

제 2 장 증 류

몇 개의 성분으로 이루어진 액체 혼합물을 분리해내는 방법은 여러 가지가 있는데 일반적으로 화학공장과 정류산업에 있어 가장 대표적이고 또 널리 사용되는 조작이 증류(distillation)이다. 증류는 혼합물에서 생성된 증기의 조성은 원액의 조성과 다르다라는 것이 그 근본 원리인데 2종이상의 휘발성분이 포함된 액체 혼합물을 가열하면 그 증기의 조성은 액체일 때 보다 휘발성이 높은 성분의 함량이 훨씬 많은데 이와 같이 휘발성의 차이를 이용하여 액체 혼합물로부터 각 성분을 분리하는 조작이다.

그러나 한 성분은 휘발성을 가지고 응축된 액체 중에는 휘발성 이외의 것은 포함되어 있지 않은 증발과는 구별된다. 즉 혼합물을 가열하면 휘발성이 낮은 것부터 기화하여 증기가 되고 이 증기를 응축시켜 액화하여 분리해내는 조작이다. 따라서 각 성분의 증기압이 증류에 있어 분리의 척도가 된다. 이 글에서는 증류를 위한 증류이론과 증류방법을 알아보고 증류탑내의 단수 계산을 비롯한 증류탑 설계 등을 다루고 있다.

2-1. Raoult의 법칙과 단 공정의 원리

2개 또는 그 이상의 증기혼합평형을 이룬 이상용액에 대해 증류탑내의 단수 계산을 하는 절차를 요약하면 다음과 같다. 우선 Raoult의 법칙에 의해 각 성분의 증기압 데이터로부터 x-y평형 곡선을 구하고 단 공정에 대한 물질수지로부터 조작선을 구한 다음 평형곡선과 조작선 사이의 작도에 의해 분리공정에 요구되는 이론 단수를 구한다.

1. Raoult의 법칙

만약 2개 또는 그 이상의 액체가 증기혼합평형을 이룬 이상용액으로 되어있다면 증기 중의 성분 A에 대한 분압 P_A 는 액체 중의 몰분율 x_A 에 비례 표시할 수 있다. 즉 Raoult의 법칙에 의하면,

$$P_A = P_A^* x_A \quad (2-1)$$

여기서 P_A 는 순수 성분 A의 분압이다. 액상 중의 저비점성분 분율을 x_A 라 하면 고비점성분 B의 몰분율은 $x_B=(1-x_A)$ 가 된다. 여기서 이 액체와 평형상태에 있는 증기 중의 B성분의 분압을 P_B 라 하면

$$P_B = P_B^* x_B = P_B^* (1-x_A) \quad (2-2)$$

이 된다. 또 낮은 압력 하에서는 Dalton의 법칙이 증기상에 적용되는데 전압을 P , 저비점성분의 몰분율을 y_A 라 했을 때 고비점성분의 몰분율은 $y_B=(1-y_A)$ 가 되므로 Raoult의 법칙과 Dalton

의 법칙의 관계로부터 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$P = P_A + P_B = P_A^s x_A + P_B^s (1 - x_A) \quad (2-3)$$

$$y_A = \frac{P_A}{P}, \quad y_B = (1 - y_A) = \frac{P_B}{P} \quad (2-4)$$

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A^s x_A}{P} = \frac{P_A^s x_A}{P_A^s x_A + P_B^s (1 - x_A)} \quad (2-5)$$

이 된다. 이것은 순수성분의 증기압이 기체-액체 평형관계(x-y선도)를 나타내는데 이용된다는 것을 알 수 있다. Raoult의 법칙을 따르는 용액을 이상용액(ideal solution)이라 한다.

2. 단 공정의 원리

계 내에서 일반적 단은 n번째 단으로 표시하는데 이는 액체상(L)이 들어가는 입구로부터 n번째 있는 단이란 뜻이다. n단의 바로 앞단은 n-1단이며, 바로 다음 단이 n+1단이다.

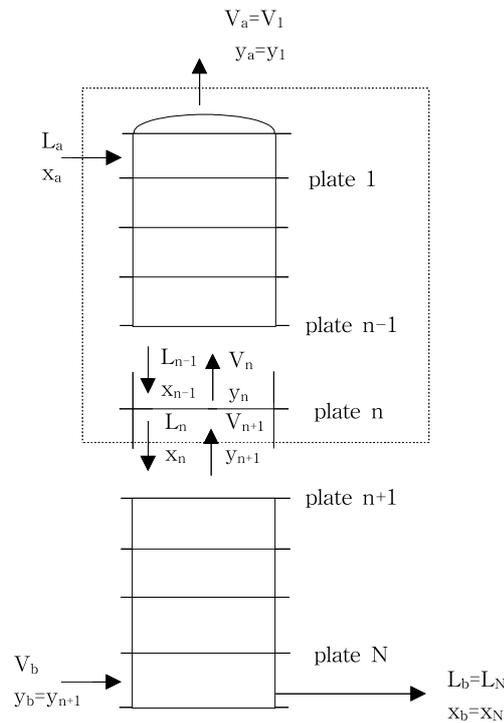


그림 2-1. 판형탑의 물질수지도

입의 단에 관련된 흐름과 농도를 표시하기 위하여, 그 단에서 시작된 모든 흐름들은 그 단의 번호를 하첨자로 붙이는데, 2성분계의 경우 y_{n+1} 은 $n+1$ 번째 단을 나가는 증기상(V)에서의 A성분의 몰분율이며, x_n 은 n 번째 단을 나가는 L상의 몰유량이다.

그림 2-1에서 점선으로 둘러싸인 제1단에서부터 제 n 단까지 물질의 총유입량은 $L_a + V_{n+1}$ mol/h이고 총유출량은 $L_n + V_a$ mol/h이다. 정상흐름 하에서는 물질의 축적이나 소모가 없으므로 유입량과 유출량이 같아서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$L_a + V_{n+1} = L_n + V_a$$

(2-6)

식 (2-6)은 총 물질수지식이다. A성분의 유입량과 유출량에 대해서 다른 수지식을 만들 수 있다. 어느 흐름에서 이 성분의 몰수는 유량에다 그 흐름 속에 있는 A의 몰분율을 곱하면 되므로, 우리가 공부하고 있는 부분에서 A성분의 유입량은 $L_a x_a + V_{n+1} y_{n+1}$ mol/h이고, 유출량은 $L_n x_n + V_a y_a$ mol/h이며, 다음식이 성립한다.

$$L_a x_a + V_{n+1} y_{n+1} = L_n x_n + V_a y_a$$

(2-7)

2성분계에서 다단식 반응기 속에 있는 두 상의 조성은 x 를 횡축으로, y 를 종축으로 하는 x - y 선도로 나타낼 수 있다. 식 (2-7)에서 알 수 있는 바와 같이 탑 내의 중간 부분에서의 물질수지는 n 단을 나가는 L상의 농도 x_n 과 그 단으로 들어가는 V상의 농도 y_{n+1} 과의 관계인데, 식 (2-7)을 보다 명확한 관계식으로 표시하면 다음과 같이 된다.

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}}$$

(2-8)

식 (2-8)은 탑에 대한 조작선(operating line) 식이며, 조작선은 모든 단들에 대한 x_n 과 y_{n+1} 점들을 표시하여 이 점들을 지나는 선이다. L_n 과 V_{n+1} 이 탑전체를 통해서 일정하다면, 이 식은 기울기가 L/V 이고 절편이 $y_a - (L/V)x_a$ 인 직선의 식이며, 이러한 경우에 조작선은 양끝의 조성 (x_a, y_a) 및 (x_b, y_b)를 연결하는 직선으로 그릴 수도 있다.

평형선(equilibrium line)에 대한 조작선의 상대적 위치는 물질전달 방향과 분리에 필요한 단의 수를 결정하게 되며, 평형 데이터는 실험이나 열역학적 계산, 또는 발표된 자료들로부터 알 수 있다. 평형선은 평형값 x_e 와 y_e 를 도시한 것인데, 증류탑내의 정류에서는, 그림 2-2의 (a)에서 보는 바와 같이 조작선이 평형선 아래에 위치한다. 이것은 증류가 액상에서 기상으로 물질전달이 이뤄지므로 평형일때와 비교하여 액상성분의 몰분율이 기상성분의 몰분율보다 크다는 것을

보여준다. 물질전달의 구동력은 그림에서와 같이 $y_e - y_{n+1}$ 이다.

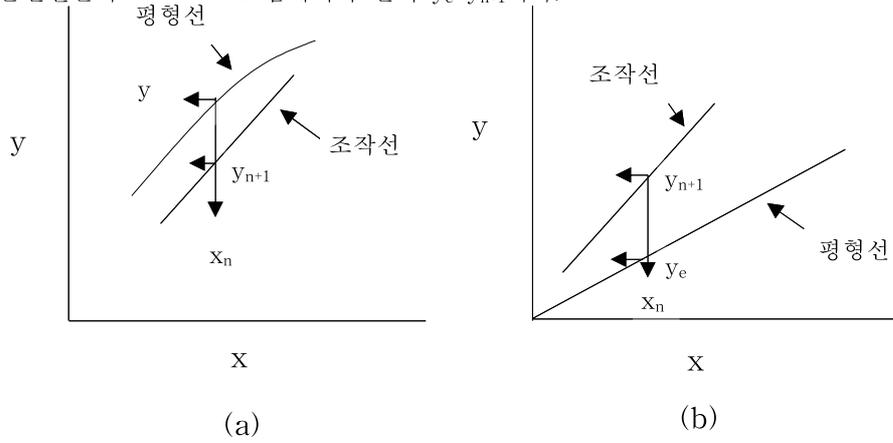


그림 2-2. 조작선과 평형선 : (a) 증류의 경우, (b) 기체흡수의 경우

조작선의 평형선의 아래에 위치하는 증류의 경우와 반대로 흡수조작의 경우에는 조작선이 평형선 위에 위치한다. 흡수는 불용성 기체와 섞여 있는 가용성 기체가 V상으로부터 L상으로 전달되는 경우로서 조작선은 그림 2-2의 (b)와 같이 평형선 위에 놓여 있어야 한다. 이 경우 물질전달의 구동력은 $y_{n+1} - y_e$ 이거나, 또는 탑 속에서 어느 위치에 있는 액체와 평형에 있는 증기의 조성과 실제 증기조성의 차이가 된다. 이것은 증류가 액상에서 기상으로 물질전달이 이뤄지므로 평형일때와 비교하여 액상성분의 몰분율이 기상성분의 몰분율보다 크다는 것을 보여준다. 기체의 한 성분을 비휘발성 용매에 흡수시키는 경우 두 상이 탑을 통과함에 따라 기체의 총 유량은 감소하는 반면, 액체의 총 유량은 증가한다. L과 V는 둘 다 탑 밑부분에서 제일 크고 꼭대기에서 가장 작기 때문에 조작선의 기울기, 즉 L/V 의 변화율은 L 또는 V의 변화 그 자체만큼 크지는 않지만 조작선은 보통 곡선이 된다.

이상단 수의 결정에 있어서 전반적인 중요 문제는 실제 증류탑에서 원하는 농도범위, 즉 x_a 에서 x_b 또는 y_a 에서 y_b 를 달성하는데 필요한 이상단의 수를 구하는 것이다. 이 수를 알 수 있고, 또한 단 효율을 안다면 실제단의 수를 계산할 수 있다. 이것이 증류탑을 설계하는 통상적인 방법이다.

