

# 13. 증 류



증류(distillation) : 2종 이상의 휘발성분이 포함된 액체 혼합물을 가열하면 그 증기의 조성은 액체일 때보다 휘발성이 높은 성분의 함량이 훨씬 많다. 이와 같이 휘발성의 차이를 이용하여 액체 혼합물로부터 각 성분을 분리하는 조작



그림 13-1 고전적인 증류주의 제조장치

표 13-1 원유의 구성과 성분의 비점

명 칭	비 점	분자 중의 탄소수
기 체	20℃ 이하	C1~C4
나프사 직류가솔린	20~200℃	C5~C12
등 유	200~300℃	C12~C15
중 유	300~400℃	C15~C18
기 타	400℃ 이상	C18 이상

## 13-1 2성분계의 기액평형

### 13-1-1 평형상태도

증류이론의 기초 : 액상과 기상과의 평형관계

기액평형계에 대한 상태변수 : 온도, 압력 및 액상 또는 기상조성

2성분계 자유도 2 => 온도가 일정할 때 용액의 조성을 지정하면 기상의 조성이나 압력은 자연적으로 결정. 반대로 압력과 온도를 지정하면 기액조성이 결정

#### 【1】 증기압곡선

라울의 법칙(Raoult's law) : 「이상용액일 경우 일정 온도에서 혼합물 중 각 성분이 나타내는 분압  $P_A$ 는 그 성분이 순수할 때 나타내는 증기압  $P_A^*$ 와 용액 중 그 성분의 몰분율  $x_A$ 의 곱으로 표시된다」

$$P_A = P_A^* x_A$$

$$P_B = P_B^* (1 - x_A)$$

여기서  $P_A^*, P_B^*$  : 각각 혼합용액에서 발생한 용액평형을 가지는

증기 중의 A, B 성분의 분압

$P_A^*, P_B^*$  : A, B 액체의 그 온도에서의 증기압

$x_A$  : 혼합용액 중의 저비점성분 A의 몰분율, 2성분뿐이므로 앞으로는  $x$ 라고 한다.

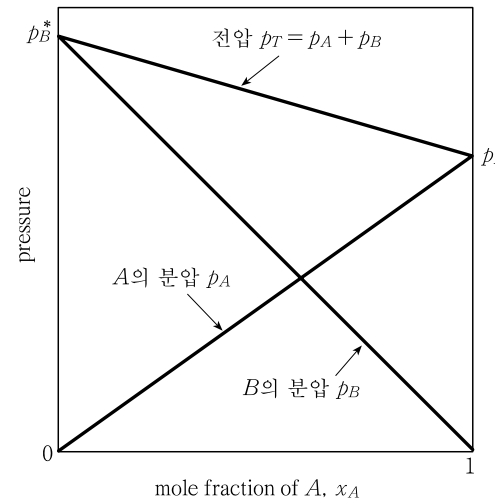


그림 13-2 이상용액의 증기압곡선

【2】 비등점선도 : 일정 압력에서 비점과 평형조성과의 관계를 나타낸 도표

끓는점-조성곡선 :  $x-T, y-T$ 의 관계를 나타낸 것

대용선(tie line) : 액과 평형을 이루는 증기의 조성을 연결한 선

비점곡선(액상선) : 끓는점-조성곡선에서 밑의 곡선인  $x-T$  곡선

노점곡선(기상선) :  $y-T$  곡선

공비점(azeotropic point) : 액의 조성이 평행상태에 있는 증기의 조성보다 같아지는 경우, 공비점을 갖는 혼합물을 공비혼합물(azeotropic mixture) => 이러한 현상을 나타내는 용액을 비이상용액(nonideal solution)

최저 공비혼합물(minimum azeotropic mixture)은 이상용액보다 증기압이 크고, 극대점을 갖는다. 같은 종류의 분자간 인력이 서로 다른 종류의 분자간 인력보다 크게 나타난다(정편차, positive deviation). 활동도계수가  $\gamma_A > 1, \gamma_B > 1$ 로서 휘발도는 정규상태보다 높다.

