

에탄올-*n*-헵탄 공비 혼합물의 분리를 위한 압력변환 증류공정 연구

노 상균*

동양대학교 생명화학공학과
750-711 경북 영주시 풍기읍 동양대로 145

(2015년 9월 4일 접수; 2015년 10월 12일 수정본 접수; 2015년 10월 13일 채택)

A Study on the Pressure-Swing Distillation of Ethanol-*n*-Heptane Azeotrope

Sang Gyun Noh*

Department of Chemical & Biomolecular Engineering
145 Dongyangdaero, Punggi-eup, Yeongju-si, Gyeongbuk 750-711, Korea

(Received for review September 4, 2015; Revision received October 12, 2015; Accepted October 13, 2015)

요 약

본 연구에서는 에탄올-*n*-헵탄 이성분계 공비 혼합물의 분리를 위해 압력변환 증류공정(pressure-swing distillation, PSD)을 사용하여 전산모사 및 공정 최적화를 진행하였다. 저압-고압 컬럼 배열과 고압-저압 컬럼 배열을 통해 고순도 에탄올과 고순도 *n*-헵탄을 얻기 위한 압력변환 증류공정을 수행하였다. 전산모사 결과, 저압-고압 컬럼 배열 공정보다 고압-저압 컬럼 배열 공정을 사용할 경우 heat duty 값이 약 5.8% 정도 감소되어 에너지 소모량 면에서 더 경제적임을 확인할 수 있었다.

주제어 : 공비혼합물, 에탄올, *n*-헵탄, 압력변환 증류공정

Abstract : In the present study, modelling and optimization of ethanol-*n*-heptane separation process were performed using pressure-swing distillation. The pressure-swing distillation process optimization was performed to obtain high purity ethanol and high purity *n*-heptane into a low-high pressure columns configuration and a high-low pressure columns configuration. The results of pressure-swing distillation process simulation and optimization using high-low pressure column configuration showed a reduced total reboiler heat duty at 5.8% which confirmed a more economical energy consumption.

Keywords : Azeotrope, Ethanol, *n*-Heptane, Pressure-swing distillation

1. 서 론

용액을 증류하게 되면 끓는 온도에 따라서 조성이 변하며, 또한 끓는점도 상승하거나 하강하게 되는 것이 일반적인 원리이나 특별한 성분비의 액체는 순수한 액체와 같이 일정 온도에서 성분비가 변하지 않고 끓는 현상이 나타나게 된다. 이때 액상과 증기의 성분비가 같아지게 되는데 이러한 용액을 공비 혼합물이라고 한다. 공비 혼합물은 형성하는 혼합물을 순수한 성분으로 분리하기 위해서는 압력에 따라 공비점이 변하는 원리를 이용한 압력변환 증류공정(pressure-swing distillation, PSD)이나 용매로써 제3의 성분을 주입하여 한 가지 성분만 선택적으로 흡수하는 원리를 이용한 추출 증류공정(extractive distillation) 또는 공비점 분리제를 사용하여 성

분을 분리시키는 공비 증류공정(azotropic distillation)과 같은 특수 증류공정을 사용해야 한다. 에탄올과 *n*-헵탄은 71.1 °C (344.25 K), 760 mmHg (1 atm)[1]뿐 아니라 고압과 감압의 조건에서도 공비 혼합물을 형성하는 이성분계로써 특수 증류공정을 사용해야만 분리가 가능하다. 최근 에탄올과 *n*-헵탄 이성분계 공비 혼합물의 분리를 위해서 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate ([BMIM][MeSO₄])[2]와 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate ([MMIM][MeSO₄])[3]와 같은 이온성 액체를 추출제로 사용할 경우 공비 증류공정[4]을 통한 이전 연구에 비해 에너지 소비 비용을 절약할 수 있다는 연구결과가 발표되었다. 그러나 공비 증류공정이나 추출 증류공정을 사용할 경우 제3의 추가적인 성분을 필요로 하기 때문에 압력변환 증류공정과 비교할 때 환경 친화적인이지 못한 공정

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sgnoh@dyu.ac.kr <http://cleantech.or.kr/ct/>

doi: 10.7464/kset.2015.21.4.217 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

