

## Dimethyl Sulfoxide와 Ethylene Glycol을 이용하여 에탄올 수용액으로부터 고순도 에탄올을 생산하기 위한 추출증류공정

노상균\*

동양대학교 화공생명공학과  
750-711 경북 영주시 풍기읍 동양대로 145

(2016년 10월 6일 접수; 2016년 10월 25일 수정본 접수; 2016년 10월 28일 채택)

### Extractive Distillation Process for the Production of Highly Purified Ethanol from Aqueous Solution using Dimethyl Sulfoxide and Ethylene Glycol

Sang-Gyun Noh\*

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

(Received for review October 6, 2016; Revision received October 25, 2016; Accepted October 28, 2016)

#### 요약

본 연구에서는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)와 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)을 이용하여 에탄올 수용액으로부터 99.7 wt% 이상의 고순도 에탄올을 생산하기 위한 추출증류공정에 대해서 2기의 증류탑 배열과 3기의 증류탑 배열 사이의 공정을 비교하였다. 두 가지 용매를 사용한 3기의 증류탑 배열에 대해서는 총 재비기의 heat duty의 합이 최소가 되는 농축기 상부에서의 에탄올의 조성을 최적화 작업을 통해서 결정하였다. 열역학 모델식으로는 NRTL 액체활동도계수 모델식을 사용하였으며 Schneider electric 사의 PRO/II with PROVISION 9.4를 사용하였다. 용매의 성능은 EG보다는 DMSO가 더 좋은 것으로 나타났으며, 전체적인 유틸리티 소모량에 있어서는 농축기 하부에서 원료 중에 포함되어 있는 액상의 물의 일부를 액상으로 제거하기 때문에 3기의 증류탑 배열이 2기의 증류탑 배열보다 더 우수한 것을 알 수 있었다.

**주제어** : 추출증류, 액체활동도계수 모델식, 용매, 전산모사, 공정최적화

**Abstract** : In this study, comparative work has been performed between two-columns and three-columns configurations for an extractive distillation process to produce highly purified ethanol with not less than 99.7 wt% using dimethyl sulfoxide (DMSO) and ethylene glycol (EG) as extracting agents. Optimal ethanol concentration at a concentrator top stream which minimized the total reboiler heat duties was determined for a three-columns configuration for two different solvents. For the thermodynamic model, NRTL liquid activity coefficient model was used and PRO/II with PROVISION 9.4 at Schneider electric company was utilized. DMSO was proved to be a better solvent than EG and three-columns configuration is better than two-columns configuration in the total utility consumptions since some of the liquid water contained in the feed stream was removed at a concentrator bottom liquid stream.

**Keywords** : Extractive distillation, Liquid activity coefficient model, Solvent, Computer simulation, Process optimization

#### 1. 서론

물과 에탄올 및 물과 이소프로판올과 같은 이성분계 혼합물은 공비 혼합물을 형성한다. Table 1에는 공비혼합물을 형성하는 이성분계 혼합물을 나열하였다.

공비혼합물을 형성하는 이성분계는 다음과 같은 방법으로 각각의 순수한 성분으로 분리해 낼 수 있다. 첫 번째는 벤젠, 사이클로 헥산이나 노말 펜탄과 같은 공비점 분리제를 이용한 공비증류공정[1-4]을 이용해서 거의 순수한 알콜을 얻어 낼 수 있다. Figure 1에는 전통적인 공비증류공정에 대한 개

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sgnoh@dyu.ac.kr; Tel: +82-10-9779-1946; Fax: +82-54-630-1275

doi: 10.7464/kset.2016.22.4.241 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.

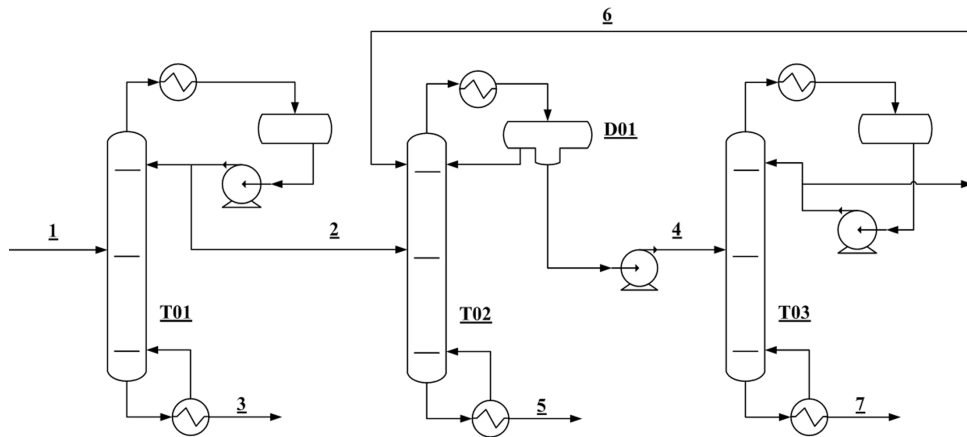
**Table 1.** Binary system which forms an azeotrope

Component 1	Component 2
Ethanol	Water
Isopropanol	Water
Tetrahydrofuran	Water
Acetone	Methanol
Methanol	Dimethyl carbonate
Ethanol	Benzene