최고 공비혼합물(maximum azeotropic mixture)은 이상용액보다 증기압이 작고 극소점을 갖는다. 같은 종류의 분자간 인력이 서로 다른 종류의 분자간 인력보다 작게 나타난다(부편차, negative deviation). 활동도계수가  $\gamma_A < 1, \gamma_B < 1$ 로서 휘발도  $a$ 는 정규상태보다 낮다.

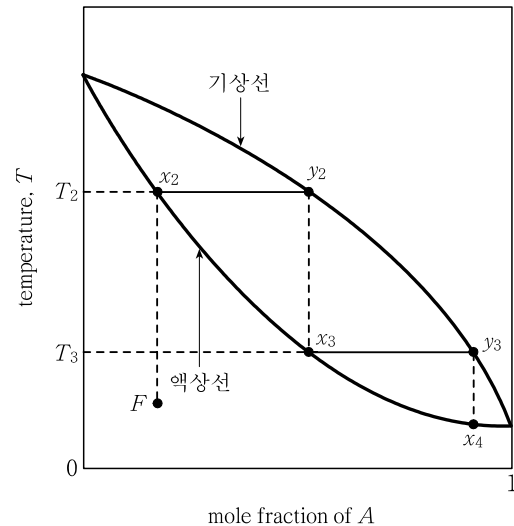


그림 13-3 이상용액의 비등점선도

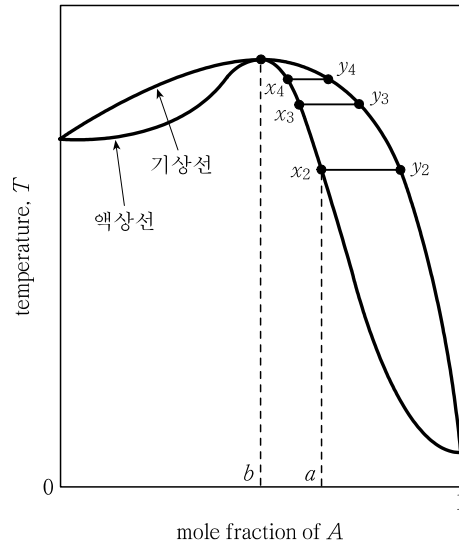
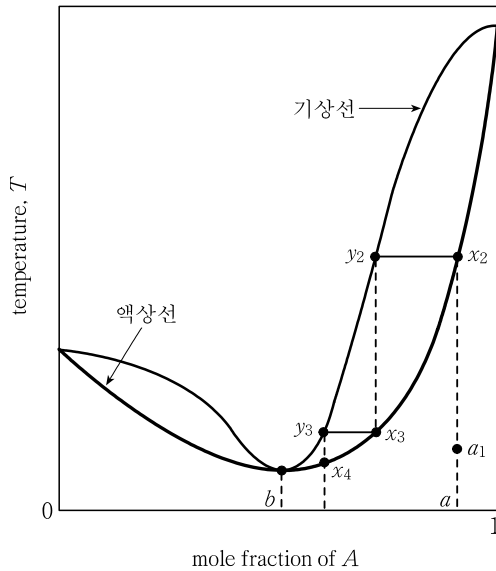


그림 13-4 최저 공비혼합물의 비등선도

그림 13-5 최고 공비혼합물의 비등선도

표 13-2 최저 공비점혼합물

A[몰%]-B[몰%]	1 atm의 비등점
물(10.57)-에탄올(89.43)	78.15℃
에탄올(44.8)-벤젠(55.2)	68.24℃
초산(62.7)-톨루엔(37.3)	105.4℃
메탄올(20)-아세톤(80)	55.7℃
클로로포름(65)-에탄올(35)	53.5℃

