

## IPA-Water-Entrainer계의 상평형 및 공비증류 공정설계에 관한 연구

송정식 · 강태인 · 박상진<sup>†</sup>

동국대학교 화학공학과  
(2000년 3월 7일 접수, 2000년 7월 31일 채택)

### Phase Behavior of IPA-Water-Entrainer and Process Design on IPA Azeotropic Distillation Process

Jung-Sik Song, Tae-In Kang and Sang-Jin Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715  
(Received 7 March 2000; accepted 31 July 2000)

#### 요 약

국내 공정 산업계의 현재 추세는 단순한 세부설계에서 탈피하여 기본설계능력을 확보하는 방향으로 나아가고 있으나 제반여건의 미비로 산업방향전환에 많은 어려움을 겪고 있다. 이러한 어려움은 대부분이 기본공정설계에 필요한 물성치 및 상평형 D/B 미비와 중요성의 인식에 대한 부족에 기인하고 있다. 본 연구에서는 무수알콜 제조공정, 용매 회수 공정, 환경산업, 화학 및 전자산업 등에서 많이 이용되는 IPA 공비증류공정에 대한 상평형 데이터 구축 및 최적공정조건의 도출을 목적으로 하고 있다. 즉, IPA-Water-Entrainer 시스템의 기-액 및 액-액 상평형 데이터 구축을 위하여 실험을 통하여 측정하였고, 이를 토대로 최적의 액체 활동도모델 계수를 구하였다. 또한 공비증류 공정설계의 근간이 되는 삼성분계 상평형도를 완성하여 IPA 제조공정에서의 순도 및 수율, 조업조건, 적정 공비첨가제 선정 및 IPA 공정의 에너지절약 및 효율성을 증대시킬 수 있는 시스템 구축을 하고자 하였다.

**Abstract** – In our chemical process engineering industries, the technology of basic engineering is hindered due to lack of acknowledgement of the importance in the measurement of VLE, VLLE, LLE, physical properties and the development of the thermodynamic database(D/B). IPA azeotropic distillation processes are important for Chemical Engineering in considering separation factors of mixture, recycling the solvent, and the manufacturing the fine chemicals from an industrial standpoint. In azeotropic distillation, a mass separating agent or entrainer, inverts the difference in volatilities between the light and heavy keys, and adds a degree of the freedom to separation process. In this work, LLE data of IPA-Water-Entrainer system are measured. N-hexane, cyclohexane, benzene are used as entrainer for the measurement of LLE. Utilization of these experimental data will be able to develop the thermodynamics D/B and process models. The selection of proper entrainer and optimized the process and operating conditions are also proposed. This work will also provide chemical engineering industries the competitive basis in building the skills and knowledge for basic and detail engineering in our separation processes.

Key words: Azeotropic Distillation, Entrainer, NRTL, UNIQUAC, VLLE, LLE, Azeotrope

#### 1. 서 론

공비증류공정의 특징은 에너지를 절약할 수 있으며, 고순도의 제품을 얻을 수 있으며, 공비첨가제를 재 사용할 수 있고, 환경에 친화적이라는 특징을 가지고 있다. 페인트, 잉크 제조용, 전자공업용 등 각종 공업용의 용매로 사용되고 있는 isopropanol(Isopropyl alcohol, Isopropanol, 2-propanol)은 water와 80.4 °C에서 공비점이 존재하기 때문에 통상적인 distillation 방법으로 고순도의 isopropanol을 생산할 수 없다[1]. 그러나, azeotropic distillation[2]을 적용하여 benzene, hexane 그리고 cyclohexane 등과 같은 제3의 성분인 공비첨가제(entrainer)를 사용하여

공비증류하면 isopropanol-water, water-entrainer나 isopropanol-entrainer의 2성분계 공비점 온도보다 더 낮은 isopropanol-water-entrainer의 삼성분계 공비점 온도를 형성하므로 공비증류탑 하부로 거의 순수한 isopropanol을 생산할 수 있다. 이 공비증류공정의 특징은 에너지를 절약할 수 있으며, 적절한 공비첨가제의 선정에 따라 환경에 친화적이 될 수 있는 특징을 가지고 있다.

공비증류공정의 기본 설계를 위해서는 IPA-Water-Entrainer system의 증류탑에서의 기-액 상평형 및 decanter의 액-액 상평형 데이터가 필수적이다. 또한, 경사분리기의 정확한 모델링과 정확한 열역학 예측식의 개발을 통해서 공비첨가제의 선정 및 양을 결정할 수 있다.

