

# 고순도 Dichloromethane 회수를 위한 추출증류공정설계

나완석\*, 강성진\*, 한경림\*, 강민관\*

\*한국폴리텍대학

e-mail:naws500@kopo.ac.kr

## Extractive Distillation Process Design for Recovery of High Purity Dichloromethane

Wan-Suk Na\*, Sung-Jin Kang\*, Kyoung-Rim Han\*, Min-Kwan Kang\*

\*Dept. of Energy and Chemical Process, Korea Polytechnics

### 요약

The purpose of this study was to investigate the simulation and optimization of extraction distillation process for recovery of high purity dichloromethane from waste organic solvent using ethylene glycol. NRTL liquid activity coefficient model was adopted for phase equilibrium calculations and PROII, a commercial process simulator, was used to simulate the extractive distillation process. Based on the analysis results, it turned out that the optimum feed stage for introducing raw materials (Waste organic solvent) into the extractive distillation column (T-01) is the 60th stage. As a result of analyzing the heat duty of re-boiler and the purity of dichloromethane, the dichloromethane recovery flow rate, the water concentration, etc. to select the optimum feed stage and the optimum inflow flow rate of ethylene glycol, it turned out that the optimum feed stage of ethylene glycol is the fifth stage. As a result of analyzing the purity of dichloromethane and the recovery flow rate of dichloromethane according to the reflux ratio of the extractive distillation column (T-01), it was found that when the reflux ratio is 3.5, the purity of Dichloromethane could be maintained 0.997 as mass fraction and the recovery flow rate of dichloromethane is maximum. 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 60th stage. As a result of analyzing the calorific value of the re-boiler required for each condition, it was analyzed that the optimal reflux ratio of the extractive distillation column (T-01) was 3.5 and the optimal reflux ratio of the solvent extraction column (T-02) was 0.3.

### 1. 서론

추출증류 공정에 사용되는 일반적인 추출용매로는 Dimethyl sulfoxide와 Ethylene glycol 등이 널리 사용되고 있다. 추출증류 공정에 사용되는 추출용매는 회수하고자 하는 주성분과 공비 혼합물을 형성하지 않아야 하며, 주 성분보다 끓는 점이 높아야 하며, 열적, 화학적으로 안정되어 분해, 중합 등의 반응을 일으키지 않고 회수가 용이해야만 한다. 추출증류는 석유화학 등에서 공비 혼합물을 만드는 성분의 분리 정제를 위하여 공비증류와 함께 이용되고 있다. 단순히, 용해시키는 것이 아니라 목적 물질을 녹기 쉬운 형태로 화학변화시키면서 추출하는 경우도 있지만 용매를 증류하면서 연속적으로 추출을 진행시키는 경우가 많다[1].

화학공정 설계 및 공정 최적화를 위해 사용되고 있는 범용성 화학공정 모사기(General purpose chemical process

simulator)중 국내에서 사용되고 있는 종류는 크게 Aspen plus와 PROII가 있으며, 국내의 많은 연구자들에 의해 추출증류 공정이 전산모사 및 공정 최적화 연구가 진행되었다. Cho는 추출용매로 Sulfolane을 사용하고 2기의 증류탑을 이용하여 톨루엔이 과량 함유된 비 방향족 혼합물로부터 고순도의 톨루엔을 생산해 내는 추출증류 공정에 대한 전산모사 작업을 수행하였다. Sulfolane 용매를 이용한 추출증류 공정의 모사를 위한 열역학 모델식으로는 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였다[2]. Cho 등은 두 개의 증류탑으로 이루어진 기존 추출증류 공정과 열 통합된 연속식 증류탑으로 이루어진 추출 열 통합 증류 공정의 시스템에 대하여 에너지가 가장 적게 드는 최적의 구조 및 운전조건을 실현하기 위하여 Aspen plus의 최적화 기능을 이용하여 최적화를 수행한 바 있다[3]. Kim 등은 LNG 또는 NG로부터 13C 동위원소를 분리 농축하기 위하여 상용 공정모사기를 사용하여 Rigorous한