표 13-3 최고 공비점혼합물

A[몰%]-B[몰%]	1 atm의 비등점
물(88.9)-염화수소(11.1)	110℃
물(83.1)-요오드화수소(16.9)	126℃
물(62.2)-질산(37.8)	120.5℃
물(43.3)-개미산(56.7)	107.1℃
클로로포름(65.5)-아세톤(34.5)	64.4℃
페놀(90)-시크로헥사놀(10)	182.5℃

### [3] x-y 평형곡선

평형곡선은 x-y 선도 : 평형상태에 있는 액상조성 x와 기상조성 y의 대응선을 동일 도표상에 나타낸 곡선

이상기체의, 달튼(Dalton)의 법칙에 의해서 다음과 같은 관계가 성립

$$P_t = p_A + p_B = P_A^*x + P_B^*(1-x) \quad (13.1)$$

$$x = \frac{P_t - P_B^*}{P_A^* - P_B^*} \quad (13.2)$$

$$y = \frac{p_A}{P_t} = \frac{P_A^*x}{P_A^*x + P_B^*(1-x)} \quad (13.3)$$

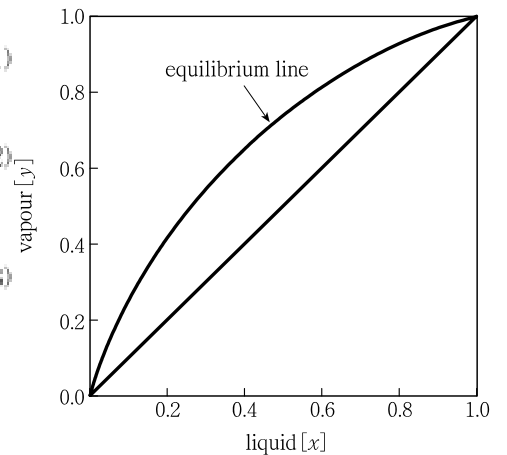


그림 13-6 이상용액의 x-y 평형곡선

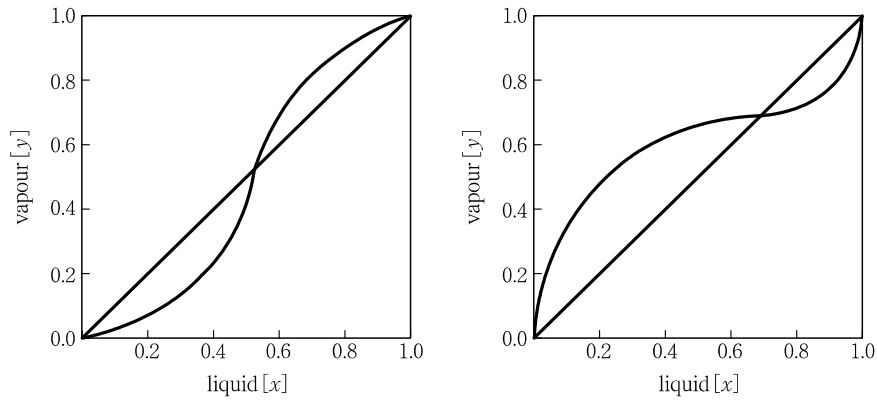


그림 13-7 비이상용액의 최고 공비혼합물과 최저 공비혼합물  $x-y$  평형곡선

### 13-1-2 상대휘발도

성분 B에 대한 성분 A의 상대휘발도(relative volatility) :

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{y/1-y}{x/1-x} = \frac{P_A^*}{P_B^*} \quad (13.4)$$

$$\therefore y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1)x_A} \quad (13.5)$$

## 13-2 증류 방법

조작압력에 의한 방법 : 상압증류나 감압 및 진공증류

급액에 의한 방법으로 회분증류(batch distillation)나 연속증류(continuous distillation)

특수방법 : 수증기증류(steam distillation)나 공비혼합물의 증류에 사용되는 추출증류(extractive distillation), 공비증류(azeotropic distillation)

