

回分 蒸溜工程에 있어서의 分離度

回分蒸溜에 關한 研究(1)

李 承 務* · 趙 英 一* · 趙 晶 來*

The Rate of Separation in Batch Distillation

*Sung Moo Lee · *Yung-il Joe · *Jeong Lae Cho

Dept. of Chem. Eng., College of Sci. and Eng., Yonsei Univ.

Abstract

The study is concerned with the separation of binary mixtures in the fractional batch distillation under various conditions of still composition, relative volatility, reflux ratio and holdup.

The rate of separation is defined as the rate of change in the still composition with respect to the operating time. Under proper assumptions a theoretical equation relating the still composition with the operating time was derived as;

$$\ln \frac{x_{10}(1-x_1)}{x_1(1-x_{10})} + k \frac{(x_{10}-x_1)}{(1-x_1)(1-x_{10})} = \frac{V}{R+1} \theta$$

The equation was compared with experimental results obtained with two binary mixtures, i. e., benzene-toluene and benzene-carbon tetrachloride, in a Oldershaw-type batch distillation apparatus.

The equation predicted reasonably well the experimental results for the benzene-toluene system. For the benzene-carbon tetrachloride system the equation tended to agree with experimental results as the concentration of the more volatile component increased.

1. 序 論

定常狀態에서 任意段의 증기의 濃度를 計算하기 爲하여 Lewis⁹⁾는 逐次段計算式(plate-to-plate calculation)을 誘導했고, McCabe-Thiele¹²⁾와 Bogart¹¹⁾ 등은 이 Lewis의 理論式을 利用하여 이론단과 組成을 쉽게 구할 수 있는 圖解法(graphical method)을 理論化함으로써 回分蒸溜工程에 關한 研究가 活發해졌었다. 한편 Colburn과 Stearn⁴⁾은 Young³²⁾, Rayleigh^{10, 14, 16)}들이 단증류식을 誘導했던 것과 같은 方法에 依하여 처음으로 holdup을 도입하여 $S=f(x_D, H)$ 의 함수관계를 가진 理論式을 유도함으로써 holdup이 증류공정에 있어서 分離度에 關與하는 主要한 因子임을 밝혔다. 또한 Rose^{21, 23, 24, 26, 27, 29)}는 증류공정에서는 많은 변수인자가

관련되어 그 이론이 매우 복잡하고 어려움을 밝혔으며, 특히 이 중에서 분리도에 영향을 주는 인자들로서는 相對揮發度 α , 還流比 R , holdup H , 段數 t 등이라고 하였다. 이 因子들에 對하여 Rose, Pigford¹⁵⁾, Smoker^{30, 31)}, Jesser⁷⁾, Brown²⁾, Johnstone⁶⁾ 등은 通常의인 가정¹⁹⁾에 준하여 고찰하고 복잡한 理論式을 體系化하여 회분식증류공정에 많은 공헌을 한 바 있다. 그러나 이들의 연구는 주로 유출물(overhead product) 중 고휘발성 成分(more volatile component, 이하 mvc라고 칭한다)의 組成 x_D 와 charge의 量에 對한 溜出된 量과의 關係를 考察하고 증류공정에 關여하는 因子들에 依한 部分的인 증류효과를 연구한 것이었다. 그러나 지금까지 still pot 內의 mvc 농도가 時間經過에 따르는 變化를 中心으로 하여 考察하여본 바는 없었다. 이에 關하여 A. O. Converse와 G. D. Gross³⁾ 등의 연구가

있기는 하나 이는 holdup 을 無視한 것이었다.

本研究에서는 非定常狀態에서 still pot 內의 mvc 濃도가 時間經過에 따른 變化를 分離速度로 定義하고 必要한 假設을 設定하여 증류속도식을 誘導하였다. 또 이 理論式을 實驗結果와 比較하여 이 식의 타당성을 고찰하였다. 특히 α , R , H , charge composition 등이 分離도에 미치는 影響에 對하여 綜合적으로 考察하였다.

2. 理論式的 誘導

증류분리속도식을 유도하기 위하여 Fig. 1 과 같은 mathematical model 을 설정하고 이에 따른 必要한 假設을 다음과 같이 취하였다.

1. $V_1 = V_2 \dots \dots \dots = V$
2. $L_1 = L_2 \dots \dots \dots = L$
3. Vapor 의 holdup 을 無視한다.
4. 任意的 段 n 에 있어서의 液相 中の mvc 濃도는 그 段에서는 均一하다.
5. 응축기와 line 中에 잔류하는 holdup 은 無視한다. 卽 $y_i = x_D$
6. 응축기는 total condenser 와 같이 作用한다.

