

Methyl ethyl ketone과 물 이성분계 혼합물의 압력변환 증류공정에 대한 전산모사 및 최적화에 대한 연구

노상균¹, 노재현², 조정호^{2*}

¹동양대학교 생명화학공학과, ²공주대학교 화학공학부

Simulation and Optimization Study on the Pressure Swing Distillation of Methyl ethyl ketone-Water System

Sanggyun Noh¹, Jaehyun Rho² and Jungho Cho^{2*}

¹Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Dong Yang University

²Department of Chemical Engineering, Kong Ju National University

요약 본 연구에서는 methyl ethyl ketone (MEK)와 물의 이성분계 공비 혼합물의 공비조성이 압력에 따라서 민감하게 변하는 현상을 이용하여 압력변환 증류(pressure-swing distillation; PSD)공정을 통해서 순도가 99.9mole% 이상의 MEK를 분리해 내기 위한 전산모사 및 공정 최적화를 수행하였다. 전산모사를 위하여 상용성 화학공정 모사기인 Invensys사의 PRO/II with PROVISION 9.1을 활용하였고, 열역학 모델식으로는 Wilson 액체 활동도계수 모델식을 활용하였다. PSD 공정은 저압 및 고압의 증류탑 2기의 증류탑 배열을 사용하는데 저압 증류탑을 전단에 두는 저압-고압 증류탑 배열과 저압 증류탑을 후단에 두는 고압-저압 증류탑 배열로 분류할 수 있다. 본 연구에서는 각각의 배열에 대한 증류탑 환류비와 원료 주입단의 위치를 조절변수로 하여 총 재비기의 heat duty의 합을 최소화시킨 후 두 공정배열을 서로 비교하였다.

Abstract In this study, modeling and optimization works were completed for the separation of 99.9 mol% of methyl ethyl ketone from water through a pressure-swing distillation process since the azeotropic composition varies very sensitively with the change of system pressure. PRO/II with PROVISION release 9.1 was used for the computer simulation and Wilson activity coefficient model was chosen as a modeling equation. A pressure-swing distillation process can be classified into a low-high pressure columns configuration and a high-low pressure columns configuration. In this work, each configurations were optimized for the minimization of steam consumptions, respectively and were compared.

Key Words : Pressure-swing distillation, Azeotrope, Methyl ethyl ketone, Simulation, Optimization, Wilson model

1. 서론

산업의 급격한 발달에 따라 많은 양의 물을 다양한 용도로 산업체의 생산 현장에서 사용하게 되었고, 이에 따라 배출되는 산업 폐수는 수질을 오염시키는 주원인 중의 하나로 인식하게 되었다. 이에 산업체 현장에서는 오염원의 농도를 배출 허용 기본보다 낮게 유지 관리하기 위하여 자체적인 노력을 기울이고 있다. 폐수로부터 오염원을 처리하는데 분해, 응집 및 침전 기술이 보편적으로

사용되고 있는데 대부분 이 비용이 원가에 영향을 미치고 있기 때문에 이러한 비용을 줄이기 위해 많은 연구가 수행되고 있다. 한편 수질 오염 물질의 종류가 매우 다양하기 때문에 오염원 별로 가장 적합한 분리 기술의 개발이 요구되고 있다[1].

가황촉진제, 인쇄잉크용 용제, 각종 세정제, 테이프 및 전자, 페인트, 잉크, 접착제, 폴리우레탄 제조 등에 사용되는 대표적인 용제인 MEK는 휘발성이 강하고 독성을 가진 액체로서 피부와 접촉시 피부염은 물론 눈, 코, 목의

*Corresponding Author : Jungho Cho

Tel: +82-10-9918-9366 email: jhcho@kongju.ac.kr

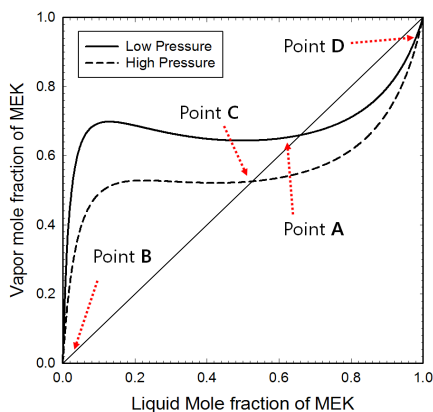
접수일 12년 07월 11일

수정일 (1차 12년 08월 01일, 2차 12년 08월 08일)

게재확정일 12년 08월 09일

점막을 파괴하고 중추 신경계에 영향을 줄 수 있다고 알려져 있는 심각한 오염물질이다. 국내의 경우, MEK 배출 업체들은 대부분 중소기업으로서 배출억제 및 회수기술이 미비한 상태이며 그대로 대기 중에 희석시켜 배출하거나 물에 용해시켜 폐수처리하고 있다. MEK의 사용량 증가와 함께 미처리된 상태에서의 배출은 심각한 환경오염을 유발하므로 MEK에 대한 재활용은 오염원의 제거를 통한 수질을 양호한 상태로 보존하는데 중요한 역할을 한다. 또한 MEK는 국내 생산이 되지 않아 전량 수입에 의존하고 있는 실정이고 그 수요가 점점 증가하고 있으며, 최근에는 일본 지진피해로 인해 급격한 수급 불안정이 나타나고 있어서 최근 아시아 지역 수요가 급증하고 있는 상태이다. 이로 인해 2013년부터는 수요가 공급을 상회할 것으로 전망되고 있다. 따라서 MEK에 대한 재활용은 경제적인 측면에서도 매우 중요하다고 할 수 있다.