### 13-2-1 단증류(simple distillation)

단증류(simple distillation) : 일정량의 액체 혼합물을 가열하여 생긴 증기를 냉각기로 보내어 응축시켜 저비점 성분의 액체를 얻는 방법 => 미분증류(differential distillation) => 회분조작을 하므로 회분증류(batch distillation)

### 13-2-2 평형증류

평형증류(equilibrium distillation) 또는 플래시(flash) 증류 : 원액을 연속적으로 공급하며 발생증기와 잔액이 평형을 유지하면서 평형상태에 있는 증기와 액을 분리하는 증류법으로, 단증류에 의한 연속식 단증류

휘발성 성분의 몰분율이  $x_F$ 인 2성분 혼합물을 평형증류할 경우

$f$  : 공급된 액 1몰 중 기화몰수

$(1-f)$  : 공급된 액 1몰 중 액량

$y_D$ 와  $x_B$  : 평형시의 기상과 액상의 몰분율

공급액 1몰에 대한 물질수지식

$$x_F = f y_D + (1-f) x_B \quad (13.9)$$

$$y = \frac{-(1-f)x + x_F}{f} \quad (13.10)$$

$f=1$  : 공급액의 열적상태가 비점증기 => 기울기는 0

$f=0$  : 공급액의 열적상태가 비점액, => 기울기는 무한대

### 13-2-3 수증기 증류

수증기증류(steam distillation) : 비점이 높아서 분해의 우려가 있으며 전열이 나쁜 물질 중의 비휘발성 불순물의 분리를 목적으로 하고 있는 경우가 많으며, 증류기 내의 액에 직접 수증기를 불어넣기 때문에 물에 용해하기 힘든 물질의 처리에도 적합

예) 윤활유, aniline, nitrobenzene, glycerine 및 고급지방산 등과 같이 증기압이 낮아서 비점이 매우 높은 물질

원리 : 전압  $P =$  수증기의 증기압  $P_A +$  증류 목적물의 증기압  $P_B$

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B} = \frac{(P - P_B) M_A}{P_B M_B} = \alpha_{AB} \frac{M_A}{M_B} \quad (13.12)$$

