

톨루엔, 염화벤질, 염화벤잘을 분리하기 위한 증류탑의 설계

이 종 원 · 김 기 창

화 학 과

(1981.12.30 접수)

〈요 약〉

염화벤질을 미반응물인 톨루엔, 부산물인 염화벤질로부터 분리하기 위해 두 개의 증류탑이 설계되었다. 첫 번째탑의 유출액으로 톨루엔이 회수되고, 탑서로 나온 염화벤질, 염화벤잘은 두 번째탑으로 보내어져 염화벤질이 이 탑의 유출액이 된다.

Design of Distillation Columns for Separation of Toluene, Benzyl Chloride, Benzal Chloride

Lee, Jeng Won · Kim, Ki Chang

Dept. of Chemistry

(Received December 30, 1981)

〈Abstract〉

Two distillation columns were designed to separate benzyl chloride from unreacted toluene and by-product benzal chloride. Toluene is recycled to a reactor as distillate of the first column and bottom product consisting primarily of benzyl chloride and benzal chloride is fed to the second column, whose distillate is benzyl chloride.

I. 서 론

석유화학제품인 염화벤질은 농약등의 제조에 중간 물질로 많이 쓰인다. 이 것을 톨루엔과 염소로부터 광반응을 이용하여 제조하는 과정에서는 반응이 완결되지 않을 뿐만 아니라 부산물로서 염화벤잘이 생성되어 삼 성분계를 이룬다. 이 중 원하는 물질인 염화벤질은 98 중량%이상의 순도가 요구되어 분리의 단계가 중요하게 된다. 혼합물이 증비질을 형성하지 않고 성분간의 비침착이 상당히 크므로 간편하고 경제적인 증류가 바람직하게 된다.⁽¹⁾

증류탑의 설계는 분리에 필요한 단 수의 결정과정과 각 단의 상사이에 적절한 접촉이 이루어지기 위한 탑의 직경 및 단사이의 간격의 결정과정으로 보

개 나누어질 수 있다. 단 수는 필요한 물성치가 주어지면 평형관계식, 물질수지식, 에너지수지식으로 부터 비교적 정확히 계산될 수 있다. 그러나 이 세 식을 모두 사용한다면 매우 복잡하며, 물성치가 정확하지 않는 경우에는 도식에 비해 효과가 크지 않으므로 약식방법이 많이 사용된다. 이 과정에서는 기액평형, 독립변수, 최소환류비, 단효율 등이 고려되어야 한다.

탑의 직경과 단사이의 간격은 주로 경험식⁽²⁾에 의해 결정되며, 이 값이 타당한가 확인하기 위해 단사이에서의 압력강하, 익두현상, 비말등 현상이 검토되어야 한다.

본 연구에서는 톨루엔, 염화벤질, 염화벤잘을 서로 분리하기 위하여 증류탑에 관한 모델을 설정하고 필요한 단의 수 및 탑의 직경과 단사이의 간격을 결

경하였다.

II. 증류공정에 관한 이론적 고찰

증류탑에 대한 모델은 증류와 분리의 조건 및 기액 평형 관계를 고려하여 설정되며, 증류탑의 설계는 독립변수, 피소관류비, 피거관류비, 이상단 수, 실제단 수, 탑의 직경과 단사이의 간격의 결정순으로 이루어진다.

1. 유량과 분리의 조건

신원실기 반응기에서 톨루엔과 열스를 광반응시켜 나온 기상물 중의 톨루엔, 열화벤질, 열화벤질의 조성은 각각 8, 74, 18중량%이었으며, 실제반응기는 1년중 6개월간 연속적으로 1,500 ton을 생산하도록 한다. 반응기로부터 나온 세 성분을 상압증류로 분리하고 열화벤질은 99% 이상이 회수되도록 하고, 미반응 톨루엔은 순도 99중량% 이상으로 반응기가 순환된다. 피증류는 톨루엔 1중량% 이하, 열화벤질 98.5 중량% 이상, 열화벤질 0.5 중량% 이하이어야 한다.