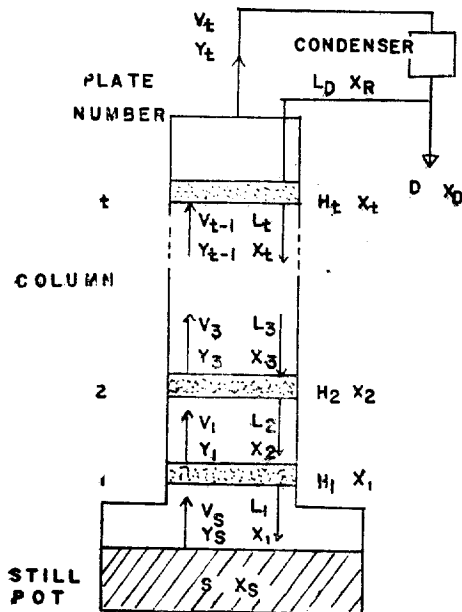


Fig. 1. Batch Distillation Column.

7. 各段의 holdup 量은 同一하다.

$$\text{卽 } H_1 = H_2 \dots \dots \dots = H$$

8. 各段의 效率은 100% 이다.
9. Fluid dynamic lag³⁾ 을 無視한다.
10. 증류탑에서의 heat loss 는 없다.

Fig. 1. 에서와 같이 任意時間에 still pot 內에 殘存하고 있는 溶液의 量을 S , 이 용액중의 mvc 의 分率을 x_S 라고 할 때 微分時間 $d\theta$ 동안의 still pot 內의 mvc 의 量의 變化는 다음과 같다.

$$d(Sx_S) = Sdx_S + x_S dS = (Lx_1 - Vy_1)d\theta \quad (1)$$

따라서 still pot 內에서 mvc 의 濃度の 變化速度는

$$\frac{dx_S}{d\theta} = \frac{1}{S} (Lx_1 - Vy_1 - x_S \frac{dS}{d\theta}) \quad (2)$$

한편 still pot 에 對한 物質收支는

$$-\frac{dS}{d\theta} = L - V = D \quad (3)$$

(3)式을 (2)式에 代入하여 整理하면,

$$\frac{dx_S}{d\theta} = \frac{1}{S} (Lx_1 - Vy_1 + Dx_S) \quad (4)$$

또한 任意的 n 段에 對한 物質收支는 다음과 같이 된다.

$$\frac{dx_n}{d\theta} = \frac{1}{H} [V(y_{n-1} - y_n) + L(x_{n+1} - x_n)] \quad (5)$$

따라서 still pot 에서 最上段까지의 系全體에 對하여 收支를 取하여 整理하면,

$$\begin{aligned} \frac{S}{H} \frac{dx_S}{d\theta} + \frac{dx_1}{d\theta} + \dots \dots \dots + \frac{dx_t}{d\theta} \\ = \frac{D}{H} [(R+1)x_S + Rx_1 - (R+1)x_D + Rx_D] \\ = \frac{D}{H} (x_S - x_D) \end{aligned} \quad (6)$$

여기서 total holdup 中の mvc 의 平均體積分率을 x_A 로 놓으면

$$z_h = \frac{1}{t} \sum_{n=1}^t z_n$$

과 같이 된다. 이를 微分하여 (6)式에 代入하면

$$\frac{S}{H} \frac{dz_s}{d\theta} + t \frac{dz_h}{d\theta} = -\frac{D}{H} (z_s - z_D) \quad (7)$$

또는

$$S \frac{dz_s}{d\theta} + \Sigma H \frac{dz_h}{d\theta} = D(z_s - z_D) \quad (8)$$

(8)式에서 $\Sigma H dz_h$ 는 column 中の *mvc* 만의 holdup 量 dh 에 해당된다. 한편 Rose의 關係式²⁰⁾인

$$h = \Sigma H \frac{\log[1 + z_s(\alpha^t - 1)]}{\log \alpha^t}$$

를 z_s 에 對하여 微分하여 (8)式에 代入하고 整理하면

$$\frac{dz_s}{d\theta} \left[S + \frac{b\beta}{1+bz_s} \right] = D(z_s - z_D) \quad (9)$$

여기서

$$\beta = \frac{H}{\log \alpha}$$

$$b = \alpha^t - 1$$

그리고 $\alpha \gg 1$ 일 때, $t \gg 1$ 이면 $\frac{1}{b} = 0$ 이 되므로 (9)式은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dz_s}{d\theta} \left(S + \frac{\beta}{z_s} \right) \cong D(z_s - z_D) \quad (10)$$

式(10) 中の S 를 z_s 의 함수로 나타내기 爲하여 Rose¹⁷⁾의 理論式을 利用한다.

