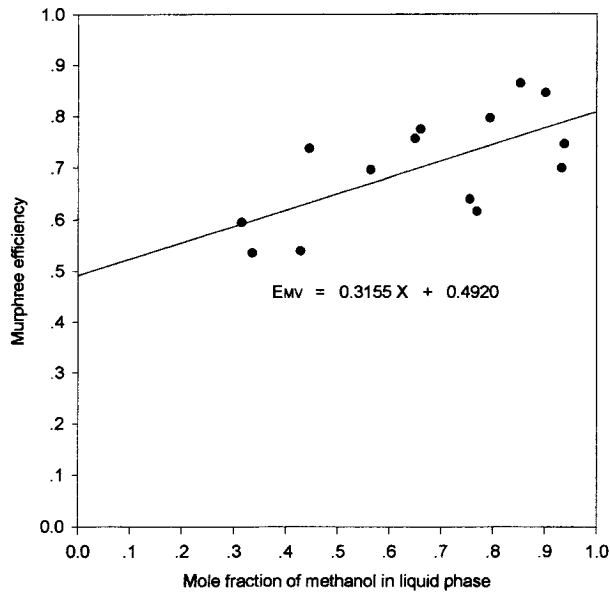


Fig. 7. Murphree efficiency for methanol-2-propanol system.

정량적인 관계식을 구하고 이를 그림에 첨부하였다.

4-3. Acetone-Methanol-2-Propanol계의 농도 분포

Fig. 8 및 9는 acetone-methanol-2-propanol계에 대하여 실측된 각 성분의 농도분포를 여러 가지 방법으로 추정된 농도분포와 비교한 것이다. 농도분포의 추정은 이성분계의 전달단위수에 대한 경험식 이용(AIChE/Zuiderweg/Harris 방법), 총괄전달단위수를 사용한 Maxwell-Stefan식의 수치해 및 모든 성분에 대하여 동일한 Murphree 효율을 적용하는 다섯가지 방법을 검토하였다. 각 성분의 Murphree 효율은 Fig. 5-7을 볼 때 농도변화에 따라 값이 달라지는 경향을 나타내고 있다. 그러나 다성분계 증류탑의 설계시 모든 성분에 대하여 동일한 단효율을 적용하기도 하는 점을 고려하여 본 연구에서는 60%의 동일한 효율을 가정하였다. 농도분포의 추정은 다음과 같은 순서로 수행하였다. 먼저 삼성분 증류탑의 하단(1번째 단)에서 유출되는 실측

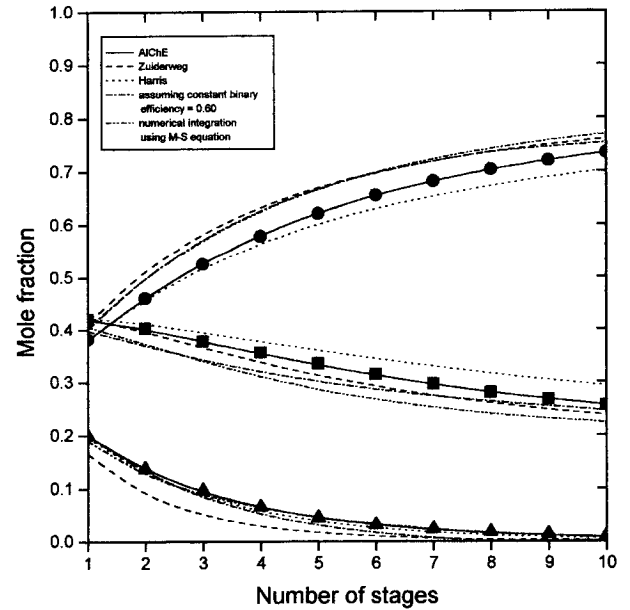


Fig. 8. Comparison of experimental and calculated concentration profiles of ternary system(Run #1).

Symbols represent the experimental data, ● Acetone; ■ Methanol; ▲ 2-Propanol.

