

새로운 회분식 증류탑

1. 서론

회분식 증류탑은 최근의 고부가 가치, 소량 정밀화학 혹은 의약 제품들의 생산이 증가함에 따라서 새로운 관심을 불러 일으켰다. 회분식 증류탑은 유연성을 가지고 여러 종류의 제품을 한 증류탑으로 분리해낼 수 있으며 또한 다양한 종류의 원료를 처리할 수 있는 등의 장점을 갖고 있다.

가장 오래되고 흔한 회분식 증류탑이 회분식 정류탑(batch rectifier)으로 알려진 것이다 (그림 1a 참조). 액체 혼합물을 용기에 채우고 열을 가하여 증기화시키고 이것이 정류탑으로 들어가게 된다. 탑정에서 이 증기는 응축이 되어 그 중 일부는 탑정으로 재순환된다. 나머지는 제품으로서 비점에 따라 분류하여 생산된다. Robinson과 Gilland (1950)는 회분식 탈거탑(batch stripper)을 제안하였다 (그림 1b 참조). 회분식 탈거탑은 용기로부터 액체가 탈거탑의 상부로 들어가고 제품이 탑저로 나오는 구조이다. Bernot등 (1990)은 이 공정을 공비 혼합물로부터 순수 성분들을 분리해 내는 데 사용하였다.

Middle vessel 탑은 두 개의 분리 영역과 그 사이에 용기(vessel)를 가지고 있는 새로운 증류탑 설계이다. 분리하고자 하는 혼합물은 중간 용기에 넣고 탑정과 탑저로 동시에 제품을 생산한다. 이 탑은 회분식 정류탑과 회분식 탈거탑의 조합이며 한쪽 제품량을 0으로 놓음으로써 쉽게 서로 전환이 된다. 중간 용기에 따라 탑의 두가지 변형된 설계가 가능하다. 첫 번째 경우는 중간 용기를 원료 탱크로 생각하여 원료단의 액체가 원료탱크로 재순환되어 원료탱크의 액체 농도가 원료단의 농도에 가깝게 되는 것이다 (그림 1c 참조). 두 번째는 중간 용기를 열을 제거하거나 공급하는 또 하나의 응축기나 재비기로 사용될 수 있다 (그림 1d 참조).

본고에서는 기존의 회분식 증류탑들과 새로운 증류탑의 거동에 대한 이론적 해석 및 주어진 혼합물이 있을 때 어떤 회분식 증류구조를 사용할 것인지에 대한 지침을 제시한다. 또한 새로운 회분식 증류탑의 운전 및 제어 방법을 알아 보고, 이 증류탑의 새로운 응용 분야인 공비 증류에의 적용 예를 알아 본다.

2. 회분식 증류탑들의 해석

2.1 이론적 배경

c 성분 혼합물을 가진, 위 부분은 N^{th} , 아래 부분 N^{th} 개의 평형단을 갖는 middle vessel 탑을 생각하자. 1. middle vessel의 체류량에 비해 응축기 및 재비기 그리고 각 단의 기체 및 액체 체류량을 무시한다. 2. 전 구간을 통하여 기체와 액체의 몰 흐름은 일정하다. 탑의 물질 수지로부터

$$\frac{d(HX_{mv})}{dt} = -DX_D - BX_B \quad (1)$$

여기서 X_{mv} 는 middle vessel의 액상농도, X_D 와 X_B 는 제품의 액상 농도 벡터, H 는 현재 middle vessel의 액상 체류량이다. 미분을 하면 middle vessel 내의 혼합물의 농도의 시간에 따른 변이를 얻을 수 있다.

$$\frac{dX_{mv}}{dt} = \frac{D+B}{H} \left(X_{mv} - \frac{D}{D+B} X_D - \frac{B}{D+B} X_B \right); \quad \frac{dH}{dt} = -D - B \quad (2)$$

(1)식에서 X_D 와 X_B 는 X_{mv} 및 매개변수들의 함수이다. 일반적으로 X_D 와 X_B 를 얻으려면 다음의 두 식을 풀어야 한다.

$$V^{up}Y(X_{j+1}) - L^{up}X_j - DY(x_1) = 0, \quad j=1, \dots, (mv-1) \quad (3)$$

$$L^{lo}X_{j-1} - V^{lo}Y(x_j) - BX_b = 0, \quad j=(mv+1), \dots, N \quad (4)$$

회분식 정류탑이나 회분식 탈거탑을 나타내는 모델들 또한 비슷하게 얻을 수 있다.

회분식 정류탑은

$$\frac{dX_{reb}}{dt} = \frac{D}{H}(X_{reb} - X_D), \quad \frac{dH}{dt} = -D \quad (5)$$

회분식 탈거탑은

$$\frac{dX_{cond}}{dt} = \frac{B}{H}(X_{cond} - X_B), \quad \frac{dH}{dt} = -B \quad (6)$$

이다. 정성적인 분석을 위해서는 warped time τ 를 사용하는 것이 편리하다.

$$\tau = -\ln \frac{H_{mv}(t)}{H_{mv}(0)} \quad (7)$$

따라서 다음과 같이 정리해 쓸 수 있다.

$$\frac{dX_{mv}}{d\tau} = X_{mv} - \frac{D}{D+B}X_D - \frac{B}{D+B}X_B \quad (8)$$

$$\frac{dX_{reb}}{d\tau} = X_{reb} - X_D \quad (9)$$

$$\frac{dX_{cond}}{d\tau} = X_{cond} - X_B \quad (10)$$

Middle vessel 탑은 세가지 조업변수를 생각할 수 있다, 예를 들면, R-reflux ratio, S-reboil ratio, q-ratio 즉 탑의 위부분과 아래부분의 기체유량 비이다. 그러나 회분식 정류기 혹은 회분식 탈거기는 단지 하나의 조업 매개 변수 환류비 R 혹은 reboil ratio S를 갖는다. 본고에서는 두가지의 극한 모델 즉 무한 분리 (infinite separation) 모델 및 무한 환류 (infinite reflux)조건을 이용 증류탑의 거동을 살펴보고자 한다. 무한 분리 모델은 각 구간의 단수가 무한대임을 가정하고 내부 유속 $L^{up}, V^{up}, L^{lo}, V^{lo}$ 는 제품 유속 D 나 B 에 비해 무한히 큰 것을 가정한 것이다. 최소 환류조건은 두 구간에 무한개의 단수와 유한한 내부 유속을 가정한다. 이 모델은 혼합물을 분리하는 데 필요한 최소의 에너지를 결정하는 데 사용될 수 있다.

2.2 무한 분리

무한 환류시 증류탑 구간들에서 농도 프로파일은 residue curve를 따른다. 여기서 residue curve는 증류공정을 나타내는 다음 식의 상궤적이다.

$$\frac{dX}{d\tau} = X - Y(X); \quad X(0) = X_0 \quad (11)$$

각 증류영역(즉 정류영역, 탈거 영역)에서 농도 프로파일은 식 (11)에서의 특이점 (singular point)을 갖는다. 이는 해당되는 증류영역에서의 순수성분 혹은 공비점이다.

2.2.1 이성분 혼합물

공비가 아닌 이성분 혼합물에서 혼합물의 조성을 저비점 성분 몰분율으로 나타내면

$$x_D(x_{mv}) = \begin{cases} 1, & 0 < x_{mv} \leq 1 \\ 0, & x_{mv} = 0 \end{cases} \quad x_B(x_{mv}) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x_{mv} < 1 \\ 1, & x_{mv} = 1 \end{cases} \quad (12)$$

이므로 식(8)은

$$\frac{dx_{mv}}{d\tau} = \begin{cases} 0, & x_{mv} = 0 \\ x_{mv} - \frac{D}{D+B}, & 0 < x_{mv} < 1 \\ 0, & x_{mv} = 1 \end{cases} \quad \text{middle vessel 탑} \quad (13)$$

유사하게 식 (9), (10)은

$$\frac{dx_{reb}}{d\tau} = \begin{cases} x_{reb} - 1, & 0 \leq x_{reb} < 1 \\ 0, & x_{reb} = 1 \end{cases} \quad \text{정류탑} \quad (14)$$

$$\frac{dx_{cond}}{d\tau} = \begin{cases} x_{cond}, & 0 < x_{cond} \leq 1 \\ 0, & x_{cond} = 0 \end{cases} \quad \text{탈거탑} \quad (15)$$

로 나타낼 수 있다.

