

공비증류공정의 열역학적 해석 및 대체용매 개발을 통한 청정공정 기술개발

최형철, 김종환, 박상진*
 동국대학교 생명화학공학과
 (sjpark@dgu.edu*)

The Study on the thermodynamic analysis and develop alternative entrainer for the azeotropic process

Hyeungchul Choi, Jonghwan Kim, Sangjin Park*
 Department of Biochemical and Chemical Engineering, Dongguk University
 (sjpark@dgu.edu*)

서론

공비증류 공정의 기본설계를 위해서 증류탑의 조작압력을 포함하는 이성분계의 기액평형데이터와 경사분리기(Decanter)의 온도에서의 액-액 상평형 data가 필요하다 분리공정에서 제품의 순도와 수율을 맞추고 유틸리티 소요량을 최소로 하는 조업조건을 결정하기 위해서는 증류탑의 압력, 경사분리기의 온도, 환류비, 환경친화적인 분리용매의 선정이 성공적인 공비 분리공정의 기술개발에 중요한 열쇠가 된다. 본 연구에서는 무수알콜 제조공정, IPA공정, SBA 공정, 용매 회수공정 등 환경산업, 화학 및 전자산업 등에서 많이 이용되는 공비증류공정에 대한 기존의 용매를 대체할 용매의 선택 및 그에 따른 공정설계 모델 개발을 목표로 하고 있다. 이를 위하여 공비 증류공정 시스템의 기액 및 액-액 상평형 데이터 구축과 열역학 예측식을 개발 하기 위하여 기액 data는 기존의 data를 이용하였고 water-entrainer-alcohol의 삼성분계는 ethanol, IPA, SBA등을 이용해 액-액 상평형 실험을 통하여 삼성분계 data를 구하였다. 액-액 상평형 실험은 Water-Ethanol-Entrainer, Water-SBA-Entrainer, Water-IPA-Entrainer 계를 선정하였다. 실험은 각각의 삼성분계에 따라 각각 3개의 온도에서 수행되었다. 최저 bubble point를 갖는 물질의 bubble point 아래의 온도에서 상온인 상태를 가정하여 실험을 수행하였다. 실험을 통하여 구해진 data들은 액체 활동도 계수 모델을 이용하여 최적의 파라미터 값을 계산하고 이를 공정에 적용하였다. 이를 통하여 공비증류 공정설계의 근간이 되는 삼성분계 상평형도를 완성하고 공정조업최적화를 함으로서 제조공정에서의 순도 및 수율, 조업조건 등 적정 용매선정 및 공정의 환경친화성을 증대시킬 수 있는 청정공정 기술 개발을 목표로 한다.

본론

1. 공정개요

본 연구의 대상인 공비증류공정의 경우 혼합물간에 비이상성이 높고 공비점을 형성하기 때문에 한성분과 공비점을 형성하는 제 3의 물질 즉 분리용매제(entrainer)를 첨가하여 분리효과 및 효율을 높이는 공정이다. 일반적인 무수알콜 제조를 위한 에탄올의 공비증류공정은 기본적으로 Fig 1,과 같이 3기의 증류탑으로 구성되어 있다. 첫 번째 증류탑은 Concentrator로서 여기에서는 회석된 에탄올 수용액을 공비점 직전까지 농축시키는 역할을 한다. 두 번째 증류탑은 Azeo Column으로 탑저제품으로 99.9% 이상의 무수에탄올을 얻어내고 탑상류의 증기가 과냉각되어 액액 상분리가 경사분리기에서 이루어진 후 윗상은 증류탑으로 환류되고 아랫상은 세 번째 증류탑인 Stripper로 보내져서 에탄올과 공비점 분리제를 회수한 후 다시 Azeo Column으로 환류된다.

Fig 2를 보면 3기의 증류탑 대신에 2기의 증류탑만으로 거의 순수한 무수에탄올을 얻어

낼 수 있는데 Fig 1과 비교하면 Stripper를 없애고 대신에 Azeo Column의 탑상류를 최초의 원료액과 혼합하여 Concentrator가 Stripper의 역할을 함께 수행함으로써 초기 장치 투자비용을 절약할 수 있다.