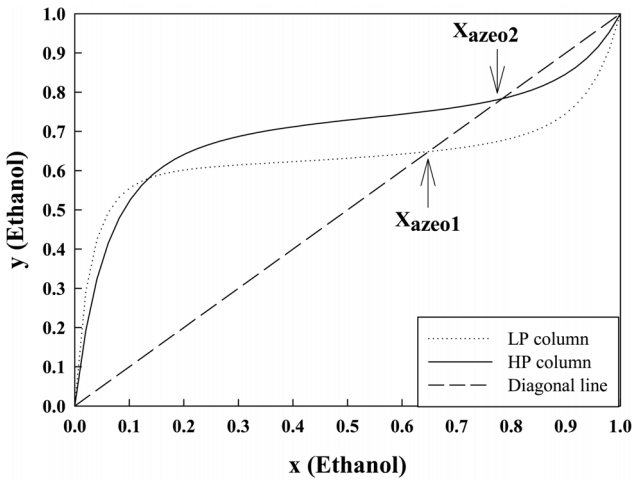


Figure 1. Vapor-liquid equilibrium diagram for the ethanol-*n*-heptane system at low pressure and high pressure.

[5,6]이라는 단점을 가지고 있어 최근 압력변환 증류공정이 선호되고 있다. 따라서 본 연구에서는 압력변환 증류공정을

사용하여 에탄올과 *n*-헵탄 이성분계 공비 혼합물의 분리를 위한 전산모사를 수행하고자 한다.

Figure 1은 저압(100 kPa)과 고압(1,000 kPa)의 조건에서 에탄올과 *n*-헵탄의 상평형도를 도시하여 나타내었다. 압력변환 증류공정은 압력에 따라 혼합물에 공비점이 변하는 원리를 이용하여 운전압력을 변화시킴에 따라 상대휘발도를 역전시킴으로써 혼합물의 분리를 용이하게 하는 원리를 이용한 공정이다.

압력변환 증류공정은 저압 컬럼을 전단에 두고 고압 컬럼을 후단에 두는 Figure 2와 같은 공정 개요도와 반대로 고압 컬럼을 전단에 두고 저압 컬럼을 후단에 두는 Figure 3과 같은 공정 개요도로 나타낼 수 있다.

Figure 1의 그래프를 바탕으로 설명하면, 저압-고압 컬럼 공정배열(Figure 2)의 경우 에탄올과 *n*-헵탄의 혼합물이 첫 번째 증류탑으로 주입되면 첫 번째 증류탑은 저압의 조건으로 운전되기 때문에 에탄올의 조성분포는 점선을 따라 이동하게 된다. 그러므로 첫 번째 증류탑의 하부로는 고순도의 에탄올을 얻게 되고, 상부로는 에탄올과 *n*-헵탄이 저압 운전조

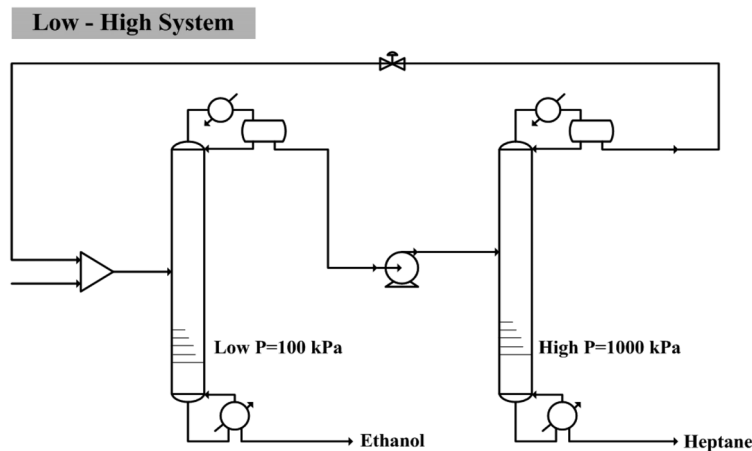


Figure 2. Schematic drawing of pressure-swing distillation for low-high pressure column configuration.

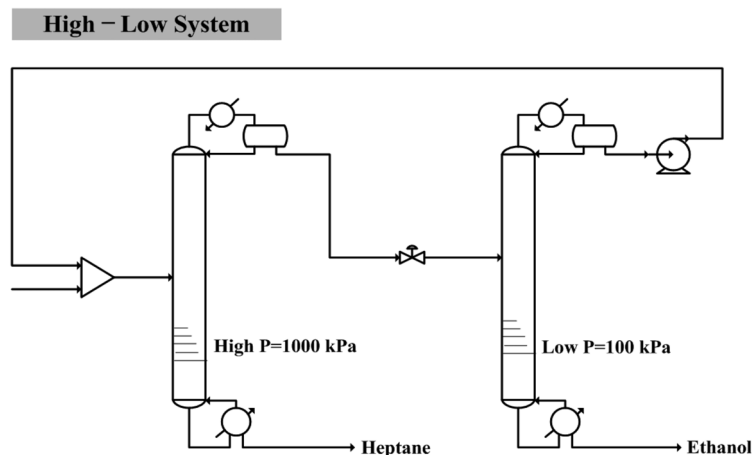


Figure 3. Schematic drawing of pressure-swing distillation for high-low pressure column configuration.