2. 성분들의 물성치

각 성분의 온도에 따른 증기압은 표 1과 같다.

Table.1 Vapor Pressures(atm)

T(°C)	Vapor Pressures(atm)					
	110	130	150	170	190	210
Toluene	0.982	1.982	2.711	4.178	6.263	8.782
Benzyl Chloride	0.113	0.230	0.442	0.784	1.295	2.016
Benzal Chloride	0.049	0.099	0.191	0.341	0.567	0.913

Table. 2 Properties of Components

T(°C)	Properties of Components						
	110		175			210	
	Tol.	Benzyl	Tol.	Ben- zyl	Ben- zal	Ben- zyl	Ben- zal
ρ_L (g/ml)	0.78	1.01	0.72	0.95	1.08	0.91	1.04
σ (dyne/cm)	17.8	26.4	10.1	18.5	22.9	14.0	19.6
μ (cp)	0.25	0.75	0.16	0.32	0.30	0.20	0.26
ΔH_v (Kcal/mol)	7.9	11.0					10.6

톨루엔의 증기압은 137°C까지는 자료(3)를 Antoine 증기압식에 그 이상의 온도에 대해서는 자료(4)를

Harlacher 증기압식(5)에 대입하여 구하였으며 열화벤질과 열화벤질의 증기압은 자료(6)를 Antoine 증기압식에 대입하여 구하였다.

증기압이외의 물성치는 표 2와 같다.

각 성분의 밀도와 표면장력은 자료(7,8)로부터 검토에 대해서 톨루엔은 자료(9)로부터, 열화벤질은 자료(7)와 추정법(10)으로부터, 열화벤질은 추정법(10)으로부터 얻어진 것이다. 톨루엔과 열화벤질의 증발열은 자료(11)로부터, 열화벤질의 증발열은 Antoine 식을 Clausius-Clayperon 식에 대입하여 얻어진 것이다.

3. 기액평형

상압일 때 각 상에서의 톨루엔, 열화벤질, 열화벤질의 조성은 다음과 같은 근사적인 균형관계식으로 구해진다.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \gamma_i p_i^0 / p \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad \dots(1)$$

여기서 i 는 임의의 성분, K_i 는 분배계수, y_i 와 x_i 는 기상과 액상에서의 조성, γ_i 는 액상에서의 활동도계수, p_i^0 는 증기압, p 는 전압, N 은 성분의 수를 각각 나타낸다.

용액에 관한 자료가 부족하여 γ_i 는 정성적 및 경험적으로 예측되었다. 열화벤질과 열화벤질은 톨루엔의 메틸기에 있는 수소매천에 열소원자가 각각 한 개와 두 개씩 치환된 것이다. 이때 C-H, C-Cl 결합에서 각 원소간의 전기음성도차이는 각각 0.4와 0.5로 크지 않고 분자의 크기에도 변화가 없으므로 그 혼합물은 이진용액에서 크게 벗어나지 않으리라 생각된다. Ewell 등(12)도 탄화수소와 열소단화수소가 서로 섞이면 수소결합은 이루지 않아 이상용액에 가깝고 증기압도 거의 나타나지 않는 것을 밝혔다. 이러한 가정을 정량적으로 확인하기 위해 UNIFAC 방법(13)을 사용하여 γ_i 를 계산하였다. 이 방법을 톨루엔과 열화벤질의 혼합물에 적용한 결과 톨루엔의 물분율이 0.01~0.99사이에서 γ_i 는 1±

Table.3 Relative volatilities of components

T(°C)	Relative volatilities of components					
	110	130	150	170	190	210
Toluene	8.690	7.313	6.133	5.329	4.836	4.356
Benzyl Chloride	1	1	1	1	1	1
Benzal Chloride	0.434	0.430	0.432	0.435	0.438	0.453

0.02범위내에 있어 이상용액에 가까웠다. 이러한 사실들을 근거로 톨루엔, 염화벤질, 염화벤잘은 이상용액을 이룬다고 가정하였다. 따라서 식(1)에서 γ_i 는 1이 되고 상압증류이므로 표 1에 나타난 p_i^0 는 곧 K_i 가 되며 염화벤질을 기준으로 한 각 성분의 상대휘발도는 표 3과 같다.