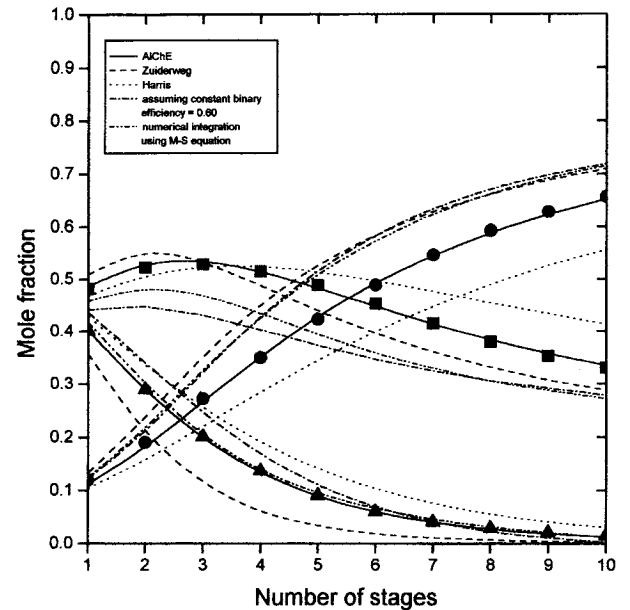


Fig. 9. Comparison of experimental and calculated concentration profiles of ternary system(Run #4).

Symbols represent the experimental data, ● Acetone; ■ Methanol; ▲ 2-Propanol.

한 삼성분 액상조성 $x_i(i=1, 2, 3)$ 로부터 $i-j$ 이성분계에 대한 pseudobinary 조성 x'_{ij} 을 관계식

$$x'_{ij} = \frac{x_i}{x_i + x_j} \quad (15)$$

에 따라 계산하고 Fig. 2-7을 이용하여 전달단위수 N_v , N_L 및 단효율을 추정하였다. 식 (11)과 (12)에 의하여 계산된 1번째 단을 떠나는 증기상의 삼성분 조성은 전환류조건하에서는 2번째 단에서 유출되

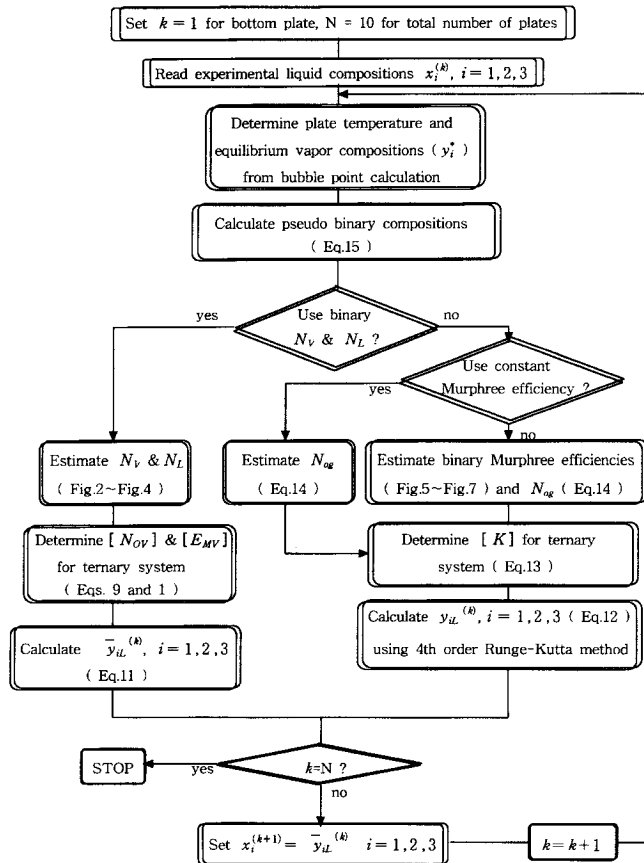


Fig. 10. Calculation procedure for the composition profiles.

는 액상의 조성과 동일하므로 이 증기상 조성에 대한 pseudobinary 조성을 다시 계산하고 같은 방법으로 단을 상승하면서 모든 단에 대한 농도분포를 계산하였다. Fig. 10에 이상의 계산과정을 나타내었다.

추정된 농도분포는 방법에 관계없이 어느 경우나 실측한 농도분포를 비교적 잘 모사하였다. Table 5는 다섯가지 방법에 대한 추정치와 실측치 사이의 평균절대오차를 수록한 것이다. Zuiderweg 및 Harris 방법은 각각 4.2 % 및 3.5 %, Maxwell-Stefan 수치해는 4.1 %, 일정한 단효율을 적용할 경우는 4.9 % 오차내에서 실측치를 모사하는 반면 AICHE 방법은 0.32%의 오차내에서 실측치와 부합하였다.