회분식 정류탑과 회분식 탈거탑은 순수 저비점 성분과 순수 고비점 성분에 해당하는 두 개의 정상상태를 가지고 있다. 회분식 정류탑의 재비기 조성은 고비점 성분으로 진행하고 회분식 탈거탑의 응축기 조성은 저비점 성분으로 진행한다 (그림 2 a,c 참조). Middle vessel 탑은 상황이 다르다 (그림 2b 참조). 즉 상공간 (phase space) 중간에 다음의 불안정 (unstable)한 정상상태를 더 가지고 있다.

$$x_{mv}^{st} = \frac{D}{D+B} \quad (16)$$

이것은 탑상유속과 탑저유속의 비에 따라 달라진다. 주어진 D/B 에 대하여 용기의 초기 저비점 성분 분율이 위 식의 x_{mv}^{st} 보다 크면 middle vessel의 조성이 순수 저비점 성분으로 진행하고 초기 저비점 성분 몰분율이 적으면 순수 고비점 성분으로 진행한다. 초기 몰분율이 x_{mv}^{st} 와 같으면 middle vessel의 농도는 초기 값과 같고 middle vessel의 체류량이 0이 될 때까지 변하지 않는다.

2.2.2 삼성분 혼합물

삼성분 혼합물의 조성을 나타내기 위해 고비점 성분과 저비점 성분의 몰분율들을 독립변수로 사용하고 middle vessel이 세성분 모두를 포함한다면 탑상제품은 항상 순수 저비점 성분이 되고 탑저 제품은 순수 고비점 성분이 된다. 따라서 middle vessel 탑은

$$\frac{dX_{mv}}{d\tau} = X_{mv} - \begin{pmatrix} \frac{B}{D+B} \\ \frac{D}{D+B} \end{pmatrix} \quad (17)$$

회분식 정류기는

$$\frac{dX_{reb}}{d\tau} = X_{reb} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

회분식 탈거기는

$$\frac{dX_{cond}}{d\tau} = X_{reb} - \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

로 나타낼 수 있다.

회분식 정류기는 재비기의 조성은 중비점-고비점 성분 축으로 곧게 진행한 후 재비기에 저비점 성분이 다 없어지면 고비점 성분으로 진행한다 (그림 3a). 회분식 탈거탑은 그림 3c에 나타난 바와 같이 회분식 정류기와 반대로 움직인다. Middle vessel 탑은 모든 이성분 축에 불안정한 특이점 (singular point)를 가지고 있다 (그림 3b의 S_i). 이 특이점은 D/B 에 따라 달라진다. 주어진 D/B 에 대해 삼각형은 초기 조성의 세영역으로 나뉘어진다. 초기 조성이 어느 영역에 있는가에 따라서, middle vessel의 조성은 저비점, 고비점, 중비점의 꼭지점으로 진행한다. 초기 농도가 저비점-고비점 축과 연결되는 직선상에 존재한다면 middle vessel의 조성은 곧바로 중비점 성분으로 진행하게 된다. 즉 세성분을 동시에 분리할 수 있다. 비 D/B 는 항상 혼합물의 초기 농도가 S_1I 선상에 있도록 선정될 수 있다. 이 조작 매개변수 D/B 는 middle vessel 탑을 기존의 증류탑에 비해서 보다 유연하도록 하여 준다. 즉 적절한 매개변수 D/B 를 선택하여 middle vessel의 조성은 조성 삼각형 내의 어디든지 도달할 수 있다.

3. 증류 구조의 최적성

무한 분리 모델은 공정의 정성적인 거동을 분석할 수 있지만 최소환류조건들은 정량적인 결과를 얻게 해 주어 (1) middle vessel 탑의 최적 운전 전략을 구할 수 있도록 하고 (2) 회분식 증류구조의 동특성을 연구하여 다른 회분식 증류공정과 비교할 수 있도록 하여 준다. 같은 양의 이성분 혼합물을 최소환류조건에서 세가지 증류탑 즉 회분식 정류기, 회분식 탈거기, middle vessel 탑에서의 분리를 비교하였다. 에너지 소모를 같은 것으로 하기 위해 세 탑에서의 증발속도는 일정하다고 가정하였다. 탑정과 탑저의 농도는 일정한 값으로 지정하였다.

3.1 이성분 혼합물

Middle vessel 탑은 즉 일정한 탑상제품과 탑저 제품이 생산이 되는 정상상태에서 조업이 이루어질 수 있다. 시간에 따라 변하는 단 하나의 변수는 middle vessel의 체류량이다. 반면에 회분식 정류탑과 탈거탑은 기체 증발량이 전 공정을 거쳐 일정하기 때문에 제품생산량은 제품의 농도를 일정하게 하기위해 점차 줄어들어야 한다.

재비기에서의 액체의 농도에 대해 최소환류조건에 의해 탑상제품량이 계산하면 회분식 정류탑은 완전분리 되는 경우에 대해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{D}{H}(1-x), & x(0) = x_0 \\ \dot{H} = -D, & H(0) = H_0 \\ D = V \frac{y(x) - x}{1-x} \end{cases} \quad (20)$$

여기서 x 는 재비기에서의 저비점 성분 몰분율이다. 일정한 상대휘발도를 갖는 혼합물에 대해 식 (20)을 풀면 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$a_2 \frac{x_{spec} - x_o}{1 - x_{spec}} + (1 - x_o) a_1 \ln \frac{x_{spec}(1 - x_o)}{x_o(1 - x_{spec})} = -(a_2 - a_1) \frac{V}{H_o} t \quad (21)$$

여기서 x_{spec} 은 제비기에서의 저비점 성분 사양이고 t 는 초기 저비점 성분 농도가 x_o 인 혼합물을 분리하는 데 필요한 시간이다. 유사하게, 회분식 탈거기는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{B}{H} x \\ \dot{H} = -B \\ B = V \frac{y(x) - x}{x} \end{cases} \quad (22)$$

이 식을 풀면

$$a_1 \frac{(x_o - 1) + x_o a_2 \ln \frac{x_o - x_{spec}}{1 - x_o}}{x_{spec}} = -(a_2 - a_1) \frac{V}{H_o} t \quad (23)$$

그림 4, 5는 일정한 상대 휘발도들을 갖는 혼합물의 분리에서 이들 회분식 공정들을 비교한 것이다. 상대적 분리시간은 $T_r = T_{sep}/T_{sep, mv}$ 는 middle vessel 탑에 대해 다른 공정들의 분리시간이 어느 정도 걸리는지를 나타낸다. 이상에서

1) Middle vessel 탑이 항시 회분식 정류탑 및 탈거탑에 비해 분리 시간이 적음을 알 수 있다.

2) 정류탑에 대한 상대 분리시간은 상대휘발도가 증가함에 따라 감소한다. 반면에 회분식 탈거기는 감소하는 경향을 보인다. 이는 기액 평형곡선이 상대 휘발도가 커짐에 따라 비대칭화 되어 정류기가 보다 유리해지기 때문이다.

3) 그림 5에서 회분식 정류기와 탈거기가 제품의 사양이 높아질수록 분리시간이 middle vessel 탑에 비해 오래 걸리는 것을 알 수 있다. 이는 이성분 혼합물의 경우 연속식 증류탑과 같이 운전이 되기 때문이다. 이 경우 제품의 순도가 증가하는 경우에도 제품 생산 속도는 현격히 줄어들지 않는다. 이는 조업 조작선이 제품의 순도에 따라 그리 변하지 않기 때문이다. 그러나 회분식 정류기나 탈거탑의 경우는 분리가 진행됨에 따라 조작선의 경사가 1에 가까워지고, 제품량은 0에 가깝게 된다. 따라서 제품순도를 증가시키면 회분식 정류탑 혹은 탈거탑은 분리시간이 급격히 증가하게 된다.