$$S = K \frac{z_s^p}{(1-z_s)^{p+1}} - \frac{Ab}{(1-z_s)^{p+1}} \quad (11)$$

여기서

$$A = \frac{\Sigma H}{\log \alpha^t}$$

$$P = \frac{1}{b} = \frac{1}{\alpha^t - 1}$$

K = 常數

常數 K 는 total reflux를 지켜서 正常狀態를 維持하게 한 後, 任意的 reflux ratio로서 操作하고자 할 때의 初期條件에서 求하였다²⁰⁾. $P=0$ 일 때 式(11)는 다음과 같이 간단한 式으로 나타낼 수 있다.

$$S \cong \frac{K - Ab}{1 - z_s} = \frac{k}{1 - z_s} \quad (12)$$

한편 z_s 와 z_D 와의 함수關係를 總括物質收支로부터 求하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$z_D = \frac{\phi' - \frac{kz_s}{1-z_s}}{\phi - \frac{k}{1-z_s}} \quad (13)$$

여기서,

$$\phi = S_T - \Sigma HI$$

$$\phi' = S_F z_F - \Sigma H z_h$$

式(12)와 式(13)을 式(10)에 代入하여 整理하면,

$$\frac{\{(k-\beta)z_s + \beta\} \{\phi - \phi' z_s - k\}}{z_s(1-z_s)^2(\phi z_s - \phi')} dz_s = \frac{V}{R+1} d\theta \quad (14)$$

이를 積分하여 整理하면,

$$\ln \frac{(z_s)^c (\phi z_s - \phi')^{e/\phi}}{(1-z_s)^f} + \frac{d}{1-z_s} = \left(\frac{V}{R+1} \right) \theta + C \quad (15)$$

여기서

$$c = \frac{\beta(k-\phi)}{\phi'}$$

$$d = \frac{-k^2}{\phi - \phi'}$$

$$f = \frac{k[(\phi' - \phi)(\beta - \phi) - k\phi]}{(\phi - \phi')^2}$$

$$g = \frac{(k-2\beta)\phi - (k-\beta)(k+\phi') + \beta(\phi-k)(\phi/\phi')}{(1-(\phi'/\phi))^2}$$

그런데 overhead product 中の *mvc* 의 濃度가 대단히 높은 境遇에 計算上 $\phi - \phi' \cong k$ 로 略算되므로 $c = -\beta$, $d = -k$, $f = -\beta$, $g = 0$ 이다.

이 結果를 式(15)에 適用하면 다음과 같은 간단한 型의 式을 얻을 수 있다.

$$-\beta \ln \frac{Z_s}{1-Z_s} - \frac{k}{1-Z_s} = \left(\frac{V}{R+1} \right) \theta + C \quad (16)$$

式(16)에 初期條件($\theta \rightarrow 0$ 일 때, $Z_s \rightarrow Z_{s0}$)을 代入하여 積分常數를 求한 後 整理하면 다음과 같은 式을 얻는다.

$$\beta \ln \frac{Z_{s0}(1-Z_s)}{Z_s(1-Z_{s0})} + \frac{k(Z_{s0}-Z_s)}{(1-Z_s)(1-Z_{s0})} = \left(\frac{V}{R+1} \right) \theta \quad (17)$$

3. 實驗方法

裝置는 Oldershaw 型 回分式 精溜裝置(SIBATA, HO-7000)를 使用했으며, 이의 略圖는 Fig. 2 와 같다.

Holdup 을 測定하기 爲하여 別途로 Oldershaw 의 holdup 測定裝置¹³⁾를 製作하여 column 과 still pot 사이에 裝置하여 holdup 을 따로 測定하였다²⁷⁾. 試料는 benzene-toluene 과 benzene-carbon tetrachloride 의 2 成分系를 使用했으며, 이들의 charge composition 은 Table 1 에 나타낸 바와 같다. 실험은 still pot(容량 2L)

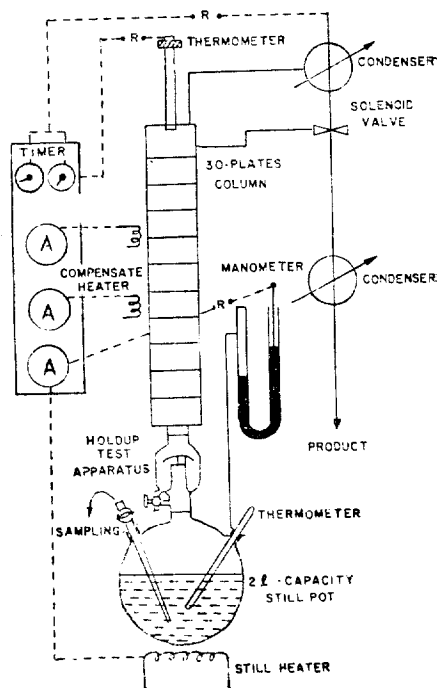


Fig. 2. Schematic Diagram of the Equipment.