이상의 결과로부터 acetone-methanol-2-propanol계의 농도분포를 추정하는 경우에는 검토한 다섯가지 방법 중 AICHE방법이 가장 적합함을 알 수 있었다. 한편 경험식에 의한 전달단위수를 사용할 경우 동일 조성에 대한 이성분계의 전달단위수값(Fig. 2-4)들이 경험식과 계에 따라 큰 편차가 있음에도 불구하고 삼성분 농도분포를 4.2 % 이내로 비교적 잘 모사함을 알 수 있었으며 다양한 계에 대한 추가적인 고찰이 요청된다.

4-4. Acetone-Methanol-2-Propanol계의 Murphree 단효율

실측된 농도분포를 사용하여 stage 별로 계산한 각 성분의 Murphree 단효율을 Fig. 11 및 12에 나타내었다. Murphree 단효율은 계산에 사용되는 농도값에 대단히 민감하여 측정오차가 포함되어 있는 실측농도를 사용할 경우 약간의 농도 차이에도 상당히 다른 결과를 나타낼 수 있다. Fig. 13 및 14는 Fig. 11과 12의 단효율 분포를 AICHE 방법을 사용하여 추정된 농도를 사용하여 다시 표시한 것으로서 실측한 단효율을 잘 모사하면서 보다 안정적인 단효율 분포를 나타냄을 알 수 있다. Fig. 11-14를 검토할 때 Murphree 효율은 탑내

Table 5. Comparison of average absolute deviation

Run no.	Component	AAD				
		AICHE	Zuiderweg	Harris	Num. int.	Const. eff.
1	Δy_1	0.0005	0.0411	0.0194	0.0395	0.0364
	Δy_2	0.0012	0.0158	0.0248	0.0372	0.0247
	Δy_3	0.0012	0.0256	0.0054	0.0036	0.0120
2	Δy_1	0.0030	0.0374	0.0063	0.0510	0.0572
	Δy_2	0.0012	0.0043	0.0041	0.0531	0.0586
	Δy_3	0.0026	0.0377	0.0065	0.0177	0.0033
3	Δy_1	0.0064	0.0559	0.0361	0.0568	0.0701
	Δy_2	0.0037	0.0168	0.0166	0.0508	0.0799
	Δy_3	0.0033	0.0478	0.0225	0.0122	0.0104
4	Δy_1	0.0043	0.0710	0.0730	0.0610	0.0645
	Δy_2	0.0044	0.0379	0.0414	0.0673	0.0820
	Δy_3	0.0010	0.0451	0.0385	0.0066	0.0227
5	Δy_1	0.0038	0.0682	0.0532	0.0649	0.0772
	Δy_2	0.0038	0.0268	0.0250	0.0604	0.0922
	Δy_3	0.0011	0.0531	0.0352	0.0078	0.0161
6	Δy_1	0.0062	0.0640	0.0720	0.0541	0.0565
	Δy_2	0.0053	0.0342	0.0418	0.0598	0.0703
	Δy_3	0.0021	0.0399	0.0339	0.0064	0.0206
7	Δy_1	0.0042	0.0727	0.0839	0.0590	0.0575
	Δy_2	0.0055	0.0456	0.0511	0.0724	0.0756
	Δy_3	0.0018	0.0412	0.0387	0.0142	0.0261
Average deviation	$\Delta \bar{y}_1$	0.0041	0.0586	0.0491	0.0552	0.0599
	$\Delta \bar{y}_2$	0.0036	0.0259	0.0293	0.0573	0.0690
	$\Delta \bar{y}_3$	0.0019	0.0415	0.0258	0.0098	0.0159
	$\Delta \bar{y}$	0.0032	0.0420	0.0347	0.0408	0.0483

