DMSO 추출제를 이용한 MC 정제를 위한 추출증류 공정 최적화 설계

한경림*, 나완석*, 강성진*, 강민관*
*한국폴리텍대학
e-mai:khan@kopo.ac.kr

Optimization Design of Extractive Distillation Process for MC Purification Using DMSO Extractant

Kyoung-Rim Han*, Wan-Suk Na*, Sung-Jin Kang*Min-Kwan Kang*
*Dept. of PetroChemical Processing, Korea Polytechnics

요 약

This study has been performed the process optimization for an extraction distillation process to produce highly purified MC with a purity of 99.9 wt% and mass fraction less than 1 ppm from waste organic solvents containing 94 wt% of MC using DMSO as extracting agents. For the process optimization, thermodynamic model was used and Aspen Plus of Aspen Technology company as process simulation software was utilized. As a result of analyzing the optimum feed stage for introducing the heavy stream flowing out from the bottom of the extraction solvent column (T-01) into the solvent recovery column (T-02), it turned out that the optimum feed stage of the heavy stream is the fourth stage. It was analyzed that the optimum D·F (Distillate to feed ratio) of the solvent recovery column (T-02) was 0.10 and the optimum reflux ratio is 2.00.

1. 서론

추출증류공정은 공비혼합물(azeotropic mixture)을 형성하거나 끓는점 차이가 거의 나지 않아서 상대휘발도가 1에 근접한 경우 통상적인 증류공정에서 분리에 필요한 단수가 매우 높아지는 경우에 적용할 수 있다. 추출증류공정은 기본적으로 추출증류탑과 추출제 회수탑으로 구성되어 있으며, 원료가 추출증류탑의 중간부로 주입되며, 상부로는 추출제가 주입되고 추출증류탑 하부로 내려오면서 원료 중의 수분만을 선택적으로 추출한다. 탑저에서는 원료 중의 물과 추출제가 얻어지는데 열교환기를 거친 후에 추출제 회수탑 중간부로 주입된다. 추출제회수탑 상부에서는 물을 제거하고 탑저에서는 추출제를 회수한 후 열교환기를 거쳐 냉각수에 의해서 45 ℃까지 더욱 냉각된 후에 추출증류탑 상부로 환류되는 전산모사과정을 거친다. 이렇게 추출된 원료의 순도는 추출제의 주입유량과 환류비 및 추출증류탑의 단수에 달라지므로 전산모사(simulation)를 적용할 수 있다[1].

화학공정 설계 및 공정 최적화를 위해 사용되고 있는 범용성 화학공정 모사기(General purpose chemical process simulator)는 화학공정을 열역학을 이용하여 수학적으로 모델화하고 이를 컴퓨터 하드웨어를 이용하여 실제 여러 화학공장에서 일어나는 상황을 모사하는 소프트웨어이다. 이러한 화학공정 모사기에 실제 공정에 투입되는 물체의 물성치, 유량 및 운전조건이 주어지면 실제로 화학공장을 가동하지 않고도 짧은 시간과 비용만으로 실제와 거의 같은 결과를 얻을 수 있다. 이 외에도 실제 공장에서 쉽게 예측할 수 없거나 실험할 수 없는 변수를 임의로 결정하여 테스트할 수 있으므로 빠르고 정확하게 결과를 얻을 수 있다[2]. 국내에서 주로 사용되고 있는 화학공정 모사기는 크게 ASPEN PLUS와 PROII의 두가지 종류가 있으며, 본 연구에서는 ASPEN PLUS를 이용하여 화학공정 모사를 수행하였다.

MC(Methylene chloride)는 분자식은 CH_2Cl_2, 분자량은 84.93 M.W이고, 약간 달콤한 냄새가 나는 무색의 불연성 및 휘발성 액체로 대기 중에서 쉽고 빨리 증발하며, 페인트 박리제, 에어로졸 분사제, 거품 분출제, 우레탄 발포제, 필름 코팅 용제, 향료의 추출, 분석용 그리고 금속 탈지 세정제 등으로 사용된다[3].

반도체 및 디스플레이 공정으로부터 배출되는 순도 94 wt%, 유량 2,000 kg/hr의 MC를 원료로 하여

DMSO(Methylene chloride) 추출제를 이용하여 추출증류 공정의 최적화 설계를 통해 원료의 순도가 99.9 wt%이상, 회수유량이 1,700 kg/hr 이상이 되는 설계인자를 도출하는데 그 목적이 있다.