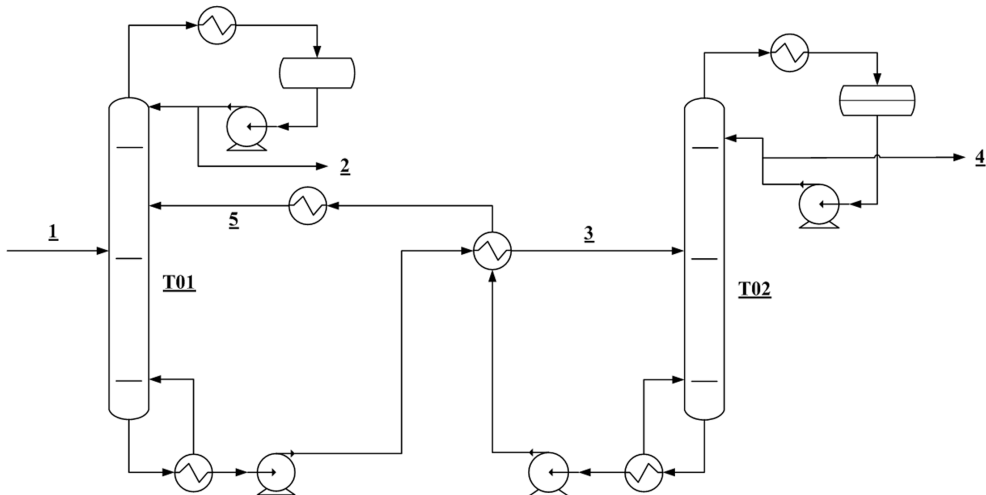
요도를 나타내었다. Figure 1에 의하면 희석된 알콜 수용액은 농축기인 T01 증류탑의 중간부로 주입된다. 농축기 상부인 2번 스트림으로는 알콜과 물의 공비 혼합물 조성 근처의 제품이 얻어지고, 농축기 하부인 3번 스트림으로는 폐수가 얻어진다. 농축된 알콜 혼합물인 2번 스트림은 공비 증류탑인 T02 증류탑 중간부로 주입된다. 공비 증류탑 상부 증기류로는 알콜과 물 및 공비점 분리제 사이의 삼성분계 불균일 공비 혼합물의 조성 근처의 조성이 얻어지는데 이 기상류는 응축기를

통해서 경사분리기인 D01에서 액액 상분리가 일어난다. 유기상인 윗상은 공비증류탑으로 전량 환류되고 물이 지배적인 아랫상은 그 다음 증류탑인 T03으로 주입된다. 한편 공비 증류탑 하부인 5번 스트림으로는 거의 순수한 알콜이 얻어진다. 한편 수용액상에 함유되어 있는 알콜과 공비점 분리제는 세 번째 증류탑인 T03으로 주입된 후에 탑상제품으로 회수되어 공비증류탑 상부로 다시 환류된다. 나머지 수분은 세 번째 증류탑 하부에서 나머지가 거의 전량 제거된다.

두 번째는 물로부터 거의 순수한 알콜을 얻어내기 위해서 DMSO 또는 EG와 같은 용매를 사용하여 추출증류공정[5-8]을 통해서 거의 순수한 알콜을 얻어내는 것이다. Figure 2에는 2기의 증류탑 배열을 사용하는 추출증류공정에 대한 개요도를 나타내었다. Figure 2에 의하면 희석된 알콜 수용액인 1번 스트림이 추출증류탑인 T01 증류탑의 중간부로 주입된다. 한편 5번 스트림은 용매로써 추출증류탑의 상부로 주입되어 원료와 향류로 흐른다. 용매는 탑상에서 탑저로 흘러내려가면서 원료 중에 함유되어 있는 수분만을 선택적으로 추출해 낸다. 원료가 액상류로 주입되고 탑상에서 용매가 향류



**Figure 1.** A schematic diagram of an azeotropic distillation for three column configuration.



**Figure 2.** A schematic diagram of an extractive distillation for two column configuration.

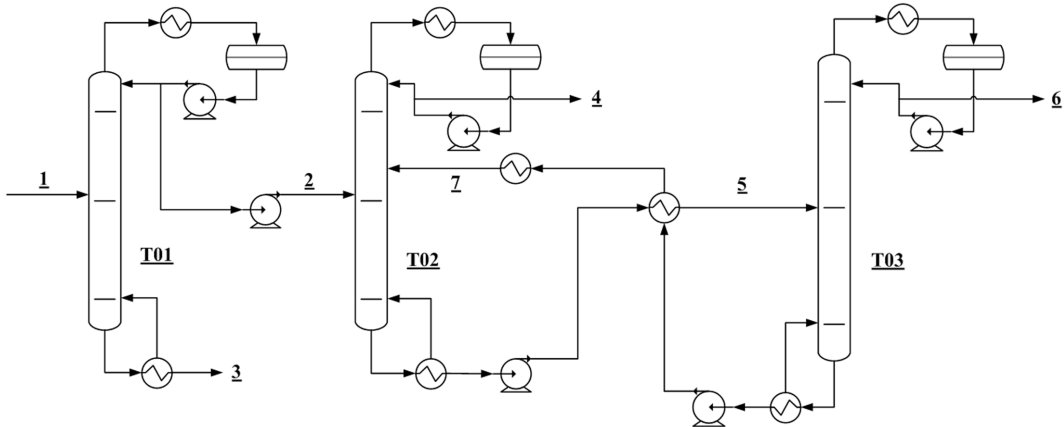


Figure 3. A schematic diagram of an extractive distillation for three column configuration.