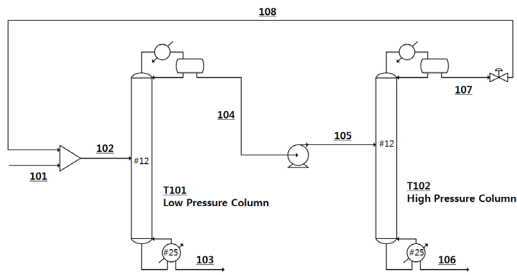
MEK는 끓는점이 79.6℃이며, 73.35℃, 1atm에서 물과 최저 공비점을 형성한다[2]. 이러한 혼합물은 직접 증류 방법에 의한 분리가 불가능하고 공비증류방법으로 분리가 가능하다. 공비 증류를 이용한 MEK 분리법으로 MEK-물 또는 MEK-물-톨루엔의 혼합물로부터 아세톤을 공비점 분리제로 사용한 MEK 공비 증류법에 관한 이론적 연구가 수행된 바 있다[3,4]. 이러한 공비증류공정의 경우에는 공비점 분리제와 같이 제 3의 성분이 추가적으로 필요하게 된다. 하지만 압력변환증류(PSD)공정을 활용한 분리공정의 경우에는 공비점 분리제를 이용한 공비 증류공정이나 용매를 활용한 추출증류공정과 같이 제 3의 성분을 사용하지 않기 때문에 환경 친화적인 공정이라는 장점이 있다[5].



[그림 1] 저압과 고압에서 MEK와 물에 대한 기액 상평형도 [Fig. 1] Vapor-liquid equilibria diagram for MEK and water at low pressure and high pressure, respectively

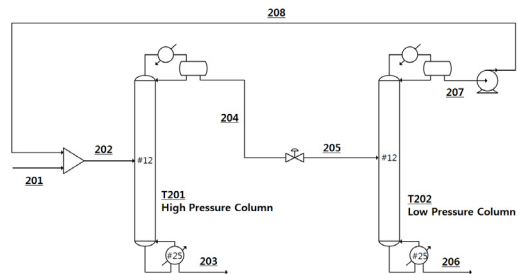
PSD 공정을 활용한 분리공정은 압력에 따라 공비점이 변하는 계에 대하여 단순하게 운전압력을 바꿈으로써 상대휘발도를 역전시킴으로써 분리를 용이하게 하는 원리를 이용하는 공정이다. Fig. 1을 보면 실선으로 표시한 곡선은 낮은 압력인 상압 조건하에서 MEK와 물 사이의 기액 상평형도를 도시한 것이며, 점선으로 표시한 곡선은 높은 압력인 900 kPa에서 기액 상평형도를 도시한 것이다.

PSD 분리공정은 저압의 증류탑을 전단에 두고 고압의 증류탑을 후단에 두는 Fig. 2와 같은 공정 배열과 이와는 반대로 고압의 증류탑을 전단에 두고 저압의 증류탑을 후단에 두는 Fig. 3과 같은 공정 배열로 나눌 수 있다. Fig. 2와 같은 공정 개요도의 경우에는 MEK와 물 이성분계 혼합물을 첫 번째 증류탑인 H₂O removal column의 중간부로 주입한다. 이 증류탑은 상압 근처에서 운전되기 때문에 첫 번째 증류탑에서의 조성분포는 Fig. 1에서 실선을 따라서 움직이게 된다. 이 증류탑 상부에서는 MEK와 물의 상압에서의 공비점 조성 직전까지 농축이 되며 (Point A), 하부에서는(Point B) 고순도의 물이 제거된다. 첫 번째 증류탑 상부 스트림은 펌프를 이용하여 1,000 kPa 이상으로 가압하는데 이 경우에는 MEK와 물 사이의 기액 상평형이 Fig. 1의 점선을 따라 움직이게 되므로 MEK와 물 사이의 상대휘발도가 역전된다. 농축된 MEK는 두 번째 증류탑인 MEK recovery column으로 주입한 후에 탑상류로는 Point C 근처의 고압 조건에서 MEK와 수분 사이의 공비점 근처의 스트림이 얻어지는데 이것은 첫 번째 증류탑 상부로 환류시킨다. 따라서 두 번째 증류탑 하부에서는 거의 순수한 MEK(Point D)를 얻어낼 수 있다. 반면에 고압의 증류탑을 전단에 두는 경우(Fig. 3)에는 저압의 증류탑을 후단에 두기 때문에 첫 번째 증류탑 하부에서 순도 높은 MEK를 얻을 수 있고 두 번째 증류탑 하부에서 고순도의 수분을 얻게 된다. 본 연구에서는 공정모사 툴인 INVENSYS사의 PRO/II PROVISION Version 9.1을 사용하여 MEK를 99.9wt% 이상의 고순도 정제할 수 있는 저압-고압 배열과 저압-고압 배열의 압력 변환공정을 모사하고 공장설계를 위한 열역학적 해석을 통해 신뢰성 있는 공정모사결과를 도출함으로써 이러한 2가지 공정 배열에 대비기의 heat duty의 합과 그에 따른 스팀 소모량을 비교함으로써 좀 더 경제적인 공정 배열을 선택하는 것을 목적으로 하였다.