$$AAD = \frac{1}{N} \sum |y_{exp} - y_{cal}|$$

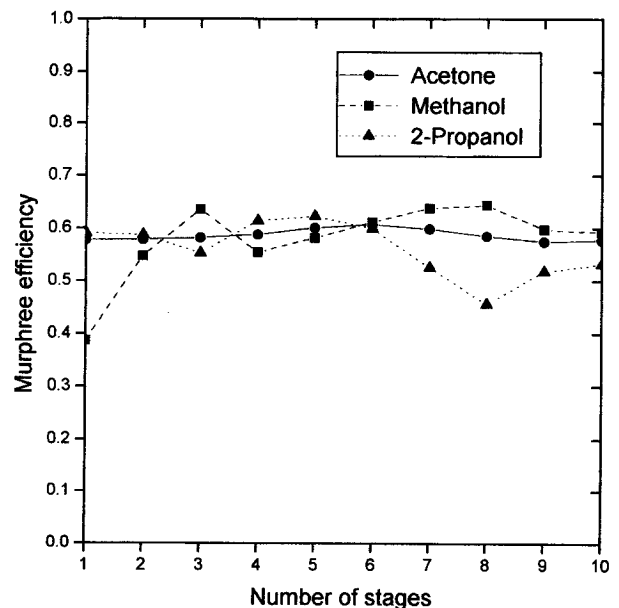


Fig. 11. Experimental component Murphree efficiencies of ternary system(Run #1).

에 형성된 각 성분의 농도 profile과 직접적인 관련이 있는 것으로 판단된다. 탑을 상승하면서 농도가 단조증가하는 acetone과 단조감소하는 2-propanol은 stage에 관계없이 거의 일정한 단효율을 나타내는 반면 methanol은 조성이 단조감소할 때는(Fig. 8) 효율이 거의 일정하나(Fig. 11, 13) 조성이 최고치를 갖는 경우(Fig. 9)에는 해당되

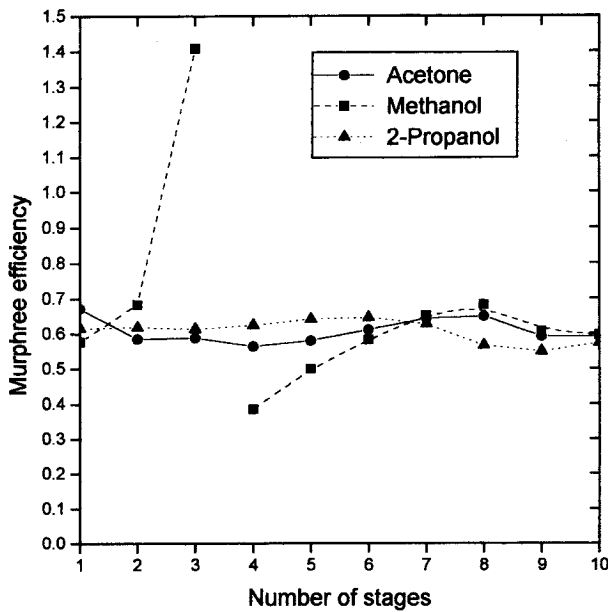


Fig. 12. Experimental component Murphree efficiencies of ternary system (Run #4).

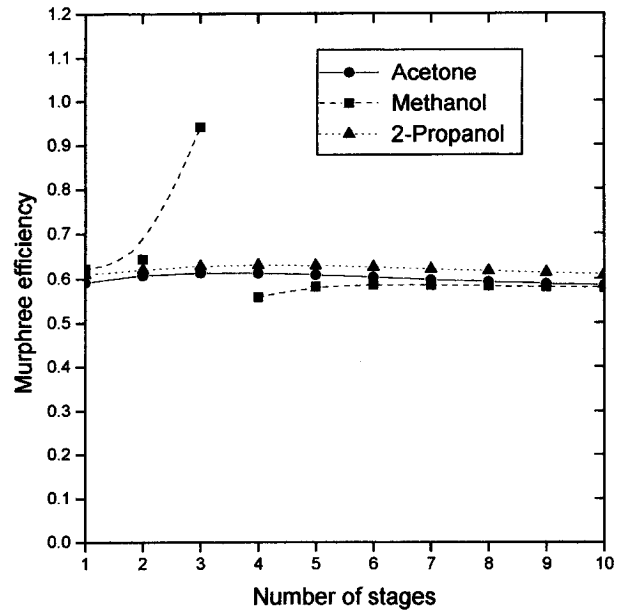


Fig. 14. Estimated component Murphree efficiencies of ternary system (Run #4).