건의 공비점 근처까지 농축된다. 농축된 첫 번째 증류탑 상부 물질은 펌프를 이용하여 고압으로 가압되면, 에탄올과 *n*-헵탄의 조성분포는 실선을 따라 이동하게 되므로 혼합물의 상대 휘발도가 역전되게 된다. 두 번째 증류탑으로 주입된 첫 번째 증류탑 상부 물질은 증류탑 상부에서는 고압의 공비점 근처까지 농축되어지며, 이것은 첫 번째 증류탑으로 환류되어진다. 따라서 두 번째 증류탑의 하부에서는 고순도의 *n*-헵탄을 얻을 수 있게 된다. 이와 반대로 Figure 3과 같은 고압-저압 컬럼 공정배열의 경우에는 첫 번째 증류탑의 하부에서는 고순도 *n*-헵탄을 얻을 수 있으며, 두 번째 증류탑 하부에서는 고순도 에탄올을 얻을 수 있다. 이와 같은 원리를 이용하여 본 연구에서는 에탄올과 *n*-헵탄 이성분계 공비 혼합물의 분리를 위해 공정모사 툴인 Invensys사의 PRO/II with PROVISION 9.2[7]를 사용하여 압력변환 증류공정을 전산모사하고, 에너지 소모량을 최소화 할 수 있는 공정 최적화를 수행하였다.

2. 이론 배경

이성분계에서 *a*상과 *b*상이 평형을 이루고 있을 때, 성분 *i*에 대해 *a*상과 *b*상의 퓨개시티는 같아야 하므로 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

이때 각 상의 퓨개시티는 열역학적 특성치로 나타낼 수 있으며, 기체상과 액체상에서 *i*성분의 퓨개시티는 식 (2)와 (3)과 같다.

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

$$\hat{f}_i^l(T, P, x_i) = \phi_i^l x_i P = x_i \gamma_i(P^0, x_i) f_i^{0L} \exp \int_{P^0}^P \frac{\bar{V}_i}{RT} dP \quad (3)$$

여기서 γ_i 는 기준 압력에서의 활동도 계수이고, f_i^{0L} 은 표준상태에서 액체상의 퓨개시티, \bar{V}_i 는 부분 몰부피를 나타낸다.

본 연구에서는 에탄올과 *n*-헵탄 이성분계 공비 혼합물의 분리를 위해서 각 상에서의 보다 정확한 상거동을 알아보기 위해 액체상의 경우에는 NRTL[8] 액체 활동도 계수 모델식을 기체상의 경우에는 Soave-Redlich-Kwong (SRK)[9] 상태 방정식을 각각 적용하였다.

액체상의 성분 *i*에 대한 활동도계수 추산에 사용된 NRTL 모델식은 식 (4)과 같으며, 매개변수 τ_{ij} 는 식 (5)에 G_{ij} 는 식 (6)과 (7)에 의해 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (4)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (5)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (6)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha'_{ij} + \beta'_{ij} T \quad (7)$$

식 (5)와 (7)에 *T*는 절대온도이며, 각각의 이성분계에 관하여 $a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}, \alpha_{ij}, \beta_{ij}$ 의 상호작용 매개변수를 갖고 있다.

SRK 상태 방정식에 편심인자는 식 (8)과 같으며, 방정식은 식 (9)과 같이 표현된다. 또한 매개변수 *a*와 *b*는 에너지 파라미터와 사이즈 파라미터로 임계온도와 임계압력의 함수로써 식 (10)과 (11)로 나타낼 수 있다.

$$\omega = -1.0 - \log(P_r^{sat})_{T_r = 0.7} \quad (8)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (9)$$

$$a = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (10)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (11)$$

3. 압력변환 증류공정 연구

압력변환 증류공정은 저압-고압 컬럼 공정배열과 고압-저압 컬럼 공정배열 모두 순환 공정이다. 그러므로 증류탑의 배열에 따라 순환되는 혼합물의 유량이 변하게 되므로 실제 컬럼의 가격이나 유틸리티 비용이 다르기 때문에 정확한 비용을 산출하기에는 다소 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 에탄올과 *n*-헵탄 공비 혼합물의 분리를 위해 Figure 2와 3과 같은 두 가지 공정 배열에 대한 전산모사 및 최적화를 수행한 후 증류탑 재비기의 heat duty를 계산하고, 이를 통한 유틸리티 비용 측면에서 좀 더 경제적인 공정 배열을 알아보는 것을 목적으로 하였다. 원료의 조성, 온도, 압력, 유량에 대한 정보는 Table 1에 나타내었으며, 각 증류탑 하부에서 얻어지는 에탄올과 *n*-헵탄의 순도는 99.50%와 99.90%로 각각 설정하였다.

