

Distillation

McCabe-Thiele Method

기체-액체의 평형

- 성분 B에 대한 A성분의 휘발도의 비를 비휘발도라 하며, 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B}$$

- Raoult의 법칙을 적용해보면,

$$\begin{aligned} \alpha_{AB} &= \frac{P_A/x_A}{P_B/x_B} = \frac{P y_A/x_A}{(P - P y_A)/(1-x_A)} \\ &= \frac{P y_A/x_A}{P (1-y_A)/(1-x_A)} = \frac{y_A/x_A}{(1-y_A)/(1-x_A)} \end{aligned}$$

$$\therefore \alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A/x_B}{x_A/y_B}$$

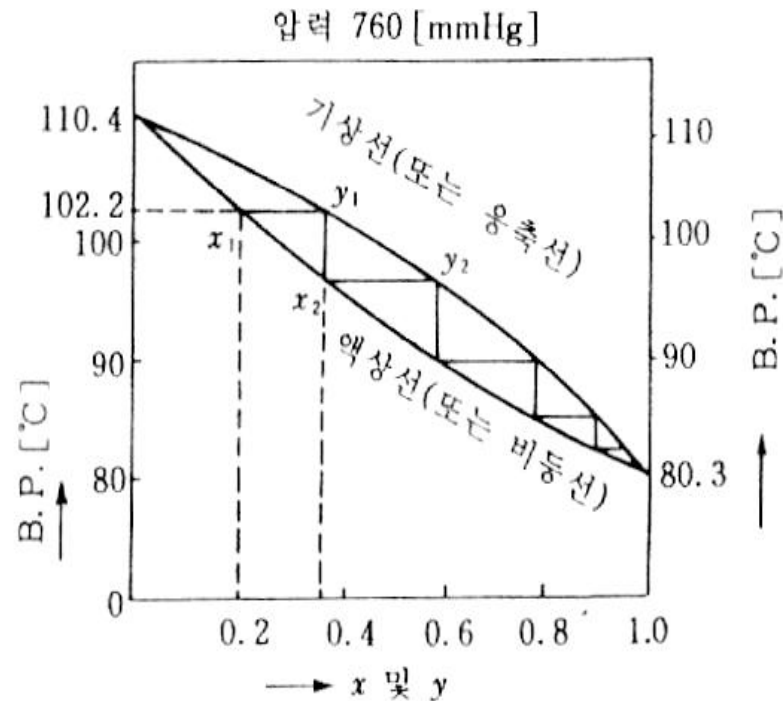
- 기-액 평형과 비휘발도의 관계를 구하면,

$$y_A = \frac{P_A x_A}{P_A x_A + P_B (1-x_A)} = \frac{(P_A/P_B) x_A}{(P_A/P_B) x_A + P_B (1-x_A)} = \frac{\alpha_{AB} x_A}{\alpha_{AB} x_A + (1-x_A)}$$

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

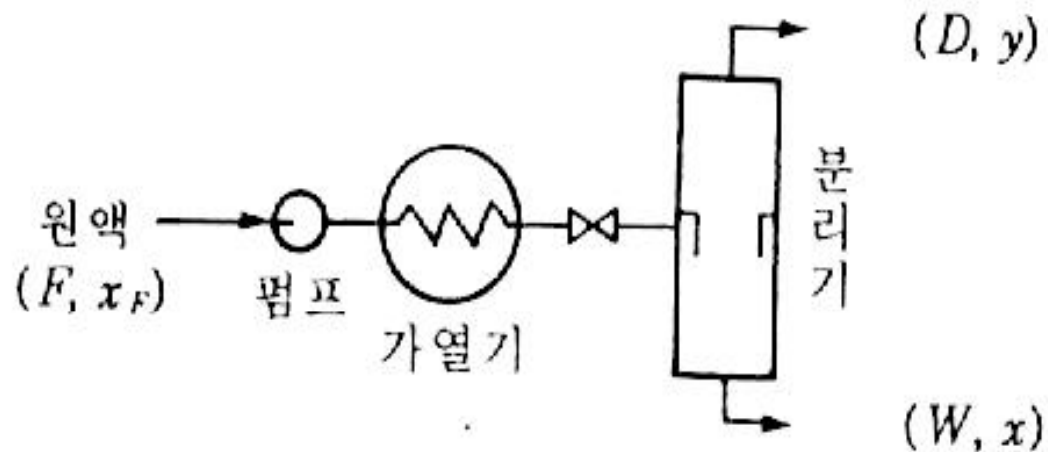
$$\alpha_{AB} = \frac{y_A P_A'}{y_B P_B'}$$

- 여기서 γ_A, γ_B 는 각각 용액 중의 낮은 끓는점 성분과 높은 끓는점 성분의 활동도계수 (activity coefficient) 이다
- 일정한 압력에서 액체 혼합물을 가열해서 발생된 증기의 조성과 이와 평형 상태에 있는 액체의 조성에는 일정한 관계가 있다. 이런 관계를 나타낸 그림을 점도표 또는 온도조성도표라고 한다



평형증류

- 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.



공비혼합물의 종류

추출종류

- 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.
- 추출종류의 예는 황산첨가에 의한 질산의 탈수종류이다. 황산을 수용액에 가하면 물의 증기압이 현저히 저하하여 액과 평형이 될 증기 속에는 수분이 감소하여 비교적 질산이 증가하는 것이다.