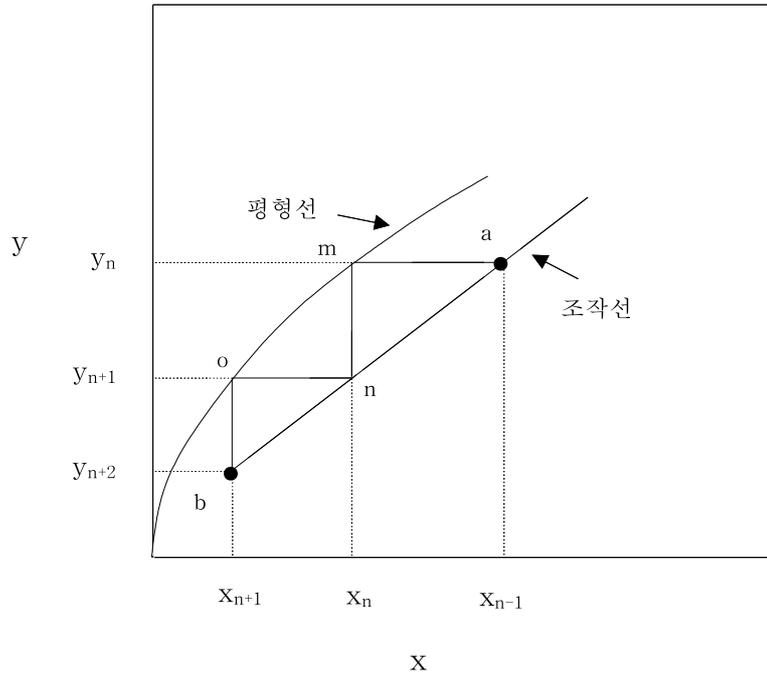


그림 2-3. 정류탑의 조작선 선도

각 상에 두 성분만 있을 때 이상단 수를 결정하는 간단한 방법은 조작선을 이용하는 도해적 작도법이다. 그림 2-3은 증류탑에 대한 조작선과 평형곡선이다. 탑의 상부에서는 위로부터 아래로 액체상의 흐름이 있고 탑의 하부에서는 반대로 아래로부터 위로의 기체상의 흐름이 있다. 이때 (n-1)단으로부터 내려오는 액체상은 (n+1)단으로부터 상승하는 증기와 접촉하여 가열되며 저비점성분의 일부가 증발하게 된다. 이와 동시에 상승하는 증기상은 액체상과 접촉해서 냉각되며 고비점성분의 일부는 액화된다. 액체상의 저비점 성분은 a점에서 m점까지 진행하게 되고, 결국 물분율이 x_{n-1} 에서 x_n 으로 감소하며 증기상의 성분은 n점에서 m점까지 진행하여 물분율이 y_{n+1} 에서 y_n 으로 증가된다. 이것을 조작선에서 보면 n단에서 액체상의 저비점 성분은 a에서 m으로 이동한 것이고, 증기상의 경우는 n에서 a로 이동했다고 볼 수 있다. 그리고 이러한 두 상간의 작용이 각 단마다 이루어진다고 볼 수 있다. 점 a, m 및 n으로 이루어진 계단 또는 삼각형은 한 개의 이상단을 표시하며, 이 탑에서는 첫 번째 단이다. 두 번째 단은 같은 작도를 반복함으로써 선도상에 도식적으로 구할 수 있다. 즉, 수평으로 점 o 위치의 평형곡선까지 가서, 다시 수직적으로 조작선 상의 점 b까지 가면 된다.

기체흡수, 증류, 침출 또는 액체추출 중 어느 다단식 반응기에서나 이상단수를 구하는데는 같은 방법을 이용할 수 있다. 이상단 수를 알기 위해 조작선과 평형선을 교대로 이용하면서 도식

적으로 계단 하나하나를 그려나가는 법은 증류탑 설계에 처음 이용되었고, 이 방법을 McCabe-Thiele법이라고 한다. 그 작도는 탑 양끝의 어느 한 쪽에서 시작하며, 일반적으로 마지막 계단이 그림에서처럼 꼭 마지막단의 농도와 맞아떨어질 필요는 없다. 한 개 미만의 단은 그대로 남겨 둘 수도 있고 반올림 할 수도 있다.

2-2. 기체-액체의 평형

1. Henry의 법칙과 비휘발도

Henry의 법칙은 비교적 불용성의 기체가 액체에 녹는 양과 그 기체성분의 분압이 직선적으로 비례한다고 가정한다.

즉,

$$P_A = H x_A \quad (2-9)$$

여기서 P_A 는 용액내 기체 A의 분압이고 x_A 는 이와 평형에 있는 용액내 성분 A의 몰분율이다. 또 H는 Henry 상수로써 온도의 함수이다.

또한 액상과 평형에 있는 증기상에 대하여 성분 B에 대한 A성분의 휘발도의 비를 비휘발도라 하며, 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} \quad (2-10)$$

여기에 Raoult의 법칙을 적용해보면,

$$\begin{aligned} \alpha_{AB} &= \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} = \frac{P y_A/x_A}{(P - P_{y_A})/(1-x_A)} \\ &= \frac{P y_A/x_A}{P (1-y_A)/(1-x_A)} = \frac{y_A/x_A}{(1-y_A)/(1-x_A)} \\ \therefore \alpha_{AB} &= \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/x_B}{x_A/y_B} \end{aligned} \quad (2-11)$$

일반적으로 비휘발도 $\alpha > 1$ 이 되도록 \bar{P}_A / \bar{P}_B 를 선택한다. 비휘발도가 클수록 증류에 의한 분리가 용이하다. 기-액 평형과 비휘발도의 관계를 식 (2-5)로부터 구하면,

$$y_A = \frac{\bar{P}_A x_A}{\bar{P}_A x_A + \bar{P}_B (1-x_A)} = \frac{(\bar{P}_A/\bar{P}_B) x_A}{(\bar{P}_A/\bar{P}_B) x_A + \bar{P}_B (1-x_A)}$$

$$= \frac{\alpha_{AB} x_A}{\alpha_{AB} x_A + (1 - x_A)} \quad (2-12)$$

정리하면,

$$\therefore y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) x_A} \quad (2-13)$$

2. 증기압곡선과 휘발도

Raoult의 법칙에 따르는 이상용액은 용액을 구성하는 분자들간의 인력이 비슷한 경우로써 벤젠-톨루엔

계, 메탄올-에탄올 계 등이 이에 해당한다. 이 경우 일정한 온도에서의 증기압 곡선은 그림 2-4의 (a)와 같다.

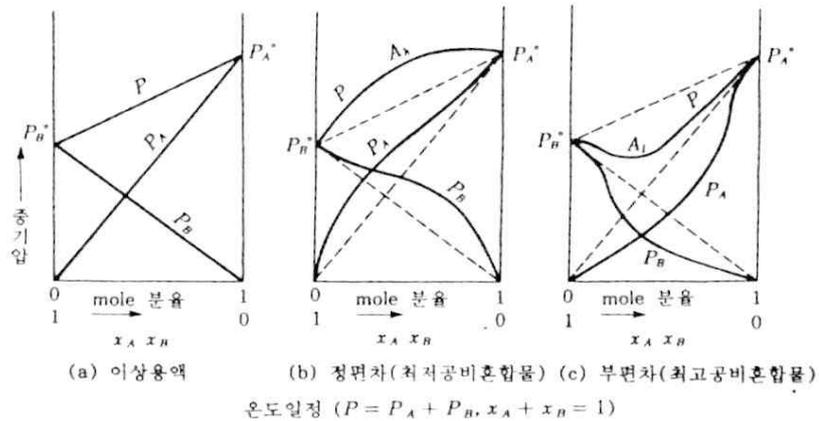


그림 2-4. 증기압 도표

그러나 실제용액의 경우는 Raoult의 법칙으로부터 벗어나는데, 그림 2-4의 (b)와 같이 이상용액에 비해 증기압이 크게 나타나는 경우를 정편차(positive deviation)라고 하며, 증기압 곡선은 극대점 A_h 를 갖는다. 예를 들어 물-에탄올계, 에탄올-벤젠계 및 아세톤- CS_2 와 같이 동종분자간

인력이 이종분자간 인력보다 클 때 나타난다. 반면, 그림 2-4의 (c)는 증기압이 이상용액에 비해 작게 나타나는 경우로써 부편차 (negative deviation)라고 하며, 극소점 A_1 을 갖는다. 아세톤-클로로포름계, 물-염산계, 물-질산, 물-황산계와 같이 동종분자간 인력이 이종분자간 인력보다 작을 때 이러한 현상이 일어난다. 이러한 용액을 비이상용액 (nonideal solution)이라고 하며, 이때의 Raoult의 법칙은 활동도 계수를 사용하여 보정되어야 한다.

$$P_A = \gamma_A \bar{P}_A x_A \quad (2-14)$$

$$P_B = \gamma_B \bar{P}_B (1-x_A) \quad (2-15)$$

$$P = P_A + P_B = \gamma_A \bar{P}_A x_A + \gamma_B \bar{P}_B (1-x_A) \quad (2-16)$$

따라서 액상이 비이상용액이고 기상이 이상기체인 경우(즉 $P = P_A + P_B$)의 비휘발도는 다음 식으로 표시된다.

$$a_{AB} = \frac{\gamma_A \bar{P}_A}{\gamma_B \bar{P}_B} \quad (2-17)$$

비점온도[°C]	증기압[mmHg]		혼합물 중 벤젠의 물분율	
	벤젠	톨루엔	액상 x	기상 y
80.1	760	-	1.000	1.000
85	877	345	0.900	0.900
90	1,016	405	0.581	0.777
95	1,168	475	0.411	0.632
100	1,344	557	0.258	0.456
105	1,532	645	0.130	0.261
110	1,748	743	0.017	0.039
110.6	1,800	760	0.000	0.000

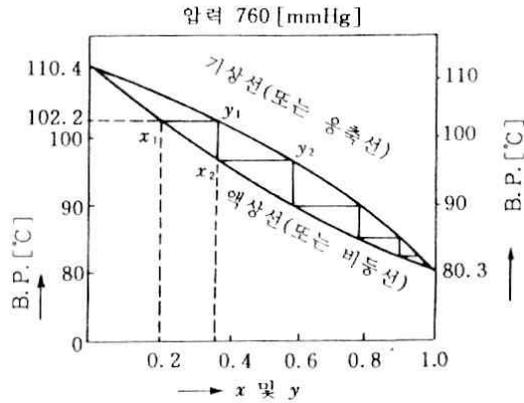
여기서 γ_A, γ_B 는 각각 용액 중의 낮은 끓는점 성분과 높은 끓는점 성분의 활동도계수 (activity coefficient) 이다. 따라서 이상용액의 경우 $\gamma_A = \gamma_B = 1$ 로써 Raoult의 법칙과 같아진다. 그림 2-4의 (b)는 $\gamma_A > 1, \gamma_B > 1$ 로써 이상용액의 경우 보다 비정상적으로 높은 경우이며 그림 2-4의 (c)는 $\gamma_A < 1, \gamma_B < 1$ 로써 이상용액의 경우 보다 비정상적으로 낮은 경우이다.

3. 비점도표

표 2-1은 벤젠 및 톨루엔의 증기압과 두 혼합물의 온도 조성을 나타내고 있다.

표 2-1. 벤젠-톨루엔의 증기압과 그 혼합물의 온도 조성 데이터

일정한 압력하에서 두 성분의 조성을 몰분율로 표시해서 액체의 끓는점에 대해 나타내고 있는데 이런 일정한 압력에서 액체 혼합물을 가열해서 발생된 증기의 조성과의 평형 상태에 있는 액체의 조성에는 일정한 관계가 있다. 이런 관계를 나타낸 그림이 그림 2-5이며 이를 비점도표 또는 온도 조성도표라고 한다. 여기서 x , y 는 모두 저비점성분의 액상 및 기상에서의 몰분율을 나타내고 있고 고비점성분은 $1-x$, $1-y$ 로 표시되고 있다.



그림에서 아래쪽 곡선을 액상선 또는 비등선, 위쪽의 곡선을 기상선, 응축선 또는 노점선이라 한다. 즉 그림에서 x_1 의 액체를 가열해서 조성 y_1 의 증기로 만들고 이 y_1 을 응축해서 액체 x_2 를 얻고 이 액체로부터 다시 증기 y_2 를 응축해 계속 반복하면 x 의 몰분율이 1에 가까워지며 높은 순도의 제품을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 그런데 y_1 을 제거해 버리면 남은 액체는 x_1 보다 낮은 몰분율이 되어, 이 제거되는 증기량이 많을수록 또한 원액이 일정량이라면 제품을 많이 생산해 낼수록 순도가 낮은 제품을 얻게 된다.