본 연구에서는 benzene, hexane, cyclohexane을 공비첨가제로 사용하여, 30, 40, 50 °C에서 이들의 온도 의존성을 알아보기 위해 삼성분계

<sup>†</sup>E-mail: sjpark@dgu.ac.kr

액-액 상평형 데이터를 측정하였다. Tie line 데이터는 Othmer-Tobias식 [3]에 상호관계시켜 진전성을 판정하였고, tie line의 계산치는 최소자승법 [4, 5]을 사용하여 Renon과 Prausnitz[6]의 NRTL식과 Abrams와 Prausnitz [7]의 UNIQUAC식의 액체활동도 계수 모델에 상호연관시켜 모델중의 최적의 파라미터를 결정하여 실험 데이터와 이론치를 비교하였다.

공비증류공정의 decanter에서의 액-액 상평형 실험을 통해 액-액 상평형 [8]을 나타내기 위해서 액체활동도 계수 모델인 NRTL과 UNIQUAC 모델을 적용하였으며, 액체활동도 계수 모델의 각 성분의 상호작용 매개 변수를 고려해서 액-액 상평형을 표현하였고, 공비증류공정에서 각 성분의 조성변화를 알기 위해 증류곡선을 적용하였다. 이것은 삼성분계 시스템을 잘 표현하는 삼성분계 상평형도를 이용하여 나타냈다.

제시된 공정의 타당성을 알아보기 위해 IPA-Water-Entrainer계의 물성 및 상평형 데이터를 문헌 및 실험을 통해 D/B를 구축하고, 이를 토대로 IPA 회수공정의 최적의 공정조건 도출을 목표로 하였다.

공비증류에는 여러 가지 방법이 있으며, 분리하고자 하는 성분, 공비첨가제의 종류, 증류탑의 형태 그리고 공정 운전 조건에 따라 구분되어 진다. 본 연구에서는 삼성분의 공비혼합물을 이용한 방법을 사용하였으며, 이 공비증류 방법은 끓는점이 비슷한 혼합물이나 공비혼합물의 경우에 상대휘발도의 차를 크게 하거나 공비점을 이동시키기 위하여 공비첨가제를 첨가하여 가장 낮은 끓는점을 갖는 삼성분의 공비혼합물을 만들어 분리하는 방법이다.

전형적인 공비증류공정을 설계하기 위해서는 각 단위장치의 모델을 완성하고 증류탑의 조작압력과 온도, 이성분계 기-액 데이터, 삼성분계의 액-액 데이터를 이용하여 상호작용인자 등의 결정을 통한 열역학 예측식 등의 개발을 통하여 IPA의 순도와 수율을 예측하고, 유틸리티 소요량 등의 최적의 조업조건을 결정해야 한다. 이를 위해서는 증류탑의 압력, 경사분리기의 온도, 환류비의 선정 등이 중요한 열쇠가 되는데 이는 각각의 공비첨가제에 대해 삼성분계 상평형도를 토대로 하여 결정된다.

이 삼성분계 상평형도는 공비증류공정을 분석하기 위해 증류곡선(distillation line)과 잔류곡선(residue curve)을 이용한다. 여기서, 잔류곡선은 제비기에서 시간 변화에 따른 잔류액체의 조성 변화를 궤도로 나타낸 것이며, 증류곡선은 전환류비로 운전되는 증류탑에서 하부로 내려가면서 각 단에서 액체 조성의 변화를 그린 것이다. 따라서, 증류하는 동안 조성의 변화를 나타낸 것으로 상변화를 예측하는데 도움이 되며, 증류의 진행경로를 알 수 있으며, 비이상성이 큰 삼성분 공비혼합물의 공비증류 과정을 표현하는데 적합하며, 공비증류공정의 상변화를 예측하여 공비증류공정에 적합한 운전조건을 제시하는데 도움이 된다. Fig. 1은 azeotower에서 증류하는 동안 조성의 변화를 증류곡선을 사용하여 나타냈다.

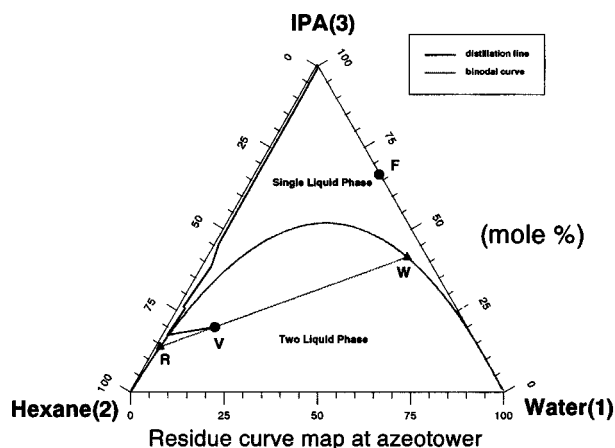


Fig. 1. Distillation phase diagram of ternary component.

본 연구에서는 환경규제로 인해 사용에 제약을 받고 있는 공비첨가제인 benzene을 대체할 수 있는 성분으로 hexane과 cyclohexane을 사용하여, 공정운전조건 및 공비첨가제의 회수 후 재 사용여부를 고려하였다.