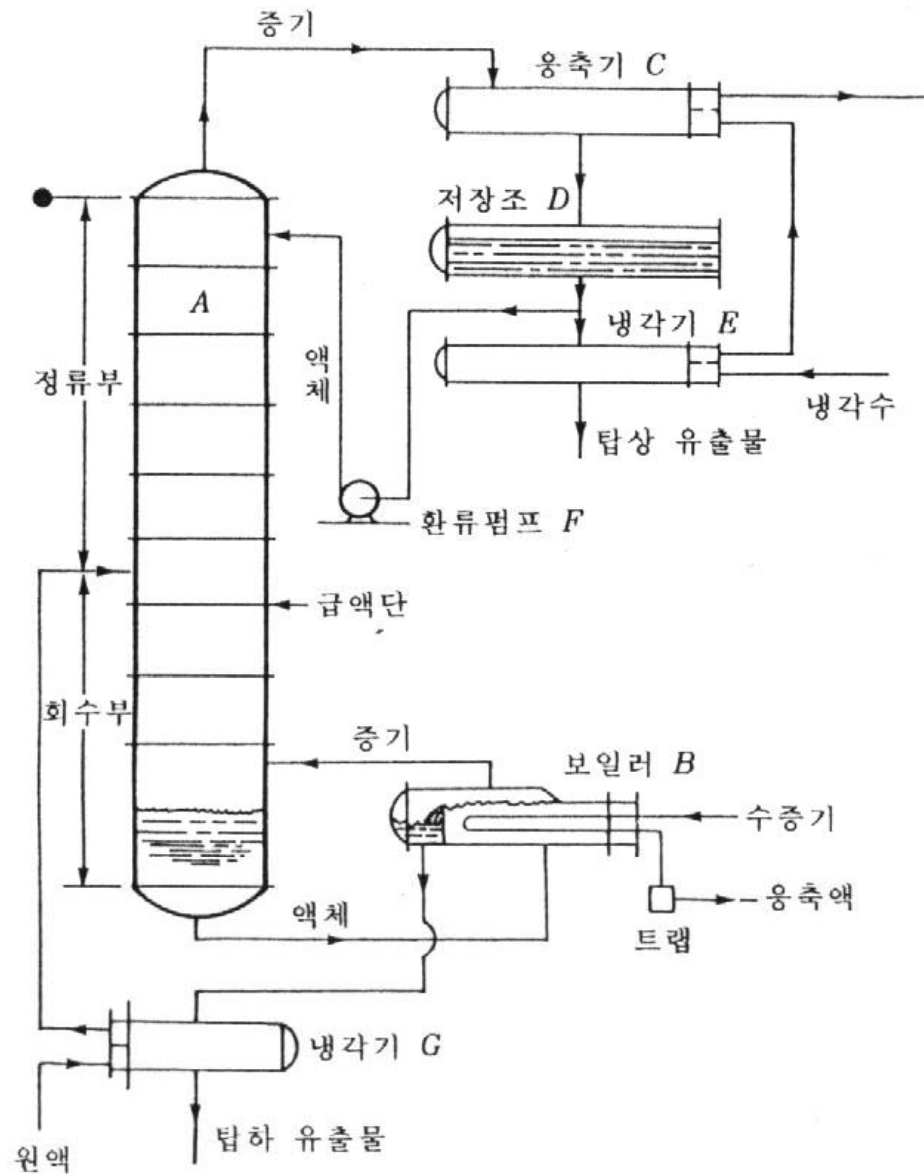
공비종류

- 에탄올-물계에서 에탄올을 분리해 내는데 벤젠을 첨가하면 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 수분은 휘발하고 알코올이 남게 된다. 첨가하는 물질이 한 성분과 친화력이 크고 휘발성이어 원료중의 한 성분과 공비혼합물 즉 끓는점이 같은 혼합물을 만들어 끓는점이 높은 성분을 분리시키고 다시 이 새로운 공비혼합물을 분리시키는 조작을 공비종류(azeotropic distillation)라 하고 이때 첨가되는 첨가제를 공비제(entrainer)라고 한다.

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

정류장치의 구조



조작선(operating line)

- 용질을 포함하지 않는 농도(solute-free concentration units)을 사용

$$Y_A = \frac{y_A}{1-y_A} \quad X_A = \frac{x_A}{1-x_A}$$

- 성분 A의 전체 물질 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$V_S Y_{A1} + L_S X_{A2} = V_S Y_{A2} + L_S X_{A1}$$

$$V_S (Y_{A1} - Y_{A2}) = L_S (X_{A1} - X_{A2})$$

$$\frac{L_S}{V_S} = \frac{Y_{A1} - Y_{A2}}{X_{A1} - X_{A2}}$$

- 위의 식은 두 점 (X_{A1}, Y_{A2}) 과 (X_{A2}, Y_{A1}) 를 지나고 기울기가 L_S/V_S 인 직선의 식이다
- 향류조작(countercurrent operations)에서의 조작선 방정식
- 첨자1은 탑의 하부를 첨자2는 탑의 상부를 나타낸다.