Table 1. The Composition of Sample Charged

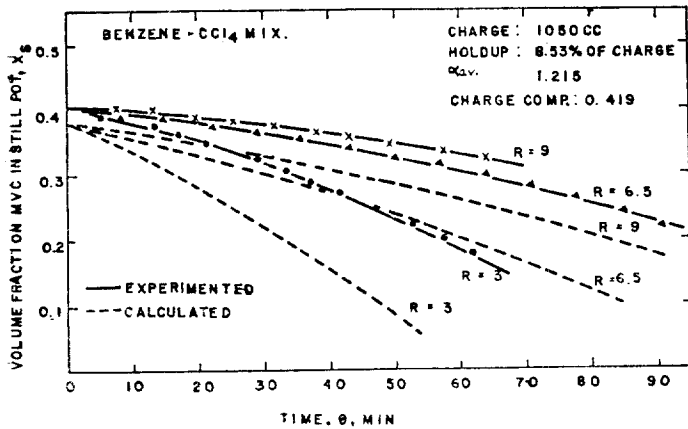
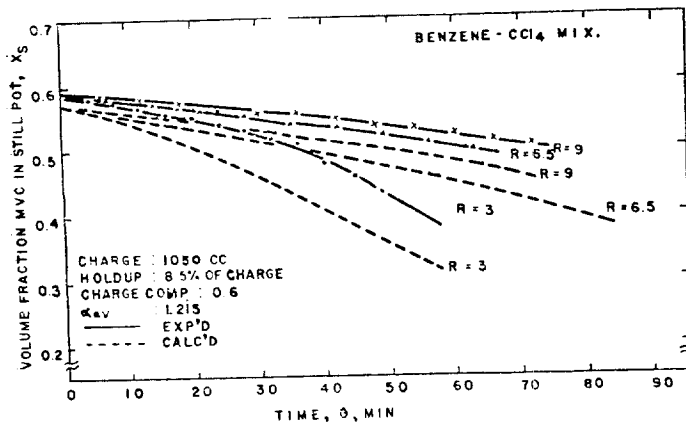
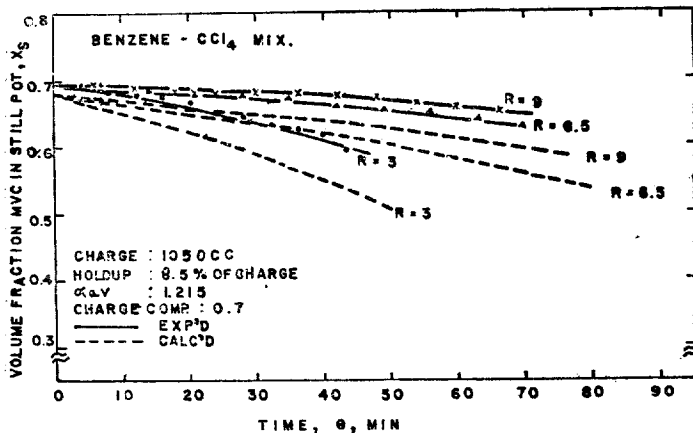
Sample No.	Binary mixture	Composition		Average Relative Volatility α_{av}
		Amount of the Sample Charged S_F , cc	Volume fraction of <i>mvc</i> χ_f	
A-1	Benzene-Toluene	400+800	0.333	2,410
A-2	"	540+660	0.450	"
A-3	"	720+480	0.600	"
B-4	Benzene-CTC*	610+440	0.419	1,251
B-5	"	630+420	0.600	"
B-6	"	315+735	0.700	"

* CTC; Carbon tetrachloride

에 一定量의 試料를 넣은 後, 全還流시켜서 定常狀態에 이르렀을 때 still pot 와 overhead 에서 試料를 채취 測定하여 初期濃度(Z_{s0} 및 Z_{D0})로 定하고, 還流比를 1 에서부터 9 까지 變化시키면서 操作하였다. Still pot 와 overhead 에서 同時에 一定한 時間간격으로 채취한 試料는 Abbe refractometer 를 使用하여 分析하였다.