[그림 2] 압력변환 증류공정을 통한 MEK 분리를 위한 저압-고압 공정 배열에 대한 개요도

[Fig. 2] A schematic diagram of PSD for the separation of MEK from water (Low-high pressure columns configuration)



[그림 3] 압력변환 증류공정을 통한 MEK 분리를 위한 고압-저압 공정 배열에 대한 개요도

[Fig. 3] A schematic diagram of PSD for the separation of MEK from water (High-low pressure columns configuration)

2. 이론

혼합물의 기액 상평형 계산은 혼합물 중의 임의의 성분 'i'에 대하여 각 상에서의 플레시티가 같다는 것에서부터 출발한다. 이는 식 (1)과 같이 쓸 수 있다.

$$\hat{f}_i^v(T, P, y_i) = \hat{f}_i^l(T, P, x_i) \quad (1)$$

상기 식 (1)을 사용해서 기액 상평형을 추산하는 방법은 다음과 같은 두 가지 방법이 가능하다. 첫 번째 방법은 기상과 액상의 플레시티를 모두 Soave가 수정한 Redlich-Kwong 상태방정식[6]을 이용하거나 혹은 Peng-Robinson[7] 상태방정식을 이용해서 추산하는 것이다. 이러한 접근방법을 one model approach라고 부른다. 하지만 MEK와 물과 같이 액상에서 비이상성이 큰 계의 기액 상평형 추산에는 적합하지 않다. 이에 비해서 기상의 플레시티 계산은 상태방정식을 적용하고 액상의 플레

시티의 추산은 Wilson[8]이나 NRTL[9] 액체 활동도계수 모델식을 적용하는 것을 two model approach라고 한다. two model approach를 적용하기 위해서 식 (1)을 변형하면 다음의 식 (2)와 같아진다.

$$\hat{\phi}_i^v y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (2)$$

PSD 공정의 2기의 증류탑 중에서 첫 번째 증류탑의 운전압력은 상압 근처이므로 기상은 이상기체 혼합물이라고 간주할 수 있다. 따라서 이 경우에는 $\hat{\phi}_i^v$ 는 1이 된다. 하지만 두 번째 증류탑의 운전압력은 1,000 kPa 이상이기 때문에 이상기체 상기동에서 벗어나는 편차를 보정하기 위해서 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하였다. Peng-Robinson 상태방정식은 Soave가 제안한 Soave-Redlich-kwong 상태방정식에 비해서 탄소수가 6개에서 10개 사이에 있는 탄화수소계열에 대해 액체의 밀도 추산을 좀 더 정확하게 하는 것으로 알려져 있다. 하지만 그래도 액체 밀도 추산에 있어서는 취약점을 벗어나지 못하고 있어 PRO/II 공정모사기 내에서는 Peng-Robinson 상태방정식이나 Soave-Redlich-kwong 상태방정식 모두 액상의 밀도 추산을 위해 다른 모델식을 사용하고 있다. 따라서 공정모사기 내에서 두 모델식에 대한 차이는 없다고 볼 수 있다. 식 (3)에는 본 연구에서 적용한 Peng-Robinson 상태방정식을 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha}{v(b+b) + b(v-b)} \quad (3)$$

한편, 액상에서 임의의 성분 'i'의 활동도계수의 추산을 위해서 Wilson 모델식을 사용하였는데 이는 다음의 식 (4)와 식 (5)와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} - \sum_{k=1}^N \frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j A_{kj}} \quad (4)$$

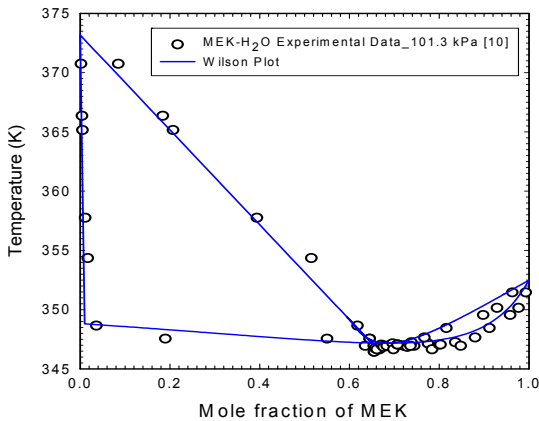
$$A_{ij} = \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (5)$$

위의 (5)식에서 온도 T는 절대온도이며, 각각의 이성분계에 대하여 a_{ij} , a_{ji} 의 두 개의 상호작용 매개변수를 가진다. Table 1에는 MEK와 물계에 대한 Wilson 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수를 나타내었으며 Fig. 4에는 이러한 이성분계 상호작용 매개변수를 이용하여 실험 데이터에 대한 추산 결과를 비교하여 나타내었다.

[표 1] Wilson 모델을 사용한 MEK-물 이성분계 상호작용 매개변수

[Table 1] Binary interaction parameters for MEK-water system using Wilson model

Component i	Component j	a_{ij}	a_{ji}
MEK	Water	4,230.7	89.5



[그림 4] MEK와 물 이성분계의 101.300 kPa에서 등압 기액 상평형 실험 데이터[10]와 Wilson 모델식을 이용한 추산

[Fig. 4] Isobaric vapor-liquid equilibrium experimental data for MEK and water at 101.300 kPa and its prediction with Wilson model

3. MEK 회수 증류공정의 전산모사 및 최적화

본 공정에서는 MEK를 99.9mol%로 정제하는데 있어 저압-고압 배열과 고압-저압 배열의 압력변환공정에 대한 경제성을 비교하기 위해서 물과의 중간 조성인 MEK 50mol%를 기준으로 원료조성을 정하였다. 본 연구에서 적용한 원료의 조성과 온도, 압력 및 유량에 대한 정보는 Table 2에 나타내었다.