2. 본론

2.1 열 역학 이론 및 공정모사

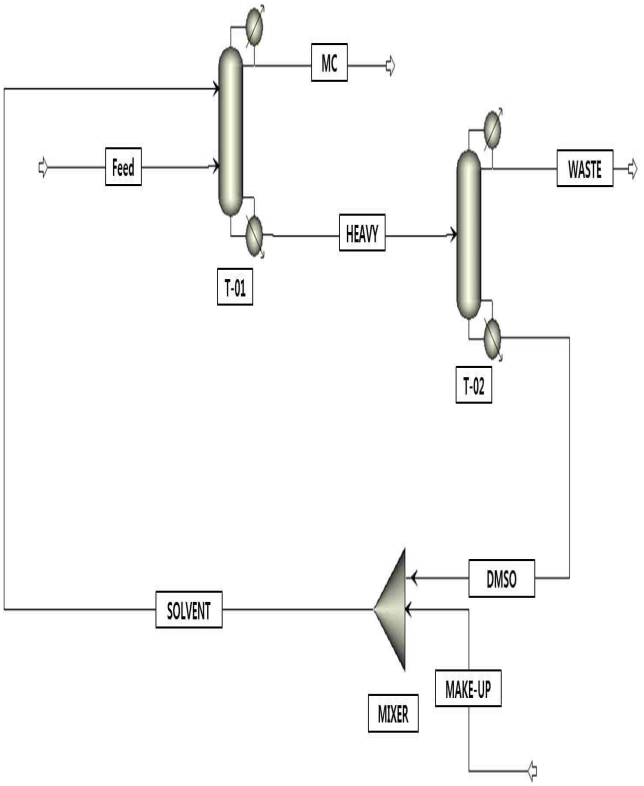
그림 1은 고순도 MC을 회수하기 위한 추출공정으로 표 1에 표기된 조성으로 MC, Methanol, Ethanol, Acetone, Hexane, Water의 혼합물로 구성된 원료(Feed stream)를 2,000 kg/hr의 유량으로 공급하여 추출 증류 Column(T-01) 상부에서 수분 조성 1 ppm 이하, 순도 99.8 % 이상의 MC를 최소 1,700 kg/hr 이상을 기준으로 최대한 회수할 수 있는 추출 증류 Column(T-01)의 최적화 공정설계를 수행하였다. 이때 추출제로 DMSO를 이용하여 Heat duty 및 최종 Product(MC stream)의 Spec을 비교, 분석하였다. 또한, 물로부터 IPA(Isopropanol alcohol)를 추출하기 위한 추출제로써 EG(Ethylene glycol)와 DMSO 사이의 성능을 비교한 결과 EG 추출제보다는 DSMO 추출제가 추출제의 순환유량이 더 적고 추출제 회수탑의 운전압력 또한 DMSO 추출제가 더 높으므로 진공펌프의 용량 면에 있어서나 추출제 회수탑의 직경 측면에서도 DMSO 추출제가 더 성능이 우수하다고 판단되었다. 또한, DMSO와 EG을 이용하여 에탄올 수용액으로부터 99.7 wt% 이상의 고순도 에탄올을 생산하기 위한 추출증류공정에 대해서 2기의 증류탑 배열과 3기의 증류탑 배열 사이의 공정을 비교한 결과 추출제의 성능은 EG보다는 DMSO가 더 좋은 것으로 판단되었다.

추출제 회수 Column(T-02)은 추출 증류 Column(T-01)으로부터 유입되는 혼합물(Heavy stream) 중 DMSO를 다시 재사용할 수 있도록 고순도로 정제하는 역할을 한다. 추출제 회수 Column(T-02)의 하부로 회수되는 추출제 DMSO의 순도를 99.999% 이상으로 최대한 높일 수 있는 공정설계를 수행하였다.

추출 증류 Column(T-01)과 추출제 회수 Column(T-02)의 이론 단수는 Column 상부로부터 1단, 2단, 3단 등의 순서로 표기하였다. 전체 이론 단수는 두 Column 모두 82단으로 산정하였으며, Condenser가 1단, Re-boiler가 82단으로 실제 기/액 접촉이 발생하는 단수는 80단으로 산정하였다.

