

분자체를 이용한 IPA 증기의 정제

김별, 이용¹, 이동현*
 성균관대학교 화학공학과
¹단국대학교 화학공학과
 (dhlee@skku.edu*)

Purification of IPA vapor phase using Molecular Sieve

Xing Jin, Yoong Lee¹, Dong Hyun Lee*

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

¹Department of Chemical Engineering, Dankook University

(dhlee@skku.edu*)

서론

순도 99.9wt%이상의 IPA(isopropyl alcohol)는 주로 반도체분야에서 세정정보조제로 사용되고 있다 [1]. 따라서 상업적인 측면에서 세정후의 폐용액으로부터 IPA의 회수에 대한 세부연구가 주요 관심사가 되고 있다 [2].

흡착법은 화학첨가제(entrainer, solvent, or catalyst)를 사용하는 것보다 흡착제를 사용하는 것이 운전비를 줄일 수 있는 잠재적인 방법이기 때문에 고려해 볼 가치가 있다 [3].

본 연구는 4Å molecular sieve를 사용한 다양한 실험조건하에 IPA-Water 공비혼합물로부터 IPA정제공정의 최적화 및 본 흡착연구에 있어shrinking-core 모델 적용가능성 평가와 함께 흡착속도 및 흡착싸이클 등의 설계변수를 결정할 수 있는 공학적 데이터를 제시하고자 한다.

이론

처음에는 고체입자의 바깥표피에서 반응이 일어나고 다음에 반응영역(reaction zone)이 고체 내부로 이동하면 반응영역의 외부에는 완전히 전환된 물질과 불활성 고체가 남게 된다. 이들을 "회(ash)"라 한다. 따라서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응에 따라 크기가 줄어들고 있는 미반응핵(unreacted core)이 존재하게 된다. 이를 수축핵 모델(shrinking-core model)이라 한다 [4].

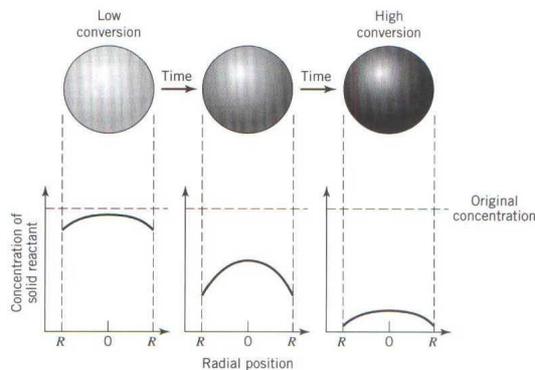


Fig. 1. 수축핵 모델.

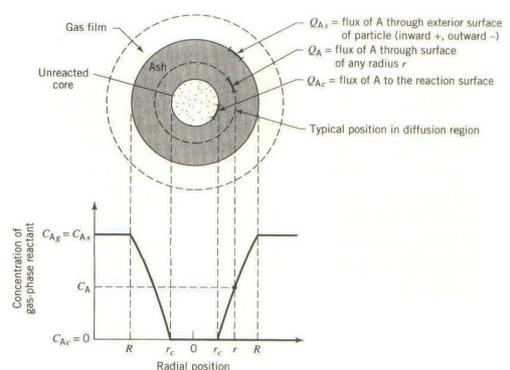


Fig. 2. Fixed-Bed를 이용한 회층을 통한 확산이 율속단계인 경우의 반응 입자.

Fig. 2에서 회층(ash layer)을 통한 확산이 반응속도의 율속단계인 경우를 도시하였다. 기체/고체 계에 대하여 정상상태 가정을 사용하면 어느 순간에 반응물 A의 반응속도는 반응표면으로의 확산속도에 의하여 주어진다 [4].

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = \text{const} \tan t \quad (1)$$

Q_A 와 dC_A/dr 을 양으로 두면

$$Q_A = D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (2)$$

이고 여기서 D_e 는 회층 내에서 기체 반응물의 유효확산계수이다. 식(1)와 (2)을 결합하면 어떤 r 에 대하여

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} = \text{const} \tan t \quad (3)$$

이다. 회층을 가로질러 R 부터 r_c 까지 적분하면,

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi r^2 D_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \quad (4)$$

$$\text{또는} \quad -\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_e C_{Ag} \quad (5)$$

가 구해진다. 이 식은 어느 시간에 반응입자의 상태를 나타낸다. 이 관계식은 식

$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c$ 이므로 식(5)에 대입해서 변수를 분리하고 적분하면

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = b D_e C_{Ag} \int_0^t dt \quad (6)$$

$$\text{또는} \quad t = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{Ag}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (7)$$

이 얻어진다. 입자가 완전히 전화되면 $r_c=0$ 이고 이의 소요시간은 다음과 같다.