극저온 증류 공정모사를 수행하고 검토하였다[4]. Kang과 Jung은 Aspen Plus 모델을 사용하여 폐유기용제로부터 Dichloromethane 회수를 위한 Dimethyl sulfoxide 추출 용매를 이용한 증류공정의 최적화 설계 연구를 보고하였다[5]. Ruiz 등은 N,N-디메틸포름아미드를 사용하여 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 벤젠 및 톨루엔 혼합물로부터 방향족 물질의 분리에 대한 추출 용매/탄화수소 공급 비율, 환류 비율 및 컬럼 구성의 영향을 실험 및 시뮬레이션을 이용하여 연구를 수행하였다. Al-Jimaz 등은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 사용하여 다성분계 [과라판: (테트라데칸 + 헥사데칸 + 헵타데칸) 및 방향족 (에틸벤젠 + 1,3,5-트리메틸벤젠 + 부틸벤젠)]으로부터 방향족 분리의 상평형 추출제에 관한 연구를 NRTL(nonrandom two liquid) 및 UNIQUAC(Universal quasi-chemical) 모델을 사용하여 액체-액체 평형을 예측·평가하였다.

본 연구에서는 Aspen Plus 모델을 사용하여 모사하였으며, 폐 유기용제로부터 순도 99.7% 이상의 Dichloromethane을 최소 1,700 kg/hr 이상 회수하고, 최종 제품 중 수분의 함유량을 1 ppm 이하가 되도록 Ethylene Glycol추출 용매를 이용할 경우 원료물질 및 Ethylene glycol의 Feed단 위치 및 환류 비율(Reflux ratio) 등의 여러 가지 변수를 변화시키면서 Re-boiler 열량 및 제품의 순도, 회수 유량 등과 같은 결과 값을 분석하여 최적의 추출증류 공정설계를 수행하는데 그 목적이 있다.

## 2. 분석상대휘발도 변화 및 NRTL 열역학 이론

공비증류 공정에서 공비점 분리제를 첨가하여 상대휘발도(Relative volatility)를 변화시키는데, 이처럼 상대 휘발도의 변화의 예를 다음과 같이 볼 수 있다. 이성분계 시스템에서 I 성분과 j성분의 분리의 경우 첫째, 수소 결합이 I성분에만 형성되고 j성분에는 형성되지 않는 공비점 분리제를 첨가한다. I성분의 실질적인 증기압이 감소하면 상대 휘발도는 감소하게 된다. 이때, 상대 휘발도의 변화는 0.8~1.2 정도 변화한다. 둘째, I성분의 수소결합을 끊고 j 성분의 수소 결합을 끊지 못하는 성분을 첨가한다.

이렇게 하면 I성분의 상대 휘발도가 j성분의 상대 휘발도보다 커진다. 이것을 공비 증류 공정에 있어서 기본적 원리이다. 셋째, I성분의 상대 휘발도를 크게 하기 위해 최소 끓는점의 공비 혼합물을 일으키도록 첨가제를 첨가한다. 이렇게 하면 I성분은 탑상부에서 얻으며, 반대로 상대 휘발도의 변화가 없는 j성분은 탑저에서 얻어진다.

열역학적인 비이상성이 큰 혼합물로부터 증류를 통해서 원

하는 성분을 분리해 내기 위해서는 증기상-액상 상평형에 대한 이해가 필수적이다.

증기상-액상 상평형의 출발점은 혼합물 중 성분 'i'의 퓨게시티가 증기상과 액상에서 서로 같다는 식 (1)에서부터 시작된다.

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

기상과 액상 모두에 퓨게시티 계수를 도입하면, 기상과 액상의 퓨게시티 계수는 각각 식 (2) 및 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$(2) \quad \hat{\phi}_i^v(T, P, y_i) = \frac{\hat{f}_i^v(T, P, y_i)}{y_i P}$$

$$(3) \quad \hat{\phi}_i^l(T, P, x_i) = \frac{\hat{f}_i^l(T, P, x_i)}{x_i P}$$

식 (2)와 식 (3)을 식 (1)에 대입하면 식 (4)와 같다.

$$(4) \quad y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, y_i) = x_i \hat{\phi}_i^l(T, P, x_i)$$