Table 1. Feedstock information

| Component | mol% |
|---------------------|--------|
| Ethanol | 70.0 |
| Benzene | 30.0 |
| Contents | Value |
| Total flow (kmol/h) | 100.0 |
| Temperature (K) | 298.15 |
| Pressure (bar) | 2.0 |

3.1. 저압-고압 컬럼 배열에 대한 전산모사 및 최적화

압력변환 증류공정은 순환공정이므로 에탄올이나 *n*-헵탄의 순환되는 양이 전체 공정 재비기의 heat duty 값에 영향을 준다. 따라서 각각에 증류탑 상부 스트림에서 에탄올의 조성이 중요한 요소로 작용한다. 그러므로 공정 최적화를 위해 저압 컬럼과 고압 컬럼 상부의 에탄올에 조성을 변화시켜 가면서 재비기의 heat duty 변화를 알아보았다. Figure 4에 저압 컬럼 상부 에탄올의 조성을 저압에서의 공비점인 65.00 mol% 부터 67.55 mol%까지 변화시키면서 증류탑 재비기의 heat duty 변화를 알아본 결과 에탄올의 조성이 67.50 mol%일 때 heat duty가 1.582 Mkal/h로 최소값을 나타내었다.

Figure 5에 고압 컬럼 상부 에탄올의 조성을 고압에서의 공비점 근처인 77.95 mol%부터 78.35 mol%까지 변화시키면서 증류탑 재비기의 heat duty 변화를 알아본 결과, 고압 컬럼 상부 에탄올의 조성이 77.95 mol%일 때 재비기의 heat duty가

2.712 Mkal/h로 최소값을 나타내었다.

저압 컬럼과 고압 컬럼에서 환류비와 이론단수 관계 그래프를 Figure 6과 7에 각각 나타내었다. 환류비와 이론단수 사이에는 서로 반비례 관계가 성립하게 된다. 따라서 환류비가 커질수록 이론단수는 줄일 수 있으나, 재비기의 heat duty가 증가하게 되어 많은 운전비용이 발생되게 된다. 반대로 환류비가 작을수록 운전비용은 감소시킬 수 있으나, 이론단수가 급격히 증가되어 초기 장치 투자비용이 증가하게 된다. 그러므로 운전비용과 초기 장치투자 비용의 합을 최소화 시킬 수 있는 최적의 지점[10]을 찾아야 한다. 환류비와 이론단수 사이에 관계를 통해 운전비용과 초기 장치투자 비용을 고려한 결과, 저압 컬럼의 경우 35단 고압 컬럼의 경우 30단으로 결정하였다.

저압 컬럼과 고압 컬럼의 원료 주입단의 변화에 따른 재비기의 heat duty 그래프를 Figure 8과 9에 각각 나타내었다. 원

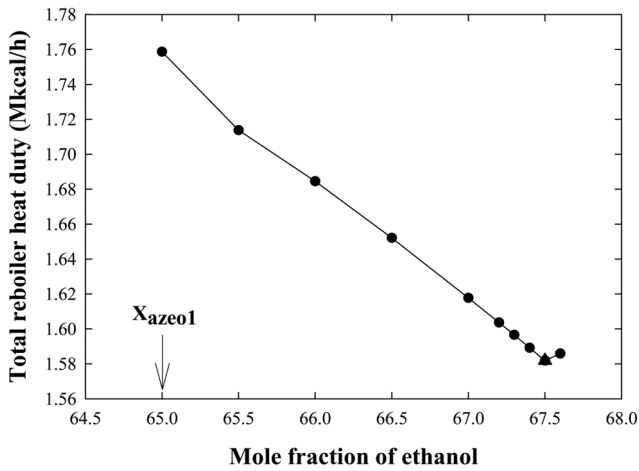


Figure 4. Total reboiler heat duty of low-high pressure columns based on various mole percentages of ethanol in low-pressure column.