4. 實驗結果 및 考察

Benzene-CTC 二成分系에 對하여 먼저 全還流로 定常狀態에 이르게 한 後 全 holdup 을 charge 量의 8.5%, 蒸氣의 流速을 28 cc/min 으로 一定하게 維持시켜 還流

Fig. 3. X_2 vs. Time.Fig. 4. X_2 vs. Time.Fig. 5. X_2 vs. Time

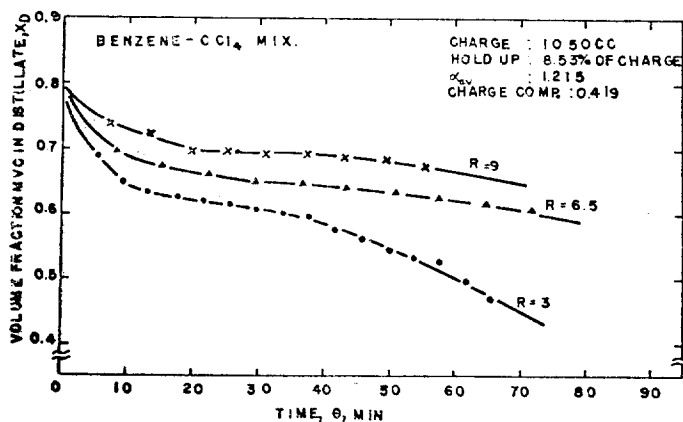
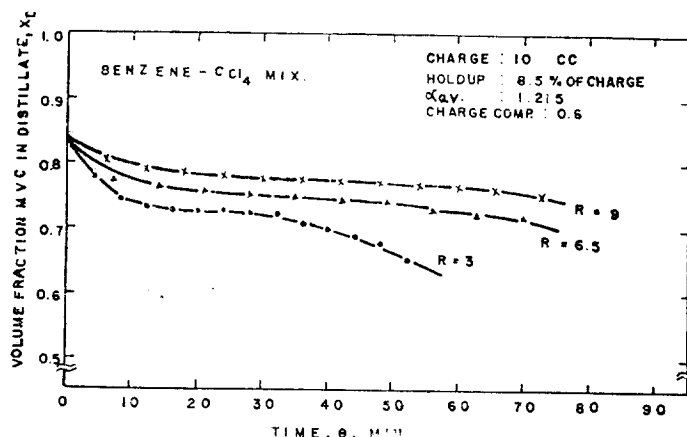
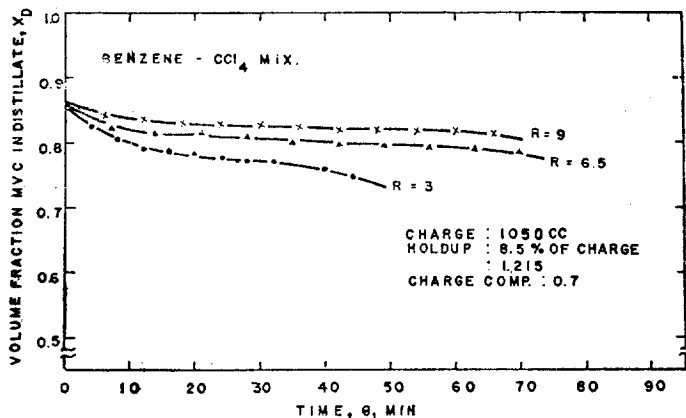
비를 3, 6.5, 9로 변화시키면서 회분증류 할 때 操作時間에 對한 still pot 內의 mvc 濃度 X_2 의 變化를 Fig. 3~5에 나타냈다.

Overhead product 中の mvc 濃度 X_D 의 變化(X_D vs θ)는 Fig. 6~8에 圖示하였다.

Benzene-Toluene 2成分系에 對하여 全 holdup을 charge 量의 9.41%, 蒸氣의 流速을 35.3 cc/min으로 維持시키고, 還流比를 1, 2, 4, 로 變化시키면서 蒸溜하여 操作時間에 對한 still pot 內의 X_2 의 變化를 Fig. 9~11에 나타냈고 overhead product 中の mvc 濃度 變化를 Fig. 12~14에 圖示하였다.

Fig. 3~5에서 보면 操作時間이 經過함에 따라 still pot 內의 mvc 濃度は 實驗値가 計算値보다 큰 값을 나타내고 있으며, 이는 時間이 經過함에 따라 그 差가 점점 커지고 있다. 이것은 overhead product 中の 濃도가 높은 條件 下에서 誘導된 이론식과 比較하였기 때문이다. 즉 實驗結果 overhead product 中の mvc 濃도가 낮음으로 X_2 의 값은 計算値보다 높았고 이 오차는 Fig. 6~8에서 볼 수 있는 바와같이 時間이 經過함에 따라 커지고 있다. 그러나 時間變化에 따른 X_2 의 變化는 計算値와 같은 傾向을 나타내고 있다.