식 (4)는 증기상과 액상의 퓨게시티 계수는 상태방정식을 이용해서 계산할 수 있다. 증기상과 액상을 모두 상태방정식을 이용해서 계산하기 때문에 식(4)와 같은 접근방법을 One model approach라고 한다. 이에 반해서 기상의 퓨게시티는 상태방정식 모델식을 적용하고, 액상의 퓨게시티를 계산을 위해 활동도계수로 표현되는 식 (5)를 식 (2)와 식 (1)에 대입하면 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$(5) \quad \gamma_i(T, P, x_i) = \frac{\hat{f}_i^l(T, P, x_i)}{x_i (P_i^{vap}(T))}$$

$$(6) \quad y_i \hat{\phi}_i^v P = \gamma_i x_i P_i^{vap}(T)$$

식 (5)와 식 (6)은 증기상의 퓨게시티는 활동도계수를 이용하는 반면에 액상의 퓨게시티는 활동도계수를 적용하기 때문에 이는 Two model approach라고 한다. 본 연구에서는 Two model approach를 가정하고 증기상은 이상기체로 간주하여 전산모사를 수행하였다.

액체 혼합물의 열역학적인 비이상성을 표현하기 위한 액체 활동도계수 모델식은 NRTL 모델 식(18)으로 식 (7)에서 식 (9)와 같이 표현된다.

$$(7) \ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right]$$

$$(8) \tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}$$

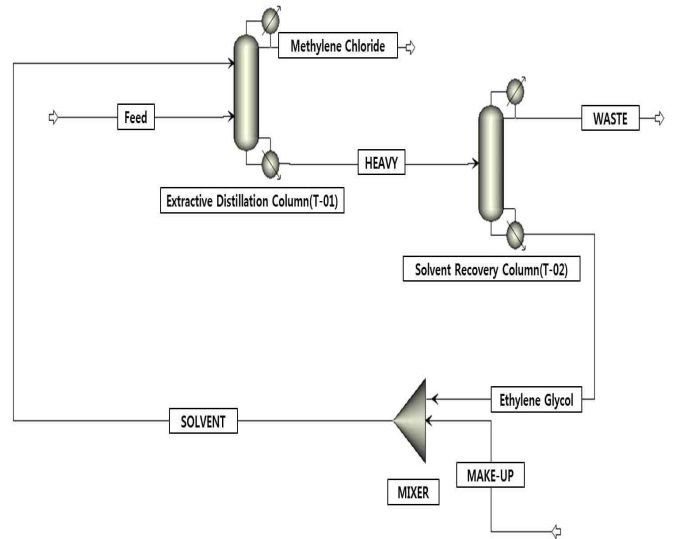
$$(9) G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

### 3. Etylene glycol 추출 용매를 이용한 공정모사

그림 1은 폐 유기용제로부터 dichloromethane를 회수하기 위한 추출공정으로 표 1에 표기된 조성으로 dichloromethane, methanol, ethanol, acetone, hexane, water의 혼합물로 구성된 폐 유기용제(Feed stream)를 2,000 kg/hr의 유량으로 공급하여 추출증류 Column(T-01) 상부에서 수분 조성 1 ppm 이하, 순도 99.7% 이상의 염화메틸렌을 최소 1,700 kg/hr 이상을 기준으로 최대한 회수할 수 있는 추출증류 Column(T-01)의 최적화 공정설계를 수행하였다. 이때 추출 용매로 ethylene glycol를 이용하여 Re-boiler의 열량 및 최종 Product(Dichloromethane stream)의 Spec을 비교, 분석하였다. 용매 회수 Column (T-02)은 추출증류 Column(T-01)으로부터 유입되는 혼합물(Heavy stream) 중 ethylene glycol를 다시 재사용할 수 있도록 고순도로 정제하는 역할을 한다. 용매 회수 Column(T-02)의 하부로 회수되는 추출 용매 ethylene glycol의 순도를 99.999% 이상으로 최대한 높일 수 있는 공정설계를 수행하였다. 추출증류 Column(T-01)과 용매 회수 Column(T-02)의 이론단수는 Column 상부로부터 1단, 2단, 3단... 등의 순서로 표기하였으며, 전체 이론단수는 두 Column 모두 82단으로 산정하였고 Condenser가 1단, Re-boiler가 82단으로 실제 기/액 접촉이 발생하는 단수는 80단으로 산정하였다..