로 주입되기 때문에 추출이라고 하고, 상부 응축기와 하부 재비기가 있음으로써 증류의 역할도 수행하기 때문에 추출증류탑이라고 한다. 추출증류탑 상부에서는 수분이 거의 제거된 거의 순수한 알콜이 얻어지는데, 알콜의 순도는 주입되는 용매의 유량과 추출증류탑의 단수 및 환류비에 의해서 결정된다. 또한 추출증류탑 탑저에서는 수분으로 농축된 용매가 얻어지는데, 이는 열교환기를 거친 후에 용매 회수탑인 T02 증류탑의 중간부로 주입된다. 용매 회수탑 상부에서는 물이 얻어지며 하부 액상류로는 용매가 얻어진다. 일반적으로 용매 회수탑은 감압 조건하에서 운전되는데, 이는 용매의 끓는점이 높기 때문이다. Figure 3에는 3기의 증류탑 배열을 사용하는 추출증류공정에 대한 개요도를 나타내었는데, Figure 2에 비해서 첫 번째 증류탑으로 농축기를 설치한 것이 다르다. 농축기를 설치한 이유는 농축기 하부 제품으로 거의 순수한 물을 제거함으로써 세 번째 증류탑 상부에서 얻어내는 물의 양을 줄이기 위해서이다. 물의 잠열은 통상적인 유기용제의 잠열보다 2배에서 6배 이상 높다. Table 2에는 몇 가지 유기용제에 대한 잠열을 나타내었다. 따라서 물을 증류탑 상부에서 얻어내면 증발시키기 위한 스팀 소모량과 증류탑 상부에서 스팀을 다시 응축시키기 위한 냉각수 소모량이 증가하는데, 농축기를 미리 설치하여 농축기 하부에서 액상으로 물을 제거하면 제거되는 물의 잠열만큼의 에너지를 줄일 수 있다.

세 번째 방법은 압력변환 증류공정[9-11]을 이용하는 것이다. 압력변환 증류공정은 이성분계의 공비조성이 증류탑의 운전 압력에 매우 민감한 시스템에 적용이 용이하다. Figure 4

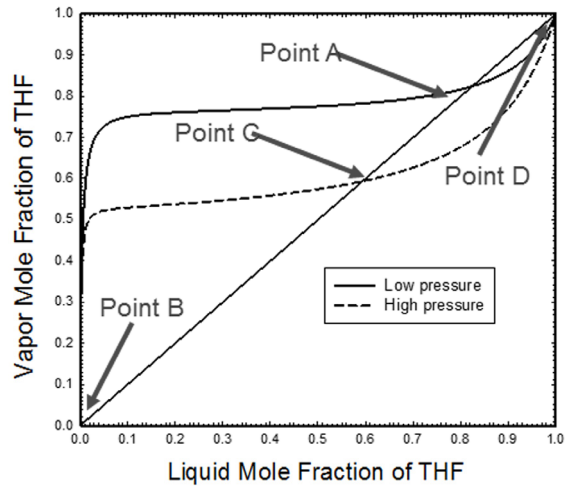


Figure 4. Vapor-liquid equilibria for tetrahydrofuran and water binary system at two different pressures (1 atm and 7 atm).

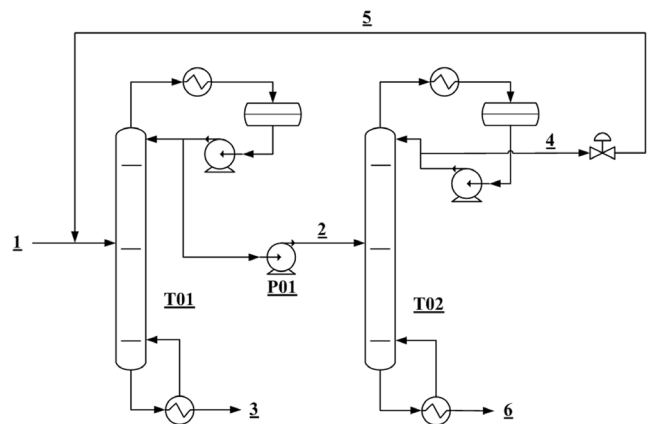


Figure 5. A schematic diagram of a pressure swing distillation.

는 tetrahydrofuran (THF)과 물 사이의 이성분계 혼합물의 기액상평형도를 저압인 1 atm과 고압인 7 atm 조건하에서 도시한 것이다. Figure 4에 의하면 원료 조성 A를 가지는 이성분계 혼합물을 상압 조건하에서 운전되는 Figure 5의 첫 번째 증류

Table 2. Heat of vaporization for several organic solvents

Component	Heat of vaporization (kJ kg <sup>-1</sup> )
Water	2,265
Benzene	394
Toluene	364
Methanol	1,101
Ethanol	839

탑인 T01의 중간부로 주입하면 탑상제품으로 공비 혼합물 직전의 A 조성을 갖는 혼합물이 얻어지고, 탑저 제품으로 B의 조성을 가지는 거의 순수한 물이 얻어진다. 한편 첫 번째 증류탑의 탑상 제품의 압력을 두 번째 증류탑의 운전압력만큼 펌프 P01을 이용하여 높은 다음에 두 번째 증류탑의 중간 부로 주입하면 탑상 제품으로 공비 혼합물 직후의 C 조성을 갖는 혼합물이 얻어지고, 탑저 제품으로 거의 순수한 THF인 D 조성을 갖는 혼합물이 얻어진다. 두 번째 증류탑의 탑상 제품은 밸브에 의해서 압력을 낮춘 후에 원료와 혼합한 다음에 첫 번째 증류탑으로 주입한다. 압력변환 증류공정의 장점은 공비증류공정에서 사용하는 공비점 분리제나 추출증류공정에서 사용하는 용매가 필요하지 않다는 장점이 있으나, 두 기의 증류탑 모두 공비점 근처에서 조업하기 때문에 에너지 소모량이 많아질 수 있다는 단점이 있을 수 있다.