회분식 탈거탑과 회분식 정류탑의 성능을 Sorensen과 Skogestad (1996)가 비교하였다. 그들은 회분식 탈거기가 초기 저비점 성분량이 적을 경우 탈거탑이 정류탑보다 나은 것을 발견하였다. 이는 다음과 같이 설명이 될 수 있다. 탑상 유량이 최소 환류조건에서 계산이 되면 회분식 정류탑은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{D}{H} (x_D - x) \\ \dot{H} = -D \\ D = V \frac{y(x) - x}{x_D - x} \end{cases} \quad (24)$$

따라서

$$\dot{x} = -\frac{V}{H} (y(x) - x) \quad (25)$$

유사한 방식으로, 회분식 탈거탑은

$$\dot{x} = \frac{V}{H}(y(x) - x) \quad (26)$$

로 나타낼 수 있다.

이 두 식을 비교하면 이들이 기호를 제외하면 같은 것을 알 수 있다. 즉 회분식 정류기는 고비점 성분으로, 회분식 탈거기는 저비점 성분 쪽으로 진행되는 것을 알 수 있다. 식 (25)와 (26)에서 변이 속도는 두가지 항에 의해 결정이 된다. 즉 (1) 증발량 대 체류량의 비 그리고 (2) 기체 물 분율과 그와 평형을 이루고 있는 액체 물분율의 차이이다.

첫 번째, 두 가지 서로 다른 구조의 변이 속도에 대한 초기 체류량의 영향을 고려하여 보자. 저비점 성분의 물분율을 x_o , 초기 체류량을 H_o 라 하면 체류량은 분리 끝에는 회분식 정류기는 $H_f = H_o(1 - x_o)$ 에 가깝게 되고, 회분식 탈거기의 경우는 $H_f = H_o x_o$ 에 가깝게 된다. 예를 들면 저비점 성분의 초기 물분율이 적으면, 정류탑에 남아 있는 체류량은 아직도 크지만, 탈거탑에 남아 있는 체류량은 적게 된다. 따라서 변이 속도 \dot{x} 는 탈거탑의 경우 정류탑에 비해 분리 전 구간에 걸쳐 크게 된다. 이것이 초기 저비점 성분이 적은 경우 회분식 탈거탑이 회분식 정류탑에 비해 더 나은 이유이다.

두 번째로 이성분 기액 평형, $y(x) - x$ 가 변이 속도에 미치는 영향을 고려하자. 그림 13에서 $y(x) - x$ 값이 순수 고비점 성분에 가까울수록 커짐을 알 수 있다. 즉 이성분 기액 평형의 비대칭이 고비점 성분 쪽으로의 변이가 다른 방향에 비해 보다 쉽도록 하여 준다. 이 비대칭은 상대 휘발도가 커질수록 증가한다. 따라서 회분식 탈거기가 회분식 정류탑에 비해 나은 영역은 상대 휘발도가 낮을수록 증가한다.

농도의 변이 “속도”외에 회분식 증류탑의 분리시간에 영향을 미치는 다른 주요인자는 변이되어야 할 농도의 “거리”, $x_f - x_o$ 이다. 여기서 거리는 농도 사양 x_f 가 일정하기 때문에 초기농도 x_o 의 선형함수이나 농도 변이 속도는 선형이 아니다 즉 V/H 에 영향을 받기 때문에 탈거탑의 경우 x_o 가 감소함에 따라 급격히 증가하고 정류탑의 경우는 x_o 가 증가함에 따라 급격히 증가한다. 그림 6은 회분식 증류탑 원료의 초기 농도가 분리시간에 어떻게 영향을 미치는 가를 보여준다. 영역 I에서는 초기농도가 제품사양에 가깝기 때문에 거리 효과가 두드러진다. 따라서 회분식 정류기가 낫다. 영역 II에서는 속도효과가 지배적이다. 원료의 초기 농도는 제품사양으로부터 멀리 떨어져 있고 변이 속도는 탈거기의 경우가 정류기에 비해 크다. 따라서 탈거기가 더 낫다. 같은 이유로 영역 III에서는 정류탑이 더 좋고, 영역 IV에서는 탈거기가 더 낫다. 또한 같은 이유로 제품사양이 높다면, 속도 효과가 지배하게 되고 제품사양이 낮다면 거리효과가 지배하게 된다.

고순도 사양일 경우에 정류탑과 탈거탑의 최적영역을 그림 7에 나타내었다. 이 그림에서 원료중 저비점 성분이 적고 상대휘발도가 작을 경우 탈거탑이 좋은 것을 알 수 있다. 그러나 저순도 사양 (예를들면 $x_{spec} < 0.95$)에 대한 최적 영역은 반대의 경향을 보여준다. 이 경우 저비점 성분이 적은 영역에서 정류탑이 더 좋게 된다.

요약하면 다음의 경우에 탈거탑이 정류탑에 비해 더 좋다:

- 1) 원료중 저비점 성분이 적고, 제품사양이 상대적으로 높을 때 (그림 6의 영역 II). 이 경우 속도효과가 지배적이다.
- 2) 원료중 저비점 성분이 많고 제품사양이 낮을 때 혹은 원료중 저비점 농도가 제품사양에

가까울 때, 이 경우 거리 효과가 지배적이다.

3.2 삼성분 혼합물

삼성분 혼합물을 순수 성분으로 분리하기 위해서는 시간에 따라 탑상 제품량 D 와 탑저 제품량 B 를 어떻게 할지 결정하여야 한다. 일정한 상대 휘발도를 갖는 혼합물의 경우 최소 환류조건으로부터 D 혹은 B 를 결정한다면 최소 분리 시간을 얻을 수 있다. 다음은 삼성분 혼합물을 순수 성분으로 분리할 경우 시간-최적 전략을 나타낸다.

$$\begin{aligned} \frac{dx_3}{dt} &= \frac{D+B}{H} \left(x_3 - \frac{D}{D+B} \right) & x_3(0) &= x_3^o \\ \frac{dx_1}{dt} &= \frac{D+B}{H} \left(x_1 - \frac{B}{D+B} \right) & x_1(0) &= x_1^o \\ D &= V \frac{\alpha_3 - \lambda_2}{\alpha_3} & & (27) \\ B &= V \frac{\lambda_1 - \alpha_1}{\alpha_1} \\ \frac{dH}{dt} &= -D - B & H(0) &= H_o \end{aligned}$$

여기서 λ_i 는 middle vessel 농도에 해당하는 Underwood 변수이다.

이제 혼합물의 분리시간을 기준으로 middle vessel 탑과 회분식 정류탑 및 탈거탑의 조합을 비교해 볼 수 있다. 이 조합들은 다음과 같이 얻어질 수 있다. 우선 정류탑 혹은 탈거탑에 원료를 넣고 저비점 혹은 고비점 성분을 제거한다. 이후 남아있는 이성분 혼합물을 회분식 탈거탑의 응축기 부분 혹은 회분식 정류기 재비기에 넣어 분리한다. 따라서 네가지의 조합을 생각할 수 있다: 정류탑과 정류탑 (RR), 탈거탑과 정류탑 (SR), 정류탑과 탈거탑 (RS), 탈거탑과 탈거탑 (SS). Chiotti 등은 1993년에 RS와 SR 구조에 대해 하나의 탑을 사용할 수 있는 구조를 제안하였다. 따라서 네 구조의 장치비는 거의 같다고 가정할 수 있다.

삼성분 혼합물의 경우 middle vessel 탑은 회분식 탈거탑이나 정류탑과 마찬가지로 비정상 상태로 운전이 되어야 한다. Middle vessel 탑의 중비점 성분의 양이 시간에 따라 증가하므로 분리하는 점차 어려워진다. 분리가 어려워지면 환류비가 커지게 되고 이에 따라 제품량은 0으로 감소한다. 따라서 중비점 성분의 농도사양이 높을수록 분리시간은 급격히 증가하게 된다. 이는 제품사양이 높아질수록 회분식 정류탑 혹은 탈거탑과 같이 분리시간이 급격히 증가하는 것을 의미하는 것이다. 따라서 농도사양이 증가할 때 분리시간이 이성분 혼합물과는 달리 정류탑이나 탈거탑과 비교한 분리시간의 비가 증가하지 않는다.