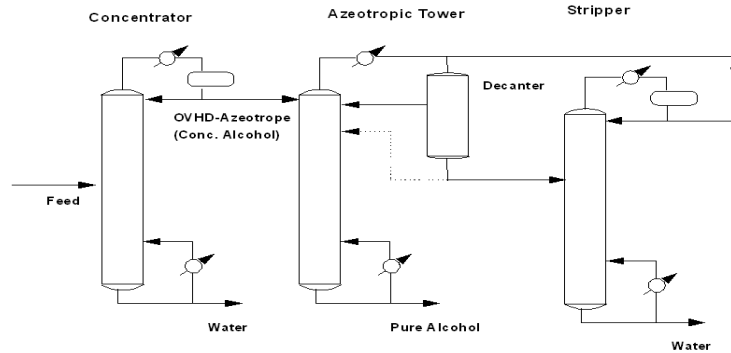


Fig. 1 Three-columns configuration in ethanol dehydration

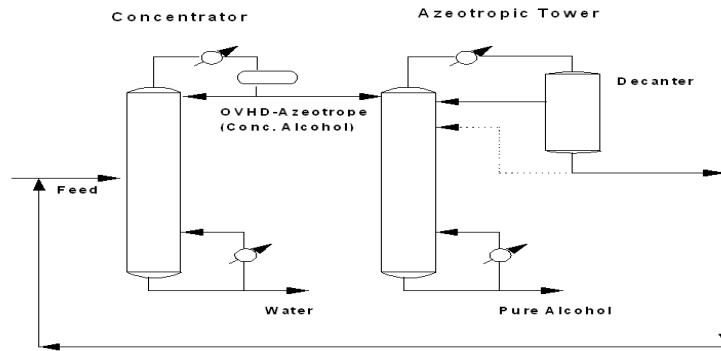


Fig. 2 Two-columns configuration in ethanol dehydration

2. 액-액 상평형 이론

공비증류 공정에서 decanter에서의 삼성분계 액-액 상평형데이터가 매우 중요하다. 본 연구에서는 경사분리기에서 액-액 삼성분계 데이터를 측정하였고 액체활동도 계수 모델을 적용하여 파라미터를 구하였다. 사용된 액체활동도 계수 모델은 NRTL식과 UNIQUAC를 적용하였다.

3. 경사분리기(Decanter)에 대한 액-액 상평형 실험

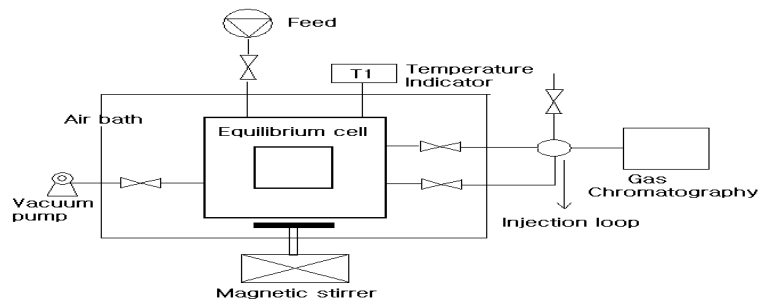


Fig. 3 The experimental apparatus for liquid-liquid equilibria at elevated temperature

삼성분계 액-액 상평형 실험에 사용한 시약은 Adrich사의 시판시약을 사용하였고 물은 실험실에서 3차증류하여 사용하였다. 위 시약들은 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였다. 삼성분계의 액-액 상평형 데이터를 측정하기 위해서 실험 장치는 static장치를 제작하였으며 장치의 전반적인 구성은 Fig. 3에 나타내었다. 실험은 평형셀 내부를 진공상태로 만들고 water-entrainer를 50:50으로 주입하고 이후에 alcohol을 10ml 추가하면서 평형셀 내의 온도를 바꾸면서 셀내에 삽입되어 있는 1/8 inch 튜브를 이용하여 채취하고 동시에 injection하여 GC로 시료를 분석하였다. 분석은 Gas Chromatography (Hewlett Packard, 5890 ser. II)를 이용하여 수행하였다. HP-FFAP(Crosslinked FFAP)(25m * 0.32mm * 0.52 μ m)column을 사용하였고 검출기로는 TCD(thermal conductivity detector) 적분기로는 천마 데이터 시스템의GC/LC analyzer를 사용하였다. Fig. 4는 Water-Entrainer- Ethanol 시스템을 실험에 의한 Tie-line data를 이용해 용해도 곡선을 나타낸 것이다.

