

MEK-물-Toluene 공비 혼합물의 증류분리에 관한 이론적 연구

김형규 · 김성훈 · 한 춘 · 나병기* · 정연수* · 송형근*
광운대학교 공과대학 화학공학과, 한국과학기술연구원 화공연구부*

A Theoretical Study on the Separation of MEK from MEK-Water-Toluene Mixture by Azeotropic Distillation

Hyung Kyu Kim, Sung Hoon Kim, Choon Han, Byung Ki Na*,

Yonsoo Chung* and Hyung Keun Song*

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology*

서론

국내 공해산업에서 toluene과 함께 배출되는 MEK(methyl ethyl ketone)는 휘발성과 독성을 가진 공해물질로서 회수가 거의 되지않고 물에 희석시켜 폐수화하고 있으므로 환경오염을 유발하고 있다. 따라서 MEK, 물 및 toluene으로 이루어진 혼합물로부터 MEK 회수가 요구된다.

끓는점이 79.6°C인 MEK는 73.5°C, 1기압에서 물과 최저 공비점을 형성하므로 MEK-물 혼합물은 증류공정에서 관심되어온 공비물이다. 또한 toluene은 끓는점이 110.8°C로 84.10°C, 1기압에서 물과 최저공비점을 형성하며 2상으로 존재하므로 MEK-물-Toluene의 혼합물은 직접 증류방법에 의한 분리가 불가능하고 공비 증류방법으로 가능하다. 공비증류는 공비혼합물에 제삼의 물질, 즉 첨가제(entrainer)를 첨가해 평형을 조절하여 증류하는 방법으로 첨가제가 혼합물의 한 성분과 또 다른 공비점을 형성하게 하여 증류분리하거나 첨가제의 다른 선택도에 의해 분리시키기도 한다.

따라서 본 연구에서는 MEK-물-Toluene의 공비혼합물을 첨가제의 다른 선택도에 의해 공비증류방법으로 분리하기 위하여 친화력을 감안한 최적의 첨가제를 선택하였다. 또한 UNIFAC 모델과 함께 증류탑을 모사, MEK-물-Toluene-첨가제의 사성분계에 적용시켜 MEK를 이론적으로 분리하고자 하였다.

이론

MEK-물-Toluene 혼합물에서 MEK-물, Toluene-물은 각각 최저공비점을 형성하므로 일반적인 증류방법으로는 분리가 불가능하고 첨가제를 첨가해 공비증류법으로 분리하여야 한다[1].

일반적으로 공비증류법에서 light 첨가제의 제한조건이 간단하기 때문에 첨가제의 수가 많다. 그러나 제한조건을 만족시키는 첨가제들 중 최적의 첨가제를 찾는 적절한 방법이 제시되어있지 않고 공비혼합물과의 끓는점 차이가 클수록 추출능이 좋아진다고 알려져 있다[2]. 추출성능을 향상시키기 위하여는 첨가제가 혼합물의 한 성분과 큰 선택도나 함유능력을 가질 경우 적합한 첨가제로서의 성능을 예견할 수 있다. 이러한 특성을 파악하기 위해서는 주어진 혼합물에 대해

functional group 들이 선택도나 함유능력에 효과적으로 작용하는가, 또는 이러한 group 들의 배열이나 구조가 어떻게 영향을 미치는지에 관한 연구가 요구된다. 이러한 첨가제로서의 특성은 혼합물의 비이상성을 나타내는 excess partial molar Gibbs energy로 정량화 할 수 있다[2]. 혼합물에서 한 성분에 관한 excess partial molar Gibbs energy(F_i^E)는 활동도 계수(γ_i)의 함수로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$F_i^E = F_{i,nonideal} - F_{i,ideal} = RT \ln \gamma_i$$

따라서 혼합물의 비이상성은 일정한 온도에서 활동도 계수의 log값에 비례한다. 무한희석된 성분($x_i=0$)에 대한 활동도 계수의 값(γ_i^∞)은 그 성분이나 첨가제 그리고 그들의 분자구조에 따라 변한다. Pierotti 등[3]은 혼합물의 성분이나 분자구조에 따른 무한희석 활동도 계수의 변화는 분자구성 성분 group 들 간의 영향력들의 변화에 기인한다고 설명하였다. F_i^E 를 무한희석 활동도 계수의 값으로 정량화함으로써 첨가제 선택이 가능하나[4].