## 2. 액-액 상평형 실험 및 결과

공비 증류 공정에서 decanter에서의 삼성분계 액-액 상평형데이터가 매우 중요하다. 본 연구에서는 경사분리기에서 액-액 삼성분계 데이터를 측정하였고, 액체활동도 계수 모델을 적용하여 파라미터를 구하였다.

사용된 삼성분계 액-액 상평형식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}x'_{1s} \gamma'_{1s}(x'_{1s}, x'_{2s}, x'_{3s}, A's) &= x''_{1s} \gamma''_{1s}(x''_{1s}, x''_{2s}, x''_{3s}, A's) \\x'_{2s} \gamma'_{2s}(x'_{1s}, x'_{2s}, x'_{3s}, A's) &= x''_{2s} \gamma''_{2s}(x''_{1s}, x''_{2s}, x''_{3s}, A's) \\x'_{3s} \gamma'_{3s}(x'_{1s}, x'_{2s}, x'_{3s}, A's) &= x''_{3s} \gamma''_{3s}(x''_{1s}, x''_{2s}, x''_{3s}, A's)\end{aligned}\quad (1)$$

위 식에서 A's는 액체활동도계수 모델의 파라미터를 나타내고, 액체활동도계수 모델은 식 (2)의 NRTL과 식 (3)의 UNIQUAC을 적용하였다.

$$\begin{aligned}\ln \gamma_i &= \frac{A_{1i} G_{1i} x_1 + A_{2i} G_{2i} x_2 + A_{3i} G_{3i} x_3}{G_{1i} x_1 + G_{2i} x_2 + G_{3i} x_3} \\&+ \frac{x_1 G_{i1}}{x_1 + G_{12} x_2 + G_{13} x_3} \left[ A_{i1} - \frac{x_2 A_{21} G_{21} + x_3 A_{31} G_{31}}{x_1 + x_2 G_{21} + x_3 G_{31}} \right] \\&+ \frac{x_2 G_{i2}}{G_{12} x_1 + x_2 + G_{32} x_3} \left[ A_{i2} - \frac{x_1 A_{12} G_{12} + x_3 A_{32} G_{32}}{x_1 G_{12} + x_2 + x_3 G_{32}} \right] \\&+ \frac{x_3 G_{i3}}{G_{13} x_1 + G_{23} x_2 + x_3} \left[ A_{i3} - \frac{x_1 A_{13} G_{13} + x_2 A_{23} G_{23}}{x_1 G_{13} + x_2 G_{32} + x_3} \right]\end{aligned}\quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp[-A_{ij} \alpha_{ij}], A_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT}, A_{ij} = A_{ji} = 0, G_{ij} = G_{ji} = 1$$

$$\begin{aligned}\ln \gamma_i &= \ln \left[ \frac{\Phi_i}{x_i} \right] + 5q_i \ln \left[ \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right] + l_i - \left[ \frac{\Phi_i}{x_i} \right] (x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3) \\&+ q_i [1 - \ln(\theta_1 A_{1i} + \theta_2 A_{2i} + \theta_3 A_{3i})] \\&- \frac{\theta_1 A_{i1}}{\theta_1 + \theta_2 A_{21} + \theta_3 A_{31}} - \frac{\theta_2 A_{i2}}{\theta_2 + \theta_1 A_{12} + \theta_3 A_{32}} \\&- \frac{\theta_3 A_{i3}}{\theta_3 + \theta_1 A_{13} + \theta_2 A_{23}}\end{aligned}\quad (3)$$

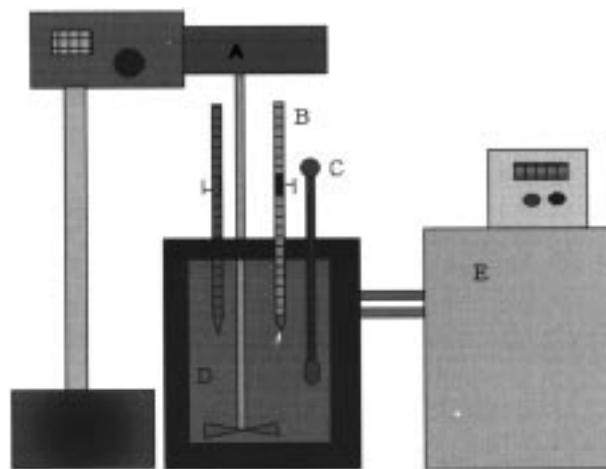


Fig. 2. Schematic diagram of LLE experimental apparatus.

- |                |                  |
|----------------|------------------|
| A: Stirrer     | D: Sample bottle |
| B: Microburet  | E: Water bath    |
| C: Thermometer |                  |

$$A_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji}-u_{ii}}{RT}\right), \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^3 r_j x_j}, \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^3 q_j x_j}, l_i = 5(r_i - q_i) - r_i + 1$$

실험에 사용된 장치의 개략도는 Fig. 2와 같으며, 공비첨가제로 사용되어진 hexane과 cyclohexane은 삼성분계의 binodal curve와 tie line을 결정하기 위하여 Haddad와 Edmister[13]의 cloud-point titrator와 Abbe 굴절계를 사용하였다.