네 번째 방법은 물과 에탄올 혼합물은 10 kPa 근처의 감압 조건하에서는 공비점이 사라지기 때문에 10 kPa 이하의 저압 조건하에서 증류탑을 조업하면 한 기의 증류탑만으로 거의 순수한 에탄올을 얻어낼 수 있다. 하지만 운전압력이 10분의 1 기압으로 낮아지면 증기의 부피가 10배 가량 증가하기 때문에 증류탑의 직경은 3배 가량 증가한다. 그리고 탑상 제품이 거의 순수한 에탄올이기 때문에 에탄올의 끓는점은 10 kPa 조건하에서 29 °C로 낮아져서 냉각수를 냉매로 사용할 수 없으므로 별도의 냉동 시스템이 필요하다.

물-에탄올 공비 혼합물로부터 순수한 에탄올을 분리하기 위해서는 벤젠, 사이클로헥산 또는 노말 펜탄 등과 같은 공비점 분리제를 사용한 공비증류공정을 통해서 에탄올을 생산하는 것이 통상적이다. 이에 본 연구에서는 에탄올 수용액으로부터 고순도 에탄올을 생산하는 추출증류공정에 대해서 용매로써 DMSO와 EG를 사용하고 2기의 증류탑 배열과 3기의 증류탑 배열 사이의 에너지 소모량과 용매 사용량에 대한 비교 연구를 수행하였다[12].

## 2. 열역학 이론

### 2.1. 추출증류공정에 사용하는 열역학 모델식

혼합물의 기액 상평형 계산은 증기상과 액상의 혼합물 중의 성분 'i'의 휘발성을 모두 상태방정식 모델식을 적용하는 one model approach와 액상에서 혼합물 중의 성분 'i'의 휘발성은 활동도계수 모델식을 적용하고 증기상의 혼합물 중의 성분 'i'는 상태방정식 모델식을 적용하는 two model approach로 나눌 수 있다. 다음의 Equation (1)에는 one model approach를 나타내었다.

$$\hat{\phi}_i^v y_i = \hat{\phi}_i^l x_i \quad (1)$$

위의 Equation (1)에서 증기상 또는 액상에서 혼합물 중의 성분 'i'의 휘발성계수 표현식은 다음의 Equation (2)에 나

타내었다.

$$\ln \hat{\phi}_i = -\frac{1}{RT} \left[ \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln Z \quad (2)$$

위의 Equation (2)에서 적분기호 안의 압력 P에 대한 표현식은 Soave-Redlich-Kwong[13]이나 Peng-Robinson[14] 상태방정식으로 계산할 수 있다. 아래의 Equation (3)과 (4)에는 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식과 Peng-Robinson 상태방정식의 functional form을 나타내었다.

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

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b) - b(v-b)} \quad (4)$$

한편 다음의 Equation (5)에는 two model approach를 나타내었다.

$$\hat{\phi}_i^v y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap}(T) \quad (5)$$

위의 Equation (5)에서 증기상에서 혼합물 중의 성분 'i'의 휘발성계수 표현식은 Equation (2)를 이용하고 액상에서 혼합물 중의 성분 'i'의 활동도계수는 다음의 Equation (6)과 같이 과잉 Gibbs 자유에너지 표현식과 활동도계수 사이의 관계식을 이용한다.

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (nG^{ex}/RT)}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (6)$$

여기에서 액체 활동도계수  $\gamma_i$  표현식은 Renon 등이 제안한 NRTL 액체활동도계수 모델식[15]을 사용하는데, 이는 다음의 Equation (7)과 같이 표현된다.

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

### 2.2. NRTL 액체활동도계수 모델식을 이용한 각각의 이성분계 상평형 데이터의 추산

다음의 Figure 6에서 Figure 10 사이에는 에탄올-물, 에탄올-DMSO, 에탄올-EG, 물-DMSO 및 물-EG 사이의 기액 상평형 실험 데이터와 NRTL 모델식을 사용한 추산을 나타내었다. 또한 Table 3에는 Figure 6에서 Figure 10 사이에 나타난 각각의 이성분계에 대한 NRTL 이성분계 상호작용 매개변수를 나타내었다.

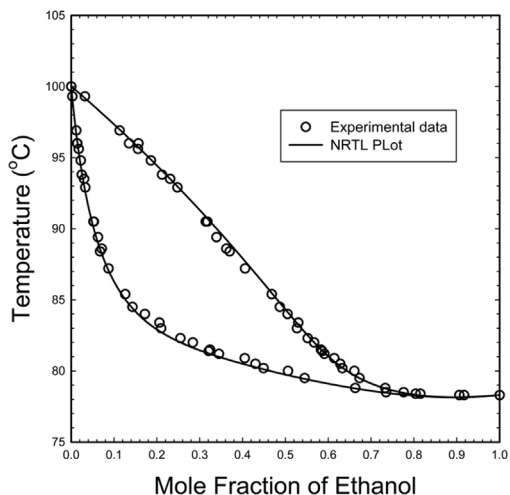


Figure 6. Experimental data for ethanol and water binary system at 1 atm and its prediction with NRTL model.