[표 1] 피드 스트림 정보

Component	Mass fraction (-)	Mass flow rate (kg/hr)
MC	0.94	1,880
Methanol	0.01	20
Ethanol	0.01	20
Acetone	0.01	20
Hexane	0.02	40
Water	0.01	20
Total	1.00	2,000



[그림 1] DMSO를 추출제로 사용하여 MC을 회수하기 위한 추출증류공정의 개략도.

2.2. 추출제 회수 Column의 최적화 설계

2.2.1. 추출제 회수 Column(T-02)의 D·F 결정

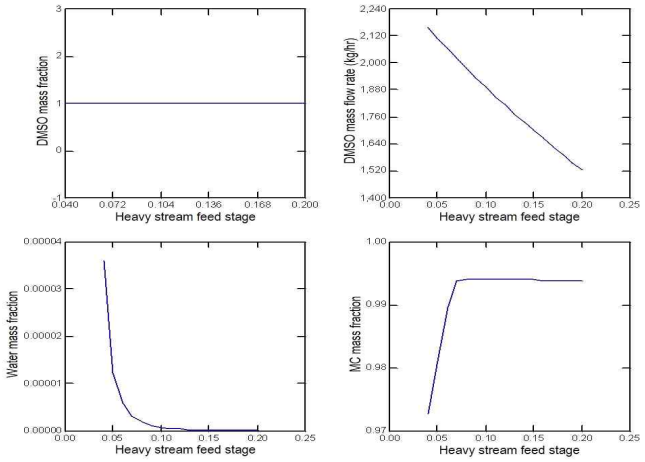
추출제 회수 Column(T-02)의 D.F에 따른 DMSO의 순도 및 회수유량, 수분 조성, MC의 순도변화에 대한 결과를 그림 2 및 표 2에 나타내었다. 추출제 회수 Column(T-02)의 D.F 범위를 0.04~0.20으로 0.01씩 변화시키면서 DMSO의 순도를 분석한 결과 0.9999 이상의 고순도 DMSO를 회수할 수 있는 것으로 분석되었고, DMSO의 회수 유량은 D.F 범위 0.04~0.20에서 1,523.62~2,156.28 kg/hr으로 분석되었다. 회수되는 DMSO의 수분 조성은 D.F가 0.1 이상이 되어야만 1 ppm 이하의 DMSO를 기대할 수 있는 것으로 분석되었으며, 추출제 회수 Column(T-02)의 D.F가 MC의 순도 변화에 미치는 영향을 분석한 결과 D.F의 범위가 0.08~0.15의 범위 내에서 0.999의 MC를 회수할 수 있는 것으로 분석되었다.

따라서 추출제 회수 Column(T-02)의 D.F는 DMSO의 Mass Frac이 0.9999 이상이면서 MC의 순도가 0.999이며, 수분 조성이 1 ppm 이하가 되는 0.10이 가장 적합한 것으로 분석되었다.

그림 3 과 표 3은 MC의 순도가 0.999로 분석되는 0.08~0.15 D.F범위에서의 Re-boiler heat duty 수치를 분석한 결과로서 D.F가 증가할수록 Re-boiler heat duty도 증가하는 것을 알 수 있었으며, D.F가 0.10일 때 Re-boiler heat duty는 159,995 kcal/hr를 나타내는 것으로 분석되었다.

[표 2] T-02의 D·F(Distillate to feed ratio)에 따른 DMSO 질량분율 및 DMSO 질량유량, 물 질량분율, MC 질량분율 정보