그림 2-5. 비점도표

4. 기-액 평형도표

2성분계의 액상조성 x 와 증기조성 y 의 관계는 Raoult의 법칙에 적용되는 경우에는 식 (2-5)로부터 구할 수 있으나, 실제의 경우에는 비점도표로부터 x 와 y 를 동일한 도표상에 그려서 사용

할 때가 많은데 이것을 기-액 평형도표 또는 x-y선도라고 한다.

보통 증류는 대기압하에서 조작되므로 x와 y의 값은 1기압 하에서의 측정치가 표시된다. 그림 2-6은 비점도표로부터 x-y선도를 얻는 방법을 나타낸 것이다. 증류조작의 단순설계등의 문제해결에는 주로 x-y선도가 이용된다.

그림 2-6. x-y 선도

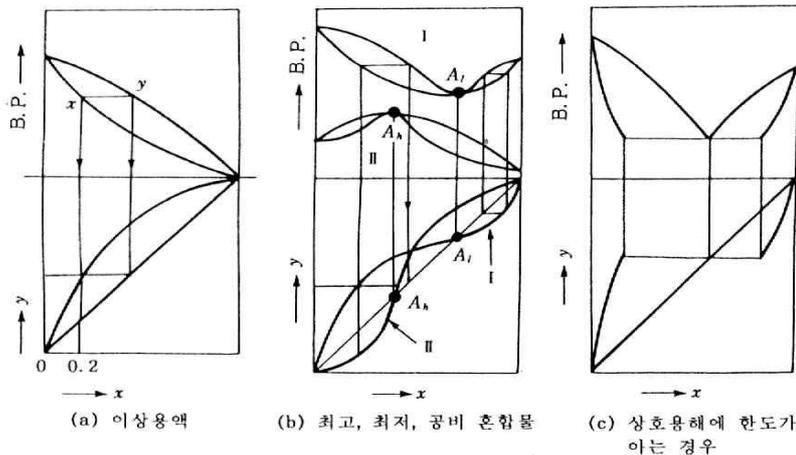
2-3. 증류조작 방법

증류방법에는 그 목적과 조작 방법에 따라 여러 가지로 분류할 수 있는데 조작압력에 의한 방법으로 상압증류나 감압 및 진공증류가 있고, 급액에 의한 방법으로 회분증류나 연속증류가 있으며, 특수

방법으로 수증기 증류, 공비혼합물의 증류 등으로 나눌 수 있다.

1. 단증류 (simple distillation)

회분증류중 가장 간단한 예가 단증류이다. 일정량의 액체 혼합물을 가열하여 생긴 증기를 냉



각기로 보내어 응축시켜 저비점성분이 풍부한 액체를 얻는 방법으로 미분증류 (differential distillation) 또는 회분조작을 하므로 회분단증류 (simple batch distillation)라고도 한다. 이 공정에서는 끓는 액체로부터 형성된 증기가 이 계에 의해 한 번에 제거되어 진다. 이 증기는 액체보다 더 휘발성이 높기 때문에 남아 있는 액체는 이 성분에 점점 줄어들 것이다. 이 결과 제품의 구성성분을 점진적으로 변화시킬 수 있다. 그래서 짧은 시간에 걸쳐 형성된 증기는 액체와 평형상태에 있는 반면 전압은 잔류액체와 함께 평형에 이르지 않는다. 공정의 끝에 증기가 되지 못한 액체는 탐저제품(bottom product)으로 제거되어진다. 단증류는 분리도가 나쁘므로 실험실 또는 소규모 공업에 이용된다.

이 방법은 Rayleigh에 의해 처음으로 제안되었다. 증류기 안의 어느 순간의 액량을 W 라 하고 성분 A 의 몰분율을 x 라 하면 A 의 몰분율을 담고 있는 dW 가 증기가 된다고 가정하자. 이때 성분 A 의 물질수지는

$$\begin{aligned} y dW &= d(xW) \\ &= W dx + x dW \end{aligned} \quad (2-18)$$

$$\int_{W_0}^W \frac{dW}{W} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x} \quad (2-19)$$

$$\ln \frac{W}{W_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x} \quad (2-20)$$

우변은 y 와 x 사이에 평형관계가 성립된다면 도식적으로 풀이 될 수 있다. 만약 평형 관계가 $y = mx + C$ 형태의 직선을 이룬다면 위 식들은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{W}{W_0} = \frac{1}{m-1} \ln \frac{(m-1)x + C}{(m-1)x_0 + C} \quad (2-21)$$

혹은

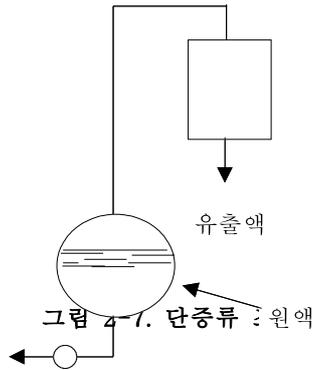
$$\frac{W}{W_0} = \left(\frac{y-x}{y_0-x_0} \right)^{1/(m-1)} \quad (2-22)$$

(2-22)

$$\frac{y-x}{y_0-x_0} = \left(\frac{W}{W_0} \right)^{m-1} \quad (2-23)$$

(2-23)

이 식으로부터 증류기내 주어진 농도의 액체를 얻기 위해 증류된 액체의 양은 계산될 수 있고 산출물의 평균조성은 물질수지에 의해 얻어 질 수 있다.



2. 평형증류

이 방법은 흔히 연속과정으로 수행되어진다. 원료(feed)가 증류기(still) 안으로 전달되고 그 곳에서 증기가 발생되고 이 증기는 액체와 계속 접촉하게 된다. 증류기를 나온 액체-기체 혼합물은 증기가 액체와 평형을 이루기 위해 증기는 분리된다. 이처럼 원액을 연속적으로 공급하며 발생된 증기와 남아있는 액체가 평형을 이루면서 액체에서 증기를 분리한 다음 증기를 응축시키는 방법으로 평형증류 (equilibrium distillation) 또는 플래시 증류 (flash distillation)라고도 한다. 실제로는 증류조작에서 보다도 그의 보조조작으로 사용되는 경우가 많다. 석유공업에서는 증류탑에 보낼 때까지의 원유를 가열하고 증발시켜 증기로 하고, 이와 평형상태에 있는 액을 분리하는 데 사용된다.

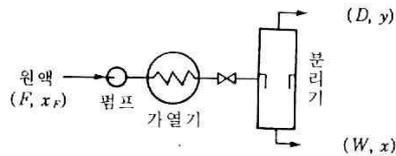


그림 2-8. 평

형증류

3. 수증기 증류

높은 끓는점을 갖는 물질을 증류할 때 일반적인 직접 증류에서는 분해가 일어나기 쉽다. 이런 물질을 분리해 내는데 사용될 수 있는 방법이 수증기 증류(steam distillation)이다. 즉 증기압이 낮아 끓는점이 높은 물질은 상압에서 증류에 의해 비휘발성 물질과 분리되기가 어렵다. 수증기 증류에서 수증기는 직접 증류기내 액체를 통과하고 액체중의 수증기의 농도는 매우 낮아야 한

다. 또 수증기는 과열공급되고 응축된 물질의 증기 발생을 위해 충분한 열을 공급하여 증류물질의 분압을 낮추어 끓는점을 떨어뜨리는 역할을 한다. 그러므로 물에 용해하기 힘든 물질의 분리에 적합하다.

생성된 증기의 성분은 다음 관계로부터 얻어질 수 있다.

$$P = P_A + P_B$$

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A}{P_B} \frac{M_A}{M_B} = \frac{(P - P_B)}{P_B} \frac{M_A}{M_B} = \alpha_{AB} \frac{M_A}{M_B}$$

(2-24)

W = 중량, M = 분자량, P_A, P_B = A와 B의 증기압, P = 전압

4. 공비혼합물의 증류

공비혼합물이 생기면 일반적인 증류만으로는 두 성분을 순수하게 분리해 낼 수가 없다. 즉 이 같은 경우 순수 성분을 분리해 내려면 먼저 일반적인 증류에 의해 공비혼합물에 가까운 것을 얻고 그 후에 다른 방법을 취해야 한다. 이 경우 대표적인 방법이 추출증류 (extractive distillation)와 공비증류(azeotropic distillation)이다.

(1) 추출증류

일반적인 분리방법으로는 분리가 어렵거나 불가능한 2성분 혼합물에 쓰이는 조작방법으로 그 원리는 이 혼합물의 한 성분과 친화력이 크고 비교적 비휘발성의 첨가제(solvent)를 첨가하여 원래 혼합물의 비휘발도를 변화시켜 물질을 분리해 내는 것이다. 이 때 첨가되는 첨가제는 분별탑안에서 자체적으로 증기가 되지는 않는다. 즉 액-액 추출과 증류의 효과를 함께 이용한 분리 방법이다.

추출증류의 대표적인 예는 황산첨가에 의한 질산의 탈수증류이다. 황산은 물과의 친화력이 대단히 강하므로 이것을 질산수용액에 가하면 물의 증기압이 현저히 저하하여 액과 평형이 될 증기 속에는 수분이 감소하여 비교적 질산이 증가하는 것이다. 그림 2-9는 물-HNO₃계의 x-y도표에 미치는 황산의 영향을 나타낸다. 곡선 (I)은 황산이 없는 경우로서 68 [wt %](x=0.337)의 점에 최고 공비혼합물이 있으므로 단순한 증류로는 이 농도보다 더 진한 것을 얻을 수 없다. 그러나 황산을 가하면 증기 속에 질산함량 y가 증가하여 곡선 (II)로 되고, 황산의 양을 더욱 증가시키면 곡선 (III)과 같이 공비점이 없어진다. 이 증류방법은 석유공업에서 증류탑에 보낼 때까지 원유를 가열하고 감압밸브를 통해 연속적으로 분리기에 보내어 순간적으로 저비점성분이 풍부한 혼합물을 증발시켜 증기로 하고 이와 평형상태에 있는 성분을 분리해 내는데 사용되는 것처럼 실제 증류조작보다는 그의 보조조작으로 사용되는 경우가 많다.

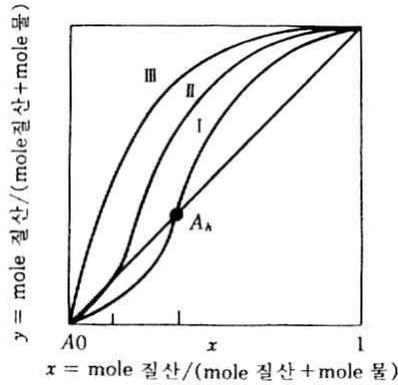


그림 2-9. 물-HNO₃의 기-액 평형에 미치는 H₂SO₄의 영향

(2) 공비증류

1902년경 Young은 에탄올-물계에서 에탄올을 분리해 내는데 벤젠을 첨가할 것을 제안했다. 즉, 벤젠 첨가에 의한 알코올의 탈수증류에 있어 벤젠은 물과 친화력이 매우 작아 거의 용해되지 않으며 알코올과의 친화력이 매우 크므로 물을 함유하고 있는 벤젠을 첨가하면 알코올의 증기압이 상당히 감소하여 증기 속에는 수증기의 함량이 증가한다. 그러므로 이것을 증류하면 수분은 휘발하고 알코올이 남게 된다. 이처럼 첨가하는 물질이 한 성분과 친화력이 크고 휘발성이어서 원료중의 한 성분과 공비혼합물 즉 끓는점이 같은 혼합물을 만들어 끓는점이 높은 성분을 분리시키고 다시 이 새로운 공비혼합물을 분리시키는 조작을 공비증류(azeotropic distillation)라 하고 이때 첨가되는 첨가제를 공비제(entrainer)라고 한다. 또 초산(118.5℃)-물(100℃)계는 공비혼합물을 만들지는 않지만 액과 증기와의 조성의 차 ($y-x$)가 적어서 즉, 비휘발도가 적어서 이론적으로 증류효과가 좋지 않다. 환류를 아주 크게 해주든지 혹은 다수의 단수를 필요로 한다. 그러나 이 때 초산 부틸과 같이 물에 불용성인 휘발성 첨가제를 사용하면 y 가 커져서 탈수효과를 높일 수 있다.