이러한 회분식 공정들에 대해 최적 영역을 조사하였다. 그림 8은 middle vessel 탑과 RR 구조에 대해 최적 영역을 제시하였다. Middle vessel 탑이 RR 구조에 비해 중비점 성분이 적을 때 유리하였다. 놀랍게도 중비점 성분이 많을 때, 즉 저비점과 고비점 성분이 적을 때 middle vessel 탑은 RR 구조에 비해 나쁜 것으로 나타났다. 또한 상대 휘발도가 증가할수록 RR 구조가 좋아지는 것을 보여준다. 그림 9는 기존의 증류구조들(RR, RS, SR, SS)에 대한 최적 영역들을 나타낸 것이다. RR 구조가 저비점 성분이 많을 때 유리하였고 고비점 성분이 많을 때는 SS 구조가 유리하였다. 상대휘발도가 증가하면 RR 구조가 보다 유리해진다. 이는 앞서 언급된 바와 같이 기액 평형의 비대칭성에 기인한다.

이 결과들은 분리구조가 각 분리단계에서 최종 체류량이 적게 되는 구조가 최고의 성능을 보여주는 것을 보여준다. 즉 저비점 성분이 많고 고비점 성분이 적을 때는 RR 구조가, 고비

점 성분이 많고 저비점 성분이 적을 때는 SS구조가, 중비점 성분이 적을 때는 middle vessel 구조가 최선임을 보여준다.

이상에서 고순도 증류의 경우 다음과 같은 지침을 제안한다. 1) 가장 많은 성분을 먼저 제거한다. 2) 쉬운 분리를 먼저 행한다. 같은 이유로 원하는 순도가 낮을 때는 원료농도가 제품순도사양과 가깝게 하는 구조를 선택하여야 한다. 이 지침은 다성분 혼합물에도 확장될 수 있다.

4. 조업 및 제어

Multivessel 탑은 Middle vessel 탑의 보다 일반적인 형태로서, 분리하고자 하는 혼합물의 성분수-1 (N_c-1)에 해당하는 middle vessel을 설치하여 재비기를 포함 N_c 개의 출구로부터 제품이 생산되도록 한 것이다. 이 구조에 대한 조업 방법은 가장 간단한 것은 전환류 조업이다. 즉 N_c 개의 제품생산 속도를 0으로 하는 것이다 ($D_i=0$). 이렇게 함으로써 조업후 N_c 개의 vessel에 N_c 개의 제품이 각기 저장이 되는 방식으로 기존의 회분식 공정에서 사용되어야 하는 product change over가 필요없다. 또한 조업의 다중효과 (multi-effect) 속성으로 인하여 에너지가 절약이 된다. 다중효과는 분리를 위한 열이 재비기에만 공급이 되고 냉각은 단지 탑정에서만 행해지는 것을 말한다. 실제로 Hasebe등은 많은 성분을 분리할 경우 에너지 소모량은 연속식 증류탑과 유사함을 발표하였다. 이 탑의 제어방법은 현재 다음과 같은 것들이 있다.

Hasebe등은 전환류 multivessel 회분식 증류탑을 각 vessel의 최종 체류량을 계산하여 이 체류량을 유지하도록 그 vessel의 액위 제어를 행하는 제어전략을 제안하였다. 원료의 농도를 정확히 알지 못 할 경우, 일정시간이 흐른 후 농도를 측정하여 각 vessel의 체류량을 조정하는 방법을 제시하였다.

Skogestad등은 N_c-1 개의 온도 제어기들을 바탕으로 한 되먹임 제어구조를 제안하였다. 여기서 N_c 는 성분의 수를 이야기한다. Multivessel 탑과 온도 제어 구조에 대하여 그림 10에 나타내었다. 이것은 N_c-1 개의 vessel로부터 나오는 환류량을 각 탑영역의 어떤 위치의 온도를 제어하기 위해 조절하는 것이다. 이 경우 액위제어는 존재하지 않으나 온도 설정치를 맞추기 위해서 환류량을 간접적으로 변화시켜 간접적으로 액위를 조정하게 된다.

5. 공비 증류에의 적용

새로운 회분증류 구조를 사용하면 공비혼합물의 연속 추출 증류가 가능하다. 즉 연속식 증류탑이 distillation boundary 때문에 공비 혼합물의 완전 분리를 위해서 여러개의 증류탑이 필요한 반면에 middlevessel 탑은 하나의 탑만으로 이것이 가능하다. 이는 middle vessel의 조성은 2절에서 언급된 바와 같이 조작 매개 변수 D/B 를 변화시켜 조성 삼각형의 어느 지점이든지 도달할 수 있다는 성질 때문에 가능하다.

정류부에 추출체를 주입하여 공비혼합물을 분리해 내고, 추출용매는 증류하는 동안 middle vessel탑의 탈거부에서 분리되어 재사용이 가능하다. 이러한 추출 middle vessel 탑은 세 영역으로 구성되어 있다. 그림 11에 나타난 바와 같이 회분식 정류, 추출, 회분식 탈거영역으로서 이 영역들은 middle vessel에 의해 연결되어 있다. 분리하고자 하는 공비 혼합물을 중간 용기에 넣고, 추출 용매를 연속적으로 정류부 위로 공급한다. 이 구조는 제품

생산과 추출제의 회수를 동시에 일어나도록 한다. 더욱이 middle vessel의 부피를 일정하게 할 수도 혹은 시간에 따라 감소하게 할 수도 있다. 조업 순서는 다음과 같다.

1 단계 시동단계로 전환류 그리고 추출용매 주입하지 않고 재비기에서 증발시킨다. ($R=\infty, Q=\infty, E=0$)

2 단계 사양에서 벗어나는 제품을 제거한다. 전환류 그리고 추출용매를 주입하면서 증발시킨다 ($R=\infty, Q=\infty, E>0$).

3 단계 순수한 탑상제품 생산 및 추출용매의 회수를 동시에 행한다. 환류를 유한한 값으로 하고 용매 주입을 하면서 재비기에서 증발시킨다. ($0 < R < R_{\max}, Q > 0, E > 0$).

4 단계 middle vessel 내의 두 번째 제품을 정제한다.

2 단계는 탑상제품중 가장 휘발도가 큰 성분의 농도를, 탑상제품으로 빠져 나가기 전에, 증가시키기 위해 사용한다. 이 단계는 필요하면 생략하거나 off-cut은 재순환시킬 수 있다. 4 단계는 두 번째 공비성분을 정제하기 위해 혹은 두 번째 제품이 생산되기 전에 사양미달 제품을 제거하기 위해 실행이 된다. 이 구조는 탈거부에서 회수된 추출용매를 직접 재순환시킬 수 있다.

6. 맺는말

새로운 증류탑인 middle vessel 탑과 기존의 회분식 증류탑인 정류탑과 탈거탑의 거동을 무한 분리 모델 및 최소 환류모델을 이용하여 분석하였다. 최적 제어 문제는 최소환류 모델을 이용하여 풀 수 있다. 이를 바탕으로 여러 회분식 증류 구조를 분리시간을 최소화하는 것을 기준으로 비교하였다. 주어진 혼합물에 대하여 어떤 구조가 최선인지 지침을 제공하였고 그 이유를 분석하였다. 고순도 분리인 경우에 대해 두가지 지침이 제안되었다. 1) 가장 많은 성분을 우선 제거한다. 2) 쉬운 분리를 먼저 행한다. 이러한 지침을 사용하였을 경우 그렇지 않은 경우에 비해 많은 에너지 및 분리시간을 절약할 수 있다. 새로운 증류탑의 운전 및 제어에 대한 최근의 연구들을 알아 보았으며 또한 새로운 적용 분야인 공비증류에의 응용을 살펴 보았다.