항온조에서 투명한 jacket내로 물을 순환시켰고, 최소 눈금이 0.01 ml인 마이크로 뷰렛을 사용하였다. 물은 3차 증류수를 사용하였다.

Binodal curve는 항온으로 유지되는 투명한 시료병에 공비첨가제를 넣은 후 자력교반기로 교반하면서 마이크로 뷰렛을 사용하여 물과 isopropanol를 번갈아 가면서 적정을 하였다. 이때 뿌연게 되었다가 다시 맑아질 때 농도를 읽어 용해도곡선을 결정하였다.

Tie line은 용매와 물을 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70으로 섞은 것에 IPA를

**Table 1. Experimental tie line data for Water(1)-Hexane(2)-Isopropanol(3) systems**

	Entrainer(Hexane) rich phase			Water rich phase		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
30 °C	0.049	0.930	0.021	0.981	0.003	0.016
	0.095	0.859	0.046	0.960	0.006	0.034
	0.137	0.787	0.076	0.936	0.011	0.053
40 °C	0.040	0.912	0.048	0.981	0.003	0.016
	0.086	0.822	0.092	0.959	0.007	0.034
	0.135	0.734	0.131	0.934	0.013	0.053
50 °C	0.078	0.875	0.047	0.978	0.006	0.016
	0.160	0.753	0.087	0.952	0.014	0.034
	0.245	0.634	0.121	0.920	0.026	0.054

**Table 2. Experimental tie line data for Water(1)-Cyclohexane(2)-Isopropanol(3) systems**

	Entrainer(Cyclohexane) rich phase			Water rich phase		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
30 °C	0.009	0.944	0.047	0.983	0.000	0.016
	0.013	0.894	0.093	0.966	0.001	0.034
	0.019	0.845	0.136	0.946	0.001	0.053
40 °C	0.020	0.934	0.047	0.982	0.002	0.016
	0.044	0.866	0.091	0.962	0.004	0.034
	0.072	0.797	0.131	0.939	0.007	0.053
50 °C	0.074	0.881	0.045	0.977	0.006	0.016
	0.153	0.763	0.084	0.950	0.015	0.035
	0.235	0.648	0.117	0.917	0.027	0.055

**Table 4. Parameter calculated by NRTL, UNIQUAC at 30, 40, 50 °C**

	i	j	NRTL				UNIQUAC		
			A(i, j)	A(j, i)	$\alpha(i, j)$	Dev.(%)	A(i, j)	A(j, i)	Dev.(%)
Hexane	1	2	2489.182	-639.207	0.209	0.149	589.538	419.136	0.192
	1	3	1494.509	1284.615	0.100		1966.218	-95.904	
	2	3	-1.104	-1536.366	0.202		-580.280	16.134	
Cyclohexane	1	2	1758.000	-492.962	0.215	0.203	776.218	-129.028	0.321
	1	3	1903.980	66.397	0.100		2364.932	-385.042	
	2	3	395.121	-566.566	0.100		-21.429	401.276	
Benzene	1	2	2458.573	2722.198	.200	0.247	846.697	833.073	0.659
	1	3	1408.911	997.464	.211		1656.056	577.647	
	2	3	-1108.381	-1024.401	.208		-122.699	95.05	

2 ml씩 첨가한 후, 50 ml의 삼각플라스크에 주입한 후에 교반기로 잘 교반을 하여 항온조에서 3~4시간 방치한 후에 층이 분리되면 아래층의 농도를 주사기를 이용하여 굴절률을 측정하였다.

이것은 두 개의 상으로 갈라지는 액-액 계가 평형을 이루면 tie line 선상의 임의점에 대응하는 각상에서의 굴절률도 일정하게 된다는 원리를 이용하여 tie line 데이터를 결정하였다. 특히, benzene은 문헌[14]에 실려있는 액-액 실험데이터를 사용하였다.

이들의 온도 의존성을 알아보기 위해서 30 °C, 40 °C, 50 °C에서 삼성분계 액-액 상평형 데이터를 측정하였다. 실험을 통해 얻어진 데이터는 Table 1부터 3과 같다.

Tie line 데이터는 Othmer-Tobias식에 상호관계시켜 건전성을 판정하였다.

$$\log\left(\frac{1-X_{22}}{X_{22}}\right) = m \cdot \log\left(\frac{1-X_{11}}{X_{11}}\right) + n \quad (4)$$

Tie line의 계산치는 최소자승법을 통해 tie line 실험치를 액체활동도 계수 모델인 NRTL과 UNIQUAC 모델에 상호연관시켜 모델 중의 최적의 파라미터를 구하여 실험 데이터와 이론치를 비교하였다.