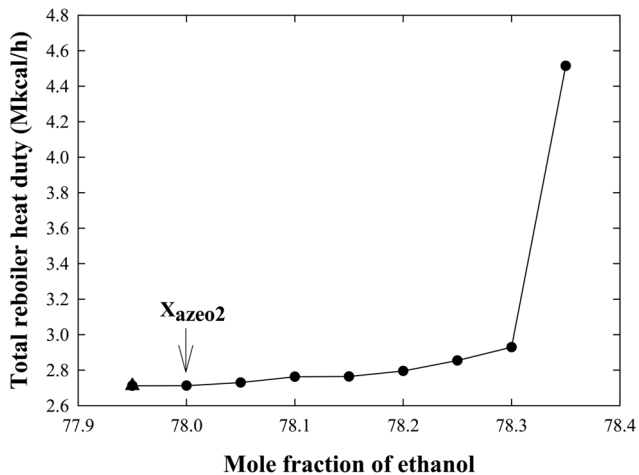


Figure 5. Total reboiler heat duty of low-high pressure columns based on various mole percentages of ethanol in high-pressure column.

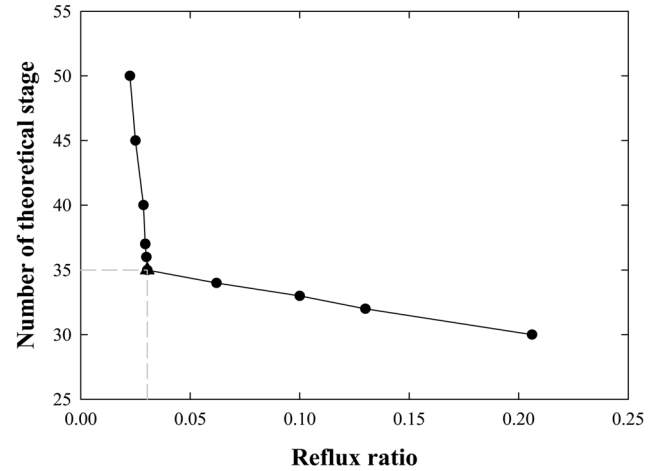


Figure 6. Number of theoretical stage base on various reflux ratios at low-pressure column.

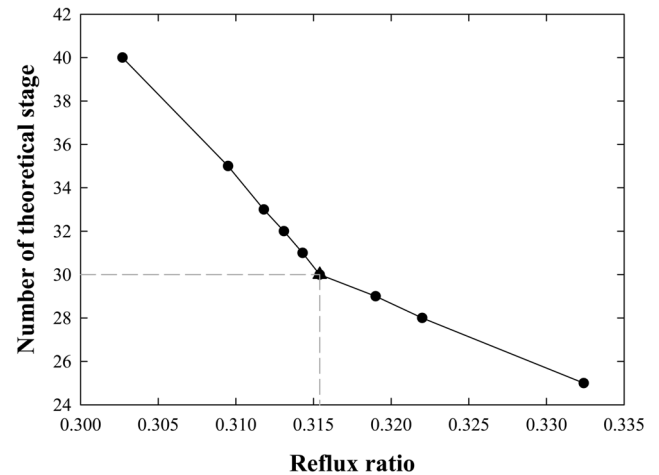


Figure 7. Number of theoretical stage base on various reflux ratios at high-pressure column.

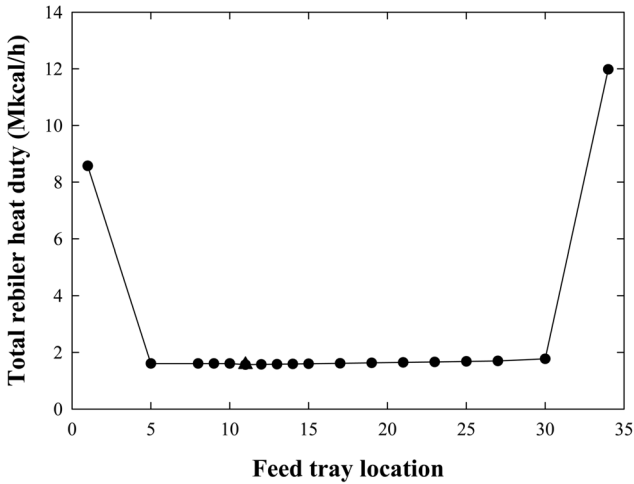


Figure 8. Total reboiler heat duty based on various feed tray locations for low-pressure column.

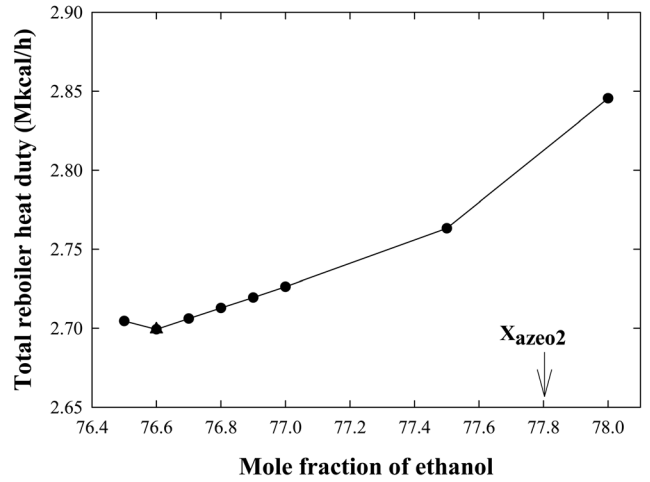


Figure 10. Total reboiler heat duty of high-low pressure columns based on various mole percentages of ethanol in high-pressure column.