[표 2] 원료 정보

[Table 2] Feedstock information

Component	Flowrate (kmol/h)
MEK	50.0
Water	50.0
Total flow	100.0
Temperature (K)	298.15
Pressure (kPa)	350.00

한편 cold utility로써 냉각수를 사용하였으며, 냉각수의 공급온도는 303.15K(30℃)이고 회수온도는 313.15K(40℃)를 기준으로 하였다. Hot utility로는 473.15K(200℃)의 포화 수증기를 사용하였으며 잠열만을 공급하도록 재비기를 설계하였다. 전산모사를 위해서 필요한 입력 사항은 Table 3에 요약해 놓았다. Table 3에 의하면 각각의 증류탑의 이론단수는 응축기와 재비기를 포함하여 25단으로 고정하였다. H₂O removal column의 운전압력은 상압 조건으로 하였다. 응축기의 형태는 과냉각 응축기를 사용하였으며, 증류탑의 internal type은 valve tray로 정하였다. 한편, 탑 저에서 물의 순도는 99.9 mole% 이상으로 정하였다. 또한 환류비는 0.1에서 10 사이의 값으로 변화시켜 가면서 전체 재비기의 heat duty의 합이 최소가 되도록 조절하였다. MEK recovery column의 운전압력은 재비기에서 473.15K(200℃)의 스팀을 이용할 수 있도록 증류탑 하부의 온도가 433.15K(160℃)가 되는 압력으로 결정하였다. 한편, 탑 저에서 MEK의 순도를 99.9 mole% 이상으로 정하였고, 환류비는 0.1에서 10 사이의 값으로 변화시켜 가면서 전체 재비기의 heat duty의 합이 최소가 되도록 조절하였다. 또한 각 증류탑으로 주입되는 원료 주입단의 경우에는 각 증류탑의 환류비를 최적화 시킨 후 원료 주입단의 위치를 변화시켜 가면서 전체 재비기의 heat duty의 합이 최소가 되도록 조절하였다.

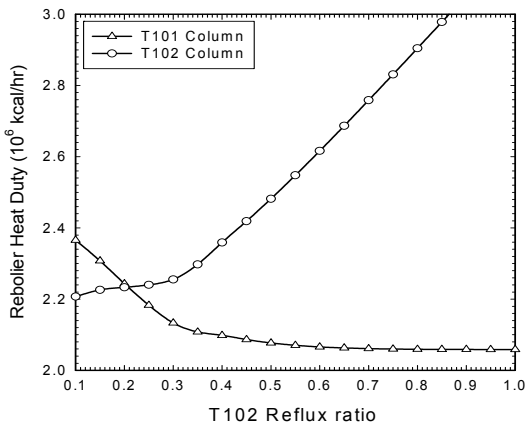
[표 3] 각 증류탑에 대한 설계 조건

[Table 3] Design conditions for each columns

Column	H ₂ O removal column	MEK recovery column
Theoretical stage number	25	25
Reflux ratio	Manipulated	Manipulated
Feed stage location from top	12	12
Condenser type	Sub-cooled	Sub-cooled
Reflux drum temperature	318.15K(45℃)	318.15K(45℃)
Cooling water supply	303.15K(30℃)	303.15K(30℃)
Cooling water return	313.15K(40℃)	313.15K(40℃)
Steam condition	473.15K saturated	473.15K saturated
Condenser pressure	105.00 kPa	965.00 kPa
Column top pressure	120.00 kPa	1,000.00 kPa
Internal type	Valve tray	Valve tray

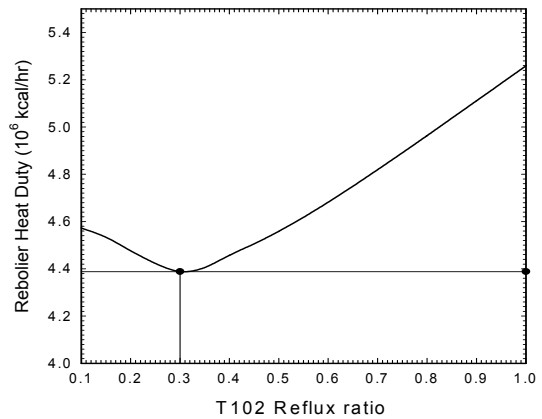
3.1 Low-high pressure column 배열에 대한 전산모사 및 공정 최적화

아래 Fig. 5에는 첫 번째 증류탑인 H₂O removal column(T101)의 환류비를 0.1로 고정하고 두 번째 증류탑인 MEK recovery column(T102)의 환류비를 0.1에서 1.00까지 0.05씩 증가시켜 가면서 각각의 증류탑의 재비기의 heat duty 변화를 도식한 것이다. Fig. 5를 보면 두 번째 증류탑의 환류비가 증가함에 따라 첫 번째 증류탑의 heat duty는 조금씩 감소하는 경향을 보이지만 두 번째 증류탑의 heat duty는 환류비의 증가와 비례하여 증가함을 알 수 있다. 결국 Fig. 6을 보면 두 번째 증류탑의 환류비가 0.3일 때 재비기의 총 heat duty의 합은 4.3882×10^6 kcal/h로 최소값을 나타내었다. 동일한 방법으로 첫 번째 증류탑의 환류비를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 및 0.5로 고정하였을 경우에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면 첫 번째 증류탑의 환류비가 0.3일 때 재비기의 총 heat duty의 합이 4.0893×10^6 kcal/h로 최소값을 나타내는 것을 볼 수 있다. 즉, 첫 번째 증류탑인 H₂O removal column(T101)에서의 환류비는 0.3이고 두 번째 증류탑인 MEK recovery column(T102)의 환류비도 0.3일 때 재비기의 총 heat duty의 합이 최소가 됨을 알 수 있다.