[표 1] 피드 스트림 정보

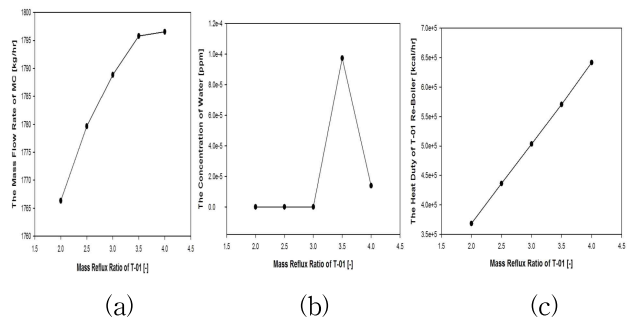
Component	Mass fraction [-]	Mass flow rate [kg/hr]
Dichloromethane	0.94	1,880
Methanol	0.01	20
Ethanol	0.01	20
Acetone	0.01	20
Hexane	0.02	40
Water	0.01	20
Total	1.00	2,000



[그림 1] Ethylene glycol을 추출 용매로 사용하여 dichloromethane를 회수하기 위한 추출 증류 공정의 개략도

### 4. 결과 및 고찰

그림 2(a)에는 환류 비의 범위에 따른 dichloromethane의 회수유량을 분석한 결과를 나타낸 것으로서 환류 비가 증가할수록 회수되는 dichloromethane의 유량도 증가하는 것으로 분석되었으며, 환류 비를 2.0~4.0의 범위에서 dichloromethane는 1,766.32~1796.55 kg/hr의 범위로 회수되는 것을 알 수 있었다. 그림 2(b)는 환류 비의 변화에 따른 dichloromethane에 함유된 수분조성을 분석한 결과로서  $1.39 \times 10^{-5} \sim 4.44 \times 10^{-11}$  ppm의 범위로 분석되어 2.0~4.0의 환류 비 변화 내에서는 설계 목표 1 ppm을 충분히 만족시키는 것으로 분석되었다. 그림 2(c)에는 환류 비를 2.0~4.0의 범위로 변화시키면서 추출 용매 Column(T-01)에서 요구되는 Re-boiler 열량을 분석한 결과는 나타내었으며, 환류 비가 증가할수록 Re-boiler의 열량도 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 분석된 요구 Re-boiler 열량은 368,460~641,714 kcal/hr의 범위를 나타내었다.

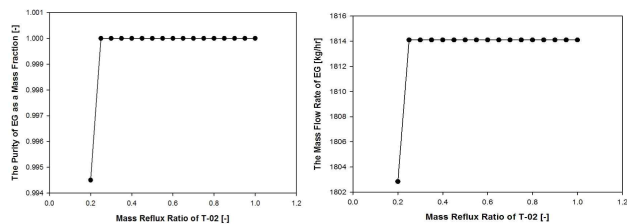


[그림 2] T-01 컬럼의 환류비에 따른 dichloromethane의 유량(a)과 물의 농도(b), re-boiler(c)의 열용량을 분석한 그래프

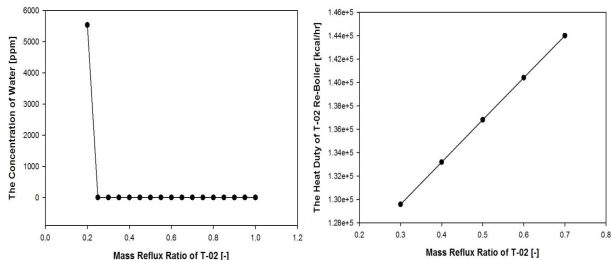
추출 용매 Column(T-02)의 환류 비를 0.20~1.00의 범위를 변화시키면서 추출 용매 Column(T-02)에서 회수되는 ethylene glycol의 순도를 분석한 결과를 그림 3(a)에 나타내었으며, 환류 비가 0.25이상일 때부터 순도 0.997 이상의 ethylene glycol을 회수할 수 있는 것으로 분석되었으며, 이때 회수되는 ethylene glycol의 유량은 1,1814.098 kg/hr인 것으로 분석되었다(그림 3b)). 또한 회수되는 ethylene glycol에 함유된 수분조성을 분석한 결과는 그림 3(c)와 같으며, 환류 비가 0.25 이상이면 설계 목표 1 ppm을 충분히 만족시키는 것으로 분석되었다. 그림 3(d)는 환류 비 증가에 따른 용매 회수 Column(T-02)의 Re-boiler 열량을 나타낸 것으로서, 환류 비가 0.05씩 증가함에 따라 평균 3,606 kcal/hr가 증가하는 것으로 분석되었다.