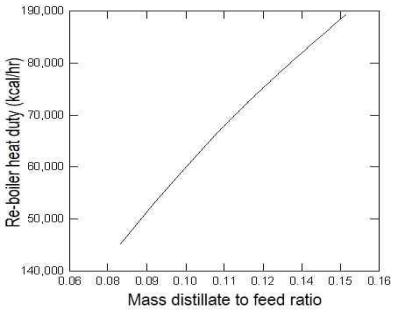
D·F	DMSO mass fraction	DMSO mass flow rate (kg/hr)	Water mass fraction	MC mass fraction
0.04	>0.9999	2,156.28	3.60E-05	0.9778
0.05	>0.9999	2,110.21	1.22E-05	0.9854
0.06	>0.9999	2,065.11	5.93E-06	0.9946
0.07	>0.9999	2,020.98	3.18E-06	0.9989
0.08	>0.9999	1,977.80	1.79E-06	0.9990
0.09	>0.9999	1,935.53	1.08E-06	0.9990
0.10	>0.9999	1,894.15	6.80E-07	0.9990
0.11	>0.9999	1,853.63	4.49E-07	0.9990
0.12	>0.9999	1,813.95	3.07E-07	0.9990
0.13	>0.9999	1,775.07	2.16E-07	0.9990
0.14	>0.9999	1,736.97	1.56E-07	0.9990
0.15	>0.9999	1,699.64	1.15E-07	0.9990
0.16	>0.9999	1,663.04	8.68E-08	0.9989
0.17	>0.9999	1,627.17	6.64E-08	0.9989
0.18	>0.9999	1,591.98	5.16E-08	0.9989
0.19	>0.9999	1,557.47	4.06E-08	0.9988
0.20	>0.9999	1,523.62	3.24E-08	0.9988



[그림 2]T-02의 D·F(Distillate to feed ratio)에 따른 DMSO 질량분율 및 DMSO 질량유량, 물 질량분율, MC 질량분율 분석 그래프

[표 3] T-02의 D·F(Distillate to feed ratio)에 따른 재보일러 열용량 정보

D·F	Re-boiler heat duty (kcal/hr)
0.08	145,307
0.09	152,906
0.10	159,995
0.11	166,627
0.12	172,849
0.13	178,799
0.14	184,198
0.15	189,341



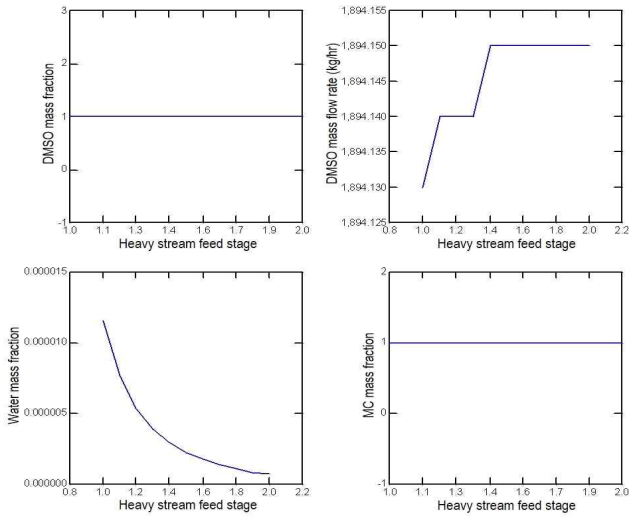
[그림 3] T-02의 D·F(Distillate to feed ratio)에 따른 재보일러 열용량의 분석 그래프.

2.2.2 추출제 회수 Column(T-02)의 Reflux ratio 결정

추출제 회수 Column(T-02)의 Reflux ratio에 따른 DMSO의 순도 및 유량의 변화를 분석하여 그림 4 및 표 4에 나타내었다. Reflux ratio를 0.6~2.0의 범위로 변화시켰을 때 DMSO의 순도는 0.9996~1.000으로 나타났으며, 추출제 회수 Column(T-02)의 상부에서 회수되는 DMSO의 유량은 1,893.41~1,894.15 kg/hr의 범위를 나타내는 것으로 분석되었다. Reflux ratio 변화에 따른 회수되는 DMSO 내에 함유된 수분 조성을 분석한 결과 Reflux Ratio가 각각 1.9 및 2.0일 때 8.39X10-7 및 6.80X10-7으로 분석되었다. 추출제 회수 Column(T-02)의 Reflux ratio가 추출 증류 Column(T-01) 상부에서 회수되는 MC의 순도에 미치는 영향을 분석한 결과 Reflux ratio 0.7 이상으로 운전하게 되면 순도 0.999의 MC를 생산할 수 있는 것으로 분석되었다. 따라서, 회수되는 DMSO의 수분 조성이 1 ppm 이하를 기대할 수 있는 Reflux ratio 2.0을 선정하였다.