참고문헌

- [1] Bernot C., M. F. Doherty and M. F. Malone, " Patterns of composition change in multicomponent batch distillation," Chem. Eng. Sci. 45 , 1207-1221, 1990.
- [2] Bernot C., M. F. Doherty and M. F. Malone, " Feasibility and separation sequencing in multicomponent batch distillation," Chem. Eng. Sci. 46 , 1311-1221, 1990.
- [3] Bortolini P. and G.B. Guarise, Un nuovo metodo di distillazione discontinua. Estratto da ingegnere chinco italiano Anno 6-1970, 1-9, 1970.
- [4] Chiotti, O. J. and O. A. Iribarren, "Simplified Models for Binary Batch Distillation," Comput. Chem. Eng., 15, 1, 1991.
- [5] Davidan A. G., V.N. Kiva, G.A. Meski and M. Morari, " Batch distillation in a column with a middle vessel," Chem. Eng. Sci. 49, 3033-3051, 1994.
- [6] Diwekar U.M. and K.P. Madhavan, "Multicomponent Batch Distillation Column Design," Ind. Eng. Chem. Res. 30, 713-721, 1991.

- [7] Furlonge, H.I., PAntelides C.C., E. Sorensen, "Optimal operation of multivessel batch distillation columns," *AICHE J.*, 45, 4, 781
- [8] Hasebe, S., B. B. Abdul Aziz, I. Hasimoto and T. Watanabe, "Optimal design and operation of complex batch distillation column," Preprints of the IFAC Workshop on Interaction between process design and process control., London, UK. 7-8 September, 1992.
- [9] Hasebe S., T. Kurooka and I. Hasimoto, "Comparison of the separation performances of a multi-component batch distillation system and a continuous distillation system. Preprints of the DYCORD+'95, Denmark, 7-9 June, 1995.
- [10] Hilmen, E.K., S. Skogestad, M.F. Doherty, and M. Malone, "Integrated Design, Operation and Control of Extractive Batch Distillation with a Middle Vessel," *AICHE meeting*, LosAngeles, 1997
- [11] Meski, G. A., M. Han, N. Bekiaris, M. Morari, "Optimality for Batch Distillation Configurations," *DYCOPS-5*, Corfu, Greece, 8-10 June, 1998
- [12] Robinson C.S. and Gilliland E.R., "Elements of Fractional Distillation," 4th edn. McGraw-Hill, N.Y., 1950.
- [13] Robinson C.S. and Gilliland E.R., "The Optimization of Batch Distillation Operations," *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1661-1668, 1969.
- [14] Safrit, B.T., A.W. Westerberg, U.M. Diwekar and O.M. Wahnschaft, "Extending Continuous Conventional and Extractive Distillation Feasibility Insights to Batch Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3257, 1995
- [15] Safrit, B.T. and A.W. Westerberg, "Improved Operational Policies for Batch Extractive Distillation Columns," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 436, 1997
- [16] Safrit, B.T. and A.W. Westerberg, "Synthesis of Azeotropic Batch Distillation Separation Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1841, 1997
- [17] Skogestad, S., B. Wittgens, E. Sorensen and R. Litto, "Multivessel Batch Distillation," *AICHE J.*, 43, 971, 1997
- [18] Sorensen, E. and S. Skogestad, "Comparison of Inverted and Regular Batch Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, 51, 4949, 1996
- [19] Stichmair J., H. Offers and R.W. Potthoff, "Minimum reflux and minimum reboil in ternary distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2438-2445, 1993
- [20] Underwood A.J.V., "Fractional distillation of multicomponent mixtures," *Chem. Eng. Progr.* 44, 603-614, 1948
- [21] Van Dongen D.B. and M.F. Doherty, "On the dynamics of distillation processes- 4. Batch distillation," *Chem. Eng. Sci.* 40, 2087-2093, 1985

저자 소개

한명완

1982 고려대학교 화학공학과 학사

1984 한국과학기술원 화학공학과 석사

1993 한국과학기술원 화학공학과 박사

1984~1996 한국화학연구소 선임연구원

1994~1995 CALTECH, 스위스 연방공대 postdoc.

1996~1997 한경대학교 화학공학과 조교수

1997~ 현재 충남대학교 화학공학과 조교수

List of Figures

그림 1: 회분식 증류탑.

a. 회분식 정류탑 b. 회분식 탈거기 c,d middle vessel 탑

그림 2: 이성분 혼합물에 대한 회분증류탑의 phase portraits.

a. 회분식 정류탑 b. middle vessel 탑 c. 회분식 탈거탑

x - 저비점 성분의 몰분율. x^{st} - 불안정한 정상상태

그림 3. 삼성분 혼합물에 대한 회분증류탑의 phase portraits.

a. 회분식 정류탑 b. middle vessel 탑 c. 회분식 탈거탑

그림 4. 여러 상대휘발도에 대한 초기 농도를 함수로 하는 상대분리시간.

그림 5. 여러 농도 사양에 대한 초기 농도를 함수로 하는 상대분리시간.

그림 6. 최적 농도 영역: 회분식 정류탑 대 회분식 탈거탑.

영역 I: 거리효과가 지배적 → 정류탑이 유리; 영역 II: 속도효과가 지배적 → 탈거탑이 유리; 영역 III: 속도효과가 지배적 → 정류탑이 유리; 영역 IV: 거리효과가 지배적 → 탈거탑이 유리.

그림 7. 이성분 혼합물인 경우의 최적 영역.

그림 8. 삼성분 혼합물인 경우의 최적영역: middle vessel 탑 대 RR 구조.

그림 9. 삼성분 혼합물인 경우의 기존 회분식 구조들의 최적 영역.

그림 10. 전환류를 사용하는 multivessel 탑의 온도 제어 구조

그림 11. 회분식 추출 middle vessel 탑

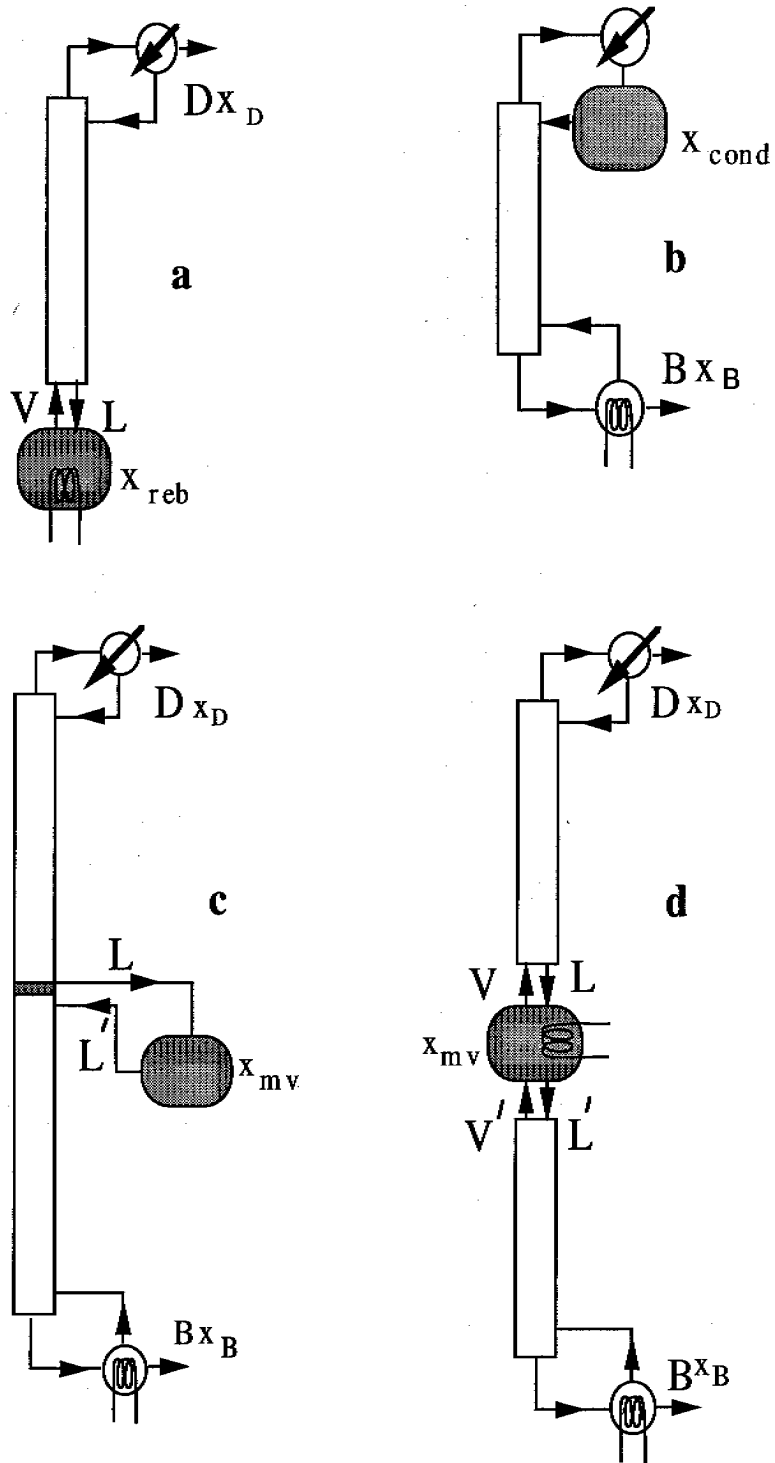


그림 1: 회분식 증류탑.