5. 정류

(1) 정류의 원리

휘발도가 거의 비슷한 성분들을 분리해 내고자 할 때 평형증류를 사용하면 응축된 증기와 잔류액체의 순도가 좋지 않기 때문에 효과적이지 못하다. 이런 경우 발생된 증기를 증류기로 되돌려진 응축액의 일부와 향류(countercurrent)를 접촉시켜 증기의 응축열을 이용해 다시 끓는점이 낮은 성분을 증발시키는 조작을 반복하게 되는데 이런 증류를 정류(rectification)라 한다. 이 증류방법은 저비점성분의 증발과 고비점성분의 응축, 그리고 열 소모가 적고 조작이 간편하다. 오늘날에는 석유공업과 알코올 공업등에 많이 사용되고 있다. 일반적으로 정류는 끓는점이 낮은 성분이 많은 것이 탑의 위쪽으로, 끓는점이 높은 성분이 많은 것이 탑의 아래쪽으로 나오는

것이지만 석유공업에서는 한 탑에서 두 종의 혼합물이 유출하는 분류(fractional distillation) 및 두 종 이상이 유출하는 다성분계 정류가 많은데 이 경우에는 필요한 성분을 탑 중간의 적당한 단에서 빼어낸다. 이것을 측류라고 한다.

(2) 정류장치의 구조

그림 2-10은 정류부와 탈거부를 가진 연속정류장치를 나타내고 있다. 단순한 증류장치에 있어 원료가 증류기로 공급되고 증류기 속의 액체가 정류될 수 없기 때문에 거의 순수한 탑저제품을 얻을 수가 없다. 따라서 이런 경우 탑의 중앙부에 있는 단에 원료를 넣어 액체원료는 탑 아래로 내려가 증류기에 이르게 하는 형태의 증류기를 재배기(reboiler)라고 한다. 이 때 액체원료는 재배기에서 올라오는 증기에 의해 정류된다. 재배기에 이른 액체는 성분 A를 빼앗기게 되어 탑저제품은 거의 순수한 B가 될 수 있다. 또 정류탑은 되돌아 오는 응축액을 증기와 향류접촉 시키는 역할을 하고 응축기(condenser)는 탑의 최상단을 나온 증기를 모두 응축시켜 제품으로 내놓는 역할을 한다. 정류탑의 중앙부 근처에 일정한 농도의 원료가 일정한 유속으로 공급되는데 이 원료가 들어가는 단을 원료공급단(feed plate) 또는 급액단이라 한다.

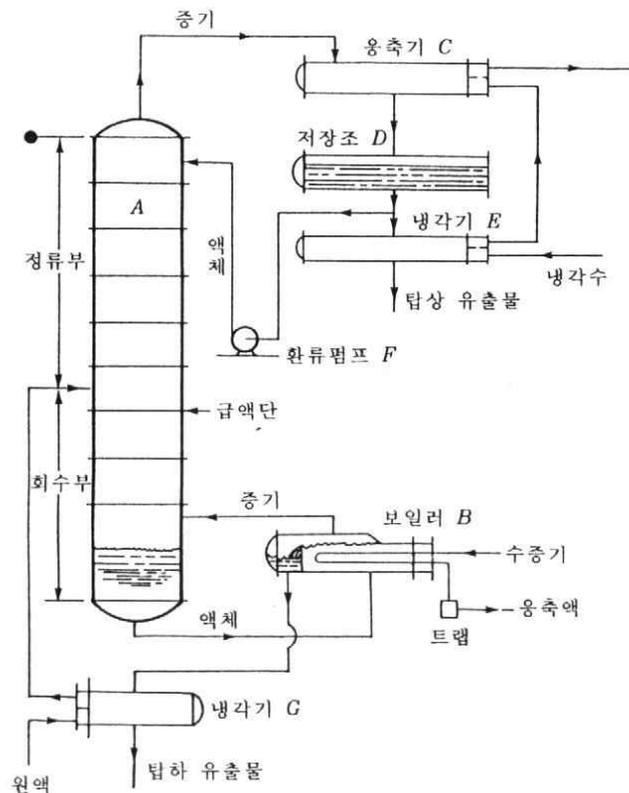


그림 2-10. 연속정류장치

이 공급단을 포함한 탑의 아래 단들을 탈거부(stripping section) 또는 회수부라 하고 공급단 위에 있는 모든 단들을 정류부(rectifying section) 또는 농축부(enriching section)라 한다. 탑의 윗 부분으로 갈수록 끓는점이 낮은 성분이 많아지고 아래 부분으로 갈수록 작아진다. 원료는 탈거부 아래로 내려가 액체가 일정한 액위로 유지되면 탑 밑으로 흘러 내려간다. 액체는 증력에 의해 재배기 B로 흘러 들어간다. 재배기에 있는 두 하류쪽에 액체 풀(채류실)로부터 탑저제품을 뽑아내고, 냉각기 G로 흘러간다. 이 냉각기는 고온의 탑저제품과 열교환함으로써 원료를 예열시키기도 한다. 정류부를 통해 올라가는 끓는점이 높은 성분은 증기로서 응축기 C로 보내져 완전히 응축되어 저장기 D에 모아지고 일부는 제품냉각기에서 냉각되어 환류펌프 F에 의해 탑의 최상단으로 보내어 진다. 이 액체흐름을 환류(reflux)라 하는데 이는 유출액의 일부를 탑의 최상단으로 되돌려 보내는 것이다. 환류는 정류부에서 아래로 흐르는 액체가 되며 이 액체는 올라오는 증기와 작용하여 각 단의 액체조성을 일정하게 조절한다. 이 환류 액량 L과 유출액량 D의 비를 환류비(reflux ratio)라고 하며 $R = L/D$ 로 표시한다. 이 환류비가 크면 순도가 높은 제품을 얻을 수 있으나 유출량이 줄어들게 된다.

2-4. 정류탑의 설계(design of column)

1. 물질수지식(mass balance)

정상 상태(steady-state)의 향류 접촉식(countercurrent)에서의 두 상(phase)사이의 물질전달을 아래 그림 2-11과 같이 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 두 상을 V(기체상; gas phase)와 L(액체상; liquid phase)로 표시하기로 한다. 또한 물질전달이 이루어지는 탑내의 일정한 한 면을 Z라고 하고, 탑의 하부(bottom)를 Z_1 , 탑의 상부(top)를 Z_2 라고 한다.

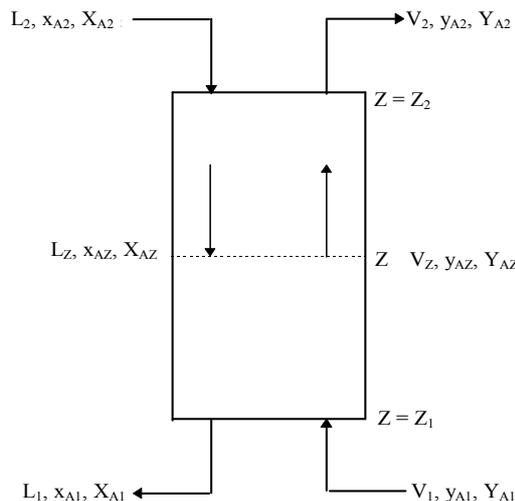


그림 2-11. 정상상태의 향류접촉 공정

물질전달이 이루어지는 탑내의 하부에서의 속도와 농도를 아래와 같이 정의한다. 여기서 A는 물질전달이 이루어질때 우리가 관심을 가지고 지켜볼 성분이다.

- V_1 : 시간당 탑의 단면으로 들어오는 기체상의 전체 몰(mole)수
- L_1 : 시간당 탑의 단면으로부터 나가는 액체상의 전체 몰(mole)수
- y_{A1} : V_1 에 포함되어있는 A성분의 몰분율(mole fraction)
- x_{A1} : L_1 에 포함되어있는 A성분의 몰분율(mole fraction)

탑의 상부에서도 하부와 유사하게, V_2 와 L_2 는 각 상의 전체 몰수가 될 것이고 y_{A2} 와 x_{A2} 는 각각의 흐름에 있어서 A성분의 몰분율이 될 것이다.

전체 탑내에서 A성분에 대한 극히 미세한 물질 수지식은 A성분의 생성이나 소멸의 화학반응이 일어나지 않는 정상상태의 물질교환으로 가정한다. 그러면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\text{탑으로 들어온 A성분의 몰수} = \text{탑에서 나가는 A성분의 몰수}$$

즉,

$$V_1 y_{A1} + L_2 x_{A2} = V_2 y_{A2} + L_1 x_{A1}$$

(2-26)

여기서 $Z=Z_1$ 면에서 탑내의 일정한 한 면 까지의 A성분에 대한 물질 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$V_1 y_{A1} + L_Z x_{AZ} = V_Z y_{AZ} + L_1 x_{A1}$$

(2-27)

2. 조작선(operating line)

위에서 표현한 물질 수지식을 기본으로 하여서 물질전달이 일어나는 탑 내에서의 조작선을 표현한다. 용질을 포함하지 않는 농도 개념(solute-free concentration units)을 사용하여서 식을 표현하면 더욱 간단한 식을 얻을 수 있다. 이때 각각의 상에서의 농도는 다음과 같이 정의된다.

$$Y_A : \text{성분 A가 포함되지 않는 기체상(gas phase : V)에 대한 성분 A의 몰수}$$

즉,

$$Y_A = \frac{y_A}{1 - y_A} \quad (2-28)$$

$$X_A : \text{성분 A가 포함되지 않는 액체상(liquid phase : L)에 대한 성분 A의 몰수}$$

즉,

$$X_A = \frac{x_A}{1-x_A} \quad (2-29)$$

이 때 L_S 는 용질을 포함하지 않는 농도 개념에서는 액체상을 표현한다. 즉, 탑의 단면적과 시간당 액체상에서의 운반 용매(순수한 용매)의 몰수이다. 그리고 V_S 는 용질을 포함하지 않는 농도 개념에서는 기체상을 표현한다. 즉, 탑의 단면적과 시간당 기체상에서의 운반 용매의 몰수이다. 용질을 포함하지 않는 농도개념을 사용하여 성분 A의 전체 물질 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} V_S Y_{A1} + L_S X_{A2} &= V_S Y_{A2} + L_S X_{A1} \\ V_S (Y_{A1} - Y_{A2}) &= L_S (X_{A1} - X_{A2}) \end{aligned}$$

$$(2-30) \quad \frac{L_S}{V_S} = \frac{Y_{A1} - Y_{A2}}{X_{A1} - X_{A2}}$$

위의 식 (2-30)은 두 점 (X_{A1}, Y_{A2}) 과 (X_{A2}, Y_{A1}) 를 지나고 기울기가 L_S/V_S 인 직선의 식이다. 여기서 어떤 한 단면에서 두 상간의 물질 교환(mass exchange)의 일반적인 식을 표현하기 위해서 하부인 Z1면과 탑 내부의 한 면인 Z면 사이에서 일어나는 성분 A의 물질 수지식을 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} V_S Y_{A1} + L_S X_{AZ} &= V_S Y_{AZ} + L_S X_{A1} \\ V_S (Y_{A1} - Y_{AZ}) &= L_S (X_{A1} - X_{AZ}) \end{aligned}$$

$$(2-31)$$

$$\frac{L_S}{V_S} = \frac{Y_{A1} - Y_{AZ}}{X_{A1} - X_{AZ}}$$

식 (2-31)은 두 점 (X_{A1}, Y_{A1}) 과 (X_{AZ}, Y_{AZ}) 를 지나고 기울기가 L_S/V_S 인 직선의 식이다. 여기서 식 (2-30)과 (2-31)을 비교하여 보면 두 직선이 통과하는 점은 탑내의 조작조건(operating condition)을 나타내주는 일반식이 되며 이것을 향류조작(countercurrent operations)에서의 조작선 방정식이라고 한다. 여기서 주목해야 할 점이 있는데 식 (2-27)과 (2-31)은 분명히 서로 다른 식이다. 이 두 식은 성분 A에 관한 물질수지식이지만 식 (2-31)만이 직선의 식이다. 식 (2-31)에서는 두 상의 흐름에서 항상 일정한 양을 가지는 L_S 와 V_S 의 개념에 기초한 몰농도인 X, Y를 사용하기 때문에 직선의 식이 된다. 반면에 식 (2-27)에서는 하나의 상으로부터 출입하는 용질이 있는 상인 L과 V의 개념에 기초한 몰농도인 x, y로 표현되어진다.