한편 삼성분계 공비혼합물의 공비증류에서는 사용된 첨가제가 혼합물 중 한 성분과 분자간의 친화력이 클 수록 그리고 다른 성분과의 인력은 작을수록 효과적으로 공비혼합물에서 한 성분만을 분리해 낼 수 있다. 그러므로 사용되는 첨가제에 대해 공비혼합물 중 친화력이 강한 한 성분과의 무한희석 활동도 계수 대 다른 성분과의 그것의 비가 클수록 더 나은 첨가제로서의 기능을 기대할 수 있다.

공비증류공정 해석

Fig. 1은 MEK-물-Toluene-Acetone 사성분 혼합물의 전체 분리공정을 나타낸 것이다.

Feed(F)는 MEK-물-Toluene(f_1)과 acetone(f_2)의 혼합물로서 azeotropic column으로 급액된다. Azeotropic column의 탑상부로는 acetone과 물이 분리되며 entrain recycle column에 의해 탑상부로 acetone이, 탑하부로는 물이 분리된다. 분리된 acetone은 azeotropic column의 공급액으로 재순환된다. 또한 azeotropic column의 탑하부로는 MEK와 toluene이 분리되며 두번째의 column에 의해 탑상부로 MEK, 탑하부로는 toluene이 분리된다. 만일 feed가 2상을 형성한다면 decantation 방법을 사용하여 상분리시킨후 각각에 대하여 위의 공정을 진행한다.

결과 및 고찰

•첨가제의 선택

본 연구에서는 light 첨가제를 사용한 공비증류법에 의해 MEK-물-Toluene의 분리를 시도하였다. 최저 공비점을 형성하는 MEK-물과 Toluene-물 혼합용액을 공비증류로 분리하기 위한 첨가제의 선택에 있어 우선 혼합물에서 MEK와 toluene을 분리하기 위해 물과 친화력이 있는 첨가제를 선택하였다.

그 다음, MEK 또는 물과 공비점을 형성하는 물질을 제외시켰고 남은 유기화합물들의 끓는점을 조사하였다. MEK-물과 toluene-물중 MEK-물이 더 낮은 73.5°C에서 최저 공비점을 형성하므로 끓는점이 이 온도보다 높은 물질은 제외시켜 낮은 끓는점을 가진 유기화합물만 택하였다. 이렇게 선택된 물질들에 대해

UNIFAC 모델에 의한 무한희석 활동도 계수의 비를 비교함으로써 최적의 첨가제를 선택하였다.

본 방법에 따라 첨가제로서 acetone이 선택되었다. Acetone은 물에 대한 용해도가 무한대로서 함유능력이 매우 우수하고 끓는점이 56.5℃로 MEK와 물의 최저 끓는점인 73.5℃와 toluene과 물의 최저 끓는점인 84.10℃보다 낮고 MEK, 물, toluene 어느 성분과도 공비점을 형성하지 않으므로 첨가제로서의 조건을 만족시킨다. 또한 무한희석 활동도 계수의 비교에서 물과 비교했을 때 MEK와 toluene에

비하여 가장 좋은 선택도($\frac{\gamma_{water}^{\infty}}{\gamma_{MEK}^{\infty}} = 6.76135$, $\frac{\gamma_{water}^{\infty}}{\gamma_{toluene}^{\infty}} = 3.7243$)를 보이므로 최적의 첨가제로 선택되었다.