톨루엔의 상대휘발도는 다른 성분보다 훨씬 클 뿐만 아니라 온도에 따라 상당히 변하며, 염화벤잘의 상대휘발도는 온도에 관계없이 거의 일정한 것을 알

수 있다.

4. 증류탑에 대한 모델선정

분리되는 성분의 순도가 모두 높으므로 두 개의 증류탑을 사용한다. 표 3에서 톨루엔의 상대휘발도가 매우 크므로, 먼저 분리해 내고, 다음에 염화벤질과 염화벤잘을 분리한다. 그 과정은 그림 1과 같다.

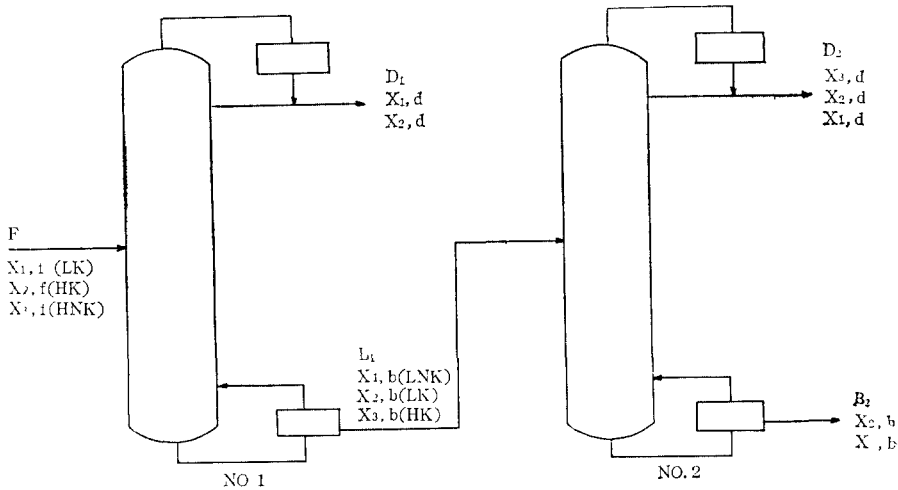


Fig.1 Separation of Ternary System By Two Distillation Columns

탑 1에서는 휘발성이 가장 강한 톨루엔이 유출액으로 회수되므로 분리하는 주로 톨루엔과 염화벤질사이에서 일어난다. 따라서 휘발성이 가장 강한 톨루엔은 경질주성분(LK)과 되고 중간의 휘발성을 가진 염화벤질은 중질주성분(HK)가 되며, 휘발성이 가장 낮은 염화벤잘은 중질비주성분(HNK)가 된다. 이 때 유출액에서 HK 인 염화벤질의 순도가 낮고 염화벤질과 HNK 인 염화벤잘사이에서 상대휘발도 차이가 상당히 크므로 염화벤잘은 모두 탑저로 간다고 가정한다. 탑 2에서는 탑 1의 탑저에서 나온 염화벤질과 염화벤잘이 주로 분리되므로 염화벤질이 LK, 염화벤잘이 HK 가 된다. 소량의 톨루엔은 중질비주성분(LNK)가 되어 모두 유출액으로 가게 된다. 그런데, 탑 2에서 톨루엔은 소량이고 주성분이 아니므로 탑 2는 염화벤질과 염화벤잘로 이루어진 이성분계라 가정하고 해석한다.