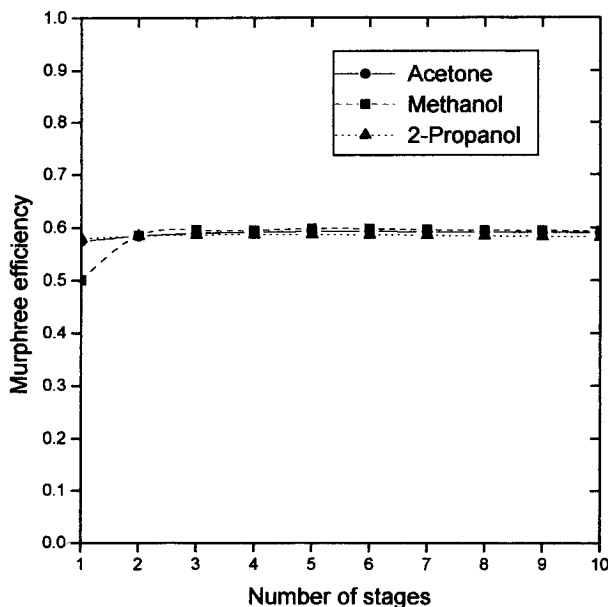


Fig. 13. Estimated component Murphree efficiencies of ternary system (Run #1).

는 단의 전후에서 불연속적인 단효율을 나타냄을 알 수 있다(Fig. 12, 14). Aittamaa[33], Vogelpohl[8] 및 강[40] 등에 의해서도 관찰된 바 있는 이러한 현상은 Murphree 단효율의 정의로부터 비롯된 것으로서 탑내의 농도분포가 단조증가하거나 감소하지 않는 성분에 대하여 농도의 변곡점을 나타내는 단 전후에서는 식 (1)의 y' 와 y_e 의 차이가 매우 작아짐에 연유한다.

Vogelpohl은 methanol-2-propanol-water계에 대하여 각 성분의 단효율은 조성에 큰 영향을 받으며 성분별로 서로 다른 단효율을 갖는다고 보고하였으나 acetone-methanol-2-propanol계에 대한 본 연구에서는 methanol의 조성이 최고값을 기록하는 stage의 methanol 효율을 제외한 모든 성분들의 효율은 어느 stage에서나 60 % 내외로 거

의 비슷함을 알 수 있었다.

5. 결 론

전환류조건하에서 작동하는 다공판 증류탑을 사용하여 acetone-methanol-2-propanol계의 이성분 및 삼성분 증류실험을 하고 실측한 농도분포와 여러 가지 방법으로 추정된 농도분포를 비교하였다. 농도분포의 추정은 AICHe, Zuiderweg, Harris의 경험식을 이용한 이성분계의 전달단위수 사용, 실측한 이성분계의 단효율을 이용한 Maxwell-Stefan식의 수치해, 평균단효율 사용 등 다섯가지 방법을 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 본 삼성분계 증류탑의 농도분포는 검토한 어느 방법을 사용하더라도 5 % 이내로 실측치를 모사할 수 있다.
- (2) 다섯가지의 방법 중 특히 AICHe 방법이 본 삼성분계에 가장 적합하였으며 실측치와 0.32 %의 오차 이내로 부합하였다.
- (3) 실측한 농도대신 잘 추정된 농도분포를 사용할 경우 Murphree의 단효율 거동을 더욱 안정하게 나타낼 수 있다.
- (4) 본 삼성분계의 경우 Murphree의 단효율은 모든 stage에서 성분에 관계없이 60 % 내외의 효율을 갖는다. 다만 methanol의 경우 농도가 탑내에서 최대치를 나타내는 stage에서는 불연속적인 단효율거동을 나타낸다.

사용기호

- $[E^{MV}]$: matrix of Murphree tray efficiency [-]
 E_{og} : Murphree point efficiency for binary system [-]
 $[E_{ov}]$: matrix of Murphree point efficiency [-]
 $[I]$: identity matrix [-]
 $[K]$: diagonal matrix of the first $(n - 1)$ K values [-]
 K_{ij} : equilibrium ratio for component i, j [-]
 k_{ij} : overall vapor phase mass transfer coefficient [-]
 L : molar flow rate of the liquid phases leaving the tray [mole/s]

[M]	: matrix of equilibrium constants [-]
N	: number of stages
N_{ij}	: elements of $[N_v]^{-1}$ and $[N_L]^{-1}$ defined by Eq. (10)
N_{ij}	: number of transfer units in binary system [-]
$[N_L]$: matrix of numbers of transfer units for the liquid phase [-]
Nog	: overall number of transfer units for binary system [-]
$[N_{ov}]$: matrix of overall number of transfer units [-]
$[N_v]$: matrix of numbers of transfer units for the vapor phase [-]
V	: molar flow rate of the vapor phases leaving the tray [mole/s]
x	: mole fraction of liquid phase [-]
x'	: pseudobinary composition defined by Eq. (15) [-]
y	: mole fraction of vapor phase [-]
y_E	: entering vapor-phase mole fraction [-]
\bar{y}_L	: average exiting vapor-phase mole fraction [-]
z	: mole fraction of the appropriate phase [-]
z'	: dimensionless coordinate in vapor flow direction [-]
[]	: square matrix, $(n-1) \times (n-1)$
()	: column matrix of dimension $(n-1)$
$[]^{-1}$: inverted matrix