엔탈피 (Enthalpy) 수지식

- 탭의 상부인 Z₂면과 탭 내부의 어느 한 면인 Z사이에서의 엔탈피 수지식은 다음과 같다.

$$L_2 H_{L2} + V H_V = V_2 H_{V2} + L H_L$$

- 액체 혼합물의 일반적인 엔탈피(normal enthalpy)

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

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

$C_{p,L}$: 액체 혼합물의 열용량(heat capacity) [kJ/kgK]

T_L : 액체 혼합물의 온도 [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) [kJ/mol]

기체혼합물 엔탈피

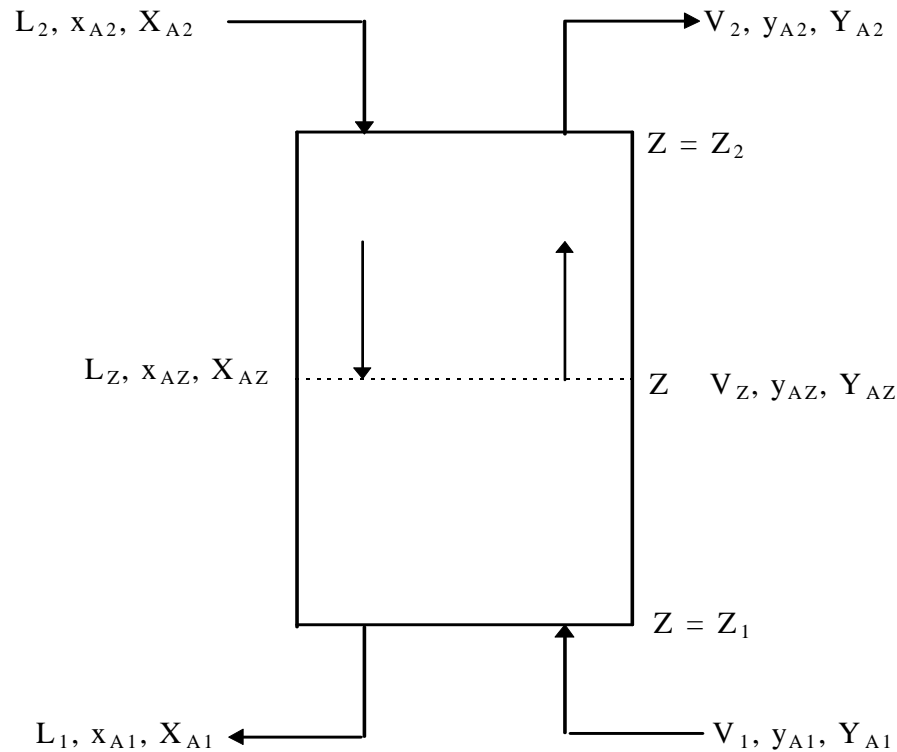
$$H_V = [y_{\text{solute}} C_{p,G \text{ solute}} M_{\text{solute}} + (1 - y_{\text{solute}})(C_{p,G \text{ solute} - \text{freeG-phase}}) M_{\text{solute} - \text{freeG-phase}}] (T_G - T_p) + y_{\text{solute}} h_{f, \text{ solute}} M_{\text{solute}}$$

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

$C_{p,G}$: 기체상에서의 열용량 [kJ/kgK]