아래 그림 2-12의 (a)와 (b)는 흡수(absorption)와 증류(distillation)조작에서의 조작선(operating line)과 평형선(equilibrium line)의 위치에 따른 차이를 나타낸 것이다. 첨자1은 탑의 하부를 첨자2는 탑의 상부를 나타낸다. 우선 그림 2-12의 (a)에서는 조작선이 평형선보다 위에 위치한다. 이것은 흡수가 기상에서 액상으로 물질전달이 이뤄지므로 평형일 때와

비교하여 기상에서의 A성분의 몰분율이 액상에서의 A성분의 몰분율보다 크다는 것을 보여 준다. 이와 반대로 그림 2-12의 (b)에서는 조작선이 평형곡선보다 아래에 위치한다. 이것은 증류가 액상에서 기상으로 물질전달이 이뤄지므로 평형일때와 비교하여 액상에서의 A성분의 몰분율이 기상에서의 A성분의 몰분율보다 크다는 것을 보여준다.

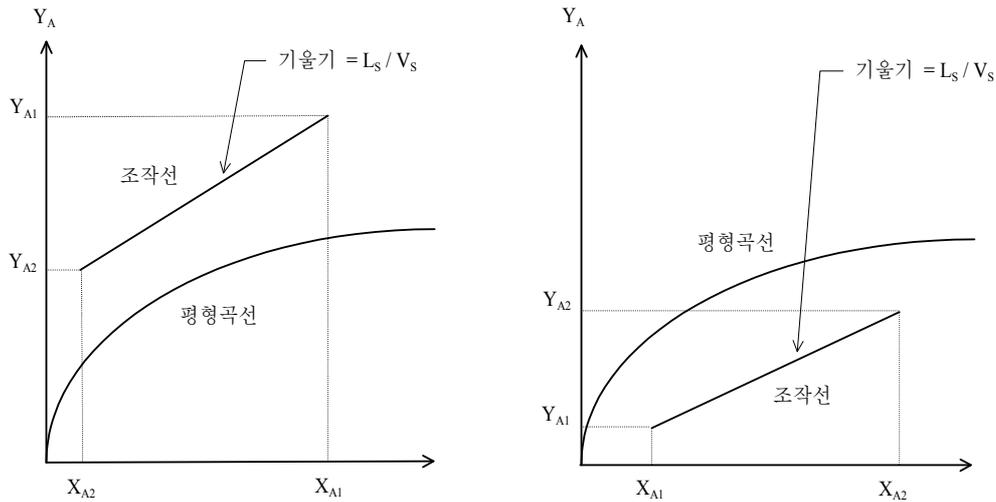


그림 2-12. (a)흡수와 (b)증류에서 조작선과 평형곡선의 위치

3. 엔탈피(Enthalpy)수지식

대부분의 물질전달은 묽은 혼합물(dilute mixture)일때 등온적으로 이루어진다. 그러나 많은 양의 용질이 이동되어 질때는 받아들이는 상(phase)쪽의 온도를 상승시키는 열의 혼합이 생기게 된다. 이러한 온도의 변화는 물질전달의 유도력(driving force)를 변화시키게 된다. 따라서 여기서는 정상상태의 향류식 접촉(steady-state countercurrent)의 엔탈피 수지식에 대해 알아 보려고 한다. 이때의 공정흐름(process procedure)을 그림 2-13에 나타내었다.

탑의 상부인 Z₂면과 탑 내부의 어느 한 면인 Z사이에서의 엔탈피 수지식은 다음과 같다.

$$L_2H_{L2} + VH_V = V_2H_{V2} + LH_L$$

(2-32)

H : 특정한 온도, 압력, 농도에서의 흐름 몰 엔탈피(molal enthalpy)

일반적으로 엔탈피는 일정한 온도(base temperature : T₀)에서 용질이 없는 순수한 용매(pure solute-free carrier solvent)와 순수한 용질에 의해서 구해진다. 액체 혼합물의 일반적 인 엔탈피(normal enthalpy)는 아래의 관계식에 의해 얻어진다.

$$H_L = C_{p,L}(T_L - T_0)M_{avg} + \Delta H_S$$

(2-33)

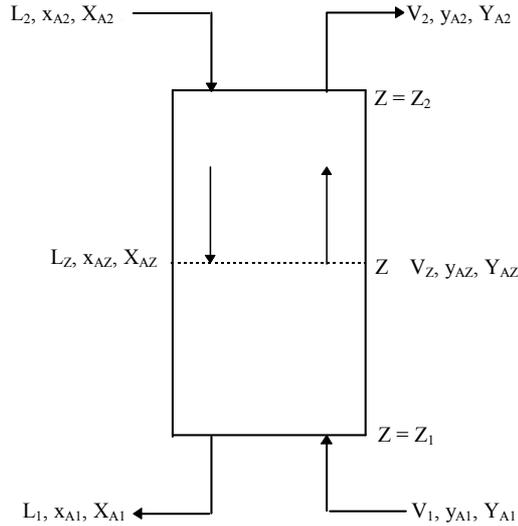


그림 2-13. 정상 상태의 향류접촉 공정

H_L : 액체의 흐름(liquid stream)의 엔탈피 [Btu/lbmol, kJ/mol of L]

$C_{p,L}$: 액체 혼합물의 열용량(heat capacity) [Btu/lb^oF, kJ/kg^o K]

T_L : 액체 혼합물의 온도 [^oF, K]

M_{avg} : 액체 혼합물의 평균 분자량

ΔH_S : 액체 혼합물의 농도와 일정한 온도(base temperature : T_0)에서 구한 용액의 전체적인 열량(integral heat) [Btu/lbmol, kJ/mol]

기체 혼합물의 몰 엔탈피는 액체일때와 같이 일정한 온도(T_0)에서 다음과 같다.

$$H_V = [y_{solute} C_{p,G} M_{solute} + (1 - y_{solute})(C_{p,G} M_{solute-freeG-phase})] (T_G - T_0) + y_{solute} h_{f,g} M_{solute}$$

(2-34)

H_V : 기체 흐름(gas stream)의 엔탈피 [Btu/lbmol, kJ/mol of G]

$C_{p,G}$: 기체상에서의 열용량 [Btu/lb^oF, kJ/kg^o K]

T_v : 기체 혼합물의 온도 [$^{\circ}\text{F}$, K]

M : 분자량

$h_{f,gsolute}$: 용질의 기화열(heat of vaporization) [Btu/lb_m, kJ/kg]

전체 열량인 ΔH_S 는 이상상태(ideal state)의 용액이나 기체 혼합물에서는 영(zero)의 값을 갖는다. 비이상상태(nonideal state)의 용액에서는 혼합될때 열을 방출하면 음(negative)의 값을 가지고 반대로 혼합될때 열을 흡수하면 양(positive)의 값을 갖는다. 식 (2-32)는 물질전달이 일어나는 장치내부의 어떤 한 면에서의 구하려고 하는 상의 온도를 구하는데 사용할 수 있다.

4. 정류탑의 단수 계산(calculation of the number of plates)

이 부분에서 다루어지게 될 정류탑의 단수 계산은 다음과 같은 가정으로 시작한다. 각 단에서의 액체상(liquid phase)과 증기상(gas phase)은 평형상태를 유지하면서 접촉이 일어나고 그 외 다른 조건도 이상적인 상태에 있는 이상탑(ideal tower)으로 보고 이론적인 단수(number of theoretical plate)를 구한다.

여기서 다루게 될 2성분계 연속 증류의 이론 단수 산출방법은 McCabe-Thiele법이다. McCabe-Thiele법은 몰분율과 그에 따른 x-y도표를 이용하여 단수를 결정한다.

▶ McCabe-Thiele 방법

정류탑의 상부에서부터 아래로 n번째 단에서 두 성분중 상대적으로 저비점 성분을 살펴보기로 한다. 여기서 x를 액체상의 저비점성분의 몰분율이라 하고, y를 기체상중의 저비점 성분의 몰분율이라 한다.

탑의 상부에서는 위로부터 아래로 액체상의 흐름이 있고 탑의 하부에서는 반대로 아래로부터 위로의 기체상의 흐름이 있다. 이때 (n-1)단으로부터 내려오는 액체상은 (n+1)단으로부터 상승하는 증기와 접촉하여 가열되며 저비점성분의 일부가 증발한다. 이와 동시에 상승하는 증기상은 액체상과 접촉해서 냉각되며 고비점성분의 일부는 액화한다. 이렇게 접촉된 2개의 서로 다른 상은 평형점에 도달하게 되고 이것은 아래 그림 2-14와 같이 나타낼 수 있다.

그림 2-14에서 보면 액체상의 저비점성분은 A점에서 P점까지 진행하게 되고, 결국 몰분율이 x_{n-1} 에서 x_n 으로 감소하며 증기상의 성분은 B점에서 P점까지 진행하여 몰분율이 y_{n+1} 에서 y_n 으로 증가된다. 이것을 조작선에서 보면 n단에서 액체상의 저비점성분은 A에서 B로 이동한 것이고, 증기 상의 경우는 B에서 A로 이동했다고 볼 수 있다. 그리고 이러한 두 상간의 작용이 각 단마다 이루어진다고 볼 수 있다.

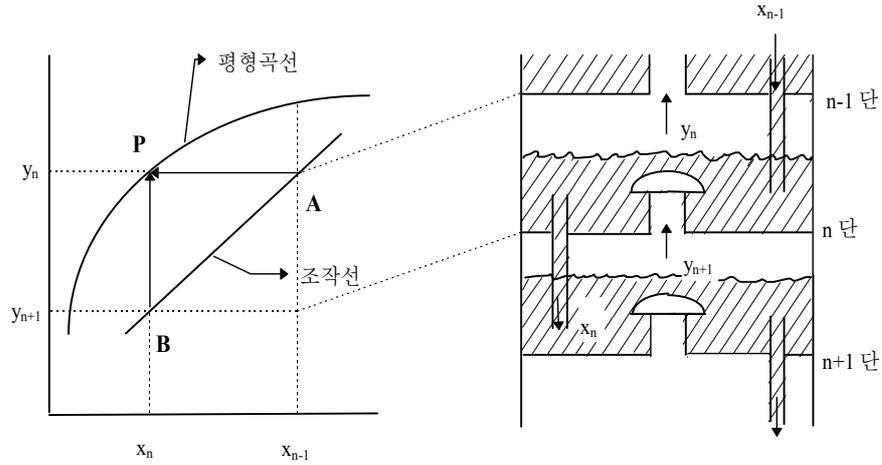


그림 2-14. 평형단 조작의 원리

(1) 조건

McCabe-Thiele법은 물질 수지식을 기본으로 탑 내부의 2성분간의 복잡한 현상을 간단한 직선식으로 만들어 문제를 해결한다. 이 때에는 2가지의 가정이 필요하게 되는데, 우선 각 성분의 물증발열(molar heats of vaporization)과 액체의 엔탈피는 각각 같다고 본다. 다음으로 탑 내부에서의 열손실, 혼합열 그리고 액체와 증기의 열변화는 무시한다.
즉,

$$h = h_h = h_m = h_D \quad (2-35)$$

$$\lambda + h = H \quad (2-36)$$

따라서,

$$H = H_n = H_m = H_D \quad (2-37)$$

H : 각 단에서 상승하는 증기의 엔탈피 [kcal/kg-mol]

h : 각 단에서 상승하는 액체의 엔탈피 [kcal/kg-mol]

λ : 분자의 몰 증발잠열 [kcal/kg-mol]

여기서 탑 내부의 각 단에서 상승하는 증기의 몰수는 항상 일정하다는 것을 증명하려 한다. 즉, $L_n = L_m = L =$ 일정한 값, $V_{m+1} = V_{n+1} = V =$ 일정한 값이 되면 이론적 단수를 구하기 위한 조작선이 훨씬 간단해진다. 이것은 각 단에서의 엔탈피 수지식을 세워서 나타낼 수 있으며, 일정한 몰수의 흐름(constant molal overflow assumption)이 있다고 가정한 것이다.