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b D_e C_{Ag}} \quad (8)$$

식(7)을 식(8)로 나누면 반응의 진행도와 완전전화에 필요한 시간의 관계가 구해진다.

$$\text{즉,} \quad \frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (9)$$

이고 이를 식 $1 - X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$ 처럼 전화율로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (10)$$

실험

실험에 사용된 반응기는 높이 0.9 m, 내경 0.053 m의 스테인레스로 제작되었다. 실험에 사용된 흡착제는 평균 직경이 4 mm 이고 pore size가 4Å인 구형 zeolite molecular sieve 이다. IPA-Water 혼합용액은 증류수와 isopropyl alcohol (minimum purity 99.5 wt%)를 혼합하여 IPA-Water 용액을 제조하였다. 본 실험 장치의 개략도는 Fig. 3에 나타내었다.

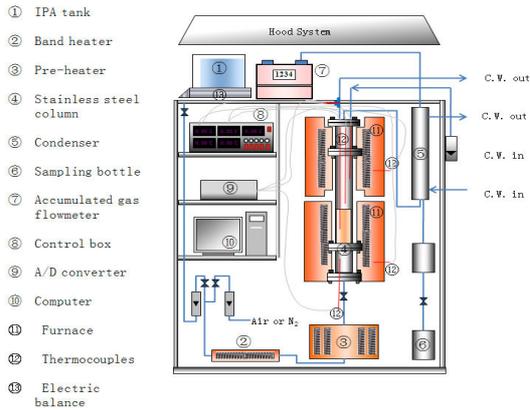


Fig. 3. Fixed-Bed를 이용한 흡착장치.

Table 1 실험 변수 및 범위

variables	ranges
initial bedtemperatures	150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C
volumetric flow rates of the inlet stream	8 ml/min, 10 ml/min, 12 ml.min, 14 ml/min
composition of feed	85 wt%, 87.5 wt%, 90 wt%, 92.5 wt%, 95 wt% IPA
quality of the molecular sieve	150 g, 180 g, 210 g, 240 g

본 실험에서는 먼저 4Å molecular sieves를 반응기 column내에 채워 넣는다. 반응기 상부에 설치된 용기 내에 IPA-Water 혼합용액을 채우고 유량계를 통해 반응기로 흘러 보낸다. 이때 혼합용액은 두 개의 예열 heater를 거치면서 stream 상태로 지나게 된다. 반응기 내부온도는 상하 2 단 furnace를 이용해서 설정한 온도를 유지 했고, 실험 중 생기는 흡착열이 반응기 내에 스테인레스 튜브로 만들어진 냉각 장비를 써서 제거 하였다. 반응기 column 각각 위치의 온도는 K-type thermocouple를 이용하여 측정했고, 측정된 온도 data는 temperature recorder (TLOG-1500)를 통해 computer로 기록하였다. 반응기 column에서 나오는 IPA-Water 증기의 습도는 hygrometer로 측정하였고, 증기는 냉각기를 통과하여 냉각 시킨다. 냉각기 통과 후 응축이 이루어지지 않은 IPA-Water 혼합 증기의 부피는 적산 유량계를 이용하여 측정하였다. Hygrometer로 측정된 습도 data를 계산해서 breakthrough curves를 그렸다. 실험 변수들은 Table 1에 나타난 것처럼 선택하였다.

결과 및 토론

반응기 내부온도가 흡착제의 물에 대한 흡착 능력에 미치는 영향을 알아보기 위해 IPA-Water 혼합물의 유입 농도를 85wt%IPA, 부피유량을 14 ml/min, 흡착제의 사용량을 150 g, 그리고 반응기 내부온도를 각각 150 °C, 175 °C, 200 °C와 225 °C로 설정하여 실험을 진행하였다. Fig. 4는 실험을 통한 얻은 breakthrough curves이다. 흡착제의 물에 대한 흡착량은 Table 2에 정리되고 있다.

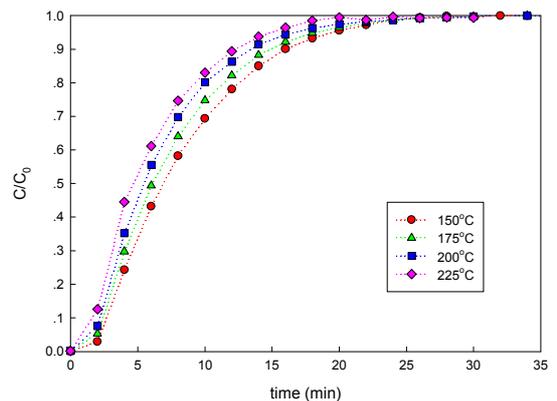


Fig. 4. 14 ml/min-85 wt%IPA, 150 g 조건에서 온도변화에 따른 breakthrough curves.