한편 還流比와 charge composition이 增加할수록 그 差는 적어진다. Benzene-CTC系의 蒸溜에 있어서 overhead product 中の mvc의 濃도를 95% 이상 얻는 데는 50段¹⁹⁾의 column과 그 各 段의 效率이 좋아야함은 이미 文獻²²⁾에

Fig. 6. X_D vs. Time.Fig. 7. X_D vs. Time.Fig. 8. X_D vs. Time.

소개되어 있다. 그러나 이 研究에서는 30 段의 column 을 사용했고 段效率을 100% 로 假定한데서 오는 誤差때문에 그와 같은 deviation 이 招來 되었다고 생각된다. 한편 charge composition 이 增加 할수록 實驗値와 理論値 사이의 誤差가 적어짐은 Fig. 6~8 에서 볼 수 있는 바와 같이 蒸溜되는 동안 overhead product 中の mvc 濃度가 상당히 增加하고 있기 때문이다. Benzene-toluene 系에서는 Fig. 9~11 에서 볼 수 있는 바와 같이 操作初期에 있어서 計算値가 實驗値보다 若干를 程度일 뿐 거의 一致하고 있다. 그러나 charge 中の mvc 濃度가 增加하면 差異가 생겨서 計算値는 實驗値보다 큰 값을 갖게 된다.

이러한 傾向은 勿論 column 의 特性과 相對揮發度 α 및 holdup 에 影響을 받는다고도 생각되나 特히 操作 初期에 있어서 段數에 依한 影響을 받아 생긴 오차라고 생각된다. 그리고 段數가 必要 段數 보다 많으므로 overhead product 의 mvc 가 體積分率로 0.98 의 높은 濃度가 된다. 이런 경우 still pot 內의 benzene 이 大部分 column 內로 移動되어 still pot 로의 downstream 中の benzene 의 量이 減少된다. 따라서 Fig. 12 에서 보는 바와 같이 charge composition 이 0.333 인 경우 reflux ratio 가 1 일 때 15분, 2 일 때 25분, 4 일 때 40분 부터는 overhead product 中の mvc 濃度는 急減하기 始作한다. 즉 charge composition 이 增加하면 mvc 濃度가 急減되어지는 時間은 길어지게 마련 이고, 一般의으로 各 reflux

ratio에 대하여 5분 내지 20여분이 연장되고 있다.

일반적으로 benzene-CTC系에 있어서는 reflux ratio나 charge composition이 증가하면 product中の mvc 농도가 증가하고 있다. (Fig 6~8 참조)

Benzene-toluene系에 대해서는 reflux ratio나 charge composition이 증가한다 하더라도 overhead product의 mvc 농도는 97~98%로 유지되고 단지 overhead product中の mvc 농도가急減되는 시간이 reflux

ratio와 charge composition의 증가에 比例하여 연장되고 있음을 알 수 있다. (Fig. 12~14)

5. 結 論

非定常狀態 下에서의 回分式 蒸溜工程의 分離度를 究明하기 爲하에 操作時間 經過에 따른 still pot 內의 mvc의 濃度變化에 관한 이론식을 誘導하고 이를 benzene CTC와 benzene-toluene系를 사용한 實驗치와 비교한 바 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. Mathematical model을 선정하고 필요한 假定下에서, still pot 內에서의 mvc의 操作時間에 對한 變化를 分離速度로 定義하고 理論의으로 誘導한 式은 다음과 같다.

$$\beta \ln \frac{\chi_{so}(1-\chi_s)}{\chi_s(1-\chi_{so})} + \frac{k(\chi_{so}-\chi_s)}{(1-\chi_s)(1-\chi_{so})} = \left(\frac{V}{R+1}\right)\theta$$

그리고 前述한 式으로 부터의 計算値와 實驗値를 比較한 結果 overhead product 中の mvc 濃도가 클 때에 上記한 式은 實驗値와 잘 一致하였다.

2. Benzene-toluene系에 있어서 本研究에 使用한 column 內에서는 計算値와 實驗値는 一致하고 있다. Overhead Product의 composition은 reflux ratio나 charge composition의 増加에는 關係 없이 일정한 χ_D 를 維持되었고 相當한 時間經過 後에는 overhead product 中の mvc 濃度(χ_D)는 急激히 減少하는 傾向을 나타내었다. 反面, benzene-CTC系에 對하에서는 段數의 影響과 overhead product 中の mvc 濃도가 낮기 때문에 計算値와 實驗値는 相當한 誤差가 생겼으나 reflux ratio와 charge composition이 증가 할수록 그 誤差는 減少하고 있다.

付記: 本研究은 延世大學校 總長研究費로서 遂行한 것임.