농축부의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$V_{n+1} = L_n + D \quad (2-38)$$

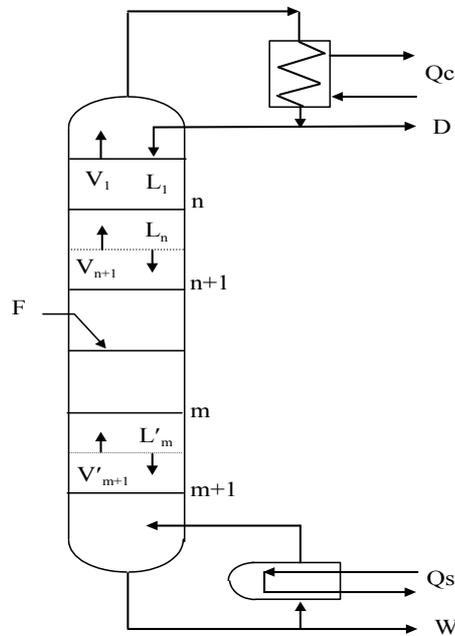


그림 2-15. 정류탑의 간단한 모형

F : 원료 공급량 [kg-mol/h]

D : 유출액량 [kg-mol/h]

x, y : 액상 및 증기상의 저비점 성분의 몰분율

Q_s : 재비기(reboiler)에 가하는 열량 [kcal/h]

Q_c : 응축기(condenser)에서 제거되는 열량 [kcal/h]

V, L : 농축부(rectifying section)에서의 상승 증기 및 강하 액량 [kg-mol/h]

V', L' : 회수부(stripping section)에서의 상승 증기 및 강하 액량 [kg-mol/h]

H, h : 증기 및 액의 엔탈피 [kcal/kg-mol]

식 (2-38)은 조건에 의해서 다음과 같이 엔탈피식으로 전개된다.

$$V_{n+1}H_{n+1} = L_n h_n + Dh_D + Q_C \quad (2-39)$$

식 (2-39)의 우변을 (2-35),(2-36),(2-37)의 조건에 따라 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} V_{n+1}H_{n+1} &= L_n(H-\lambda) + D(H-\lambda) + Q_C \\ &= (L_n + D)(H-\lambda) + Q_C \\ &= V_{n+1}(H-\lambda) + Q_C \\ \therefore V_{n+1} &= \frac{Q_C}{\lambda} = \text{일정한 값} \end{aligned}$$

(2-40)

식 (2-40)은 단수에 관계없이 V값이 Q_C/λ 와 동일하다는 것을 나타낸다.

즉,

$$V_1 = V_2 = \dots = V_n = V_{n+1} = \dots = Q_C/\lambda$$

(2-41)

회수부에서도 동일한 과정으로 증명되어진다. 회수부의 물질수지식은 다음과 같다.

$$V'_{m+1} = L'_m - W$$

(2-42)

$$\begin{aligned} V'_{m+1}H_{m+1} &= L'_m h_m - Wh_m + Q_S \\ &= V'_{m+1}(H-\lambda) + Q_S \end{aligned} \quad (2-43)$$

$$\therefore V'_{m+1} = \frac{Q_S}{\lambda} = \text{일정한 값}$$

식 (2-43)은 단수에 관계없이 V'값이 Q_S/λ 와 동일하다는 것을 나타낸다. 각 단에서 하강하는 액체의 몰수도 농축부 및 회수부에서 동일한 방법으로 증명할 수 있다.

농축부에서는

$$\begin{aligned} L_{n+1} + D &= V_n = V_{n+1} = L_n + D \\ \therefore L_{n-1} &= L_n = L \end{aligned}$$

(2-44)

회수부에서는

$$L'_{m-1} - W = V'_m = V'_{m+1} = L'_m - W$$

$$\therefore L'_{m-1} = L'_m = L'$$
(2-45)

(2) 농축부(rectifying section)에서의 조작선의 방정식

농축부에서의 물질수지식은 식 (2-38)에 나타나 있다.

$$V_{n+1} = L_n + D$$

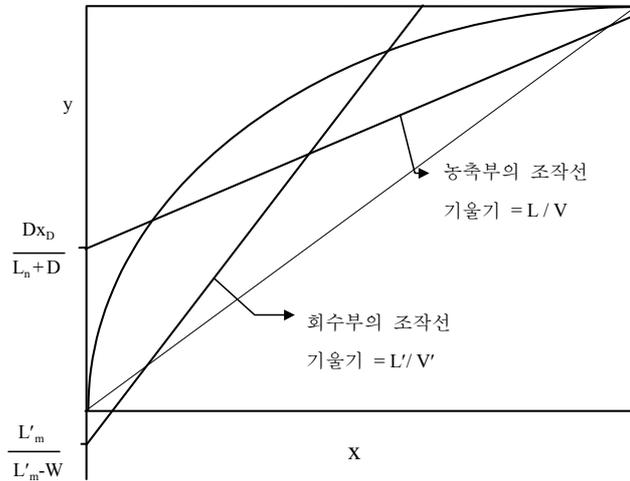


그림 2-16. 농축부와 회수부에서의 조작선

이때 저비점성분의 몰분율은 x, y 라 하며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_{n+1}y_{n+1} = L_n x_n + Dx_D$$

$$\therefore y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{Dx_D}{V_{n+1}}$$

$$= \frac{L_n}{L_n + D} x_n + \frac{Dx_D}{L_n + D}$$
(2-46)

식 (2-46)은 농축부에서의 조작선의 방정식을 나타낸다. 이것을 x - y 도표에 나타내면 조작선의 기울기는 $\frac{L_n}{V_{n+1}} = \frac{L}{V}$ 로 항상 일정하여서 직선이 된다. 또한 y 절편은 $\frac{Dx_D}{L_n + D}$ 가 된

다.

만약 각 단에서의 액체와 증기의 몰수가 일정하다는 가정을 사용하지 않는다면 조작선은 각 단에서 기울기가 달라지므로 복잡한 곡선이 될 것이다. 일반적인 조작선은 그림 2-16에 나타내었다. 조작선의 기울기는 항상 1보다 작고 1인 경우는 생성물이 없는 경우이다.

(3) 회수부(stripping section)에서의 조작선의 방정식

원료가 도입되는 지점에서 보면 농축부에서의 액상과 기상의 흐름은 원료 도입으로 인해 서로 변화하게 된다. 새로운 흐름은 원료 도입지점의 아래로 흐르게 되는데 이 때 이 흐름을 농축부와 구분하기 위해서 회수부라고 하며 이 때 액상과 기상의 흐름을 L' 과 V' 로 표시한다. 그리고 그림 2-17에서는 단사이로 도입된 원료의 흐름을 보여주고 있으며 원료의 액상과 기상의 흐름을 각각 L_F 와 V_F 를 표시하였다.

회수부에서의 물질 수지식은 식 (2-42)에 나타나 있다.

$$V'_{m+1} = L'_m - W$$

이때 휘발성분이 낮은 성분의 몰분율을 x , y 라 하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} V'_{m+1}y_{m+1} &= L'_m x_m - W'x_W \\ \therefore y_{m+1} &= \frac{L'_m}{V'_{m+1}} x_m - \frac{W'x_W}{V'_{m+1}} = \frac{L'_m}{L'_m - W} x_m - \frac{W'x_W}{L'_m - W} \end{aligned} \quad (2-47)$$

식 (2-47)은 회수부에서의 조작선의 방정식을 나타낸다. 이것을 x - y 도표에 나타내면 기울기가 $\frac{L'_M}{V'_{m+1}} = \frac{L'}{V}$ 으로 항상 일정한 직선의 식으로 나타낼 수 있다.

일반적인 회수부의 조작선을 그림 2-16에 나타내었으며, 그림에서와 같이 대부분의 회수부 조작선은 기울기가 1보다 크다. 기울기가 1일때는 생성물이 없게 된다.

(4) 원료선(feed line)의 방정식

앞의 내용을 살펴보면 회수부와 농축부의 2개의 부분으로 간단히 나누어져 있다고 생각하고 증류탑 내의 각각의 부분에서는 각각의 조작선 방정식을 가진다고 하였다. 이 때 그림 2-16을 보면 농축부의 조작선과 회수부의 조작선은 한 점에서 만나게 되는 것을 알 수 있다. 이 교점의 좌표를 (x_F, y_F) 라 하면, 이 점들은 양 조작선상에 있기 때문에 이 때의 농축부와 회수부에 있어서 액의 조성은 x_F , 증기의 조성은 y_F 이다. 따라서 다음 식이 성립하게 된다.

식(2-46)로부터

$$Vy_j = Lx_j + Dx_D \quad (\text{농축부})$$

(2-48)

식(2-47)로 부터

$$V'y_j = L'x_j - Wx_W \quad (\text{회 수 부})$$

(2-49)

식 (2-48)와 식 (2-49)으로 부터

$$\begin{aligned} Vy_j &= Lx_j + Dx_D \\ -) \quad V'y_j &= L'x_j - Wx_W \\ \hline (V' - V)y_j &= (L' - L)x_j - (Dx_D + Wx_W) \end{aligned}$$

(2-50)

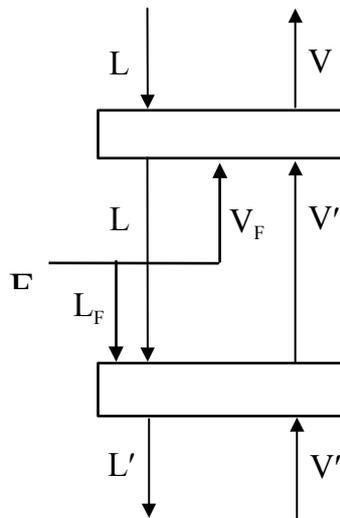


그림 2-17. 공급단에서의 원료의 흐름

그림 2-17를 보면 $V' + V_F = V$, $L + L_F = L'$ 이다. 따라서 식 (2-50)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_F y_j = (Dx_D + W'x_W) - L_F x_j$$

$$y_j = \frac{(Dx_D + Wx_W)}{V_F} - \frac{L_F}{V_F} x_j$$

(2-51)

식 (2-51)은 기울기가 $-L_F/V_F$ 인 직선의 식이 된다. 이 식을 원료선의 방정식이라고 한다. 또한 이 직선은 공급단의 위치를 결정하는데 중요한 역할을 하게 된다. 또, q 를 원료중의 액상의 분율이라고 하면 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$L_F = qF \quad , \quad V_F = (1-q)F \quad (2-52)$$

원료의 상태에 따라 변화하는 기울기에 대하여 알아보기 위해서 원료선의 기울기를 q 로 표현한다. 식 (2-52)을 식 (2-51)의 직선의 기울기에 대입하면 기울기는 다음과 같이 된다.

$$-\frac{L_F}{V_F} = \frac{q}{q-1} \quad (2-53)$$

여기서 우리는 공급단으로 들어오게 되는 원료(feed)의 상태에 따라서 변화하는 기울기에 대해서 알아볼 필요가 있다.