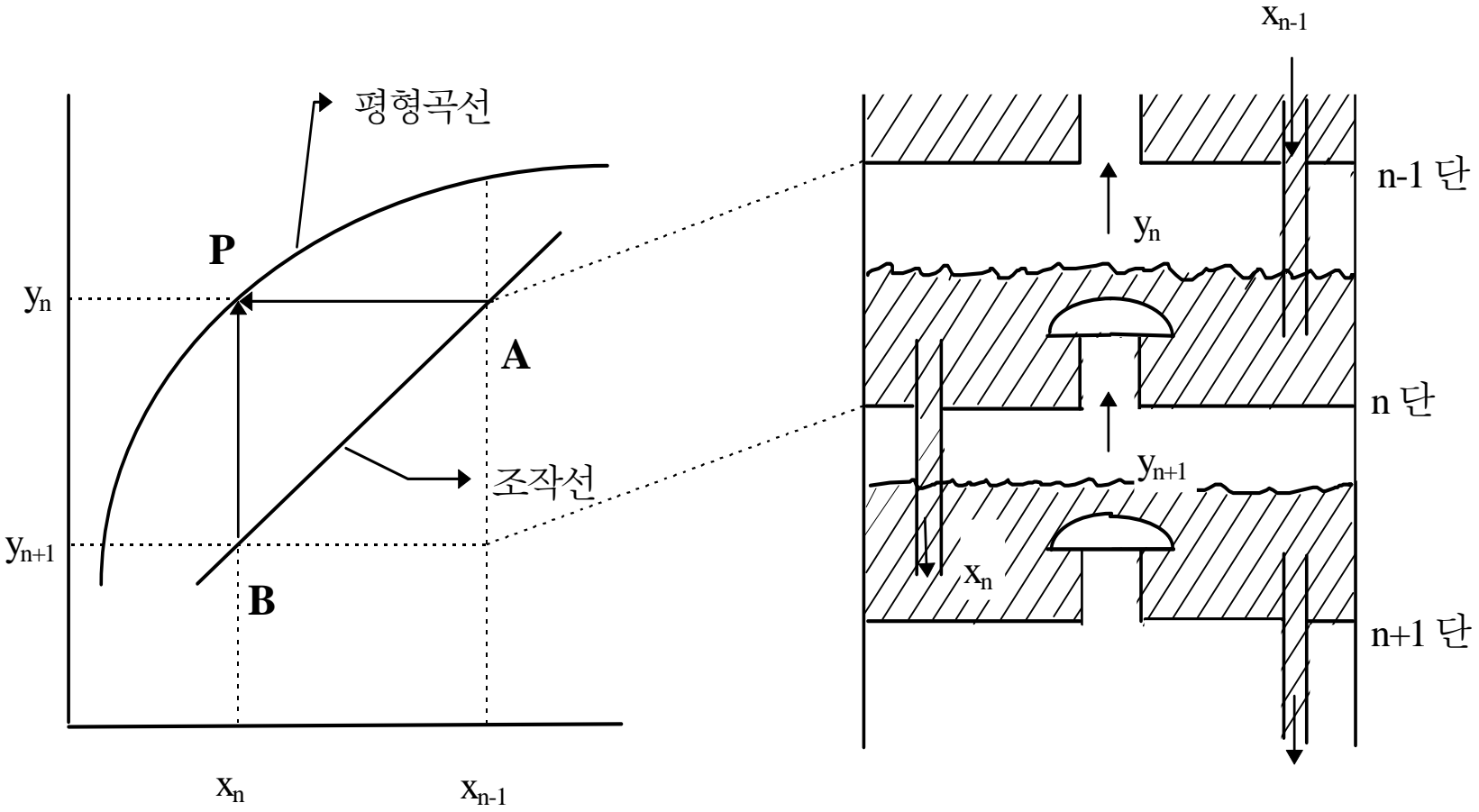
T_V : 기체 혼합물의 온도 [K] M : 분자량

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

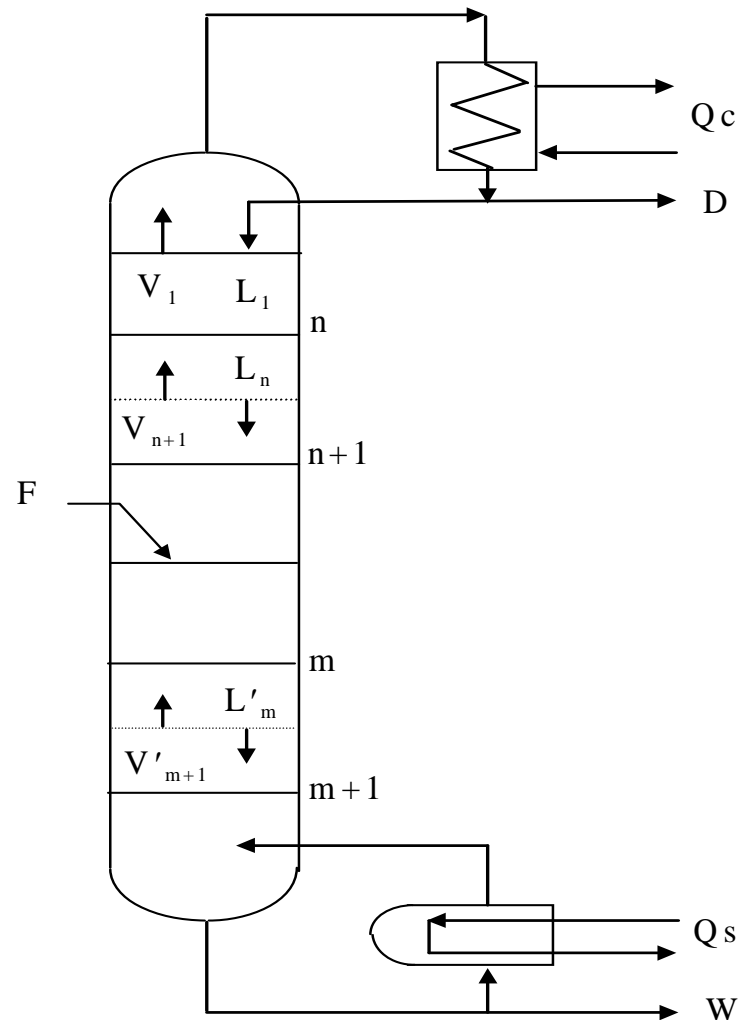


Calculation of the number of plates

McCabe-Thiele법



Mass and Energy Balances



- 2가지의 가정이 필요 (몰증발열(molar heats of vaporization)과 액체의 엔탈피는 같다. 탑 내부에서의 열손실, 혼합열 그리고 액체와 증기의 열변화는 무시)

$$k = k_b = k_m = k_D \quad \lambda + k = H \quad H = H_n = H_m = H_D$$

- 엔탈피수지식 $V_{n+1}H_{n+1} = L_n h_n + Dk_D + Q_C$

- 농축부의 물질 수지식 $V_{n+1} = L_n + D$

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]