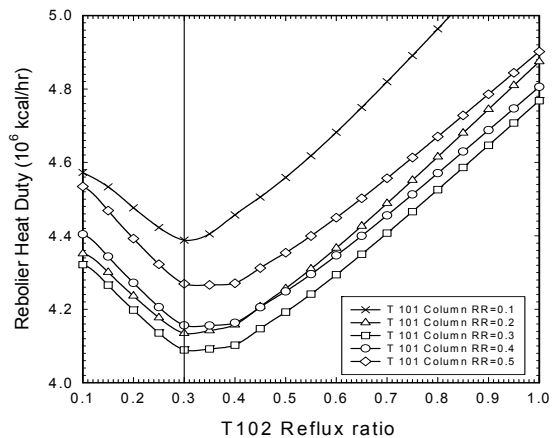
[그림 5] T101 증류탑의 환류비를 0.1로 고정시켰을 때, T102 증류탑의 환류비에 따른 각 증류탑의 재비기의 heat duty 변화

[Fig. 5] Reboiler heat duties for each columns vs. reflux ratio of T102 column when the reflux ratio for T101 column is fixed as 0.1



[그림 6] T101 증류탑의 환류비를 0.1로 고정시켰을 때, T102 증류탑의 환류비에 따른 각 증류탑의 재비기의 heat duty 합 변화

[Fig. 6] Total reboiler heat duties for each columns vs. reflux ratio of T102 column when the reflux ratio for T101 column is fixed as 0.1

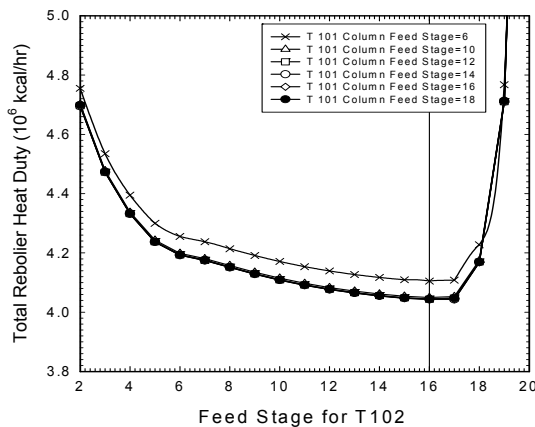


[그림 7] T101와 T102 증류탑의 환류비에 따른 전체 재비기의 heat duty의 변화

[Fig. 7] Total reboiler heat duties vs. reflux ratios of T101 and T102 columns

그리고 각각의 증류탑의 원료 주입단의 위치를 변화시켜 가면서 총 재비기의 heat duty의 합을 최소화시켰는데 이는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에는 첫 번째 증류탑의 원료 주입단의 위치를 6, 10, 12, 14, 16 및 20단으로 각각 변경하였을 때 두 번째 증류탑의 원료 주입단의 위치에 따른 재비기의 총 heat duty의 합을 도식하였다. Fig. 8을 보면 첫 번째 증류탑인 H₂O removal column의 원료 주입단의 위치를 아래로 내릴수록 두 번째 증류탑의 원료 주입단의 위치에 대한 총 재비기의 heat duty 값이 감소함을 알 수 있다. 또한, 첫 번째 증류탑의 원료 주입단

의 위치가 10단부터 18단 사이인 경우에는 총 재비기의 heat duty 값이 거의 차이가 없어 보이나 12단으로 하는 경우 최소가 되는 총 재비기의 heat duty 값은 4.0443×10^6 kcal/h이고 14단인 경우는 4.0430×10^6 kcal/h 그리고 16단인 경우는 4.0434×10^6 kcal/h로써 14단에서 최소값이 존재함을 확인 할 수 있었다. 결국 첫 번째 증류탑 주입단의 위치를 14단으로 하고 두 번째 컬럼의 원료 주입 단의 위치를 16단으로 하였을 때 공정 중에 소요되는 총 재비기의 heat duty 값이 4.0430×10^6 kcal/h로 최소값을 나타낼 수 있었다.



[그림 8] 총 재비기의 heat duty의 합을 최소화시키는 최적 원료 주입단의 결정

[Fig. 8] Determination of optimal feed stage location which minimizes the total reboiler heat duties

Table 4에는 저압-고압 증류탑 배열의 PSD 분리공정에 대한 전산모사 및 최적화 과정에 대한 결과를 요약하였다. 총 재비기의 heat duty의 합을 최소화시켜주는 조건은 첫 번째 증류탑의 환류비는 0.3이며, 원료 주입단의 위치는 14단일 때 응축기의 heat duty는 -2.0480×10^6 kcal/h이며, 재비기의 heat duty는 2.1422×10^6 kcal/h이고, 이때 냉각수 소모량은 205,214 kg/h이고 스팀 소모량은 4,596 kg/h이다. 한편 두 번째 증류탑의 환류비는 0.3이고 원료 주입단의 위치는 16단일 때 재비기의 heat duty의 합이 최소가 된다. 이때 응축기의 heat duty는 -1.6343×10^6 kcal/h이며, 재비기의 heat duty는 1.8651×10^6 kcal/h이고, 이때 냉각수 소모량은 162,137 kg/h이고 스팀 소모량은 3,286 kg/h이다. 한편 flooding percent를 80%로 가정하였을 때 각각의 증류탑 직경에 대한 사이징 작업을 수행하였다. 그 결과 첫 번째 증류탑에 대해서는 상부의 직경은 1,067mm이고, 하부의 직경은 1,219mm로 나타났으며, 두 번째 증류탑에 대해서는 상부가 762mm이고, 하부는 1,067mm이었다. 또한 최적화 조건을 이용하여 전산모사를 수행한 결과에 대한 열 및 물질수지 결과는 Table 5에 나타내었다. Table 5에 의하면 첫 번째 하부(No. 103)에서 물의 순도는 99.90mol%이며, 두 번째 증류탑 하부(No. 106)에서 얻어지는 MEK의 순도는 99.90mol%임을 알 수 있다.