• 증류 공정 모사

MEK-물-Toluene의 삼성분계 공비혼합물에 최적의 첨가제로 선택된 acetone을 사용하여 사성분계 증류분리를 시도하였다. Fig. 2는 acetone을 첨가하지 않았을 때에 증류공정에 사용된 feed 조성을 나타낸 것이다. 첨가제인 acetone의 양에 따라 toluene과 물에 의한 2상 존재여부를 확인하였다. Acetone을 첨가하였을 때의 feed가 2상이면 우선 decantation 법을 사용하여 각 상을 분리하였다. 각 상을 feed로 주입시 공비증류탑의 하부로 MEK와 toluene이 분리되고, acetone과 물이 분자간 인력에 의해 탑상부로 회수된다. MEK와 toluene을 분리하기 위하여는 하나의 column이 더 필요하며 이때 탑하부로 toluene이 분리되고 탑상부로 거의 순수한 MEK가 생성된다. 또한 첨가제를 회수하기 위해 또 다른 column이 사용되며 하부 생성물로 거의 순수한 물이 분리되고 탑상부로 acetone이 생성된다. 여기서 acetone은 azeotropic column의 공급액으로 재순환된다.

• 조작조건 효과

앞에서 설명된 증류탑 모사 program을 이용하여 MEK-물-Toluene-Acetone 계에 대한 acetone의 양이 증류공정에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

Acetone이 MEK-물-Toluene 혼합물의 양의 1배가 사용되었을 때는 점 1, 7, 8, 9, 10의 feed 조성은 단일상으로 존재하여 decantation 공정 필요없이 azeotropic column이 사용되며 2배가 사용되었을 때는 점 5를 제외한 9개의 feed 조성이 단일상으로 존재한다. 따라서 acetone을 사용하여 feed가 단일상으로 된 경우에는 2상 형성시 6개의 column이 필요로하는 것에 비해 3개의 column으로 각 성분들을 분리할 수 있다.

결론

MEK-물-Toluene 혼합물의 공비증류에서 가장 적당한 첨가제는 acetone이다. 또한 선택된 acetone을 첨가하여 Acetone-MEK-물-Toluene 혼합물의 2상 형성여부에 따라 decantation을 사용한 공비증류를 통해 각 성분들을 분리할 수 있다. 그러므로 acetone 양을 사용하여 사성분 혼합물을 단일상으로 변환시켜 증류 column의 수를 3 개로 줄일 수 있다.

참고문헌

1. Gerster, J. A.: *Chem. Eng. Prog.*, 65, 43(1969).
2. Smith, B. D.: "Design of Equilibrium Stage Processes", McGraw-Hill Book Company, New York(1963).
3. Pierotti, G. J., Deal, C. H. and Derr, E. L.: *Ind. Eng. Chem.*, 51, 95(1959).
4. Gerster, J. A., Gorton, J. A. and Eklund, R.: *Journal of Chemical Engineering Data*, 5, 4(1960).

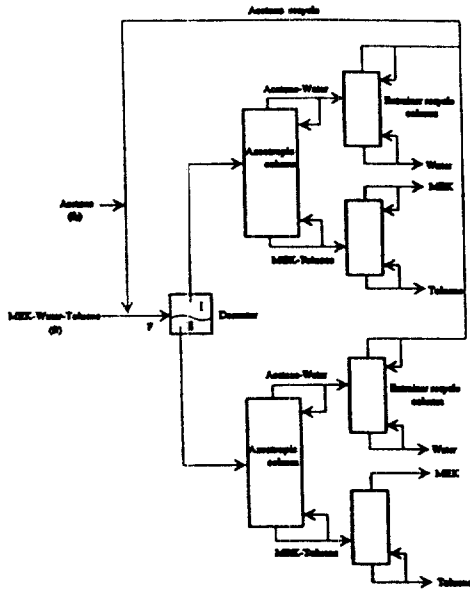


Fig. 1. Schematic distillation diagram for separation of MEK from MEK-Water-Toluene system with acetone.

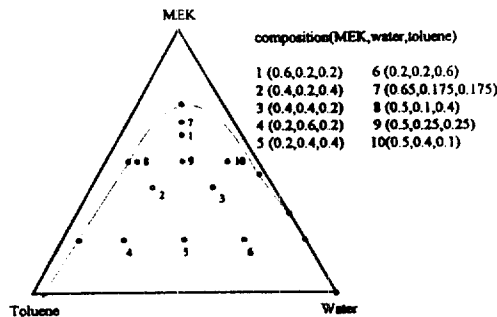


Fig. 2. Phase diagram of MEK-Water-Toluene system.