NOMENCLATURE

C, K=Integration constant

CTC=Carbon tetrachloride

D=Rate of overhead product removal, cc/min.

h=Total holdup of MVC in the entire column, cc

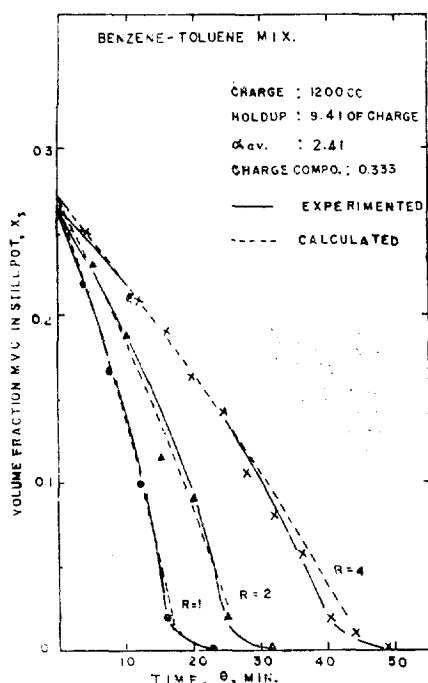


Fig. 9. χ_s vs. Time.

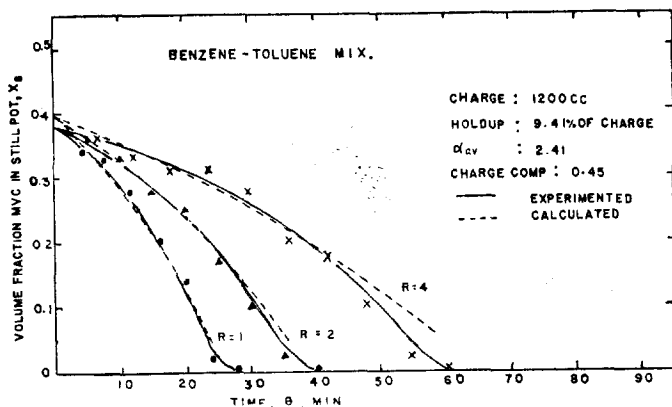
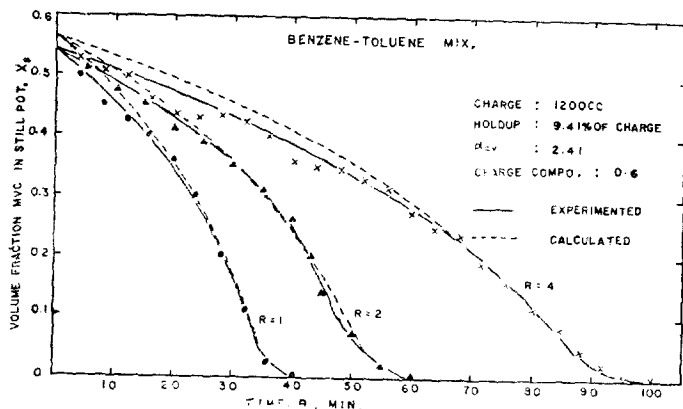
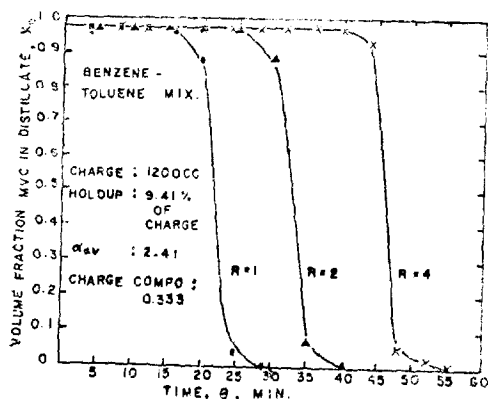
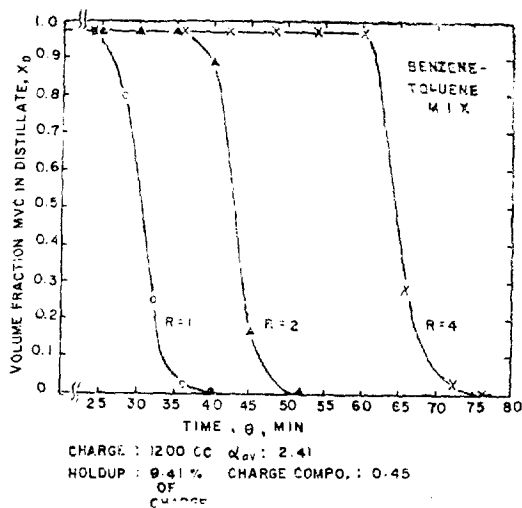
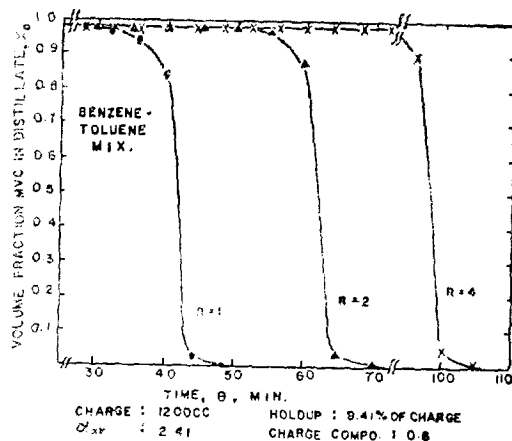