5. 독립변수

어떤 공정이 완전하게 규정되기 위해 필요한 독립

변수의 수는 description rule로 구해될 수 있으며 전용축기를 가진 다단증류탑에는 $N+7$ 개의 독립변수가 존재한다. 독립변수로는 급송(feed)에서 각 성분의 양, 급송의 엔탈피, 탑내의 압력등 $N+2$ 개가 일반적으로 선정되고 본 논문의 설계에서는 특정한 성분의 회수율이나 사용자 측이 요구하는 순도, 전체연간비용이 최소가 되는 환류비, 이러한 조건들이 충족될 때 단의 수가 최소로 되는 급송의 위치등이 네 개의 독립변수로 선정된다. 전용축기를 가진 탑이므로 환류가 포화액체라는 독립변수가 한 개 추가된다.

6. 최소환류비

탑 2는 이성분계이므로 McCabe-Thiele 방법에 의해 최소환류비가 결정된다. 탑 1은 다성분계이고 탑내에서 톨루엔의 상대휘발도가 많이 변하므로 먼저 Brown-Martin 방법에 의해 근사적인 값을 구하고 이 값을 근거로 Colburn 방법으로 좀 더 정확한

같은 결정한다. (14) Brown-Martin 방법에기 최소환류비는 일정한 조성이 존재하는 단치지역에서 x_{LK}/x_{HK} 는 급승의 액상에서의 조성비와 같다는 가정하에 유도된다. 같은 식으로 다 단치지역에서 계산된 최소환류비는 서로 같지 않으며 이 중 큰 값을 실제 환류비보다 항상 크다. Colburn 방법에기 최소환류비는 각 단치지역에서 상대휘발도가 일정하다는 가정하에서 유도된다. 이 방법으로 얻어진 값도 근사적이긴 하나 상당히 낮은 편하므로 이 값을 실제 최소환류비라 간주한다.

7. 최적환류비

전체연간비용이 최소가 되는 최적환류비는 물질에 따라 약간씩 다르나 일반적으로 최소환류비의 1.2~1.3배가 추천된다. (15) 비용에 관한 자료가 불충분하므로 본 연구에서는 추천된 값을 중심으로 환류비를 변화시키면서 그에 따른 단 수의 변화를 고려하여 최적환류비를 선정한다.

8. 이상단 수

탑 2는 이상분계이므로 McCabe-Thiele 방법에기 이상단 수는 결정된다. 탑 1은 다성분계이며 LK 인 톨루엔의 상대휘발도가 탑내에서 많이 변하므로 Underwood 방법을 사용하지 않고 각 단에서의 평균관계, 물질수지식을 고려하는 Lewis-Matheson 방법에기 결정된다. HNK 가 없으므로 이 것이 모두 탑저로 간다는 가정에서 행질 수 있는 오차를 최소로 하기 위해 탑저로부터 계산된다. 어떤 단에서 계산된 증기상의 조성이 유출액의 조건을 만족하면 그때까지 계산된 단 수가 필요한 단 수가 되며 최적이

되는 급승단은 x_{LK}/x_{HK} 값을 고려하여 선정된다.

9. 실제단 수

실제단 수는 총괄단효율을 고려하여 계산한다. 총괄단효율은 탄화수소, 염소화탄화수소 등의 증기에 잘 맞는 Drickamer 와 Braford 방법 (2)으로 계산된다. 이 방법에기 총괄단효율은 급승에서의 평균급점도의 함수로 표시되고 그 관계는 표 4와 같다.

Table.4 Tray efficiency

Viscosity (CP)	0.1	0.2	0.3	0.4
Tray efficiency (%)	78	60	49	42

10. 탑의 직경과 단사이의 간격

탑내의 유량과 단 수가 결정된 후 단사이의 간격을 가정하여 대략적인 탑의 직경을 결정한다. (2) 기액접촉장치로는 기포캡(bubble cap)을 사용하며, 이 경우 정상조업에서 단사이의 간격은 단에서의 유속손실(head loss)의 2배이상, 기체유속이 임계유속의 50~80%, 비탈동반은 0.1이하가 되도록 하고, 슬롯트열림(slot opening)은 슬롯트길이의 50~60%가 바람직하다. 그러나, 조업조건을 넓히거나 단전을 위해서는 여유있게 설계하는 것이 바람직하다.