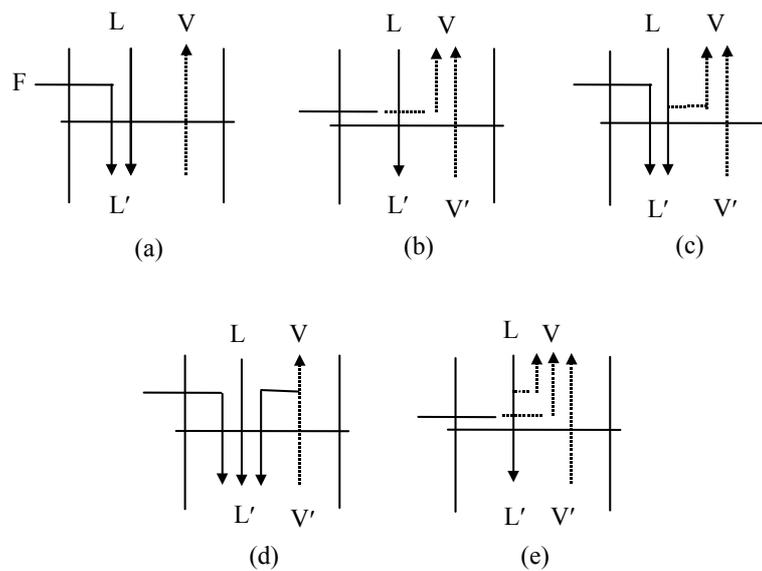


그림 2-18. 공급되는 원료에 따른 흐름의 변화

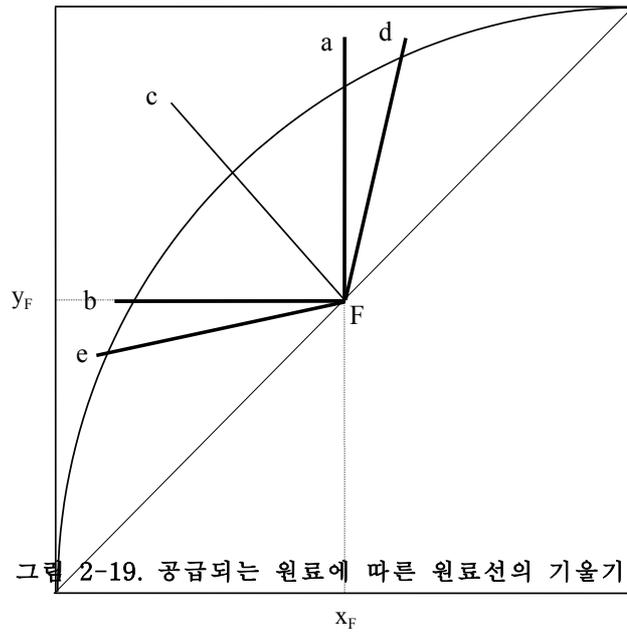


그림 2-18에서는 원료의 상태에 따른 액상과 기상의 흐름 변화를 도식적으로 나타내었다. 그리고 그림 2-19의 x-y도표는 공급되는 원료의 상태를 5가지로 분류해서 조작선과 교점을 가지는 5개의 직선으로 나타내어 보았다. x-y도표에서 보이는 $Z_{A,F}$ 는 공급되는 원료에서의 A성분의 몰분율을 나타낸다.

(a)포화 액체(saturated liquid)원료

원료가 비점(bubble point)의 액으로 공급될때 즉, 원료를 가열하기 위한 응축이 없으므로 그림 2-18에서처럼 원료 전체가 액상(L)의 일부가 되어 버린다. 따라서 다음과 같은 식이 성립한다.

$$L' - L = L_F = F \quad , \quad V - V' = V_F = 0 \quad (2-54)$$

이때 원료선의 기울기 $-L_F/V_F$ 는 무한대 (∞)가 된다.

(b)포화 증기(saturated vapor)원료

원료가 포화 증기이면 그림 2-18에서와 같이 원료 전체가 기상(V)의 일부가 되어 버린다. 따라서 다음과 같은 식이 성립한다.

$$V - V' = V_F = F \quad , \quad L' - L = L_F = 0 \quad (2-55)$$

이때 원료선의 기울기 $-L_F/V_F$ 는 0(zero)이 된다.

(c)부분적으로 기화된(partially vaporized)원료

원료가 부분적인 증기이므로 그림 2-18에서와 같이 원료중의 증기부분은 기상(V)흐름의 일부분이 되고, 원료중의 액체 부분은 액상(L)의 일부분이 된다. 따라서 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\begin{aligned} L' - L &= L_F = \text{원료중의 액체 부분의 몰(mole)} \\ V - V' &= V_F = \text{원료중의 기체 부분의 몰(mole)} \end{aligned} \quad (2-56)$$

이때 원료선의 기울기인 $-L_F/V_F$ 는 음(negative)의 부호를 가지면서 0(zero)과 무한대 (∞)사이에 존재하게 된다.

(d)차가운(subcooled)액체 원료

차가운 액체 원료가 공급되면, 그림 2-18의 (d)에서 보는 것과 같이 원료흐름 전체가 탑을 내려가는 액상의 흐름에 합쳐지고, 증기상 흐름 중 일부분이 원료를 포점까지 가열하기 위해 액상흐름에 합쳐진다. 이 때 공급단으로 들어오는 원료에 대해서 다음과 같은 열수지식이 성립한다.

$$\begin{aligned} F &= L_F + V_F \\ Fh_H &= L_F h_f + V_F H_f = qFh_f + (1-q)FH_f \end{aligned} \quad (2-57)$$

위의 식 (2-57)을 정리하면 다음과 같은 q를 얻을 수 있다.

$$q = \frac{H_f - h_H}{H_f - h_f} \quad (2-58)$$

여기서 h_H 는 공급단으로 들어오는 원료의 액상 및 기상의 엔탈피의 합계이다. 그리고 H_f 와 h_f 는 각각 공급단을 통과하는 기상과 액상의 엔탈피이다. 따라서 식 (2-57)은 공급단으로 들어오는 원료 1[mol]을 실제로 증발시키는데 필요한 열량과 비점에 있는 원료 1[mol]을 증발시키는데 필요한 열량의 비를 나타낸 것이다. 또 H_f 와 h_f 는 처음의 조건에 의해서 탑내에서 일정하다. 따라서 q는 h_H 의 함수가 된다.

이상에서 살펴본 q의 의미를 이용하면 (d)의 경우는 $h_H < h_f$ 가 된다. 따라서 q는 1보다 큰 값을 가지게 된다. 이 때 기울기는 1과 무한대 (∞)사이에서 존재하며 양(positive)의 부호를 가지게 된다.

(e)과열(superheated)증기 원료

과열증기가 원료로 들어 온다면 농축부에서 내려오는 액체의 일부가 기화되어 원료를 포화증기 상태로 냉각시킨다. 이러한 과정 때문에 농축부로 올라가는 증기의 구성은 첫째, 회수부에서 오는 증기, 둘째, 원료 그리고 셋째, 원료의 냉각과정에서 기화된 농축부에서 내려오던 액체의 일부가 된다. 따라서 회수부로 내려가는 액체유량은 농축부의 액체유량보다 기화된 양만큼 작아진다. 즉, $h_H > H_F$ 가 된다. 따라서 q 는 0보다 작은 값을 가지게 된다. 이 때 기울기는 0과 1 사이에 존재하며 양의 부호를 가지게 된다.

(5) 이론적 단수의 계산

앞에서 설명한 농축부에서의 조작선과 회수부에서의 조작선, 원료선을 이용하여 다음과 같은 순서로 이론적 단수를 계산한다.

① x-y도표상에 대각선($x=y$)을 그린다.

② 농축부에서의 조작선을 그리기 위해서 점 D (x_D, y_D)를 지나고 절편이 $\frac{Dx_D}{L_n + D}$ 인 직선을 그린다.

③ 원료 공급단의 조작선 즉, 원료선을 그리기 위해서 점 F (x_F, y_F)를 지나고 기울기가 $-\frac{L_F}{V_F}$ 인 직선을 그린다. 그리고 나서 ②에서 그린 농축부의 조작선과의 교점을 구한다. 이때 두 직선이 만나는 교점은 농축부의 조작선과 회수부의 조작선이 만나는 교점이기도 하다.

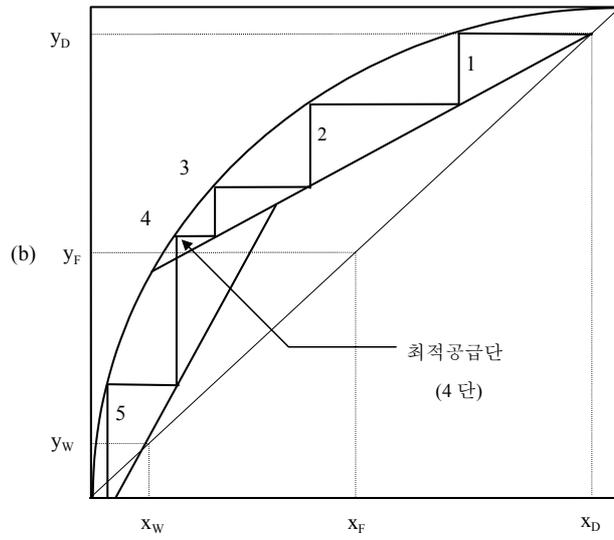
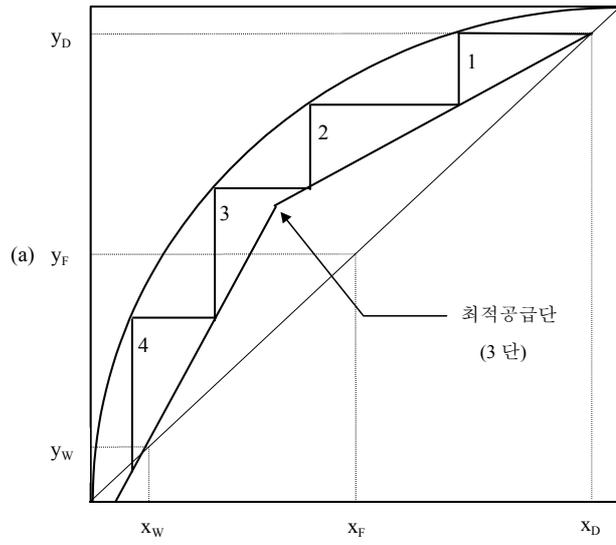
④ 점 W (x_w, y_w)와 원료선과 농축부의 조작선의 교점을 연결하면 회수부의 조작선을 얻을 수 있다.

⑤ 점 D에서 부터 시작하여 평형 곡선을 향해 x축에 평행하게 직선을 긋는다. 평형 곡선과 만나는 점에서 다시 조작선을 향해 y축에 평행하게 직선을 그어 조작선과 만나는 점을 구한다.

⑥ ⑤의 과정을 점 W (x_w, y_w)를 지날때 까지 계속 반복한다.

⑦ x-y도표에 작도한 삼각형의 갯수가 이론단수가 된다. 이 때 원료선을 지나는 단이 최적 공급단이 된다.

⑧ 탑 하부에 재비기(reboiler)가 있고, 상부에 응축기(condenser)가 설치되어 있을때, 각각을 하나의 단수로 볼 수 있으므로 이론적 단수를 N이라고 하면 재비기 혹은 응축기 둘 중에서 하나만 있을 때는 $N=이론단수-1$, 둘 다 있을 때는 $N=이론단수-2$ 가 된다.



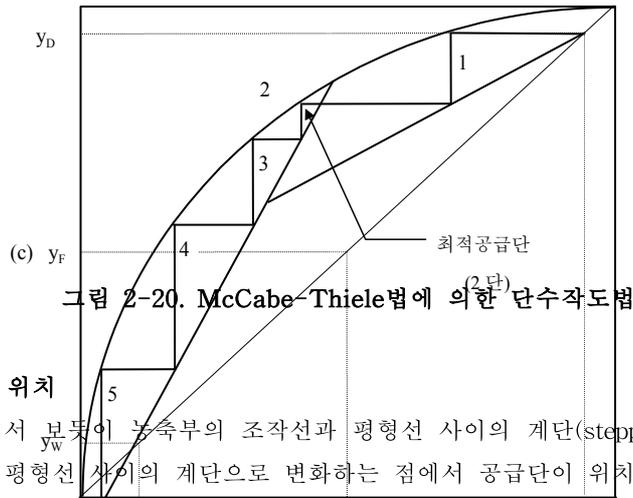


그림 2-20. McCabe-Thiele법에 의한 단수작도법

(6) 원료 공급단의 위치

그림 2-20의 (a)에서 보듯이 농축부의 조작선과 평형선 사이의 계단(stepping-off stage)에서 회수부의 조작선과 평형선 사이의 계단으로 변화하는 점에서 공급단이 위치하게 된다. 이때 정해지는 공급단의 위치는 최적 공급단(optimum feed-stage)이 된다. x_D

그림 2-20의 (a),(b),(c)에서 보듯이 공급단이 최적 공급단 보다 위나 아래에 위치하게 되면 최적 공급단의 경우보다 더 많은 평형 접촉(equilibrium contact)을 가져야만 효과적인 분리가 일어나게 되는 경우가 발생하게 된다. 따라서 최적 공급단의 결정은 중요한 문제이다. 그림 2-21은 최적 공급단의 위치 변화에 따른 이론단수의 변화를 나타내었다.