continued

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

$$\therefore V_{n+1} = \frac{Q_C}{\lambda} = \text{일정한 값}$$

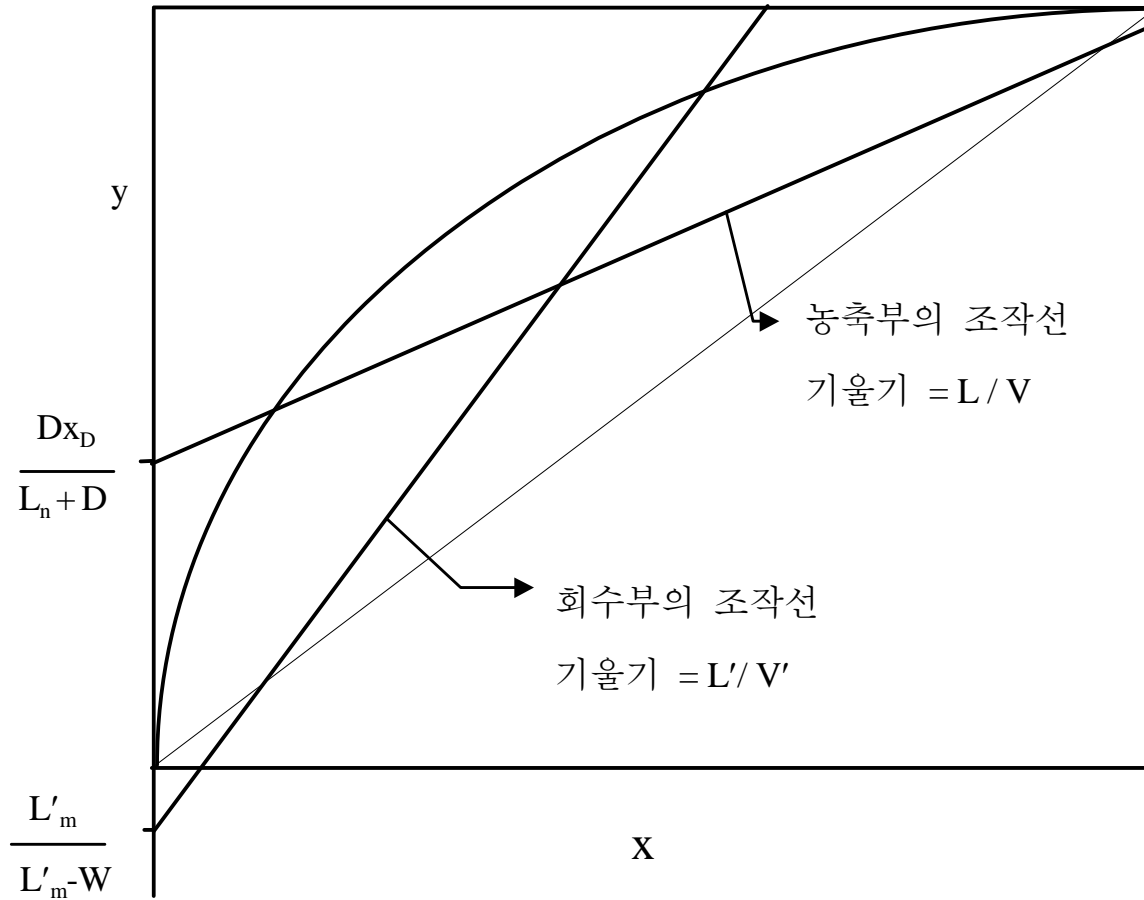
$$V_1 = V_2 = \dots = V_n = V_{n+1} = \dots = Q_C/\lambda$$

- 회수부의 물질수지식 $V_{m+1}' = L_m' - W$

$$\begin{aligned}V_{m+1}'H_{m+1}' &= L_m'h_m - Wh_m + Q_S \\ &= V_{m+1}'(H-\lambda) + Q_S\end{aligned}$$

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

농축부(rectifying section)와 회수부(stripping section) 에서의 조작선 방정식



원료선(feed line)의 방정식

- 농축부의 조작선과 회수부의 조작선은 한 점에서 만난다.
- 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.
- 원료선식은 기울기가 $-L_F/V_F$ 인 직선의 식이 된다. 이 식을 원료선의 방정식이라고 한다.

$$Vy_j = Lx_j + Dx_D$$

$$Vy_j = L'x_j - Wx_W$$

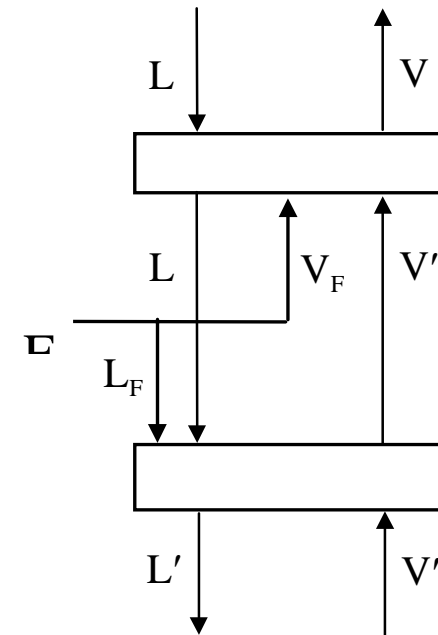
$$(V - V')y_j = (L' - L)x_j - (Dx_D + Wx_W)$$

$$V_F y_j = (Dx_D + Wx_W) - L_F x_j$$

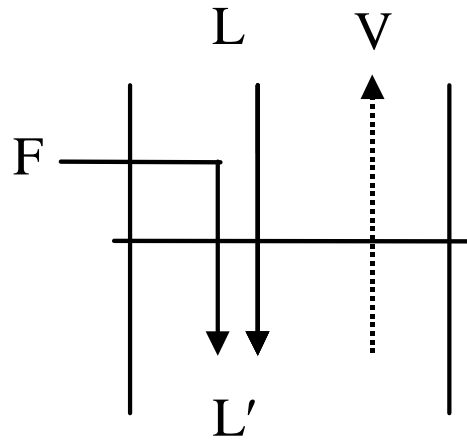
$$y_j = \frac{(Dx_D + Wx_W)}{V_F} - \frac{L_F}{V_F} x_j$$