III. 계산 결과 및 검토

1. 급승 및 탑상과 탑저의 조건

중량%로 표시된 분티조건은 물분율로 고치고, 탄 1에 들어오는 급승 1몰을 기준으로 하여 물질수지식

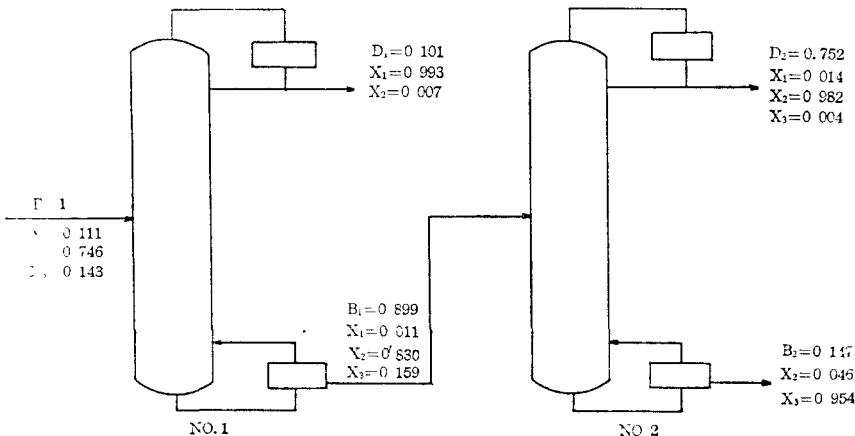


Fig.2 Terminal Conditions

을 세워 계산하면 그림 2와 같다.

탑 1에서는 탑저의 유량이 탑상의 유량보다 강장히 크므로 만약 급송을 포화액체로 할 경우 조업조건에 제약을 받게 된다. 따라서, 디소린팅부에서 계산된 값을 근거로 급송은 30% 증기로 하였다. 탑 2에서는 탑상의 유량이 탑저의 유량보다 훨씬 크므로 급송은 포화액체로 하였다.

2. 증류탑의 설계

1) 첫 번째 증류탑

Brown-Martin 방법과 Colburn 방법에 의해 계산된 최소환류비 R_{Dm} , 온도 T , 조성 x_i 는 표 5와 같다.

Table.5 R_{Dm} of First Column

Method	Zone	R_{Dm}	T (°C)	X_1	X_2	X_3
Brown-Martin	Upper	3.54	170	0.064	0.936	
	Lower	4.38	175	0.055	0.808	0.136
Colburn	Upper	3.95	171	0.058	0.942	
	Lower		174	0.055	0.806	0.139

Brow-Martin 방법으로 계산된 R_{Dm} 은 하부핀치 지역에서의 값이 상부핀치지역에서의 값보다 상당히 크다. 이는 톨루엔의 상대휘발도가 아래지역으로 갈수록 작아져 분리가 어려워지기 때문에 생긴 것이다. 이미 예측된대로 Brown-Martin 방법으로 계산된 큰 R_{Dm} 은 Colburn 방법으로 계산된 R_{Dm} 보다 큰 것을 알 수 있고, 실제 R_{Dm} 은 Colburn 방법으로 계산된 3.95로 한다.

R_D 를 R_{Dm} 인 3.95에서 변화시키면서 Lewis-Matheson 방법으로 계산된 정류부와 스트립핑부에서의 이상단수는 표 6과 같다.