a. 회분식 정류탑 b. 회분식 탈거기 c,d middle vessel 탑

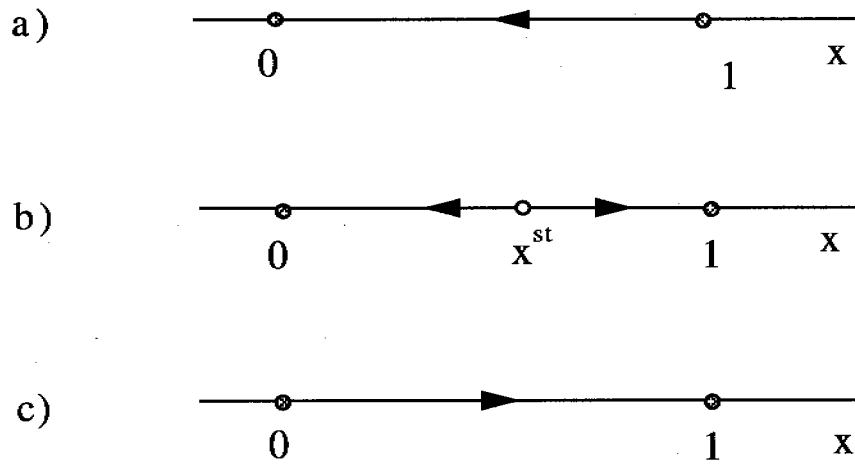


그림 2: 이성분 혼합물에 대한 회분증류탑의 phase portraits.

a. 회분식 정류탑 b. middle vessel 탑 c. 회분식 탈거탑

x - 저비점 성분의 몰분율. x^{st} - 불안정한 정상상태

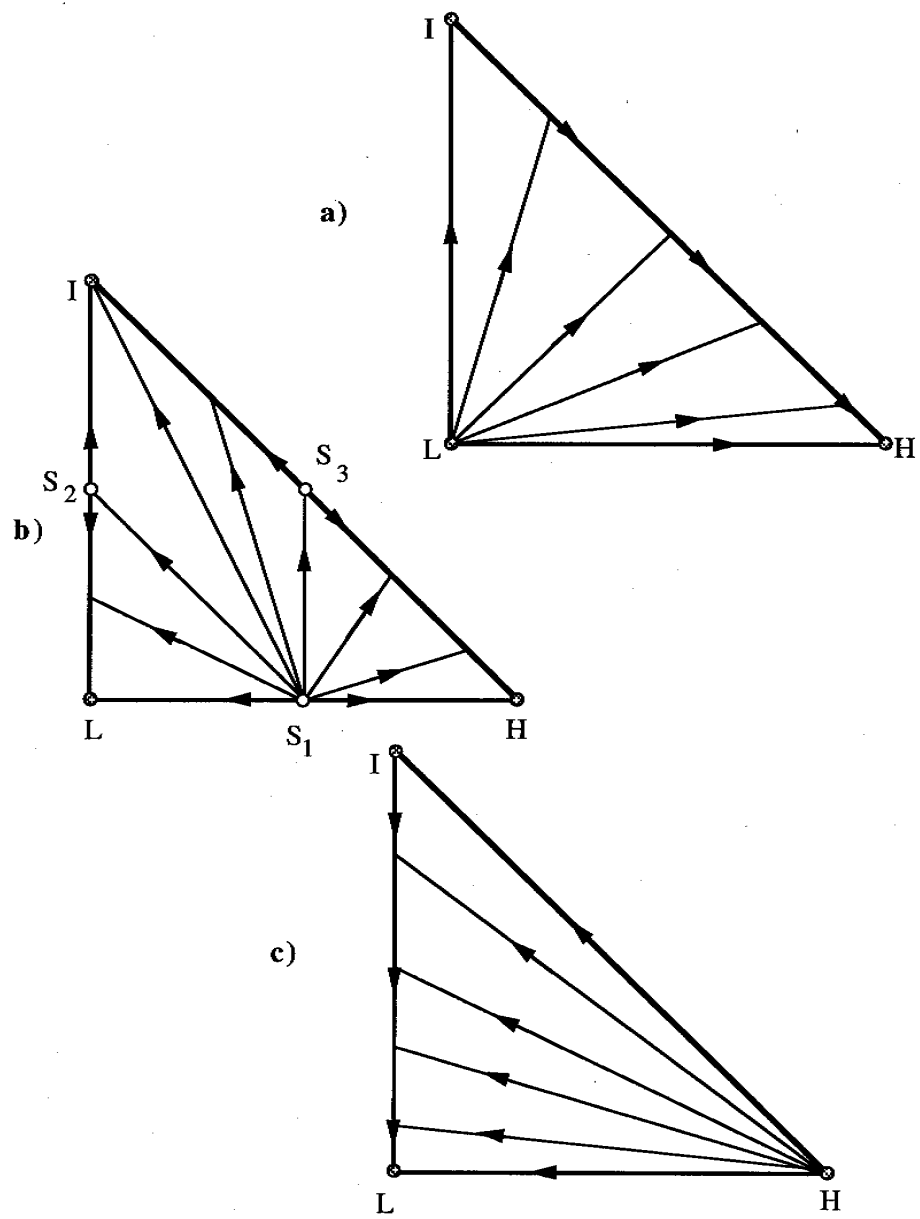


그림 3. 삼성분 혼합물에 대한 회분증류탑의 phase portraits.
 a. 회분식 정류탑 b. middle vessel 탑 c. 회분식 탈거탑

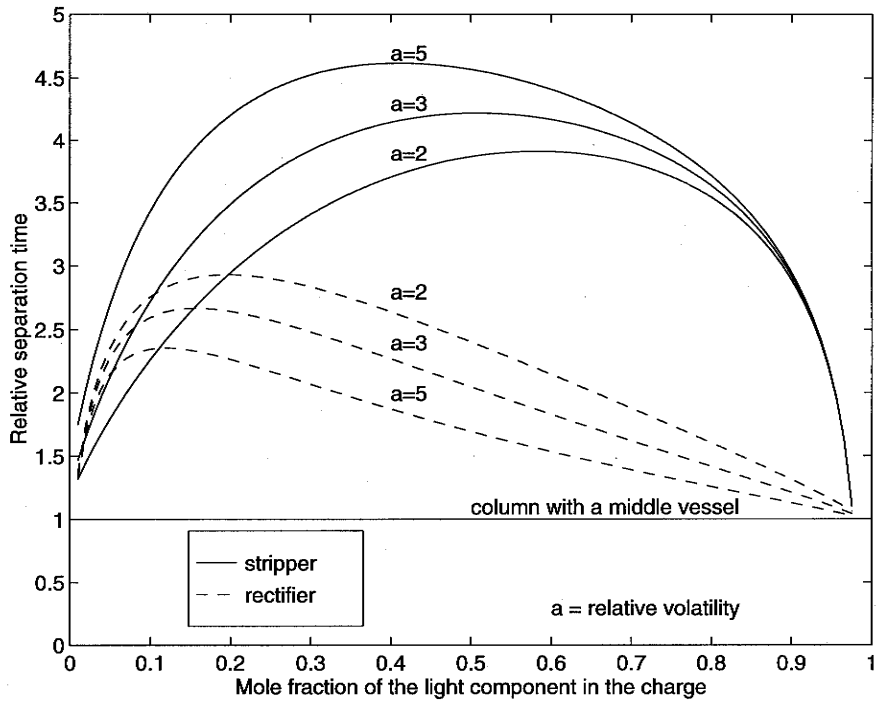


그림 4. 여러 상대휘발도에 대한 초기 농도를 함수로 하는 상대분리시간.