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

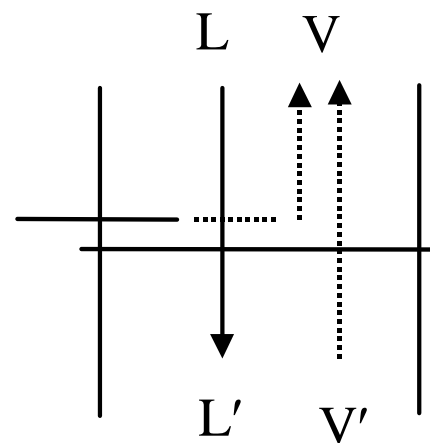
$$-\frac{L_F}{V_F} = \frac{q}{q-1}$$



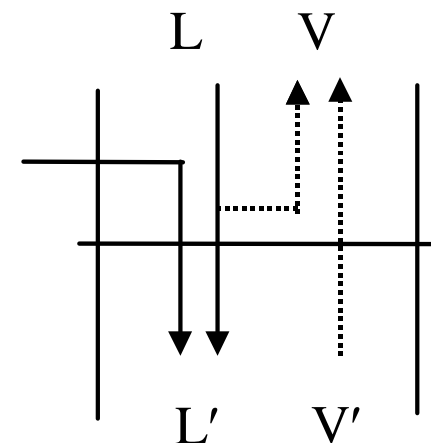
공급되는 원료에 따른 흐름의 변화



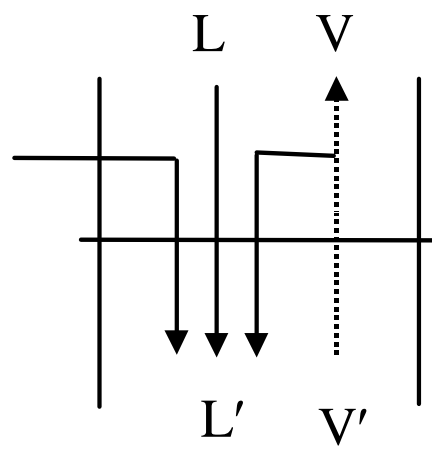
(a)



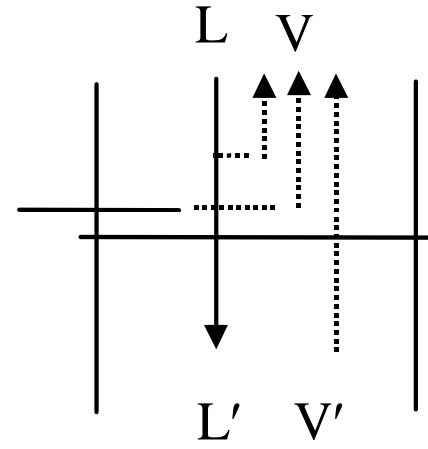
(b)



(c)

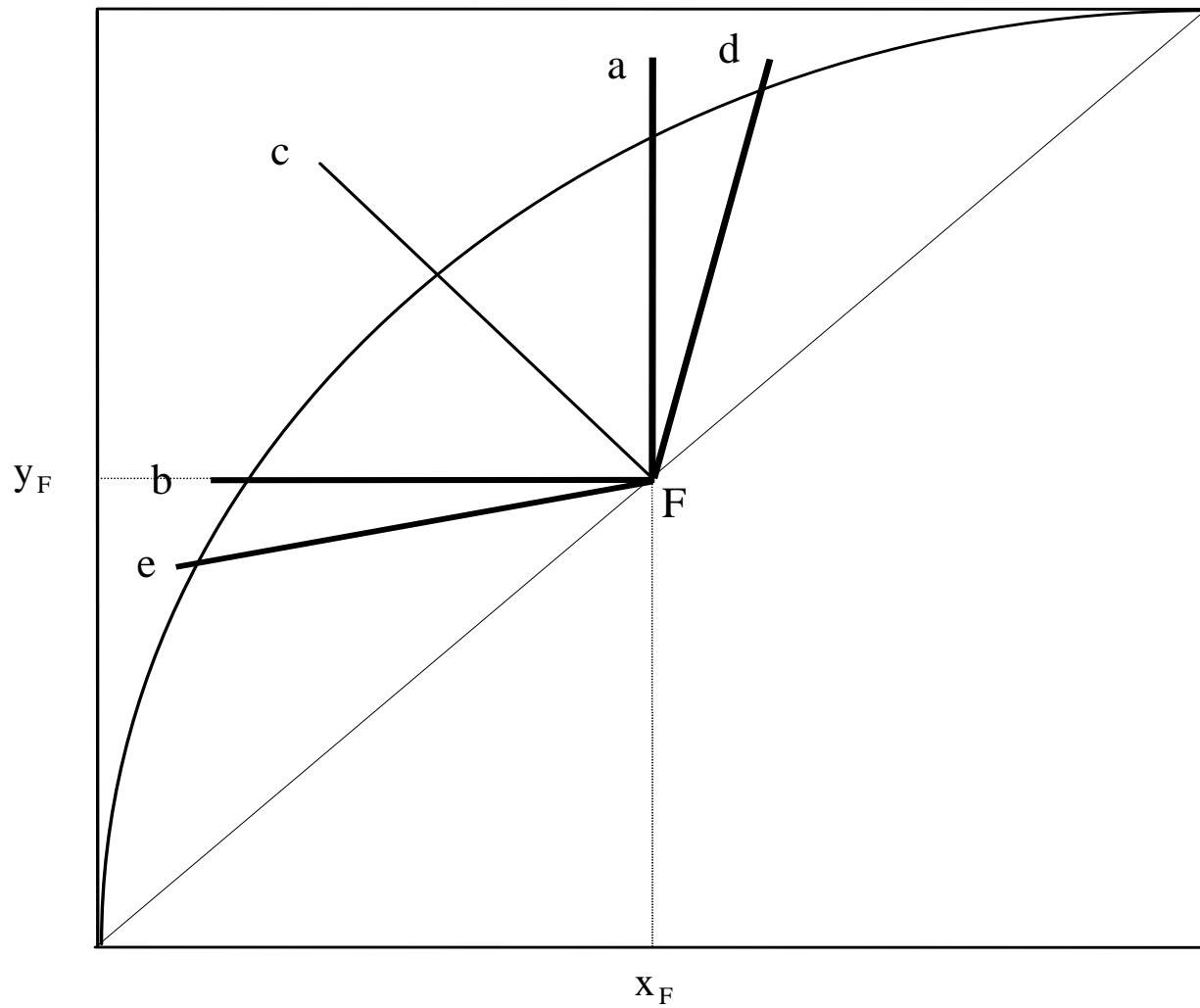


(d)