Table 2 14 ml/min-85 wt%IPA, 150 g 조건에서 온도변화에 따른 물에 대한 흡착량

온도	물에 대한 흡착량
150 °C	25.23 g water
175 °C	22.38 g water
200 °C	19.72 g water
225 °C	16.73 g water

Table 2에 나타난 것과 같이 흡착제의 물에 대한 흡착량은 흡착층 온도의 증가에 따라 감소하였다.

반응기 내부온도, 흡착제의 사용량과 inlet의 부피유량이 흡착제가 완전히 포화상태에 도달할 때 겪이는 시간에 미치는 영향을 알아보기 위해 다양한 실험조건을 선택해서 실험을 진행하였다.

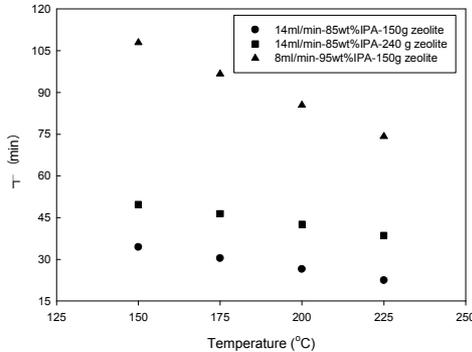


Fig. 5. 온도변화에 따른 흡착 포화 시간.

Fig. 5는 반응기 내부온도가 흡착제의 포화시간에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. 그래프에 나타낸 것처럼 흡착제가 포화상태에 도달할 때 겪이는 시간은 흡착층 온도가 증가함에 따라 줄어들었다. Fig. 6은 흡착제의 사용량이 흡착제의 포화시간의 관계를 나타낸 그래프이다. 그래프에 나타낸 것 봐와 흡착제의 포화시간은 흡착제의 사용량의 증가에 따라 증가하였다. Fig. 7은 inlet의 부피유량에 변화에 따른 흡착제의 포화 시간이 어떻게 변화한 것은 나타낸 그래프이다. 그래프를 통해서 inlet의 부피유량이 클수록 흡착제의 포화시간이 줄어들음을 알 수 있었다.

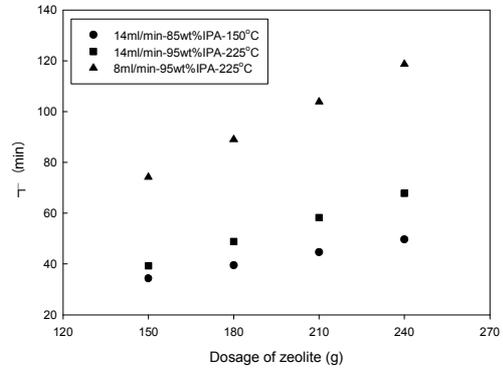


Fig. 6. 온도흡착제의 사용량 변화에 따른 흡착 포화 시간.

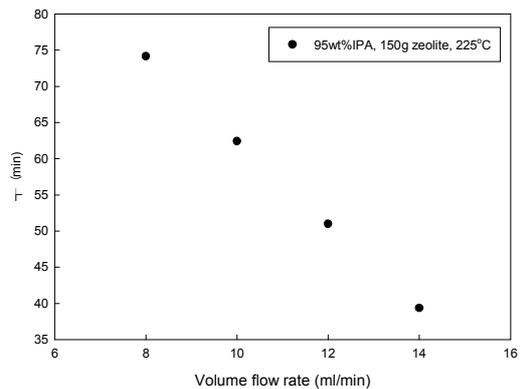


Fig. 7. Inlet의 부피유량 변화에 따른 흡착 포화 시간.

결론

본 연구의 실험을 통해서 반응기의 내부온도, 흡착제의 사용량, inlet의 부피유량과 흡착제가 포화상태에 도달한 시간의 관계를 파악하였다. 흡착제의 포화시간은 흡착온도의 증가에 따라 감소하였고, 흡착제의 사용량의 증가에 따라 증가하였다. 그리고 inlet의 부피유량이 증가하면 흡착제의 포화 시간은 줄어들었다. 실험에서 최고 포화 시간은 107.9 분이고 8 ml/min-95 wt%IPA, 150 g zeolite, 150 °C 조건에서 얻어졌고, 최소 포화 시간은 22.5 분이고 14 ml/min-85 wt%IPA, 150 g zeolite, 225 °C 조건에서 얻어졌다.

참고문헌

1. Cho and Jeon, *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 1 (2006).
2. Arifin and Chien, *Chemical Engineering Science*, **59**, 4567(2004).
3. Fawzi Banat et al, *Adsorption Science & Technology*, **21**, 9 (2003).
4. Wayne Anderson, "Chemical Reaction Engineering" John Wiley & Sons, Inc. Roman (1999).