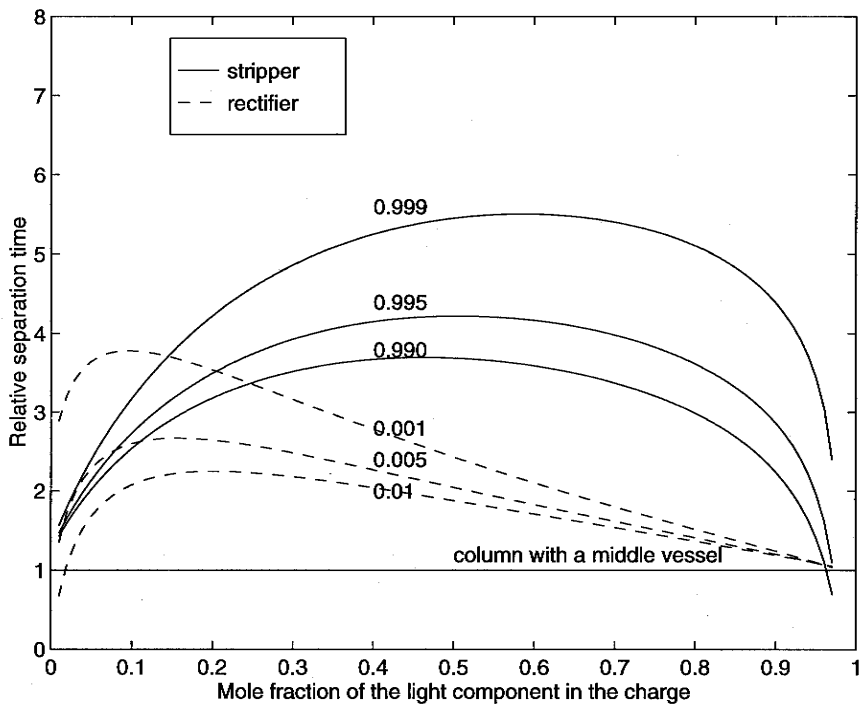


그림 5. 여러 농도 사양에 대한 초기 농도를 함수로 하는 상대분리시간.

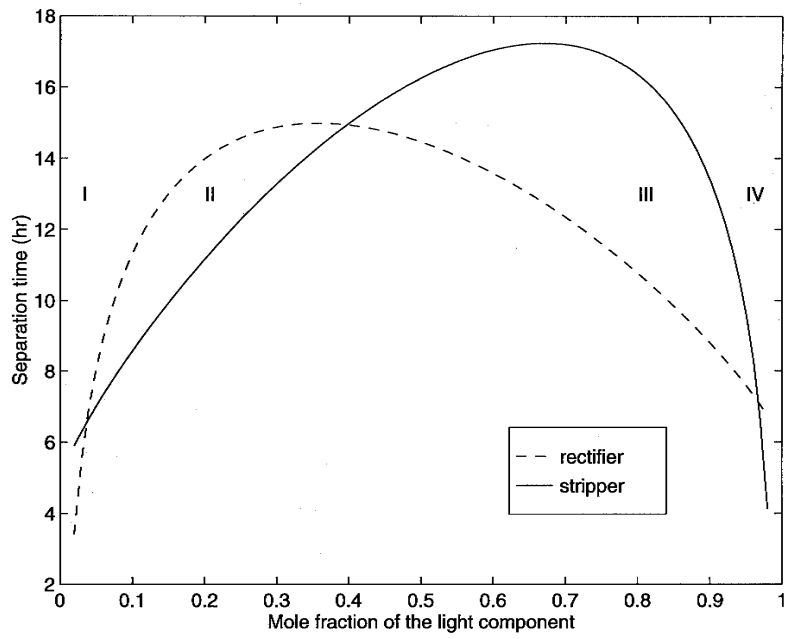


그림 6. 최적 농도 영역: 회분식 정류탑 대 회분식 탈거탑.

영역 I: 거리효과가 지배적 → 정류탑이 유리; 영역 II: 속도효과가 지배적 → 탈거탑이 유리; 영역 III: 속도효과가 지배적 → 정류탑이 유리; 영역 IV: 거리효과가 지배적 → 탈거탑이 유리.

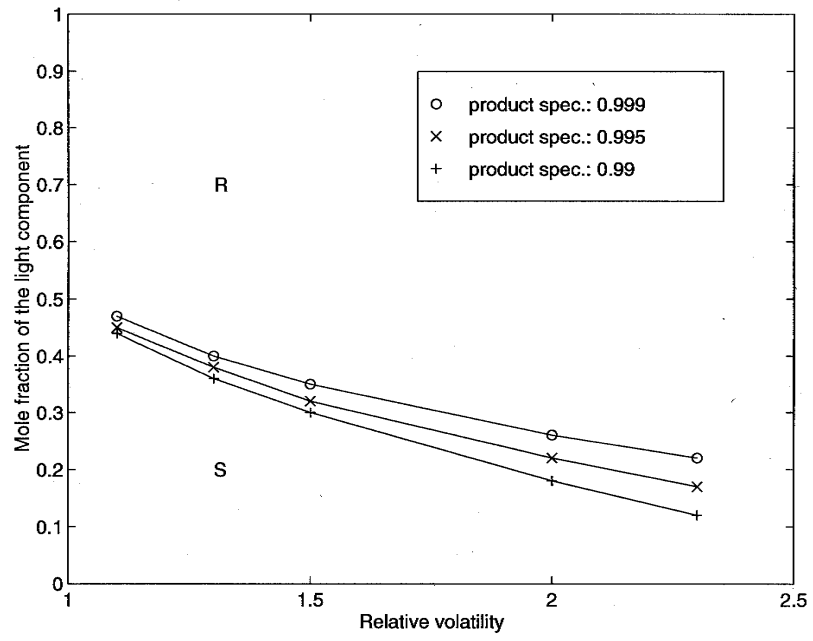


그림 7. 이성분 혼합물인 경우의 최적 영역.

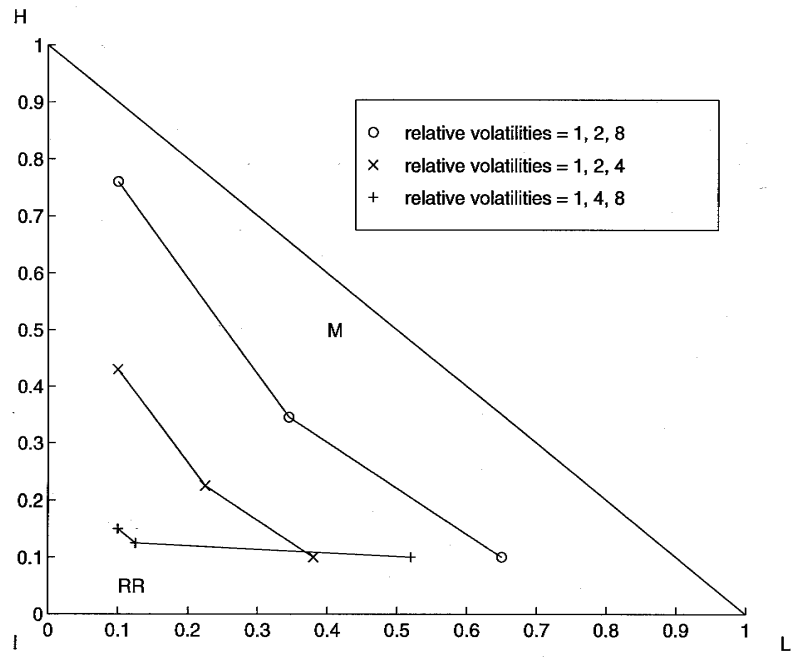


그림 8. 삼성분 혼합물인 경우의 최적영역: middle vessel tap 대 RR 구조.