(e)

공급되는 원료에 따른 원료선의 기울기의 변화



- (a)포화 액체(saturated liquid)원료: 원료선의 기울기 $-L_F/V_F$ 는 무한대
- (b)포화 증기(saturated vapor)원료: 원료선의 기울기 $-L_F/V_F$ 는 0(zero)
- (c)부분적으로 기화된(partially vaporized)원료: 원료선의 기울기인 $-L_F/V_F$ 는 음(negative)의 부호를 가지면서 0(zero)과 무한대 사이에 존재
- (d)차가운(subcooled)액체: 원료 기울기는 1과 무한대 사이에서 존재
- e)과열(superheated)증기: 원료 기울기는 0과 1사이에 존재하며 양의 부호를 가지게 된다.

이론적 단수의 계산

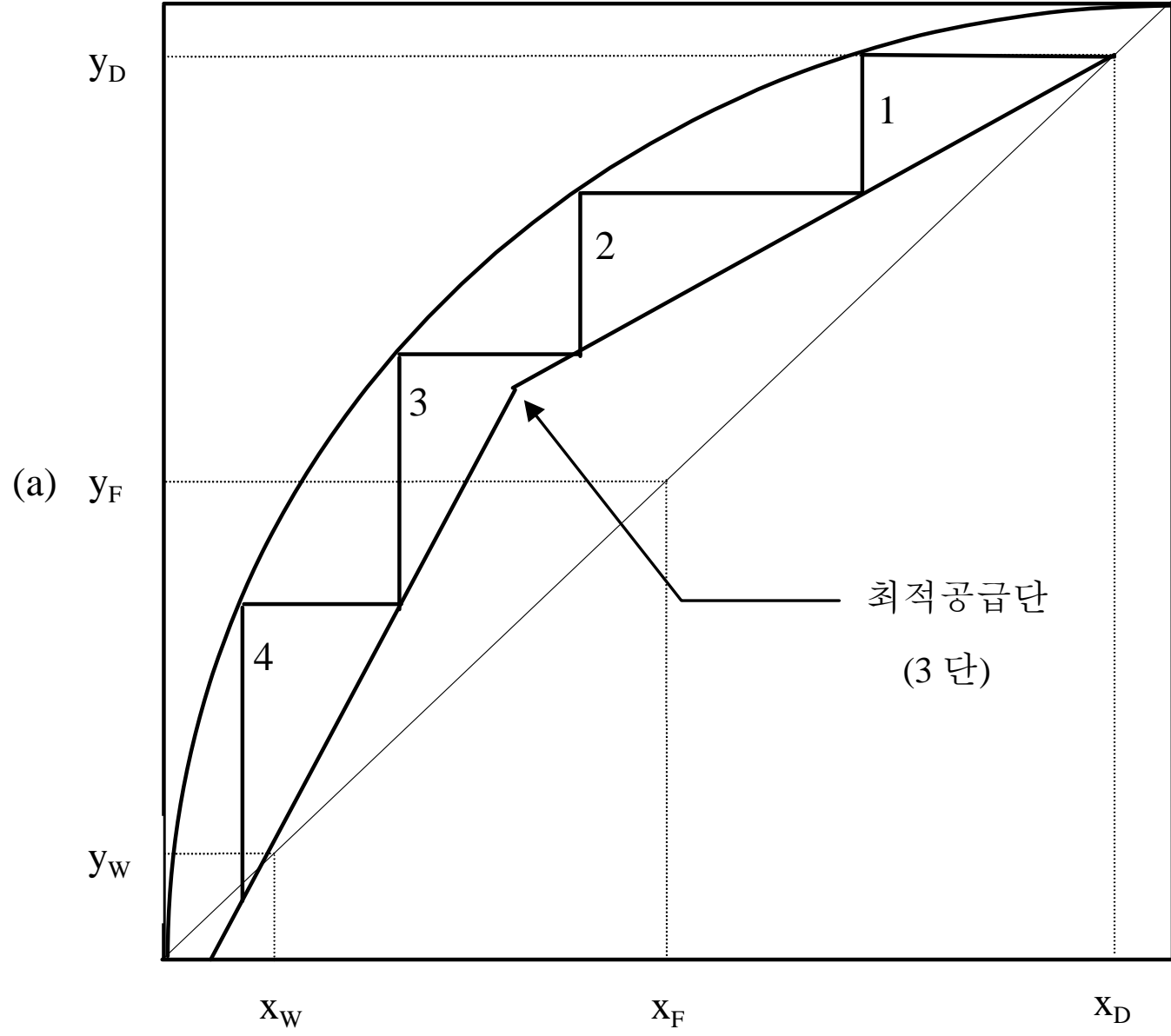
- ① x - y 도표상에 대각선($x=y$)을 그린다.
- ② 농축부에서의 조작선을 그리기 위해서 점 $D (x_D, y_D)$ 를 지나고 절편이 인 직선을 그린다.
- ③ 원료 공급단의 조작선 즉, 원료선을 그리기 위해서 점 $F (x_F, y_F)$ 를 지나고 기울기가 인 직선을 그린다. 그리고 나서 ②에서 그린 농축부의 조작선과의 교점을 구한다. 이때 두 직선이 만나는 교점은 농축부의 조작선과 회수부의 조작선이 만나는 교점이기도 하다.
- ④ 점 $W (x_W, y_W)$ 와 원료선과 농축부의 조작선의 교점을 연결하면 회수부의 조작선을 얻을 수 있다.
- ⑤ 점 D 에서 부터 시작하여 평형 곡선을 향해 x 축에 평행하게 직선을 긋는다. 평형 곡선과 만나는 점에서 다시 조작선을 향해 y 축에 평행하게 직선을 그어 조작선과 만나는 점을 구한다.