액체활동도 계수의 파라미터를 결정하기 위해서는 tie line 데이터를 이용하여 다음과 같은 목적함수를 최소화하였다.

$$OF = \sum_{k=1}^2 \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^N (x_{i,j,k}^{exp} - x_{i,j,k}^{cal})^2 \quad (5)$$

여기서, k는 상수, j는 성분 수, i는 실험 데이터 수,  $x_{i,j,k}^{exp}$ 는 실험값,  $x_{i,j,k}^{cal}$ 는 계산값이다. 액체활동도계수 모델의 파라미터 값을 결정하기 위해서 목적함수를 최소화하는데 사용한 방법은 Hooke-Jeeves[15]의 direct search method인 Pattern-search의 방법을 사용하였다. 이 방법은 일정한 증가치를 초기파라미터에 더하거나 감소시켜 목적함수(OF)를 최소로 할 때, tie line의 조성이 계산되었다.

**Table 3. Experimental tie line data for Water(1)-Benzene(2)-Isopropanol(3) systems**

	Entrainer(Benzene) rich phase			Water rich phase		
	X <sub>11</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>31</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>22</sub>	X <sub>32</sub>
30 °C	0.002	0.992	0.005	0.983	0.002	0.015
	0.005	0.973	0.022	0.968	0.003	0.029
	0.014	0.920	0.066	0.950	0.001	0.049
40 °C	0.002	0.993	0.005	0.983	0.003	0.015
	0.016	0.962	0.022	0.964	0.007	0.029
	0.057	0.877	0.065	0.938	0.013	0.049
50 °C	0.005	0.990	0.005	0.015	0.006	0.980
	0.022	0.944	0.034	0.029	0.013	0.958
	0.064	0.823	0.113	0.049	0.025	0.926

**Table 5. Comparison on LLE predicted by NRTL, UNIQUAC at 30, 40, 50 °C**

Component	NRTL		UNIQUAC
	Temperature(°C)	Deviation(%)	Deviation(%)
Hexane	30	0.227	0.033
	40	0.010	0.102
	50	0.165	0.529
Cyclohexane	30	0.200	0.017
	40	0.140	0.574
	50	0.402	1.260
Benzene	30	0.401	0.749
	40	0.131	0.644
	50	0.208	0.584

30, 40, 50 °C에서 액체활동도 계수 모델을 적용하여 얻은 파라미터와 오차를 Table 4와 5에 나타냈으며 액-액 상평형 실험결과에서 30 °C에서는 UNIQUAC 모델이 NRTL 모델보다 편차가 적으나 40 °C, 50 °C에서 NRTL 모델이 UNIQUAC 모델보다 편차가 적으므로 높은 온도에서 잘 맞는 것으로 나타났다. 공비증류공정에서 IPA-Water-Entrainer system에서 NRTL 모델이 적합하다는 것을 알 수 있었다.

### 3. 공비증류공정 모델링

VLLE(Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium)인 기-액-액 상평형은 three-phase equilibrium이며, 이것을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3은 V, L<sup>I</sup>, L<sup>II</sup>인 세 가지 상이 존재하며 동시에 상평형을 이루고 있다.

기-액-액 상평형 계산은 기-액 상평형과 액-액 상평형의 관계를 동시에 고려해서 계산해야 하며 계산방법은 다음과 같다.

삼성분의 혼합물의 전체조성을 z<sub>i</sub>로 놓고 물질수지식을 세우면 다음과 같다.

$$z_i = \alpha y_i + (1 - \alpha)[\beta x_i^I + (1 - \beta)x_i^{II}] \quad (6)$$

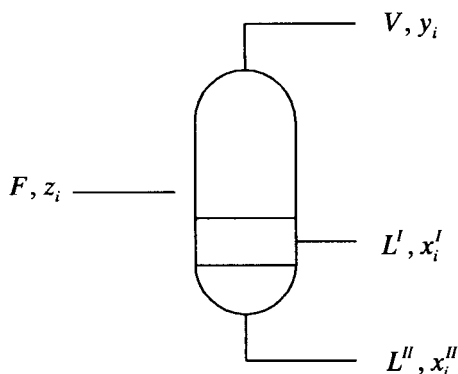
여기서,  $\alpha = V/F$      $\beta = L^I/(L^I + L^{II})$ 이다.

$$K_i^I = y_i/x_i^I, \quad K_i^{II} = y_i/x_i^{II}, \quad K_i^I/K_i^{II} = \gamma_i^I/\gamma_i^{II} \quad (7)$$

각 상에서 조성을 구하면 다음과 같다.

$$x_i^I = \frac{z_i}{\alpha K_i^I + (1 - \alpha)[\beta + (1 - \beta)K_i^I/K_i^{II}]}$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{\alpha K_i^{II} + (1 - \alpha)[\beta K_i^{II}/K_i^I + 1 - \beta]}$$