[표 4] 공정의 전산모사 결과 요약 (저압-고압 증류탑 배열)

[Table 4] Column simulation results summary (Low-high pressure column configuration)

Low-High pressure Column		H ₂ O Removal Column	MEK Recovery Column
Top Pressure (kPa)		105.00	956.00
Reflux ratio		0.30	0.30
Reflux molar rate (kmole/hr)		50.0	35.1
Feed stage location from top		14	16
Condenser duty (10 ⁶ kcal/hr)		-2.0480	-1.6343
Cooling water consumption (kg/hr)		205,214	162,137
Column top temperature (K)		352.1	417.0
Reboiler duty (10 ⁶ kcal/hr)		2.1422	1.8651
Column bottom temperature (K)		358.8	432.8
Reboiler return temperature (K)		360.6	433.1
Steam consumption (kg/h)		4,596	3,286
Column diameter (mm)	Top	1,067	762
	Bottom	1,219	1,067
Flooding percent (%)		80	80
Tray spacing (mm)		609.6	609.6

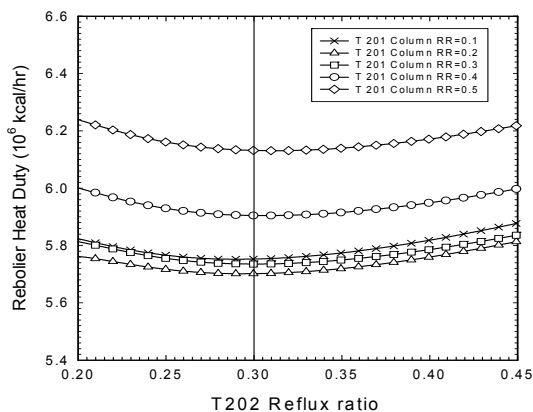
[표 5] 압력 변화공정에 대한 열 및 물질 수지 (저압-고압 증류탑 배열)

[Table 5] Heat and material balance for pressure swing distillation process (Low-high pressure column configuration)

Stream number	101		102		103		104	
Stream name	Feed 1		Overall Feed		T101 Bottom		T101 Top	
Component	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%
MEK	50.00	50.00	110.78	51.24	0.05	0.10	110.72	66.46
H2O	50.00	50.00	105.43	48.76	49.55	99.90	55.87	33.54
Flowrate (kmole/hr)	100.00	100.00	216.21	100.00	49.60	100.00	166.59	100.00
Temperature (K)	298.2		309.0		360.6		318.2	
Pressure (kpa)	350.0		350.0		150.0		105.0	
Stream number	105		106		107		108	
Stream name	Feed 2		T102 Bottom		T102 Top		Recycle Steam	
Component	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%
MEK	110.72	66.46	215.99	99.90	25.94	52.30	87.13	52.30
H2O	55.87	50.00	0.22	0.10	23.66	47.70	79.46	47.70
Flowrate (kmole/hr)	166.59	116.46	216.21	100.00	49.60	100.00	166.59	100.00
Temperature (K)	318.7		433.2		318.2		318.2	
Pressure (kPa)	1,100.0		782.6		965.0		350.0	

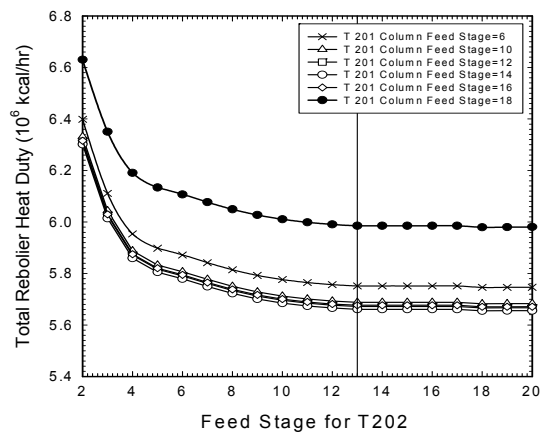
3.2 High-low pressure column 배열의 전산모사 및 최적화

고압-저압 증류탑 배열에서의 최적화 역시 저압-고압 증류탑 배열에서의 최적화와 방법과 마찬가지로 우선 총 재비기의 heat duty를 최소화시키는 각각의 증류탑의 환류비를 계산하였다. 아래 Fig. 9에는 첫 번째 증류탑의 환류비를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 및 0.5로 고정하고 두 번째 증류탑의 환류비를 0.20에서 0.45까지 0.005씩 증가시켜 가면서 공정 중에 소요되는 총 재비기 heat duty의 변화를 도시한 것이다. 그 결과 H₂O removal column의 환류비가 0.2이고 MEK recovery column 경우는 0.3일 때 총 heat duty가 5.7018x10⁶ kcal/h로 최소가 됨을 알 수 있었다.



[그림 9] T201 증류탑과 T202 증류탑의 환류비에 따른 총 재비기의 heat duty의 변화량
[Fig. 9] Total reboiler heat duties vs. reflux ratio for T201 Column and T202 Column

한편, Fig. 10에는 첫 번째 증류탑의 원료 주입단의 위치를 6, 10, 12, 14, 16 및 18단으로 각각 변경하였을 때 두 번째 증류탑의 원료 주입단의 위치에 따른 재비기의 총 heat duty의 합을 도시하였다. 최종적으로 첫 번째 증류탑의 원료 주입단의 위치를 14단으로 설정하고 두 번째 증류탑의 원료 주입단의 위치를 13단으로 설정하였을 때 총 재비기의 heat duty 값이 5.6196x10⁶ kcal/h로 최소가 됨을 알 수 있었다.