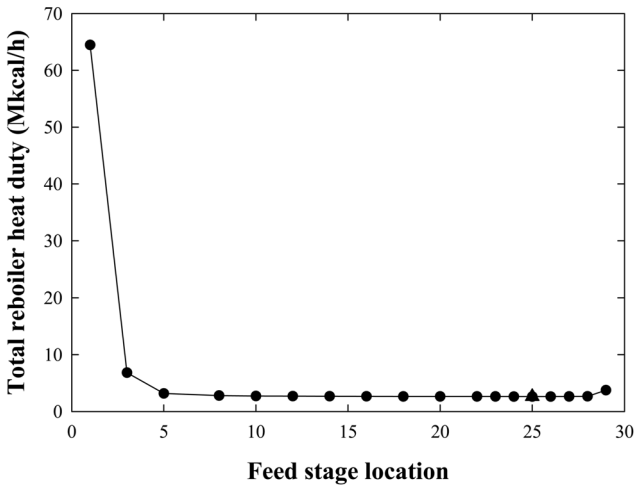


Figure 9. Total reboiler heat duty based on various feed tray locations for high-pressure column.

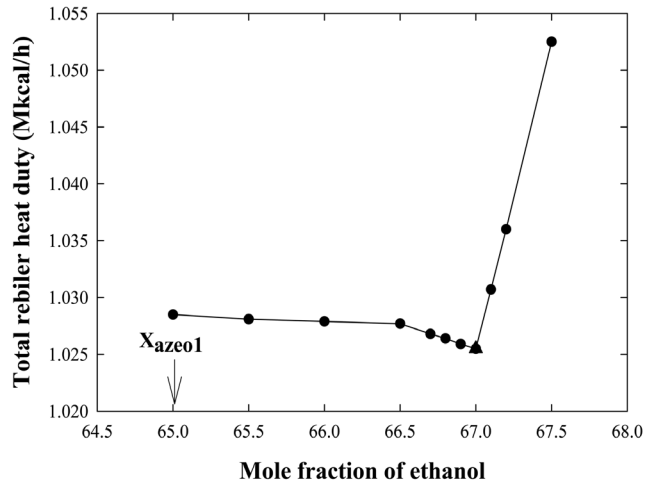


Figure 11. Total reboiler heat duty of high-low pressure columns based on various mole percentages of ethanol in low-pressure column.

로 주입단의 변화에 따른 재비기의 heat duty 값을 알아본 결과, 최적의 원료 주입단으로 저압 컬럼의 경우에는 11단에서 1.566 Mkcal/h의 heat duty 값을 고압 컬럼은 25단에서 2.624 Mkcal/h의 값을 보였으며, 저압-고압 컬럼 배열 공정에서 소요되는 총 재비기의 heat duty 값은 4.190 Mkcal/h이었다.

3.2. 고압-저압 컬럼 배열에 대한 전산모사 및 최적화

고압-저압 컬럼 배열 공정의 최적화 방법은 저압-고압 컬럼 배열 공정의 최적화에 사용된 방법과 동일하게 진행하였다. 고압 컬럼과 저압 컬럼 상부 에탄올의 조성을 변화시킬 때 증류탑 재비기의 heat duty 변화를 Figure 10과 11에 각각 나타내었다. 고압 컬럼 상부 에탄올의 조성을 고압에서의 공비점 근처인 76.50 mol%에서부터 78.00 mol%까지 변화시킬 경우 에탄올의 조성 76.60 mol%에서 재비기의 heat duty 값이

2.699 Mkcal/h로 최소값을 나타내었다. 저압 컬럼의 경우 상부 에탄올의 조성을 저압의 공비점 근처인 65.00 mol%에서부터 67.50 mol%까지 변화시킨 결과 67.00 mol%에서 재비기의 heat duty 값이 1.026 Mkcal/h로 최소값을 나타내었다.

고압 컬럼과 저압 컬럼의 환류비와 이론단수 관계 그래프를 Figure 12와 13에 각각 나타내었다. 초기 장치투자 비용과 운전비용의 합을 최소화 시킬 수 있는 최적의 이론단수로 고압 컬럼은 30단 저압 컬럼은 35단으로 결정하였다.