[표 4] T-02의 환류비에 따른 DMSO 질량분율 및 DMSO 질량유량, 물 질량분율, MC 질량분율 정보

D·F	DMSO mass fraction	DMSO mass flow rate (kg/hr)	Water mass fraction	MC mass fraction
0.6	0.9996	1,893.41	3.90E−04	0.9989
0.7	0.9999	1,894.01	7.45E−05	0.9990
0.8	>0.9999	1,894.09	3.29E−05	0.9990
0.9	>0.9999	1,894.12	1.84E−05	0.9990
1.0	>0.9999	1,894.13	1.15E−05	0.9990
1.1	>0.9999	1,894.14	7.68E−06	0.9990
1.2	>0.9999	1,894.14	5.37E−06	0.9990
1.3	>0.9999	1,894.14	3.88E−06	0.9990
1.4	>0.9999	1,894.15	2.88E−06	0.9990
1.5	>0.9999	1,894.15	2.18E−06	0.9990
1.6	>0.9999	1,894.15	1.68E−06	0.9990
1.7	>0.9999	1,894.15	1.32E−06	0.9990
1.8	>0.9999	1,894.15	1.05E−06	0.9990
1.9	>0.9999	1,894.15	8.39E−07	0.9990
2.0	>0.9999	1,894.15	6.80E−07	0.9990



[그림 4] T-02의 환류비에 따른 DMSO 질량분율 및 DMSO 질량유량, 물 질량분율, MC 질량분율의 분석 그래프

3. 결 론

반도체 및 디스플레이 공정으로부터 배출되는 MC 94 wt%가 함유된 폐 유기용제 2,000 kg/hr를 처리하여 순도 99.9 wt%(Mass frac 0.999 이상) 및 수분 조성 Mass fraction 1 ppm 이하의 MC을 최소 1,700 kg/hr 이상 회수하기 위하여 전체 이론단수가 82단으로 구성된 추출제 회수 Column의 최적화를 위한 설계인자를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 추출 증류 Column(T-01) 하부로 유출되는 Heavy stream을 추출제 회수 Column(T-02)에 공급 시 최적의 Feed단을 선정하기 위하여 Feed단의 위치에 따라 추출제 회수 Column(T-02) 하부에서 회수되는 추출제 DMSO의 순도 및 회수유량, 수분 조성, 그리고 추출 증류 Column(T-01) 상부에서 회수되는 MC의 순도에 미치는 영향을 분석하기 위하여 MC의 순도 변화를 분석한 결과 Heavy stream을 추출제 회수 Column(T-02)의 72단 상부에 위치하는 어느 단에 유입시키더라도 회수되는 DMSO와 MC의 순도, 수분조성 등의 설계 기준을 만족하는 것으로 분석되었으며, 수분 조성이 가장 낮은 4단이 최적의 Heavy Stream의 유입 단수인 것으로 분석되었다.

2, 추출제 회수 Column(T-02)의 D·F는 DMSO의 Mass Frac이 0.9999 이상이면서 MC의 순도가 0.999이며, 수분 조성이 1 ppm 이하가 되는 0.10이 가장 적합한 것으로 분석되었다.

3. 추출제 회수 Column(T-02)의 Reflux ratio가 추출 증류 Column(T-01) 상부에서 회수되는 MC의 순도에 미치는 영향을 분석한 결과 Reflux ratio 0.7 이상으로 운전하게 되면 순도 0.999의 MC를 생산할 수 있으므로 회수되는 DMSO의 수분 조성이 1 ppm 이하를 기대할 수 있는 Reflux ratio는 2.0으로 나타났다.

참고문헌

[1] Cho, J.-H, Introduction of energy saving measures through process improvement in extractive distillation process, NICE(News & Information for Chemical Engineers, 35(2), 168-174, 2017.

[2] Cho, H., Factory design, modification and operation improvement using computer simulation, Chemical Industry and Technology(News & Information for Chemical Engineers, 6(4), 432-432, 1988.

[3] Ha, B.-G, Kim, J.-S., Yu, J.-Y., Woo, K.-H., Ham, J.-O., Yoon, S.-Y., Jang, Y.-S. and Jung, S.-J., A case of toxic hepatitis in a worker exposed to a cleansing agent mainly composed of methylene chloride, Annals of Occupational and Environmental Medicine, 16(2), 2210-2219, 2004.