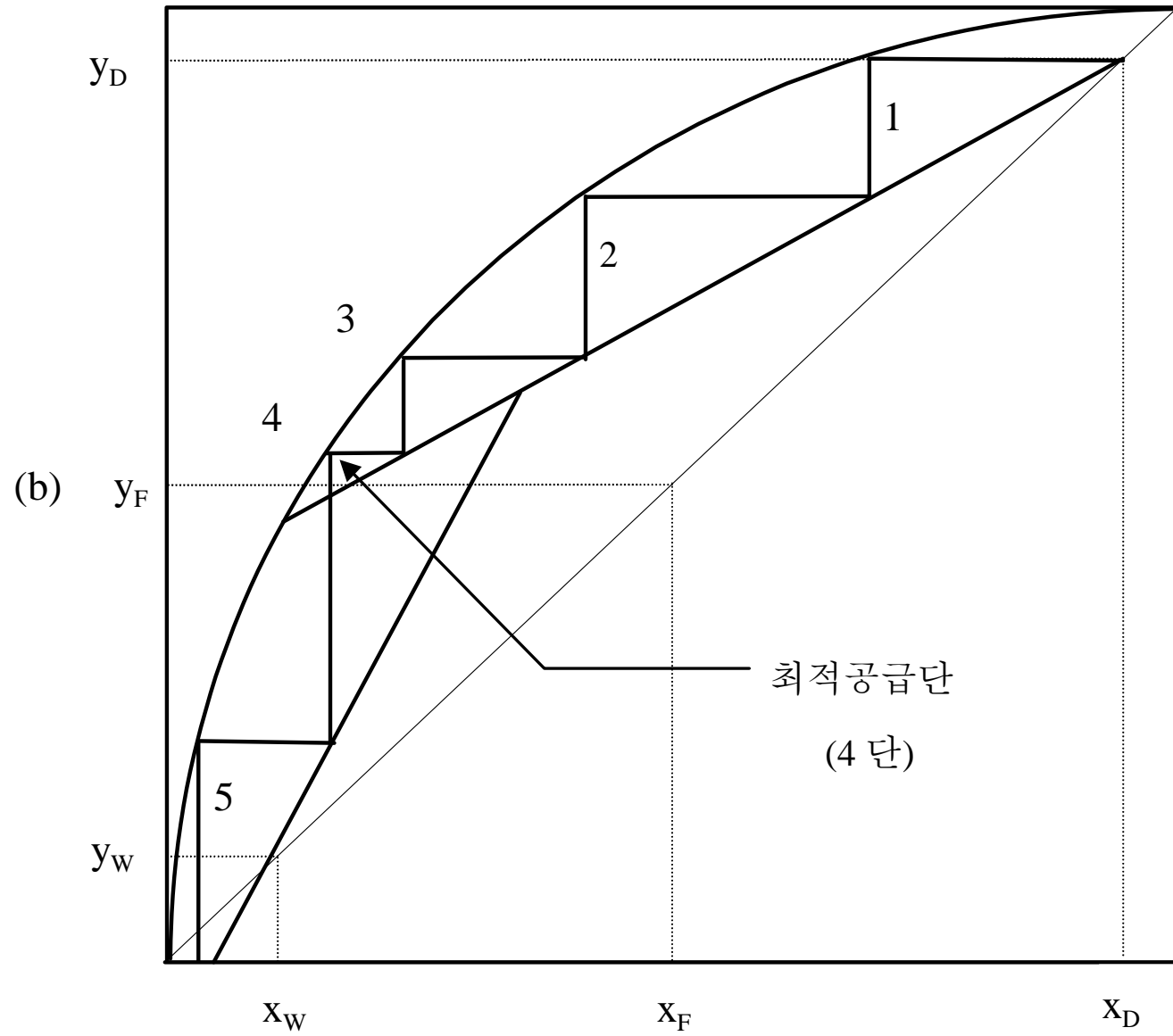
continued

- 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.

원료 공급단의 위치

- 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.
- 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





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.
- 이 과정에서 이용되는 환류나 탑상제품은 재비기에서 만들어진 증기에 의해서 만들어진다.
- 재비기에 사용되는 에너지의 비용은 증류에 의한 분리의 총비용 중 상당한 부분을 차지하게 된다.
- 따라서 경제적인 가격에서 좋은 품질의 제품을 얻기위해 환류비를 적절히 조절하는 과정은 매우 중요하게 된다.

- 환류비

$$R_D = \frac{L}{D} = \frac{V-D}{D}$$

- 조작선의 기울기 $\frac{L}{V} = \frac{L}{L+D} = \frac{R_D}{R_D+1}$