Figure 14와 15에 원료 주입단과 재비기의 heat duty와의 관계를 알아본 결과, 최적의 원료 주입단으로 고압 컬럼은 23단 일 때 heat duty 값이 2.976 Mkcal/h로 최소값을 나타내었으며, 저압 컬럼은 5단 일 때 0.971 Mkcal/h로 최소값을 나타내어 고압-저압 컬럼 배열 공정에서 소요되는 총 재비기의 heat duty 값은 3.947 Mkcal/h이었다.

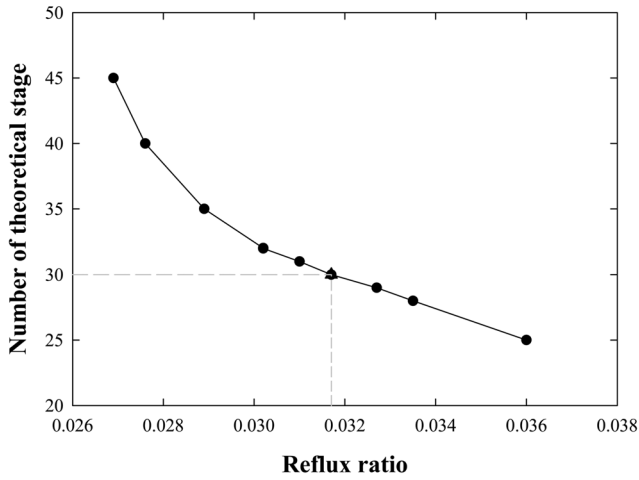


Figure 12. Number of theoretical stage base on various reflux ratios at high-pressure column.

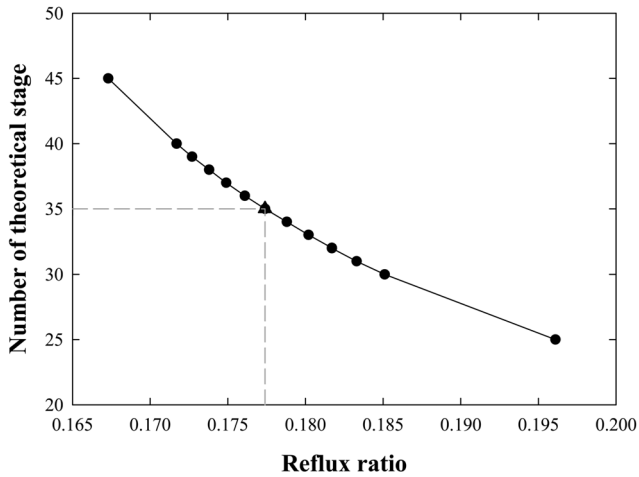


Figure 13. Number of theoretical stage base on various reflux ratios at low-pressure column.

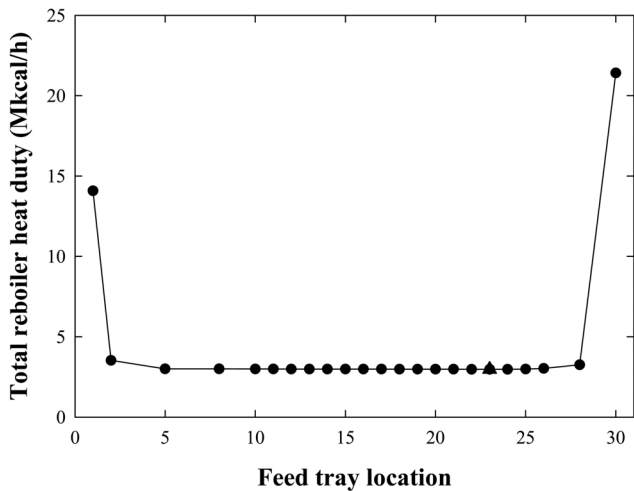


Figure 14. Total reboiler heat duty based on various feed tray locations for high-pressure column.

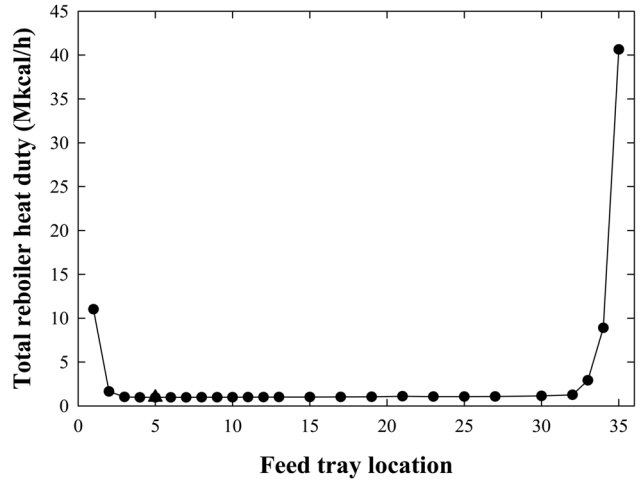


Figure 15. Total reboiler heat duty based on various feed tray locations for low-pressure column.