표 2에서 톨루엔과 열화벤질의 증류열은 서로 차이가 있으나 이상용액이고 환류비가 크므로 탑내의

Table.6 N_{ideal} of First Column

Section	R_D/R_{Dm}				
	1.1	1.2	1.3	1.5	∞
Rectifying	6	5	5	5	
Stripping	5	4	3	2	
Total	11	9	8	7	4

유량은 일정하다고 가정하였고, R_D 가 무한대일 때의 이상단 수는 Fenske-Underwood 식으로 계산된 값이다.

R_D 가 큰 값일 때는 유출액에서 톨루엔의 순도가 높기 때문에 급송의 위치는 탑저에 가까우나, R_D 가 감소함에 따라 스트립핑부에서의 순도가 정류부에서보다 어리움으로 인해 급송의 위치는 결국 탑상으로 이동하는 것을 알 수 있다. 필요한 이상단 수가 R_D 에 민감하지 않으므로 여러가지 가정에서 발생한 오차는 필요한 단 수에 큰 영향을 미치지 않을 것이 예상된다. 따라서, 실제환류비는 최가에 가까우면서 큰 값인 $1.3R_{Dm}$ 으로 선정하고 이 때 필요한 이상단 수는 8개가 된다. R_D 가 $1.3R_{Dm}$ 인 5.14인 경우 탑내의 유량은 $L=0.521$, $L'=1.221$ $V=0.622$ $V'=0.322$ 가 된다. 여기서 L, V 는 정류부에서의 액체와 증기의 유량, L', V' 는 스트립핑부에서 각각의 유량을 나타낸다. 실제 급송의 양과 증발열을 고려하면 응축기에서 제거하여야 할 열량 Q_c 는 1330kcal/hr 이고, 재비기에 공급하여야 할 열량 Q_R 은 940kcal/hr 이다. 그리고, R_D 가 $1.3R_{Dm}$ 일 때 HNK인 열화벤잘은 탑상으로부터 두 번째 단에서 없어져 HNK는 유출액에서 나타나지 않는다는 가정이 타당함을 알았다.

2) 두 번째 증류탑

그림 2에서 탑 2에 대한 급송의 기준을 1등로 하고, 톨루엔이 없는 이성분체라 가정하여 McCabe-Thiele 방법을 적용하면 R_{Dm} 은 0.873이 되었다. R_D 를 R_{Dm} 에서 변화시키면서 구한 이상단 수는 표 7과 같다. 이상용액이고 열화벤질과 열화벤잘의 증발열은 비슷하므로 탑내의 유량은 일정하다고 가정하였다.

Table.7 N_{ideal} of Second Column

Section	R_D/R_{Dm}				
	1.1	1.2	1.3	1.5	∞
Rectifying	15	12	10	8	4
Stripping	9	8	8	8	5
Total	24	20	18	16	9

R_D 가 감소할수록 스트립핑부에서의 단 수에는 변화가 없으나 정류부에서는 그 증가폭이 커진다. 이는 유출액에서 열화벤질의 순도가 매우 높아 조작선이 약간만 이동하여도 정류부에서는 큰 영향을 받

기 때문이다. 전체 이상단 수도 R_D 가 감소할수록 증가폭이 커지므로 R_D/R_{Dm} 이 크지 않는 부분에서 가정에 따른 오차가 생기게 되면 단수에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 따라서, R_D 는 안전을 고려하여 R_D 의 변화에 따른 단수의 변화폭이 크지 않은 $1.5 R_{Dm}$ 으로 한다. R_D 가 $1.5 R_{Dm}$ 인 1.31일 때 탑 1에서의 급송 1들에 대한 탑내의 유량은 $L=0.985 L' - 1.737 V=1.886 V'=1.737$ 이 되고, Q_c 와 Q_R 은 각각 5089, 4930kcal/hr이다.

3) 실제단 수의 결정

표 2에서 탑 1과 탑 2의 급송의 물평균검도는 각각 0.3, 0.28로 계산되고, 표 4로부터 탑 1과 탑 2의 총괄단효율은 각각 49, 52%가 된다. 따라서, 탑 1과 탑 2의 실제단 수는 각각 17, 31개가 된다.