여기서  $W_A, M_A$  : 수증기의 양과 분자량

$W_B, M_B$  : 유출된 증류 목적물의 양과 분자량

### 13-2-4 정 류

정류(rectification) : 단증류와는 달리 응축액의 일부를 증류탑으로 되돌아가게 하여 응축기로 가는 증기와 향류 접촉하도록 하는 조작

환류(reflux) : 증류할 때 원액에서 발생한 증기를 응축시켜, 그 응축액의 상당량을 증류탑으로 되돌아가게 하는 조작

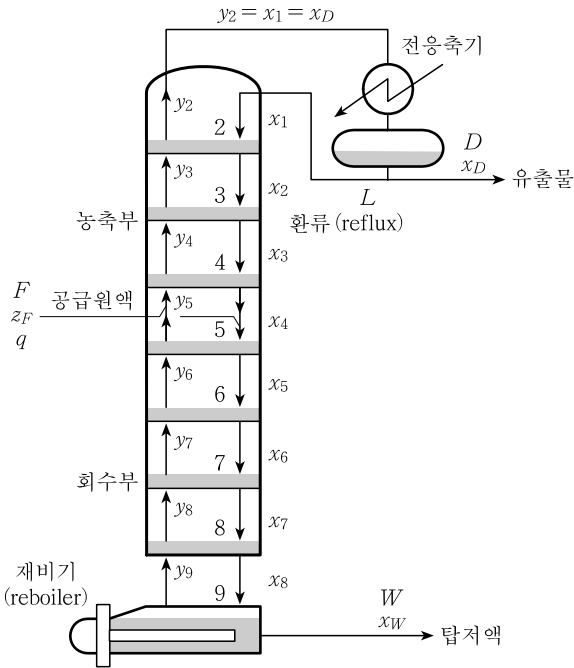


그림 13-8 정류탑

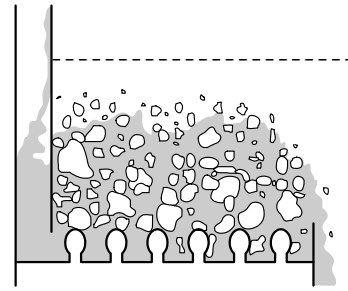


그림 13-9 접촉단

전환류(total reflux) : 증류기에서 나오는 증기를 응축시켜 모두 환류시킬 경우

농축부(enriching section) 또는 정류부 : 증기의 흐름은 위로 올라감에 따라서 저비점성분이 점차로 많아지는 공급단의 상부

희수부(stripping section) 또는 탈거부 : 액의 흐름이 탑 아래로 내려감에 따라 물질전달과 열전달이 동시에 일어나서 액은 고비점성분이 점차 많아지는 공급단의 하부

### 13-2-5 공비혼합물의 증류

#### 【1】 추출 증류(extractive distillation)

공비혼합물 중의 한 성분과 친화력이 크고 비교적 비휘발성 물질을 제 3의 물질로 첨가하여 그 성분의 증기의 분압을 저하시킨 상태에서 증류하는 방법.

대표적인 예 : 황산 첨가에 의한 질산의 탈수증류

#### 【2】 공비 증류(azeotropic distillation)

첨가하는 물질이 한 성분과 친화력이 크고 휘발성이어서 원료 중의 한 성분과 공비혼합물을 만들어 고비점성분을 분리시키고, 다시 이 새로운 공비혼합물을 분리시키는 조작

#### 【3】 기 타

감압 및 가압하에서 증류조작

그림 13-10 정류탑의 흐름도

표 13-4 물-에탄올계

압력 [mmHg]	공비조성 (몰의 wt%)
760.0	4.4
404.6	3.75
188.4	2.7
129.7	1.3
94.9	0.5
70.0	0

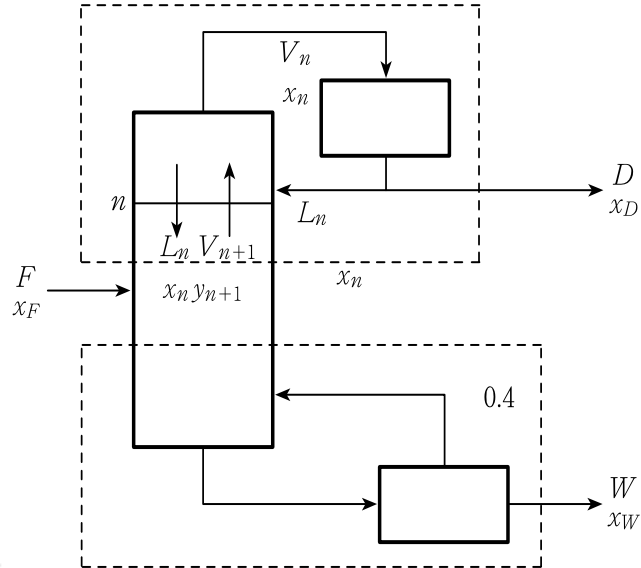


그림 13-10 정류탑의 흐름도

### 13-3 정류탑의 계산

#### 13-3-1 연속정류의 물질수지

	kmol/h	저비점 성분 A의 몰분율
원료(feed)	$F$	$x_F$
탑정 제품(distillate)	$D$	$x_D$
탑밑 제품(waste, bottom)	$W$	$x_W$

총괄 물질수지 :  $F = D + W$

저비점성분의 물질수지 :  $F \cdot x_F = D \cdot x_D + W \cdot x_W$

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W}, \quad \frac{W}{F} = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_W}$$