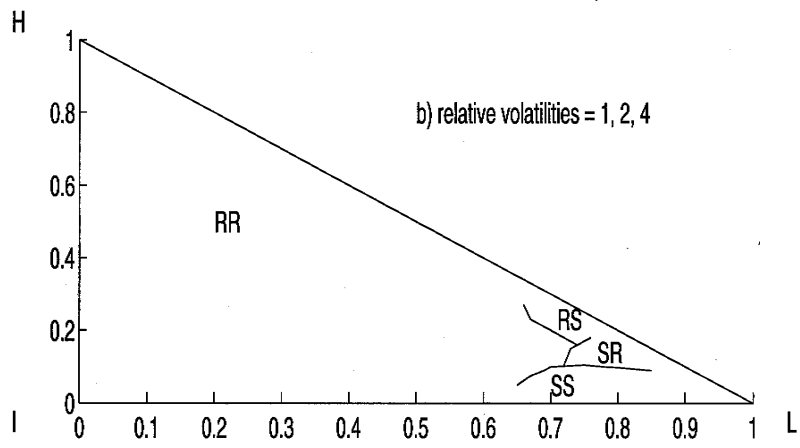
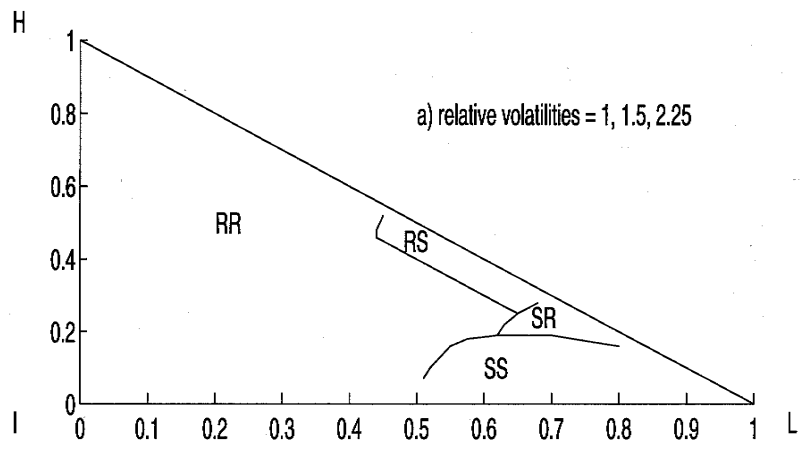


그림 9. 삼성분 혼합물인 경우의 기준 회분식 구조들의 최적 영역.

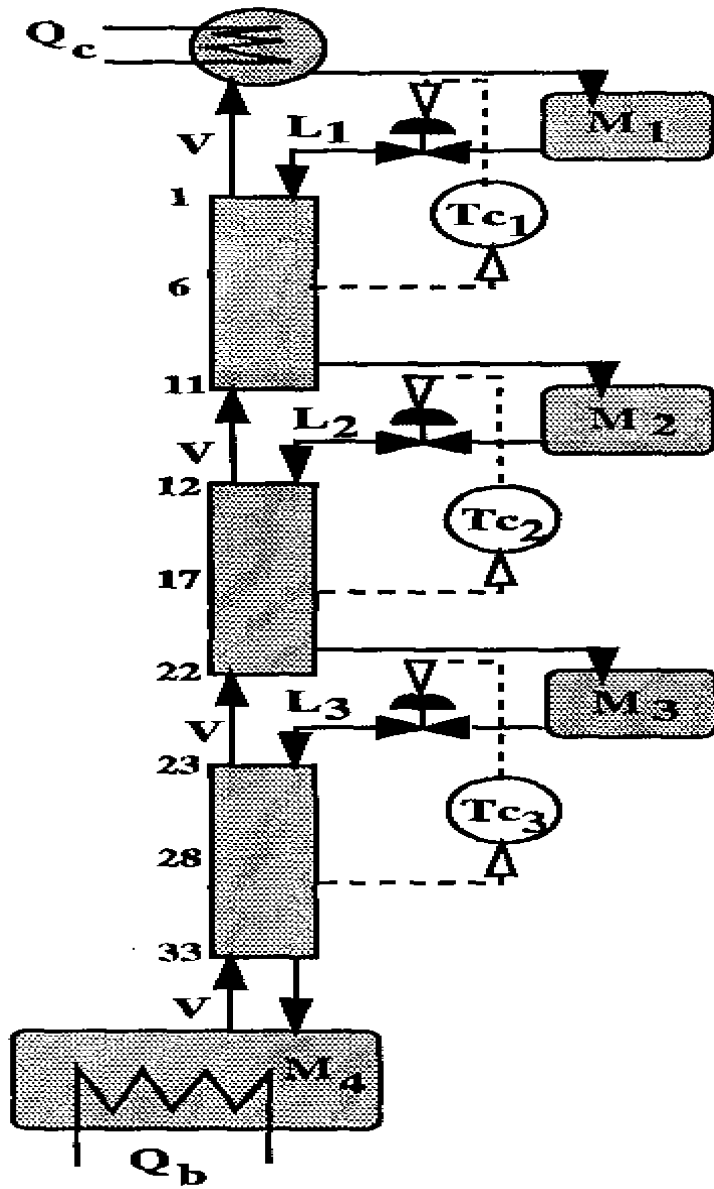


그림 10. 전환류를 사용하는 multivessel 탑의 온도 제어 구조.

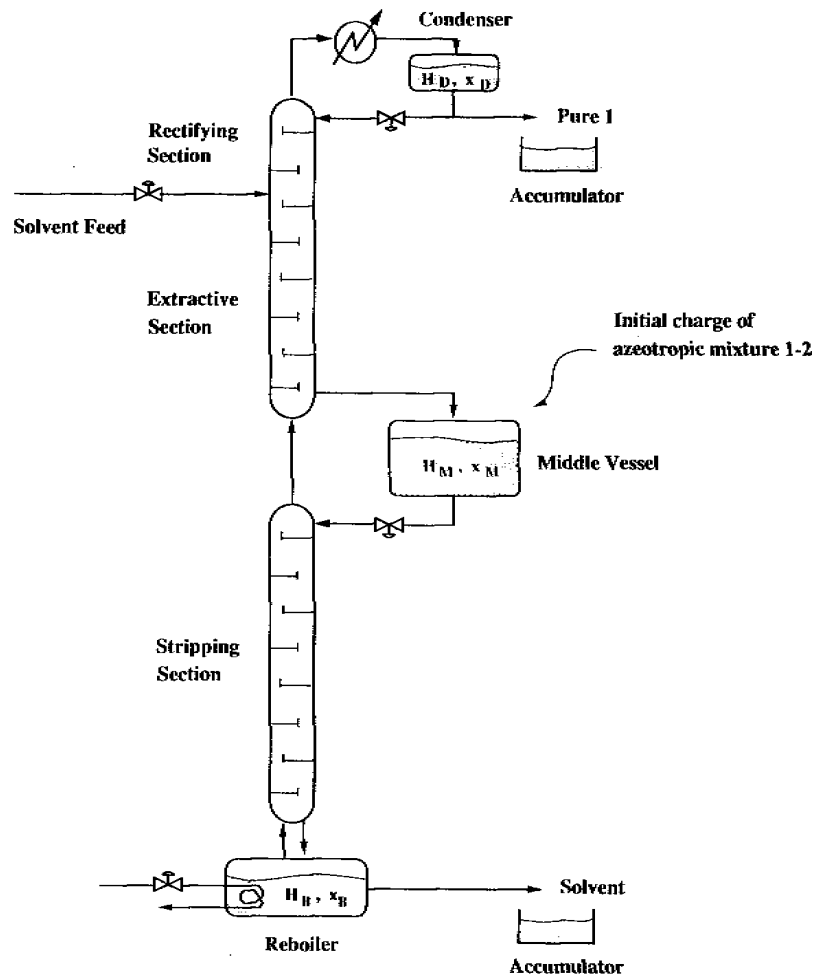


그림 11. 회분식 추출 middle vessel 탑.