[그림 10] 총 재비기의 heat duty의 합을 최소화시키는 최적 원료 주입단의 결정
[Fig. 10] Optimal feed stage location which minimizes the total reboiler heat duty

Table 6에는 고압-저압 증류탑 배열의 PSD 분리공정에 대한 전산모사 및 최적화 과정에 대한 결과를 요약하였다. 총 재비기의 heat duty의 합을 최소화시켜주는 조건

[표 6] 공정의 전산모사 결과 요약 (고압-저압 증류탑 배열)

[Table 6] Column simulation results summary (High-low pressure column configuration)

High-Low pressure column		MEK Recovery Column	H ₂ O Removal Column
Top Pressure (kPa)		965.0	120.0
Reflux ratio		0.2	0.3
Reflux molar rate (kmole/hr)		46.9	55.7
Feed stage location from top		14.0	13.0
Condenser duty (10 ⁶ kcal/hr)		-3.0233	-2.2839
Cooling water consumption (kg/hr)		304,497.0	228,854.0
Column top temperature (K)		417.0	352.1
Reboiler duty (10 ⁶ kcal/hr)		3.3095	2.3221.0
Column bottom temperature (K)		432.8	358.8
Reboiler return temperature (K)		433.2	360.6
Steam consumption (kg/h)		7,280.0	5,008.0
Column diameter (mm)	Top	914.0	1,219.0
	Bottom	1,152.0	1,219.0
Flooding percent (%)		80.0	80.0
Tray spacing (mm)		609.6	609.6

은 첫 번째 증류탑의 환류비는 0.2이며, 원료 주입단의 위치는 14단일 때 응축기의 heat duty는 -3.0233×10^6 kcal/h이며, 재비기의 heat duty는 3.3095×10^6 kcal/h이고, 이때 냉각수 소모량은 304,497 kg/hr이고 스팀 소모량은 7,280 kg/h이다. 한편 두 번째 증류탑의 환류비는 0.3이고 원료 주입단의 위치는 13단일 때 재비기의 heat duty의 합이 최소가 된다. 이때 응축기의 heat duty는 -2.2720×10^6 kcal/h이며, 재비기의 heat duty는 2.3221×10^6 kcal/h이고, 이때 냉각수 소모량은 228,854 kg/h이고 스팀 소모량은 5,008 kg/h이다. 한편 flooding percent를 80%로

가정하였을 때 각각의 증류탑 직경에 대한 사이징 작업을 수행하였다. 그 결과 첫 번째 증류탑에 대해서는 상부 직경은 914mm이고, 하부 직경은 1,152mm이다. 두 번째 증류탑에 대해서는 상부와 하부가 모두 1,219mm이었다. 또한 최적화 조건을 이용하여 전산모사를 수행한 결과에 대한 열 및 물질수지 결과는 Table 7에 나타내었다. Table 7에 의하면 첫 번째 증류탑 하부에서(No. 203) MEK의 순도는 99.9mol%이며, 두 번째 증류탑 하부에서(No. 206) 얻어지는 물의 순도는 99.9mol%임을 알 수 있다.

[표 7] 압력 변화공정에 대한 열 및 물질 수지 (고압-저압 증류탑 배열)

[Table 7] Heat and material balance for pressure swing distillation process (High-low pressure column configuration)

Stream number	201		202		203		204	
Stream name	Feed 1		Overall Feed		T201 Bottom		T201 Top	
Component	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%
MEK	50.00	50.00	173.48	60.70	49.89	99.90	123.53	52.40
H ₂ O	50.00	50.00	112.30	39.30	0.05	0.10	112.23	47.60
Flowrate (kmole/hr)	100.00	100.00	285.78	100.00	49.94	100.00	235.76	100.00
Temperature (K)	298.2		312.1		433.2		318.2	
Pressure (kPa)	1,200.0		1,200.0		782.6		965.0	
Stream number	205		206		207		208	
Stream name	Feed 2		T202 Bottom		T202 Top		Recycle Steam	
Component	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%	kmole/hr	mole%
MEK	123.53	52.40	0.29	0.10	33.19	66.46	156.70	66.46
H ₂ O	112.23	50.00	285.50	99.90	16.75	33.54	79.07	33.54
Flowrate (kmole/hr)	235.76	102.40	285.78	100.00	49.94	100.00	235.76	100.00
Temperature (K)	318.2		360.6		318.2		318.7	
Pressure (kPa)	350.0		150.0		120.0		1200.0	