물질과 ethylene glycol을 각각 2~81단에 유입시켰을 때 dichloromethane의 순도 및 회수 유량, dichloromethane에 함유된 수분 조성, 그리고 이 때 추출 용매 Column(T-01)의 Re-boiler의 열량을 분석한 결과 원료물질은 추출 용매 Column(T-01)은 60단에 유입시키고, 추출 용매 ethylene glycol은 5단에 유입시키는 것이 가장 적절한 것으로 분석되었다. 또한, 용매 회수 Column(T-02)에 유입되는 Heavy stream의 최적 Feed stage를 분석한 결과 60단에 유입시켰을 때, 0.997 이상의 dichloromethane과 0.99999 이상의 ethylene glycol을 최대 유량과 회수되는 각 물질에 함유된 수분 조성을 1 ppm 이하로 회수할 수 있는 것으로 분석되었다.

2. 추출증류 Column(T-01)과 용매 회수 Column(T-02)의 최적 환류 비를 선정하기 위하여 각각의 Column에서 환류 비에 따른 최종 제품인 dichloromethane과 추출 용매 ethylene glycol의 순도 변화 및 각각의 회수유량, 회수된 dichloromethane과 ethylene glycol에 함유된 수분 조성, 그리고 각 조건에서 필요한 Re-boiler의 열량을 분석한 결과 추출 증류 Column(T-01)의 최적 환류 비는 3.5이고, 용매 추출 Column(T-02)의 최적 환류 비는 0.3이 가장 적절한 것으로 분석되었다.



(a) (b)



(c) (d)

[그림 3] T-02 컬럼의 환류비에 따른 ethylene glycol(b)의 순도(a)와 유속, 물의 농도(c), re-boiler(d)의 열용량을 분석한 그래프

## 5. 결 론

Dichloromethane가 94 wt% 함유된 폐 유기용제를 시간당 2,000 kg을 처리하여 순도 99.7 wt%(Mass fraction 0.997 이상), 수분 조성 Mass fraction 1 ppm 이하의 dichloromethane을 시간당 최소 1,700 kg 이상 회수하기 위하여 전체 이론단 수가 82단으로 구성된 추출증류 Column(T-01)과 용매 회수 Column(T-02)의 최적화를 위한 설계인자를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 추출 용매 Column(T-01)으로 유입되는 원료물질과 ethylene glycol의 최적 Feed stage를 분석하기 위하여 원료

## 참고문헌

[1] Hong, Y.-J., A Study on the computer simulation and process optimization of the extractive distillation process for the separation of a purified ethanol using ethylene glycol as a solvent', Master's thesis, Gongju National University, 2016.

[2] Cho, J.-H., A Study on the Simulation of Toluene Recovery Process using Sulfolane as a Solvent, Korean Chemical Engineering Research, 44(2), 129-135, 2006.

[3] Cho, H., Woo, D.-S., Choi, Y.-M. and Han, M.-W., Design and optimization of extractive thermally coupled distillation system, Korean Chemical Engineering Research, 50(2), 270-276, 2012.

[4] Kim, J.-H., Lee, D.-H., Lee, E.-S. and Park, S.-J., A Comparison Study between Batch and Continuous Process Simulation for the Separation of Carbon-13 Isotope by Cryogenic Distillation, Korean Chemical Engineering Research, 45(1), 57-66, 2007.

[5] Kang, S.-J. and Jung, B.-G., Optimization design of extractive distillation process using dimethyl sulfoxide for the recovery of methylene chloride from waste organic solvents, Journal of the Korean Society for Environmental Technology, 22(2), 134-141, 2021.