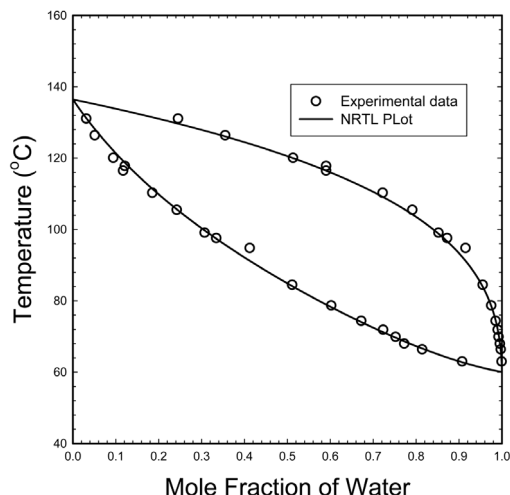


Figure 9. Experimental data for water and DMSO binary system at 150 mmHg and its prediction with NRTL model.

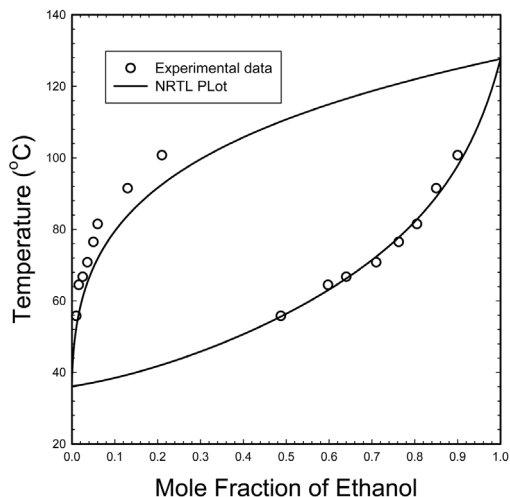


Figure 7. Experimental data for ethanol and DMSO binary system at 14.665 kPa and its prediction with NRTL model.

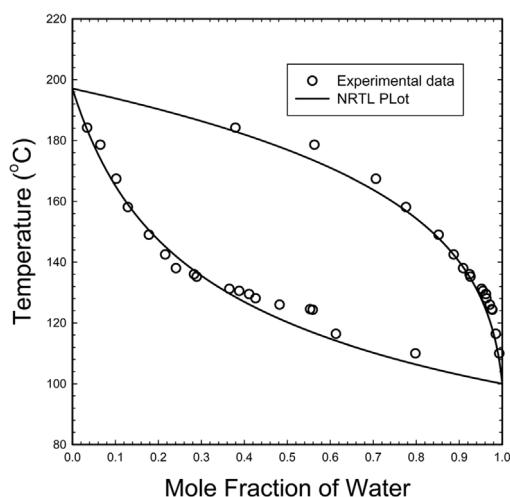


Figure 10. Experimental data for water and EG binary system at 1 atm and its prediction with NRTL model.

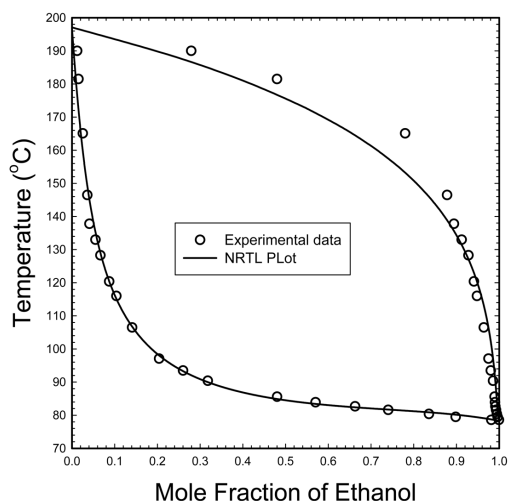


Figure 8. Experimental data for ethanol and EG binary system at 14.665 kPa and its prediction with NRTL model.

Table 3. NRTL binary interaction parameters built-in PRO/II database for several binary systems

Component 1	Component 2	A <sub>12</sub> , A <sub>21</sub>	B <sub>12</sub> , B <sub>21</sub>	α <sub>12</sub>
Ethanol	water	0.498538 1.015340	-456.0020 536.2640	0.1448
Ethanol	DMSO	-	-24.7479 -225.2124	0.7907
Ethanol	EG	-	827.3160 -102.5400	0.3704
Water	DMSO	-	1,203.7700 -524.8210	0.6615
Water	EG	-	1,888.7500 -1,445.4700	0.0773

### 3. 전산모사

#### 3.1. 2기의 증류탑 배열

다음의 Table 4에는 위의 Figure 2에 나타난 2기의 증류탑 배열을 사용한 추출증류공정에 대해서 전산모사를 위한 입력 조건을 나타내었다. Table 4에 의하면 추출증류탑과 용매 회수탑의 이론단수는 상부 응축기와 하부 재비기를 포함하여 25 단으로 결정하였으며, 환류비는 두 기의 증류탑 모두 용매에 대해서 동일한 조건을 유지하기 위해서 2로 고정하였다. 에탄올의 순도는 99.7 wt% 이상으로 정하였으며, 용매 회수탑 상부에서 폐수 중의 에탄올의 함량은 500 ppm by weight 이하