4. 결론

MEK와 물의 이성분계 공비혼합물을 분리하기 위하여 저압-고압 증류탑 배열 및 고압-저압 증류탑 배열의 압력 변환 공정에 대한 전산모사 작업과 총 재비기의 heat duty의 합을 최소화시킬 수 있는 최적화 작업을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 저압-고압 증류탑 배열의 경우 최적의 조건은 첫 번째 증류탑인 H₂O removal column에 대해서는 환류비가 0.3이고, 원료 주입단의 위치는 14단이며, 두 번째 증류탑인 MEK recovery column에 대해서는 환류비가 0.3이고 원료 주입단의 위치가 16단일 경우이다. 이 경우의 최소화된 총 재비기의 heat duty의 합은 4.0430x10⁶ kcal/h이었다. 반면에 고압-저압 증류탑 배열의 경우 최적의 조건은 첫 번째 증류탑인 MEK recovery column에 대해서는 환류비가 0.2이고, 원료 주입단의 위치는 14단이며, 두 번째 증류탑인 H₂O removal column에 대해서는 환류비가 0.3이고 원료 주입단의 위치가 13단일 경우이다. 이 경우의 최소화된 총 재비기의 heat duty의 합은 5.6196x10⁶ kcal/h이었다. 결과를 보면 고압-저압 증류탑 배열의 공정이 저압-고압 증류탑 배열의 공정에 비해 공정 중에 소요되는 재비기의 heat duty가 높은 것을 볼 수 있는데 이는 고압-저압 증류탑 배열의 경우 MEK recovery column 상부에서 MEK가 고순도로 정제되면서 H₂O removal column 전단으로 환류 되는 양이 저압-고압 증류탑 배열 공정에 비해 많기 때문이다. 그로인해 H₂O removal column으로 유입되는 원료 유량이 저압-고압 배열 공정에 비해 더 크게 되고 공정 중에 소요되는 재비기의 heat duty 또한 더 커지는 것으로 볼 수 있다. 결국 최적화된 저압-고압 증류탑 배열로 설계하는 것이 고압-저압 증류탑 배열보다 약 27%의 heat duty를 절감할 수 있고 이에 따라 소모되는 스팀의 소모량도 12,288 kg/h에서 7,882 kg/h로 약 36% 가량 절감할 수 있기 때문에 더 경제적인 공정이라고 할 수 있다.

사용기호

T : absolute temperature
 P : pressure
 R : gas constant
 v : molar volume
 v_i^L : liquid molar volume of component i
 v_j^L : liquid molar volume of component j

a : energy parameter
 b : size parameter
 N : number of data points
 T_c : critical temperature
 P_c : critical pressure
 x_i, x_j : mole fraction of component i and j
 a_{ij}, a_{ji} : binary interaction parameters of wilson equation
 F : objective function
 P_j^{exp}, P_j^{cal} : experimental and calculated bubble pressure
 T_j^{exp}, T_j^{cal} : experimental and calculated bubble temperature

그리스 문자
 α : alpha function
 γ_i : activity coefficient of component i

References

- [1] Ahn, H. S., Oh, J. Y., Lee, S. B., and Lee, Y. T., "Mass Transfer Coefficient on Membrane Contactor System for Separation of MEK from its Aqueous Solution: Experimental and Theoretical Aspects", Hwahak Konghak, Vol. 41, No. 3, pp. 292-300, 2003.
- [2] Cho, T. H., Ochi, K., Kojima, K., "Measurement of vapor- liquid equilibrium for systems with limited miscibility", Fluid Phase Equilib., Vol. 11, No. 2, pp. 137-152, 1983.
- [3] Kim, H. K., Lee, J. S., Han, J., Nah, B. K., Jung, Y. S. and Song, H.K., "A Theoretical Study on MEK-Water Separation by Azeotropic Distillation," Hwahak Konghak, Vol. 33, No. 2, pp. 213-224, 1995.
- [4] Kim, H. K., Kim, S. H., Han, J., Nah, B. K., Jung, Y. S. and Song, H. K., "A Theoretical Study on the Separation of MEK from MEK-Water-Toluene Mixture by Azeotropic Distillation," Hwahak Konghak, Vol. 34, No. 2, pp. 201-207, 1996.
- [5] William, L. L., and Chien, L. I., "Design and control of distillation systems for separating azeotropes", A John Wiley & Sons, INC., Publication, pp. 371-374, 2010.
- [6] Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci.,

Vol. 27, No. 6, pp. 197-1203, 1972.

- [7] Peng, D. Y., and Robinson, D. B., "A New Two-constant Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, No. 1, pp. 58-64, 1976.
- [8] Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", J. Amer. Chem. Soc., Vol. 86, No. 2, pp. 127-130, 1964.
- [9] Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", AIChE J., Vol. 14, No. 1, pp. 135-144, 1968.
- [10] Othmer, D. F., Chudgar, M. M. and Levy, S. L.. "Composition of vapours from boiling binary solutions: binary and ternary systems of acetone, methyl ethyl ketone and water". Ind. Eng. Chem.. Vol. 44, No. 8, pp. 1872-1881, 1952.

조 정 호(Jungho Cho)

[정회원]



- 1988년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1997년 2월 : 대림산업(주) 공정부 과장
- 1997년 3월 ~ 2000년 2월 : 경인여자대학 산업환경공학부 전임강사
- 2000년 3월 ~ 2008년 2월 : 동양대학교 공과대학 생명화학공학과 전임강사/조교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 부교수

<관심분야>
열역학, 공정 Simulation

노 상 균(Sanggyun Noh)

[정회원]



- 1984년 2월: 경북대학교 자연과학대학 화학과 (이학사)
- 1986년 2월 : 경북대학교 대학원 화학과 (이학석사)
- 1995년 2월 : 경북대학교 대학원 화학과 (이학박사)
- 1998년 8월 ~ 1999년 2월 : 미국 University of California, Berkeley 화학과 교환교수
- 1995년 9월 ~ 현재 : 동양대학교 생명화학공학과 교수

<관심분야>
정밀화학, 유기합성

노 재 현(Jaehyun Rho)

[정회원]



- 2005년 2월 : 호서대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 2007년 2월 : 호서대학교 공과대학 (공학석사)
- 2007년 3월 ~ 현재 : 호서대학교 공과대학(박사과정)

<관심분야>
열역학, 공정 Simulation