**Fig. 3. Schematic diagram of three-phase equilibrium.**

$$\sum y_i - \sum x_i^I = 0$$

$$\sum y_i - \sum x_i^{II} = 0$$

$$\psi^I = \sum \frac{(K_i^I - 1)z_i}{\alpha K_i^I + (1 - \alpha)[\beta + (1 - \beta)K_i^I/K_i^{II}]} = 0$$

$$\psi^{II} = \sum \frac{(K_i^{II} - 1)z_i}{\alpha K_i^{II} + (1 - \alpha)[\beta K_i^{II}/K_i^I + 1 - \beta]} \quad (8)$$

여기서,  $\psi^I, \psi^{II}$ 는 기-액 상평형과 액-액 상평형을 동시에 만족하는 값을 찾기 위한 목적함수가 되겠다. 이 값이 '0'에 가까울수록 정확한 값을 갖게 된다. 다음은 bubble-point, dew-point의 계산방법을 나타냈다.

Bubble-point에 대해서 다음과 같이 계산된다.

$$\sum y_i = \sum K_i^I x_i^I = \sum K_i^{II} x_i^{II} = 1 \quad (9)$$

Dew-point에 대해서 다음과 같이 계산된다.

$$\sum x_i^I = \sum x_i^{II} = \sum y_i/K_i^I = \sum y_i/K_i^{II} = 1 \quad (10)$$

위의 상평형 관계식은 또한 액상에서 tie line과 binodal curve의 관계식을 나타낼 수 있다. 그리고, bubble pressure는 주어진 온도에서 액-액 상평형의 관계식을 가지고 다음과 같이 계산되어진다.

$$P = \sum \gamma_i^I x_i^I P_i^{sat} = \sum \gamma_i^{II} x_i^{II} P_i^{sat} \quad (11)$$

IPA 공비증류공정에서 고순도의 IPA를 얻기 위해서는 무엇보다도 azeotower의 운전조건이 중요하다. 이를 위해서는 azeotower에 공급되는 공비첨가제의 양을 다음의 경우를 고려하여 정확히 결정해 주어야 한다. 첫 번째 경우는 처음에 start-up할 때 azeotower에 공급되는 양과, 두 번째 경우는 정상상태에 도달해서 연속증류하는 동안 손실되는 공비첨가제의 양을 보충하기 위한 양이 계산되어야 한다. 그런데, 특히 연속증류하는 동안 공비첨가제의 양을 보충하기 위해서는 다음과 같은 사항을 고려해야만 한다.

공비첨가제의 양이 너무 적으면 경사분리기에서 증분리가 일어나지 않으며, 그 양이 너무 많으면 azeotower의 전체에 증분리가 일어나서 공비증류에 좋지 않은 영향을 일으키게 된다. 그러므로, 이와 같은 사실을 주지하여 공비첨가제의 양을 결정해야 하며 이를 위해서 azeotower에서 경사분리기부분이 고려된 물질수지식을 만들어서 계산하였다.

공비증류공정은 Doherty 등[12]에 의해 제시된 여러 공정들중, 경사분리기로부터 concentrator로 recycle시키는 two column 모델과 two column 모델에 탈거기를 추가한 three column에 대해 액-액 상평형과 기-액 상평형의 실험에서 구한 실험값을 액체활동도 계수 모델에 적용하여 얻어진 회귀분석된 매개변수, 실험공정 data와 shortcut method를 통해 계산된 data와 Table 6의 feed 조건을 가지고 two/three column에 대해서 공정모사를 수행했다. Two/three column 모델은 Fig. 4와 5에 나타났다.

공비첨가제를 선정하기 위해서는 공정모사를 토대로 azeotower에서의 공급되는 공비첨가제의 양과 회수율, IPA 회수율과 azeotower의 재비기와 응축기의 온도 및 열량을 비교해서 적정의 공비첨가제를 선정하는 근거로 삼았다. 그리고, two/three column에서의 공정상의 차이를 알아보기 위해서 Table 7과 8에 비교한 결과를 나타냈다.