**Table 4.** Process simulation input conditions for two columns configuration

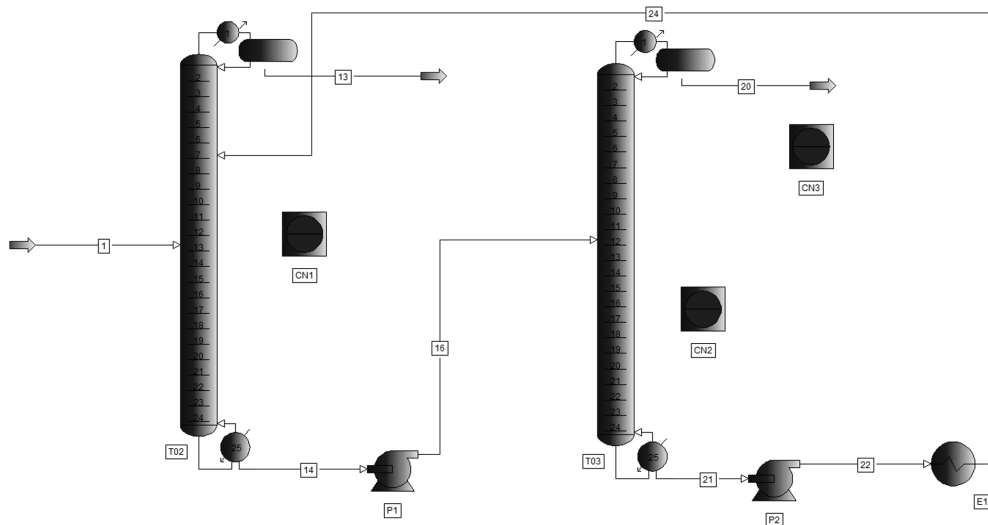
Item	DMSO	EG
T01 tray number	25	25
T02 tray number	25	25
T01 reflux ratio	2	2
T02 reflux ratio	2	2
Feedstock feed tray location to T01 column	13	13
Solvent feed tray location to T01 column	7	7
Rich solvent feed tray location to T02 column	12	12
Ethanol purity at T01 top product	99.7 wt%	99.7 wt%
Ethanol impurity at T02 top stream	500 ppm by weight	500 ppm by weight
Water impurity at T02 bottom stream	100 ppm by weight	100 ppm by weight
Column bottom temperature at T02 bottom	150 °C	150 °C

**Table 5.** Process simulation result summary for two columns configuration to obtain a nearly pure ethanol from water through an extractive distillation process between DMSO and EG solvents

Item	DMSO	EG
T01 condenser duty, 10 <sup>6</sup> kcal h <sup>-1</sup>	-0.7749×10 <sup>6</sup>	-0.7747×10 <sup>6</sup>
T02 reboiler duty, 10 <sup>6</sup> kcal h <sup>-1</sup>	2.1478×10 <sup>6</sup>	2.3534×10 <sup>6</sup>
T02 condenser duty, 10 <sup>6</sup> kcal h <sup>-1</sup>	-5.9103×10 <sup>6</sup>	-5.8346×10 <sup>6</sup>
T02 reboiler duty, 10 <sup>6</sup> kcal h <sup>-1</sup>	5.6598×10 <sup>6</sup>	5.6865×10 <sup>6</sup>
Total cooling water consumptions, ton h <sup>-1</sup>	836	826
Total steam consumptions, kg h <sup>-1</sup>	16,257	16,707
Solvent feed flow rate, kg h <sup>-1</sup>	18,362	18,000
T02 column top pressure, kPa	210	100

로 고정하였다. 또한 용매 회수탑 하부의 용매 중에 함유되어 있는 수분의 함량은 100 ppm by weight 이하로 정하였다. 용매 회수탑 하부의 온도는 150 °C 이하가 되도록 두 용매를 사용한 용매 회수탑의 운전 압력을 조절하도록 하였다.

Figure 11에는 PRO/II with PROVISION 9.4를 활용하여 2기의 증류탑 배열을 이용한 전산모사 결과에 대한 플로우시트를 나타내었다. 한편 Table 5에는 2기의 증류탑 배열을 사용하는 추출증류공정을 활용하여 거의 순수한 에탄올을 얻어내기 위한 DMSO 용매와 EG 용매 사이의 전산모사 결과를 비교하였다. 다음의 Table 5를 보면 총 응축기의 heat duty의 경우에는 DMSO를 사용한 경우가 EG를 사용한 경우보다 조금 더 많고 따라서 냉각수 소모량도 조금 더 많은 것을 알 수 있다. 하지만 총 재비기의 heat duty는 DMSO를 사용한 경우가 EG를 사용한 경우보다 더 적음을 알 수 있다. 한편 용매의 사용량은 DMSO의 경우가 EG의 경우보다 약간 더 많지만 용매 회수탑의 운전압력은 DMSO를 사용한 경우가 210 kPa로써 EG를 사용한 경우의 100 kPa보다 2배 이상 높음을 알 수 있다. 용매 회수탑의 운전압력이 높으면 증류탑의 직경을 줄



**Figure 11.** Process flow sheet for two columns configuration for the separation of ethanol from water using an extractive distillation process.

일 수 있는 장점과 함께 감압 증류탑이므로 진공 펌프의 용량을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 하지만 전체적으로 보았을 때 2기의 증류탑 배열에서는 용매 사이의 차이점은 그다지 크지 않다고 할 수 있다.

### 3.2. 3기의 증류탑 배열

다음의 Table 6에는 위의 Figure 3에 나타난 3기의 증류탑 배열을 사용한 추출증류공정에 대해서 전산모사를 위한 입력 조건을 나타내었다. Table 6에 의하면 농축기 및 추출증류탑과 용매 회수탑의 이론단수는 상부 응축기와 하부 재비기를