Fig. 10. χ_s vs. Time.

F. 11. x_D vs. Time.Fig. 12 x_D vs. Time.Fig. 13 x_D vs. TimeFig. 14. x_D vs. Time

H =Liquid holdup on each plate, cc

L =Rate of liquid flow, cc/min.

MVC =More volatile component

R =Reflux ratio, L/D

R_s =Relay (Fig. 2)

S =Liquid remaining in still pot, cc

t =Number of plates

V =Rate of vapor flow, cc/min

x =Volume fraction of MVC in liquid phase

y =Volume fraction of MVC in vapor phase

α =Relative volatility

θ =Time, min

Subscripts

av =for average

D =for distillate

F =for feed charged to still

n =for number of any plate counting from the still pot

o =for initial value when equilibrium has been reached but before any product is removed ($\theta=0$)

s =for still pot

LITERATURE CITED

1. Bragg, I. B., *Ind. Eng. Chem.*; Anal. Ed., 11, No. 5, 283 (1939).
2. Brown and Martin, *Am. Inst. Chem. Engrs.*, 35, 679 (1939).
3. Converse, A. O. and Gross, G. D., *I. & E. C. Fundamentals*, 2, No. 3, 217 (1963).
4. Colburn, A. P. and Stearn, R. F., *Am Inst. Chem. Engrs.*, 37, 291 (1941).
5. Distefano, G. P., *Am. Inst. Chem. Engrs.*, 14, Jan., 190 (1968).
6. International Critical Tables, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 7, 77 (1930).
7. Jesser and Elgin, *Am. Inst. Chem. Engrs.*, 39, 277 (1943).
8. Johnstone, R. E., *Ind. Eng. Chem.*, 35, No. 4, 407 (1943).
9. Lewis, *Ind. Eng. Chem.*, 14, 492 (1922).
10. Mapstone, G. E., *British Chem. Eng.*, (c182), B15 : 220(99) (1970).
11. Marcel, J. P., *Am. Inst. Chem. Engrs.*, 33, 139 (1937).
12. McCabe and Thiele, *Ind. Eng., Chem.*, 17, 605 (1925).
13. Oldershaw, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., 13, 265 (1941).
14. Perry Handbook, McGraw-Hill, 3/e, New York, p. 580 (1950).
15. Pigford, R. L., Tepe, J. B., and Garrahan, C. J., *Ind. Eng. Chem.*, 43, No. 11, 2952 (1951).
16. Rayleigh, *Phil. Mag.*, 4, 521 (1902).
17. Rose and Elizabeth Rose, et al., "Distillation", Interscience Publishers Inc., New York, p. 147 (1951).
18. Ibid, p. 169.
19. Ibid., p. 47., p. 106.
20. Rose, A., et al., *Ind. Eng. Chem.*, 32, No. 5, 673 (1940).
21. Ibid., 42, No. 9, 1876 (1950).
22. Rose, A., Curtis Johnson and Therdore, *Chem. Eng. Progr.*, 48, No. 11, 549 (1952).
23. Rose, A and Curtis Johnson: *ibid.*, 49, No. 1, 15 (1953).
24. Rose, A., Curtis Johnson and Williams J., *ibid.*, 42, No. 10, 2145 (1950).
25. Rose, A., and Harry, H., *Ind. Eng. Chem.*, 33, 684 (1941).
26. Rose, A., and Lewis M. Welshane, *ibid.*, 32, No. 5, 668 (1940).
27. Rose, A., and Victor J. O'Brin, *ibid.*, 44, No. 6, 1480 (1952).
28. Rose, A., *ibid.*, 33, 594 (1941).
29. *Ibid.*, 42, No. 10, 2145 (1950).
30. Smoker, *Am. Inst. Chem. Engrs.*, 34, 165 (1938).
31. Smiker and Rose A., 36, 285 (1940).
32. Young, "Distillation Principles and Process", Macmillan, London, p. 117 (1922).