위의 결과를 보면, two/three column 모두에서 hexane과 benzene이

**Table 6. Feed on azeotower**

	Composition	Kmole/hr
Isopropanol	0.6677	66.7700
Water	0.3323	33.2300
Total	1	100

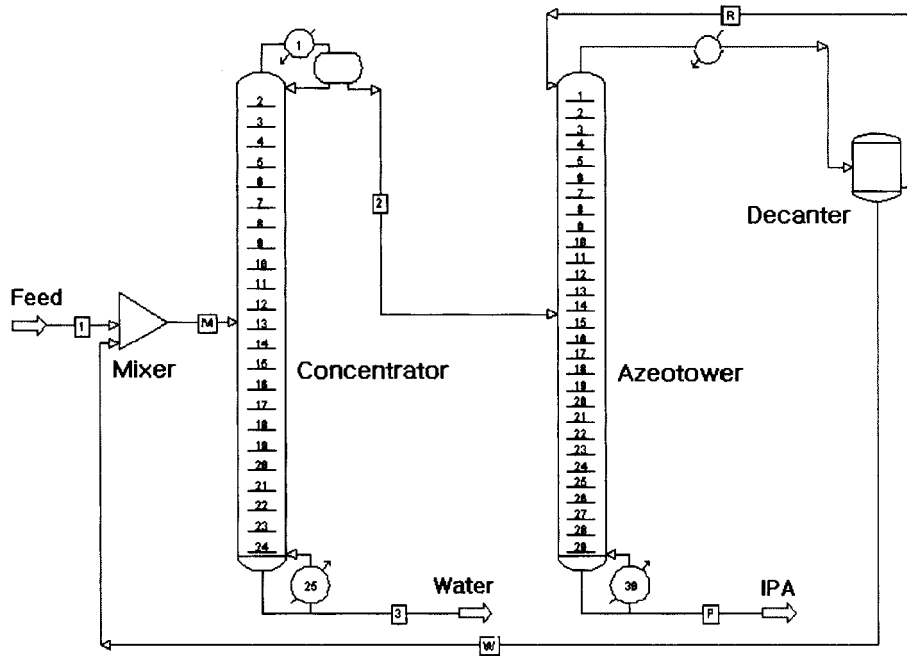


Fig. 4. Two column on IPA azeotropic distillation.

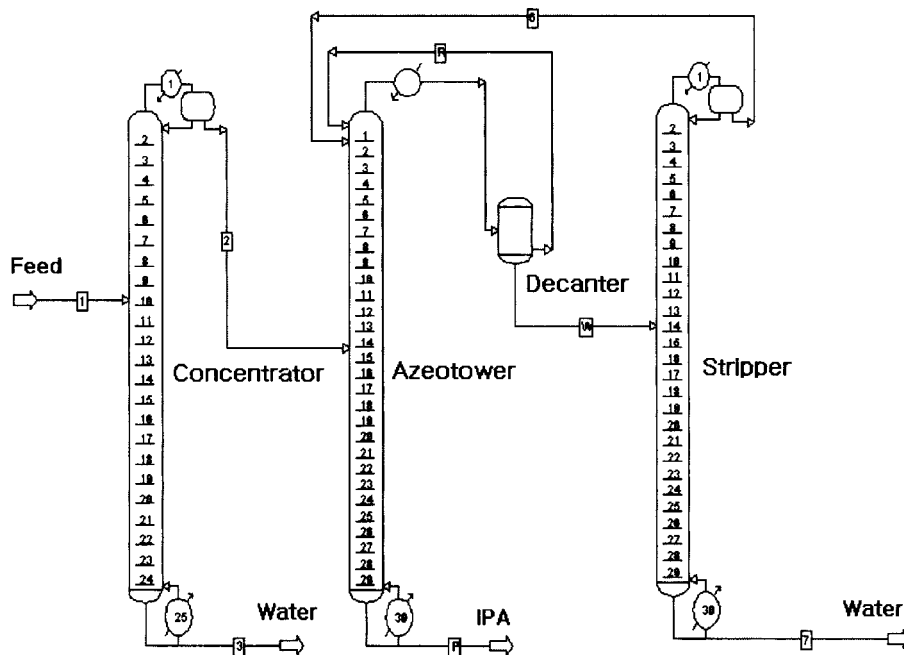


Fig. 5. Three column on IPA azeotropic distillation.

Table 7. Process simulation result on two column

	Entrainer (Kg-mole/hr)	Reboiler/ Condenser temp.(°C)	Heat duties of Reboiler/Condenser in azeotower (10 <sup>6</sup> × Kcal/hr)	Recovery fraction of entrainer(%)
Benzene	210.1941	90.5/50.0	3.6160/-3.6342	96.824
Hexane	137.6078	90.5/50.0	3.9045/-3.9399	90.609
Cyclohexane	154.3473	90.5/50.0	2.6551/-2.7007	99.293

Table 8. Process simulation result on three column

	Entrainer (Kg-mole/hr)	Reboiler/ Condenser temp.(°C)	Heat duties of Reboiler/Condenser in azeotower (10 <sup>6</sup> Kcal/hr)	Recovery fraction of entrainer(%)
Benzene	204.1110	90.6/50.0	3.5727/-3.5939	99.999
Hexane	135.6125	90.6/50.0	2.9620/-2.9903	99.999
Cyclohexane	154.4913	90.5/50.0	2.5858/-2.6389	99.278

각 경우에 대해서 좋은 결과를 보였다. 그러나, benzene의 경우 환경 문제 때문에 사용이 규제되고 있으므로, 본 공비증류공정에서 최적의 공비첨가제는 benzene과 성능이 비슷하며 환경에 덜 유해하며 경제적인 측면에서 적은 양이 사용되는 hexane임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

IPA는 water와 80.4 °C에서 공비혼합물을 형성하며, 일반적인 증류방법으로는 고순도의 isopropanol을 생산할 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 benzene을 대체할 수 있는 공비첨가제로서 hexane을 이용하여 순도 99.99%(wt)인 고순도의 IPA를 생산할 수 있는 공비증류공정을 제시했다.