따라서 에탄올과 *n*-헵탄 공비 혼합물의 분리를 위해 저압-고압 컬럼 배열 공정과 고압-저압 컬럼 배열 공정에 소요되는 총 재비기의 heat duty 값을 알아본 결과, 저압-고압 컬럼 배열 공정보다 고압-저압 컬럼 배열 공정이 약 5.8% 정도의 heat duty 값이 감소되는 것으로 나타났다.

4. 결론

에탄올과 *n*-헵탄 이성분계 공비 혼합물의 분리를 위해 압력변환 증류공정을 사용하여 저압-고압 배열 공정과 고압-저압 배열 공정에 전산모사 및 공정 최적화를 수행하였다. 각 컬럼 상부 에탄올의 조성과 이론단수, 원료 주입단 순으로 공정 최적화를 수행하였으며, 공정 최적화 결과는 Table 2에 나타났다. 공정 최적화 수행 결과, 저압-고압 컬럼 배열 공정의 총 재비기의 heat duty 값은 4.190 Mkcal/h이었으며, 고압-저압 배열 공정의 총 재비기의 heat duty 값은 3.947 Mkcal/h로 나타났다. 에탄올과 *n*-헵탄 공비 혼합물의 분리를 위해서는 저압-고압 컬럼 배열 공정보다 고압-저압 컬럼 배열 공정을 사용할 경우 에너지가 약 5.8% 정도 heat duty 값이 더 감소되어 에너지 소모량 면에서 더 경제적임을 확인할 수 있었다.

Table 2. Results for optimized process

| | LP+HP Column | | HP+LP Column | |
|------------------------------------|--------------|-------|--------------|-------|
| | LP | HP | HP | LP |
| Number of stage | 35 | 30 | 30 | 35 |
| Reflux ratio | 0.030 | 0.315 | 0.032 | 0.177 |
| Feed stage location | 11 | 25 | 23 | 5 |
| Pump heat duty (kcal/h) | 4379.536 | | 4074.377 | |
| Total reboiler heat duty (Mkcal/h) | 1.566 | 2.624 | 2.976 | 0.971 |
| | 4.190 | | 3.947 | |

감사

본 연구는 2014년도 동양대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었음.

Nomenclature

T : absolute temperature [K]
 P : pressure [kPa]
 R : gas constant [J/gmole K]
 v : molar volume [m^3/gmole]
 x_i and y_i : liquid and vapor phase mole fraction of component i
 \hat{f}_i^v and \hat{f}_i^l : liquid and vapor phase fugacity coefficient of component i in mixture
 r_i : activity coefficient of component i
 $\hat{\phi}_i^l$: fugacity coefficient
 a : energy parameter in SRK equation
 b : size parameter in SRK equation
 T_c : critical temperature
 P_c : critical pressure
 α : alpha function
 N : number of data points
 P_i^{vap} : vapor pressure of component i
 $a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}, \alpha_{ij}, \beta_{ij}$: binary interaction parameters in NRTL model

References

1. Raal, J. D., Code, R. K., and Best, D. A., "Examination of Ethanol-*n*-Heptane, Methanol-*n*-Heptane System using New Vapor-Liquid Equilibrium Still," *J. Chem. Eng. Data*, **17**(2), 211-216 (1972).
2. Pereiro, A. B., and Rodriguez, A., "Azeotrope-breaking using [BMIM][MeSO₄] Ionic Liquid in an Extraction Column," *Sep. Purif. Technol.*, **62**(3), 733-738 (2008).
3. Pereiro, A. B., and Rodriguez, A., "Separation of Ethanol-Heptane Azeotropic Mixtures by Solvent Extraction with an Ionic Liquid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 1579-1585 (2009).
4. Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, H. W., and Morari, M., "Homogenous Azeotropic Distillation-Comparing Entrainers," *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1302-1319 (1991).
5. William, L. L., and Chien, L. I., "Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes," A John Wiley & Sons, Inc., (2010).
6. Hilmen, E. K., "Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation," Ph. D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2000.
7. "PRO/II TM Keyword Manual," Invensys Systems, Inc., (2010).
8. Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**(1), 135-144 (1968).
9. Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203 (1972).
10. "PRO/II Application Briefs," Simulation Sciences Inc., (2005).