4) 탑의 직경과 단사이의 간격

단사이의 간격을 15in로 할 경우 탑 1과 탑 2의 크기와 조업조건은 표 8과 같다. 탑 1에서 단사이의 간격으로 12in를 사용하는 것도 가능하나 조업의

Table.8 Dimensions of Columns

Column	Section	Diameter (ft)	Spacing (in)	Slot opening (%)	Head loss (in)	Percent flooding	Entrainment (1b/1b)
No.1	Top	0.8	1.5	65	3.5	31	0.01
	Bottom			47	3.6	23	0.0
No.2	Top	1.5	1.5	55	4.2	27	0.02
	Bottom			55	4.4	29	0.005

빈위가 좁아질 것이 예상된다. 탑 2에서 단사이의 간격을 12in로 할 경우 두는실과 비탈동반때문에 곤란하리라 예상된다. 조업조건을 살펴보면 두 탑 모두 여유있게 설계되었음을 알 수 있다.

Ⅶ. 결 론

1. 톨루엔, 염화벤질, 염화벤질로 이루어진 삼 성분계는 이상용액이라 가정하여도 무방하였다.
2. 두 개의 증류탑으로 톨루엔, 염화벤질, 염화벤질의 삼성분계를 분리할 때 탑 1과 탑 2의 급송이 각각 30% 증기, 포화액체이면 최소환류비는 각각 3.95, 0.87이었다. 실제환류비들 각각 R_{Dm} 의 1.3, 1.5배로 하였을 때 필요한 이상단 수는 각각 8, 16개였다.
3. 탑 1과 탑 2의 총괄단효율은 각각 49, 52%였고, 이를 고려한 실제단 수는 각각 17, 31개였다.
4. 단사이의 간격이 모두 15in일 때 탑의 직경은 각각 0.8, 1.5ft가 적절하였다.

참 고 문 헌

1. King, C. J., "Separation Processes", pp.472-478, pp.697-702, McGraw-Hill, New Yo-

rk(1971)

2. Ludwig, E. E., "Applied Process Design for Chemical and Petro-Chemical Plants", vol. 2, pp.54-92, Gulf Publishing Company, Houston(1972)
3. Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., vol.20, p.529, John Wiley & Sons, Inc., New York (1969)
4. Reid, R. C., J. M. Prausnitz, T. K., Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., p.653, McGraw-Hill, New York(1977)
5. Harlacher, E. A., W. G. Braun, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9, 479(1970)
6. Perry R. H., & C. H. Chilton, "Chemical Engineers Handbook", 5th ed., pp.3-49, McGraw-Hill, New York(1973)
7. Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., pp.10-103, pp.10-115, McGraw-Hill, New York(1971)
8. National Research Council of U. S. A., "International Critical Tables", vol.Ⅶ, p.29, p.456, McGraw-Hill, New York(1930)
9. National Research Council of U. S. A.,

- “International Critical Tables”, vol. VII, p. 218, McGraw-Hill, New York(1930)
10. Reid, R.C., J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, “The Properties of Gases and liquids”, 3rd ed., pp.438—439, McGraw-Hill, New York(1977)
11. National Research Council of U.S.A., International Critical Tables”, vol. V, p.137, p.282, McGraw-Hill, New York(1930)
12. Ewell, R.H., J.M., Harrison, L.Berger, Ind. Eng. Chem., 36, 871(1944)
13. Reid, R.C., J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, “The Properties of Gases and Liquids”, 3rd ed., pp.347—355, McGraw-Hill, New York(1977)
14. Van Winkle, M., “Distillation”, pp.218—228, McGraw-Hill, New York(1967)
15. King, C.J., “Separation Processes”, pp. 752—754. McGraw-Hill, New York(1971)