실험을 통해 얻어진 액-액 상평형 데이터를 이용하여 액체활동도 계수 모델의 파라미터를 결정하였고, 이들 파라미터를 액체활동도 계수 모델에 적용한 결과 NRTL모델이 UNIQUAC모델보다 오차가 적었다. 이것으로 IPA 공비증류공정에서 NRTL 모델이 적합하다는 것을 알 수 있었다.

IPA 분리공정의 공정모사는 세 가지 형태의 상평형이 존재하는데 이에 대한 모델이 필요하다. 즉, VLE, VLLE, LLE와 같은 상평형이 존재하는데, VLE는 기존의 문헌을 통해 K값을 계산하였으며, VLLE는 VLE와 LLE를 동시에 고려해야 하기 때문에 여기에 적합한 새로운 계산방법과 모델을 제시했으며 LLE는 액체활동도 계수 모델을 적용해서 계산했다.

IPA 공비증류공정에서 가장 중요한 공비첨가제의 선정 및 양의 결정을 위해서 공정모사를 통한 적정 공비첨가제의 양과 회수율, IPA 회수율과 azeotower의 재비기와 응축기의 온도 및 열량 등의 조건들을 비교해서 적정의 공비첨가제를 선정하는 근거로 삼았다. 그리고, 공정의 유연성 및 적합성과 경제성을 알아보기 위해서 two/three column에서 공정모사를 수행했다.

공정모사는 원료가 IPA 70%, Water 30%(wt)인 공급을 가정했으며, 공정모사한 결과는 각 공비첨가제에 대해서 재비기와 응축기 온도는 비슷한 결과를 보였다. Two column에서 cyclohexane이 가장 낮은 IPA 회수율을 나타냈고, hexane의 경우 다른 공비첨가제와 성능은 비슷하나 양이 적게 든다는 것을 알았다. Three column에서도 cyclohexane은 가장 낮은 IPA 회수율을 나타냈으며, hexane이 각 경우에 대해서 좋은 결과를 보였다. 특히, 공비첨가제 회수율이 99.99%를 나타냈다. 기존 공정에 사용되고 있는 benzene은 two/three column에서 IPA와 공비첨가제 회수율이 모두 우수하나, 현재에는 환경문제 때문에 사용에 규제를 받고 있다. 따라서, 본 공비증류공정에서 최적의 공비첨가제는 benzene과 성능이 비슷하며 환경에 덜 유해하며 경제적인 측면에서 양이 적게 사용되는 hexane임을 알 수 있었다. 그리고, three column처럼 two column

에서도 순도 99.99%(wt)인 고순도의 IPA를 얻을 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 1998년도 한국과학재단 공모과제 연구비(KOSEF No. 981-1103-101-2)에 의해 수행되었으며, 연구비를 지원하여 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

#### 사용기호

- $A_{ij}$  : NRTL and UNIQUAC parameter between i-j components  
 $G_{ij}$  : NRTL parameter between i-j components  
 $g_{ij}$  : NRTL parameter between i-j components  
 $q_i$  : area parameter of pure component i  
 $r_i$  : volume parameter of pure component i

#### 그리스 문자

- $\gamma_i$  : activity coefficient of component i  
 $\theta_i$  : area fraction of component i  
 $\Phi_i$  : volume fraction of component i

#### 참고문헌

1. Wang, C. . and Wong, D. S. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2835(1998).
2. Soemantri, W. and Warren, D. S.: *AIChE J.*, **42**(1), 96(1996).
3. Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693(1942).
4. Kyle, B. G.: "Chemical and Process Thermodynamics," 2th, Prentice-Hall(1992).
5. Joy, D. S. and Kyle, B. G.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 24(1970).
6. Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
7. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
8. Katayama, H. and Ichikawa, I.: *Jpn. J. Chem. Eng.*, **28**, 412(1995).
9. Dirk, M. and Wolfgang, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5410(1997).
10. Castillo, F. J. L. and Towler, G. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **53**(5), 963(1998).
11. Boyd, T. S. and Arthur, W. W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1827(1997).
12. Hoanh, N. P. and Michael, F. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**(7), 1845(1990).
13. Haddad, P. O. and Edmister, W. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275(1975).
14. Sorensen, J. M. and Arlt, W.: "liquid-Liquid Equilibrium Data Collection," Dechema(1980).
15. Hooke, R. and Jeeves, T. A.: *J. Assoc. Comp. Mach.*, **8**, 212(1961).