그리스 문자

γ	: activity coefficient
Γ_{ij}	: thermodynamic correction factor
δ_{ij}	: Kronecker delta
Λ	: stripping factor

상첨자

L	: liquid phase
V	: vapor phase
*	: equilibrium

하첨자

1, 2, 3	: component indices
i, j, k	: component indices
L	: liquid phase
OV	: overall parameter referred to the vapor phase
V	: vapor phase

참고문헌

- Murphree, E. V.: *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 747, 960(1925).
- Hausen, H.: *Chem. Ing. Tech.*, **25**, 595(1953).
- Standart, G. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 611(1965).
- Holland, C. L.: "Fundamentals and Modeling of Separation Processes", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ(1975).
- Taylor, R. and Krishna, R.: "Multicomponent Mass Transfer", Wiley(1993).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **3**(2), 198(1957).
- Toor, H. L. and Burchard, J.: *AIChE J.*, **6**(2), 202(1960).
- Vogelpohl, A.: *Chem. Eng. Symp. Ser.*, **56**, 2, 1, 25(1979).
- Krishna, R. and Standart, G. L.: *AIChE J.*, **22**, 383(1976).
- Toor, H. L.: *AIChE J.*, **10**, 448, 460(1964).
- Stewart, W. E. and Prober, R.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**, 224(1964).
- Krishna, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 219(1981).
- Taylor, R. and Smith, L. W.: *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 361(1982).
- AIChE, Bubble Tray Design Manual: Prediction of Fractionation Efficiency, AIChE, New York(1958).
- Chan, H. and Fair, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **23**, 820(1984).
- Zuiderweg, F. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1441(1982).
- Gültekin, N.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 132(1990).
- Gültekin, N.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 168(1989).
- Antoine, C.: *Compt. Rend.*, **107**, 681(1888).
- Hankins, R. W. and Thomson, G. H.: *AIChE J.*, **25**, 653(1979).
- Lee, B. I. and Kesler, M. G.: *AIChE J.*, **21**, 510(1975).
- Chung, T. H., Lee, L. L. and Starling, K. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 6(1984).
- Reichenberg, D.: NPL Rept. Chem. 29, National Physical Laboratory, Teddington, England, May(1974).
- Reichenberg, D.: Natl. Eng. Lab. Rept. Chem. 53, East Kilbride, Glasgow, Scotland(1977).
- Reichenberg, D.: Symp. Transp. Prop. Fluids and Fluid Mixtures, Natl. Eng. Lab., East Kilbride, Glasgow, Scotland(1979).
- van Velzen, D., Cardozo, R. L. and Langenkamp, H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 20(1972).
- Yaws, C. L., Miller, J. W., Shah, P. N., Schorr, G. R. and Patel, P. M.: *Chem. Eng.*, **83**(25), 153(1976).
- Grunberg, L. and Nissan, A. H.: *Nature*, **164**, 799(1949).
- Wilke, D. R. and Chang, P.: *AIChE J.*, **1**, 264(1955).
- Vignes, A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 189(1966).
- Macleod, D. B.: *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 38(1923).
- Wilson, G. M. J.: *Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
- Aittamaa, J.: *Kem-Kemi*, **8**, 295, 317(1981).
- Harris, I. J.: *Brit. Chem. Eng.*, **40**(6), 377(1965).
- Dieter, K. and Hundertmark, F. G.: *Chem. Ing. Techn.*, **35**, 620(1963).
- Hughmark, G. A.: *AIChE J.*, **17**, 1295(1970).
- Krishnamurthy, R. and Taylor, R.: *AIChE J.*, **31**, 449(1985).
- Krishnamurthy, R. and Taylor, R.: *AIChE J.*, **31**, 456(1985).
- Diener, D. A. and Gerster, J. A.: *I&EC Proc. Des. and Dev.*, **7**(3), 335(1968).
- Kang, Y. W., Choi, D. K., Lee, Y. Y. and Lee, W. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**(2), 149(1991).