**Table 6.** Process simulation input conditions for three columns configuration

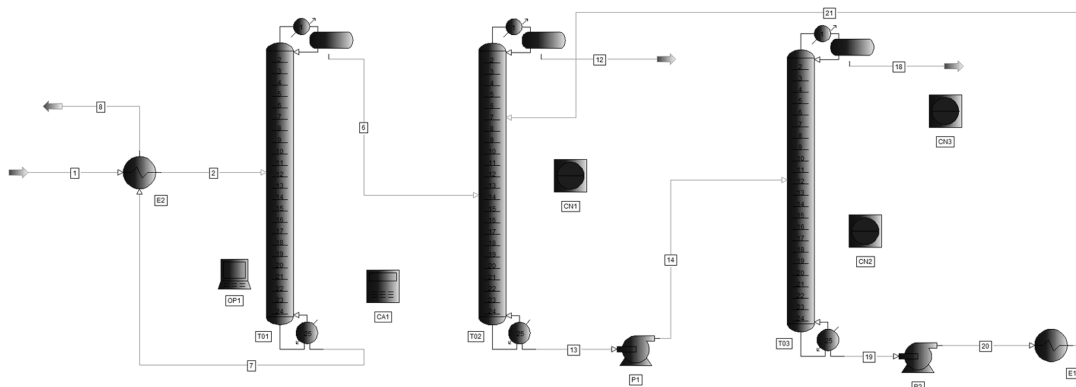
Item	DMSO	EG
T01 tray number	25	25
T02 tray number	25	25
T03 tray number	25	25
T01 reflux ratio	adjusted	adjusted
T02 reflux ratio	2	2
T02 reflux ratio	2	2
Feedstock feed tray location to T01 column	12	12
Feedstock feed tray location to T02 column	14	14
Solvent feed tray location to T02 column	7	7
Rich solvent feed tray location to T03 column	12	12
Ethanol purity at T02 top product	99.7 wt%	99.7 wt%
Ethanol impurity at T03 top stream	500 ppm by weight	500 ppm by weight
Water impurity at T03 bottom stream	100 ppm by weight	100 ppm by weight
Column bottom temperature at T03 bottom	150 °C	150 °C

포함하여 각각 25단으로 결정하였으며, 환류비는 세 기의 증류탑 모두 용매에 대해서 동일한 조건을 유지하기 위해서 2로 고정하였으나 농축기의 환류비에 대해서는 총 재비기의 heat duty의 합이 최소가 되도록 최적화 작업을 수행하였다. 에탄올의 순도는 99.7 wt% 이상으로 정하였으며, 용매 회수탑 상부에서 폐수 중의 에탄올의 함량은 500 ppm by weight 이하로 고정하였다. 또한 용매 회수탑 하부의 용매 중에 함유되어 있는 수분의 함량은 100 ppm by weight 이하로 정하였다. 용매 회수탑 하부의 온도는 150 °C 이하가 되도록 두 용매를 사용한 용매 회수탑의 운전 압력을 조절하도록 하였다.

Figure 12에는 PRO/II with PROVISION 9.4를 활용하여 3기의 증류탑 배열을 이용한 전산모사 결과에 대한 플로우시트를 나타내었다. 한편 Table 7에는 3기의 증류탑 배열을 사용하는 추출증류공정을 통하여 거의 순수한 에탄올을 얻어내기 위한 DMSO 용매와 EG 용매 사이의 전산모사 결과를 비교하였다. 우선 Table 5와 Table 7을 비교해 보면 동일한 용매를 사용한다 하더라도 2기의 증류탑 배열에 비해서 3기의 증류탑 배열을 사용하면, 냉각수 소모량과 스팀 소모량 측면에

**Table 7.** Process simulation result summary for three columns configuration to obtain a nearly pure ethanol from water through an extractive distillation process between DMSO and EG solvents

Item	DMSO	EG
T01 condenser duty, $10^6 \text{ kcal h}^{-1}$	-0.6234 $\times 10^6$	-0.6221 $\times 10^6$
T01 reboiler duty, $10^6 \text{ kcal h}^{-1}$	0.7074 $\times 10^6$	0.7061 $\times 10^6$
T02 condenser duty, $10^6 \text{ kcal h}^{-1}$	-0.7803 $\times 10^6$	-0.7813 $\times 10^6$
T02 reboiler duty, $10^6 \text{ kcal h}^{-1}$	-0.9323 $\times 10^6$	1.0237 $\times 10^6$
T03 condenser duty, $10^6 \text{ kcal h}^{-1}$	-0.2456 $\times 10^6$	-0.2424 $\times 10^6$
T03 reboiler duty, $10^6 \text{ kcal h}^{-1}$	0.2069 $\times 10^6$	0.1874 $\times 10^6$
Total cooling water consumptions, $\text{ton h}^{-1}$	206	206
Total steam consumptions, $\text{kg h}^{-1}$	3,837	3,983
Solvent feed flow rate, $\text{kg h}^{-1}$	2,205	2,697
T03 column top pressure, kPa	210	100



**Figure 12.** Process flow sheet for three columns configuration for the separation of ethanol from water using an extractive distillation process.

서 3기의 증류탑 배열이 2기의 증류탑 배열에 비해서 소모량이 두 용매의 경우에 모두 대폭적으로 줄어드는 것을 알 수 있다. 그 이유는 바로 두 종류의 용매 모두 첫 번째 증류탑인 농축기 하부에서 수분을 액상으로 제거하기 때문이다. 농축기 하부에서 액상류로 얻어지는 수분은 원래 2기의 증류탑 배열에서는 용매 회수탑 상부에서 제거하기 때문에 3기의 증류탑 배열에서는 그 수분의 잠열만큼의 스팀 소모량을 줄일 수 있다. 한편 Figure 12에서 3기의 증류탑 배열에서 두 용매 사이의 차이는 거의 없으나 전체적으로 DMSO 용매를 사용하는 것이 재비기에서 스팀 소모량에 있어서 조금 더 적게 소모됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 DMSO와 EG 용매를 이용하여 에탄올 수용액으로부터 99.7 wt% 이상의 고순도 에탄올을 생산하기 위한 추출증류공정에 대해서 2기의 증류탑 배열과 3기의 증류탑 배열 사이의 공정을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 용매를 사용한 에탄올 탈수 추출증류공정의 전산모사에는 NRTL 액체활동도계수 모델식이 적합한 열역학 모델식임을 알 수 있었으며, 각각의 이성분계 기액 상평형 실험 데이터와 PRO/II with PROVISION 9.4에 내장되어 있는 이성분계 상호작용 매개변수가 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.