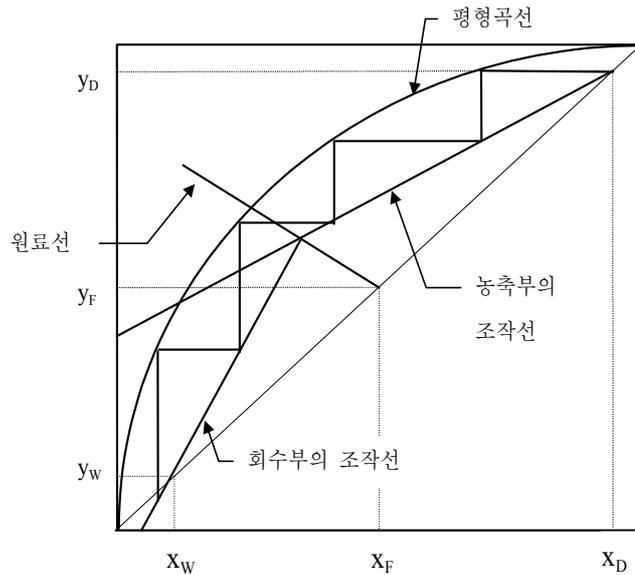


그림 2-21. 최적 공급단의 위치 변화에 따른 이론단수의 변화

(7) 환류비(reflux ratio)

환류란 탑상제품(overhead product)의 순도를 높이기 위해서 이루어지는 증류조작의 일부분이다. 이것은 단순히 탑상의 증기를 응축해서 액체의 일부를 탑 상부로 되돌려 보내서 얻을 수 있다. 그러나 이 과정에서 이용되는 환류나 탑상제품은 재비기에서 만들어진 증기에 의해서 만들어진다. 이 때 재비기에 사용되는 에너지의 비용은 증류에 의한 분리의 총비용 중 상당한 부분을 차지하게 된다. 따라서 경제적인 가격에서 좋은 품질의 제품을 얻기 위해 환류비를 적절히 조절하는 과정은 매우 중요하게 된다.

농축부에서의 환류비는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V = L + D$$

$$R_D = \frac{L}{D} = \frac{V - D}{D} \quad (2-59)$$

이 때 환류비를 변화시킴에 따라 단수가 달라지게 된다. 식 (2-46)에서 농축부의 조작선 기울기는 $\frac{L}{V}$ 로 나타내었다. 이것을 정리하면 다음과 같음을 알 수 있다.

$$\frac{L}{V} = \frac{L}{L + D} = \frac{R_D}{R_D + 1} \quad (2-60)$$

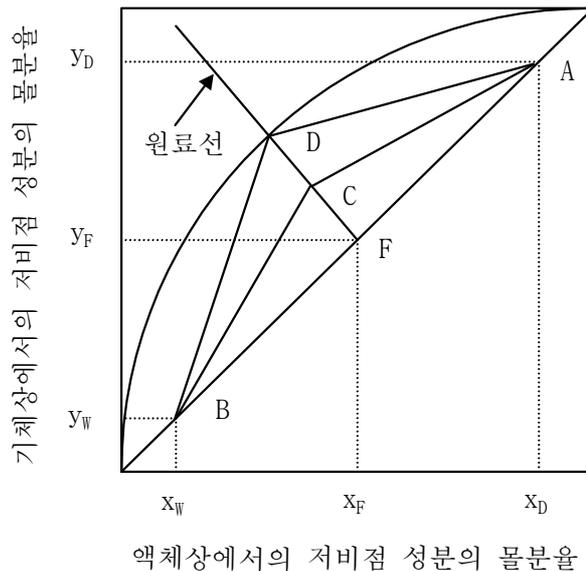


그림 2-22. 최소환류비

식 (2-60)에서 보듯이 농축부의 조작선의 기울기는 R_D 가 증가함에 따라 계속 증가한다. R_D 가

무한대가 될 때는 $L=V$ 가 되며 그 때 기울기는 1이 된다. 이렇게 되면 조작선은 $x-y$ 도표의 대각선($x=y$)과 일치하게 되며 이 때 최소단수를 가지게 된다. 이와 반대로 환류비가 감소하게 되면 그에 따라 단수가 점점 증가하게 된다. 그리고 최소환류비에서는 단수가 무한대가 된다. 이러한 내용을 좀 더 이해하기 쉽게 도식적으로 나타낸 것이 그림 2-22이다.

그림 2-22에서 보면 일반적인 증류 조작선은 선 AC와 CB로 나타내어진다. 여기서 조작선을 움직여서 최소 환류비를 구할 수 있다. 환류가 감소함에 따라 농축부의 조작선의 기울기가 감소 하고 조작선은 원료선을 따라 평형선에 가까이 접근하게 된다. 이 때 $x-y$ 도표상에 단수를 그리는 면적이 줄어들면서 삼각형으로 나타나는 단수가 점점 증가함을 알 수 있다. 계속 환류비가 감소하여 농축부의 조작선이 평형곡선과 만나게 되어 선 AD와 DB가 되면 이 때 필요한 단수는 무한대가 될 것이다. 이 때의 환류비가 위에서 설명한 최소 환류비이다. 이와 반대로 환류비가 점점 증가하게 되면 농축부에서의 조작선의 기울기는 증가할 것이고 그에 따라 단수를 그리는 면적이 증가할 것이다. 따라서 단수는 점점 감소하게 된다. 전환류에서는 기울기가 1이 되어서 선 AFB와 만나게 된다. 이때는 필요한 단수가 최소가 될 것이다. 그러나 무조건 환류비를 증가시키므로 해서 최소 단수를 얻고, 고순도의 좋은 제품을 얻을 수는 없다. 그 이유는 앞에서도 설명했듯이 환류와 탑상제품을 구성하는 증기를 만들기 위한 재비기의 에너지 비용이 증류에 의한 분리의 총비용중 상당부분을 차지하기 때문이다.

(8) 단효율(stage efficiency)

앞에서 살펴본 바에 의하면 탑의 이론단수는 각 단을 이상단으로 보고 구한 값이다. 그러나 실제의 공정에서 항상 열역학적 평형이 이루어지는 것은 아니다. 따라서 평형일때와 다른 조성의 변화를 가져올 것이다. 이러한 실제 공정을 고려하여 다음과 같이 탑 전체의 단효율을 나타낸다.

$$\text{탑 전체의 단효율(stage efficiency)} = \frac{\text{이론단수}}{\text{실제공정에서의 단수}} \times 100\% \quad (2-61)$$

위의 식 (2-61)은 사용하기에는 간단한 식이다. 그러나 어떤 한 단의 효율이 다른 단에서의 물리적 성질의 변화(조성이나 온도의 변화에 의한 계의 변화)의 영향에 의해 변한다는 점을 고려하지 않았다. 따라서 각각의 성분에 대한 각 단에서의 작용을 고려한 Murphree 단효율 (plate efficiency)을 주로 사용하며 다음과 같이 나타낸다.

$$E_V = \frac{Y_n - Y_{n-1}}{Y_n^* - Y_{n-1}} \times 100\% \quad (2-62)$$

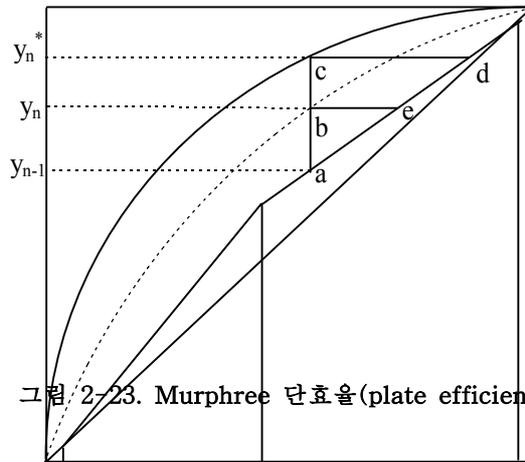


그림 2-23. Murphree 단효율(plate efficiency)

그림 2-23에서 점선으로 된 곡선은 실제 공정에서의 평형곡선이 된다. 따라서 삼각형 abe 는 실제 공정에서의 단을 표시하고 삼각형 acd 는 이상단을 나타낸다. 이상단에서는 선분 ac 로 표시된 y_{n-1} 에서부터 y_n^* 까지 증기상의 농축과정이 있다. 반면 실제의 공정에서는 선분 ab 로 표시된 y_{n-1} 에서부터 y_n 까지 증기상이 농축된다. 위의 식 (2-62)에 의하면 ab/ac 가 Murphree 단효율(plate efficiency)이 된다.

2-5. 증류의 응용

생물 화학공정에서 생산되는 대부분의 bioproduct는 열에 매우 민감하다. 따라서 비등점을 이용하는 증류에 의한 bioproduct의 분리는 많은 문제점을 안고 있다. 생성물이 열에 안정하고 물과 비등점의 차이가 많이 있는 경우, 즉 에탄올 분리 같은 경우 증류를 이용하여 농축한다. 즉 묽은 알코올 용액에서 알코올을 농축시키는 가장 전통적인 방법이다. 알코올의 비등점은 $78.15\text{ }^\circ\text{C}$ 이며, 공비 혼합물(azeotropic mixture)인 경우 95.57 % 까지 농축이 가능하다. 알코올 발효 용액에는 여러 가지 알코올이 같이 포함되어 있으며 주정용 알코올에서는 이들이 제거되어야 한다. 여기서 에탄올에 대한 증류회수에 대해 간단히 소개하고자 한다.

에탄올은 물과 95.7 wt%(89 mol%)에서 공비혼합물을 이룬다. 증류회수는 다음의 두 단계로 진행된다. 첫째로 전통적인 3단 증류공정을 통해 고농도의 알코올이 생산된다. 무수 알코올(자동차연료용으로 사용) 생산을 위해서는 이 이성분계 용액을 벤젠과 섞어 공비 혼합물 상태를 파괴하며, 다시 증류를 통해 100%의 에탄올로 회수한다(그림2-24). 에너지 회수 비용은 에탄올의 최종용도에 따라 달라진다.

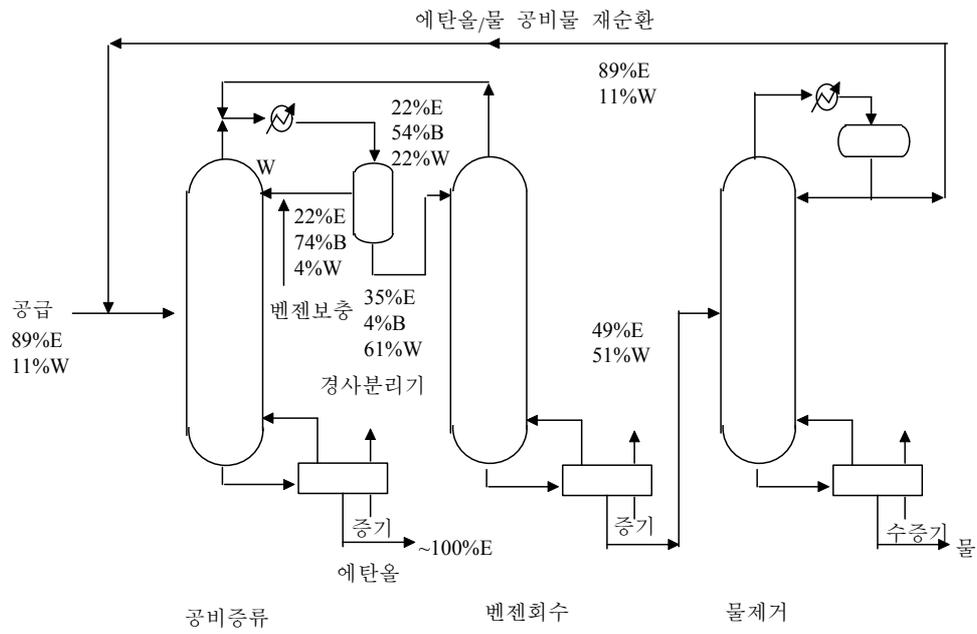


그림 2-24. 공비 증류에 의한 순수 에탄올