정류탑 농축부의 제  $n$ 단과  $n+1$ 단 사이의 물질수지 :

$$V = L + D$$

$$V \cdot y_{n+1} = L \cdot x_n + D \cdot x_D$$

$$y_{n+1} = \frac{L}{V} x_n + \frac{D \cdot x_D}{V} = \frac{L}{L+D} x_n + \frac{D \cdot x_D}{L+D} \tag{13.13}$$

환류비 : 환류액과 유출액의 몰수비( $R=L/D$ )

농축조작선 방정식 :

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1} \quad (13.14)$$

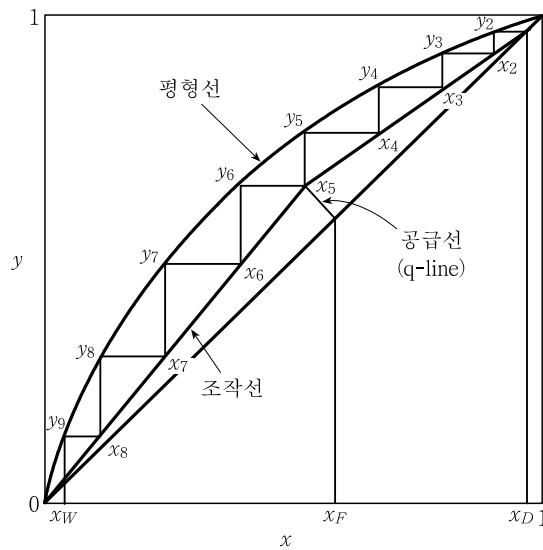


그림 13-11 단수 결정 도해

### 13-4 정류탑 장치

정류장치의 주요부는 일반적으로 다음 정류탑, 가열장치, 응축기 세 가지로 이루어진다.

#### 13-4-1 정류탑

정류탑(rectifying tower 또는 rectification column) : 기액의 향류접촉을 시키는 장치(증류탑, 분류탑)

단탑과 충전탑

단탑(plate tower) : 탑 내에 많은 수평판(plate, tray)을 설치하고 여기서 기액을 접촉시키는 방법  
=> 체판탑(sieve plate column)과 다공판탑(perforated plate column)

포종탑 : 액량에는 무관하며 증기의 압력강하가 크다

충전탑 : 인공충전물을 넣은 것



그림 13-13 포종의 종류



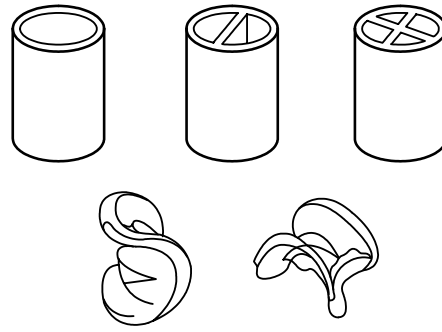


그림 13-14 충전물의 종류

표 13-7 정류탑의 비교

탑의 종류		장 점	단 점
단 탑	포 종 탑	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 대규모의 증류에 알맞다.</li> <li>• 처리능역에 융통성이 있다.</li> <li>• 탑 내의 청소가 용이하다.</li> <li>• 이론적으로 잘 해명된다.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 탑 내의 압력손실이 크다.</li> <li>• 건설비가 높다.</li> <li>• 정체액(hold up)이 많다.</li> </ul>
	다공판탑	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 구조가 간단한 데 비해 성능이 좋다.</li> <li>• 건설비가 싸다.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 구멍을 막는 용액에는 적당하지 않다.</li> <li>• 제작이 미묘하고 융통성이 적다</li> </ul>
충 전 탑		<ul style="list-style-type: none"> <li>• 소규모의 증류에 적당하다.</li> <li>• 압력손실이 적다.</li> <li>• 부식에 견딘다.</li> <li>• 정체 액량이 적다.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 처리량에 융통성이 적다.</li> <li>• 편류(channeling)를 일으키기 쉽고 용액을 균일하게 분포시키기가 어렵다.</li> </ul>