둘째, 2기의 증류탑 배열보다 3기의 증류탑 배열을 적용하는 것이 에너지 소비 측면에서는 매우 효율적임을 알 수 있었다. 이는 3기의 증류탑 배열을 사용하는 경우에 첫 번째 증류탑인 농축기의 상부에서 에탄올과 공비점 직전까지 농축함으로써 하부에서 수분을 제거할 수 있어서 용매 회수탑 상부에서 얻어지는 물의 양이 줄어들기 때문에 원료 중에 포함되어 있는 액상의 수분을 증발시키기 위한 스팀 소모량을 줄일 수 있기 때문이다. DMSO 용매를 사용하는 경우에 3기의 증류탑 배열을 사용하면 2기의 증류탑 배열에 비해서 냉각수 소모량은 836 ton h<sup>-1</sup>에서 206 ton h<sup>-1</sup>로 줄어들었으며, 스팀 소모량은 16,257 kg h<sup>-1</sup>에서 3,837 kg h<sup>-1</sup>로 사용량이 줄어들었다. 한편 EG를 용매로 사용하는 경우에는 냉각수 소모량은 826 ton h<sup>-1</sup>에서 206 ton h<sup>-1</sup>로 줄어들었으며, 스팀 소모량은 16,707 kg h<sup>-1</sup>에서 3,983 kg h<sup>-1</sup>로 사용량이 줄어들었음을 알 수 있었다.

셋째, 용매로써 DMSO와 EG의 성능의 차이는 크지 않았으나, 용매 회수탑의 운전압력은 DMSO 용매의 경우에는 210 kPa이고, EG 용매의 경우에는 100 kPa임을 알 수 있었다. 따라서 DMSO 용매의 경우에 용매 회수탑의 직경을 좀 더 줄일 수 있었으며, 진공도에 따른 진공펌프 용량이 좀 더 줄어들 것이 예측된다.

#### 감사

본 연구는 2015년도 동양대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었음.

#### Nomenclature

$T$	: Temperature [K]
$P$	: Pressure [kPa]
$v$	: Molar volume [m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$R$	: Gas constant [J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$Z$	: Compressibility factor
$G_{ij}$	: NRTL binary interaction parameter
$G^{ex}$	: Excess Gibbs free energy
$P_i^{vap}(T)$	: Vapor pressure of component $i$ at temperature $T$
$a$	: Energy parameter in a cubic equation of state
$b$	: Size parameter in a cubic equation of state
$x_i$	: Liquid mole fraction of component $i$
$y_i$	: Vapor mole fraction of component $i$

#### Greek Symbols

$\alpha$	: Alpha function
$\gamma$	: Activity coefficient
$\phi$	: Fugacity coefficient
$\tau$	: NRTL binary interaction parameter

#### References

1. Cho, J. H., Park, J. K., and Jeon, J. K., "Comparison of Three- and Two-Column Configurations in Ethanol Dehydration Using Azeotropic Distillation," *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 206-215 (2006).
2. Cho, J. H., and Jeon, J. K., "Optimization Study on the Azeotropic Distillation Process for Isopropyl Alcohol Dehydration," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(1), 1-7 (2006).
3. Cho, J. H., and Jeon, J. K., "A Study on the Optimization of Process for Ethanol Dehydration Azeotropic Distillation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(4), 474-481 (2005).
4. Wang, C. J., Wong, D. S. H., Chien, I. L., Shih, R. F., Liu, W. T., and Tsai, C. S., "Critical Reflux, Parametric Sensitivity, and Hysteresis in Azeotropic Distillation of Isopropyl Alcohol + Water + Cyclohexane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2835-2843 (1998).
5. Arifin, S., and Chien, I. L., "Combined Preconcentrator/Recovery Column Design for Isopropyl Alcohol Dehydration Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2535-2543 (2007).
6. Knight, J. R., and Doherty, M. F., "Optimal Design and Synthesis Of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 564-572 (1989).
7. Doherty, M. F., and Malone, M. F., *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill, New York, 189-203 (2001).
8. Douglas, J. M., *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, New York, 163-215 (1988).
9. Abu-Eishah S. I., and Luyben, W. L., "Design and Control



- of a Two-column Azeotropic System,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 132-140 (1985).
10. Knapp, J. P., and Doherty, M. F., “Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences,” *AIChE J.*, **36**, 969-984 (1990).
  11. Abu-Eishah, S. I., and Luyben, W. L., “Design and Control of a Two-column Azeotropic System,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 132-140 (1985).
  12. Wu, X. F., Nho, J. H., Kim, D. S., and Cho, J. H., “Comparison of Energy Consumption of Two-Column Configuration and Three-Column Configuration in the Extractive Distillation Process for High Purity Refinement of Isopropyl Alcohol,” *Asian J. Chem.*, **26**(16), 5223-5229 (2014).
  13. Soave, G., “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State,” *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203 (1972).
  14. Peng, D. Y., and Robinson, D. B., “A New Two-Constant Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**(1), 59-53 (1976).
  15. Renon, H., and Prausnitz, J. M., “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures,” *AIChE J.*, **14**(1), 135-144 (1968).