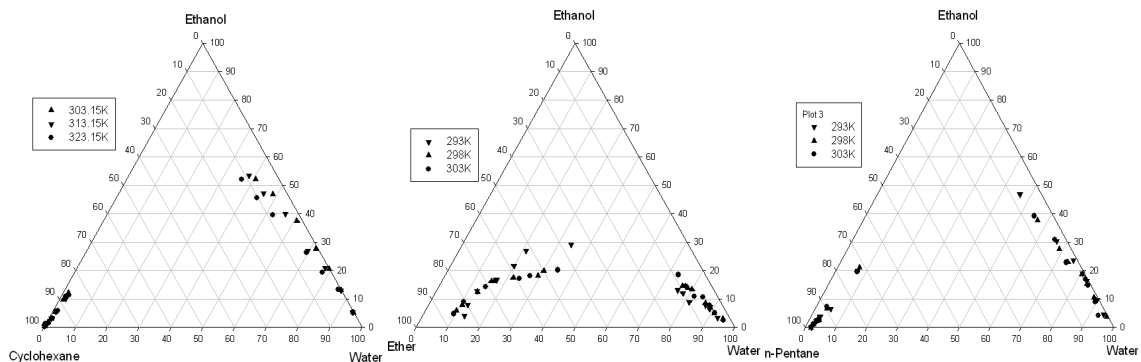


Fig. 4 Equilibrium compositions of the water-entrainer-ethanol system

액-액 상평형과 기-액 상평형의 실험에서 구한 실험값을 가지고 액체활동도 계수 모델인 NRTL, UNIQUAC모델을 적용하여 회귀분석된 파라미터를 가지고 공정모사를 수행하였다. 또한, concentrator, azeotower, decanter, stripper인 unit를 process simulation해서 Ethanol, IPA 공비증류에 적용하였다. 공비증류공정은 Doherty 등에 의해 여러 가지 공정을 제안했는데, 이 중에서 two column과 three column에 대한 공정모사를 수행하였다. 이 공정은 Decanter로 부터 concentrator로 recycle시키는 것으로 two column을 사용하는 것과 stripper를 추가한 three column인 것으로 나누어 공정모사를 수행하였다.

표 1. 3-column에서 Ethanol 공정모사 결과

Entrainer	3-column					2-column				
	Benzene	Cyclohexane	n-Pentane	DEE	DIPE	Benzene	Cyclohexane	n-Pentane	DEE	DIPE
Top Press.(kg/cm ²)	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38
Theo. Trays.	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Feed Tray	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Entrainer(Kg-mol)	218.3242	224.3987	293.0769	301.4803	272.2544	221.9438	189.9743	335.1697	323.2567	220.0280
Reboler 온도(°C)	89.6	90.4	103.6	90.2	90.1	89.6	90.3	89.6	89.5	90.6
Decnter 온도(°C)	45	25	20	15	30	45	25	20	15	30
Reboler Duty (MM*KCAL/HR)	4.1578	5.2099	2.5773	3.3228	4.1210	4.0213	5.1267	4.3061	4.1841	3.8428
Decanter Duty	-4.0710	-3.7156	-4.0216	-2.4306	-4.0038	-3.9361	-5.3047	-3.6774	-3.3574	-3.8035
Entrainer 회수율(%)	98.30	98.82	99.39	99.82	98.71	99.18	96.96	99.22	98.90	97.01
Ethanol Recovery(%)	99.99	99.99	99.99	99.37	99.72	99.99	99.99	99.99	99.16	99.38

표 2. 3-column, 2-column에서 IPA 공정모사 결과

Entrainer	3-Column			2-Column		
	Benzene	Cyclohexane	Hexane	Benzene	Cyclohexane	Hexane
Top Press.(kg/cm ²)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Theo. Trays.	20	20	20	20	20	20
Feed Tray	2	2	2	2	2	2
Entrainer(Kg-mol)	204.1110	154.4913	135.6125	210.1941	154.3473	137.6078
Reboler 온도(℃)	90.6	90.5	90.5	90.6	90.5	90.6
Condenser 온도(℃)	74.5	72.2	67.8	74.5	72.2	67.8
Reboler Duty (MM*KCAL/HR)	3.5727	2.5858	2.9620	3.6160	2.6551	3.9045
Condenser Duty	-3.5939	-2.6389	-2.9903	-3.6342	-2.7007	-3.9399
Entrainer 회수율(%)	99.999%	99.278%	99.999%	96.824%	99.293%	90.609%
Ethanol Recovery(%)	99.99%	99.99%	99.99%	99.99%	99.99%	99.99%

결론

삼성분계 액-액평형 데이터를 이용하여 액체활동도 계수 모델을 적용한 결과 온도가 증가할수록 용해도 곡선이 감소함을 알 수 있었다. Water(1)-Entrainer(2)-Alcohol(3)으로 각 entrainer별로 b.p점 이하인 온도에서 3개의 온도 구간에서 binodal curve와 tie line을 나타내었으며 측정된 tie line 데이터와 액체활동도 계수 모델인 NRTL과 UNIQUAC을 적용해서 예측된 파라미터를 가지고 계산된 tie line도 각각 나타내었다. Ethanol 공정에서 Entrainer는 cyclohexane, n-pentane, DIPE, DEE을 적용해 보았고 그 결과 n-pentane이 benzene을 제외하고 비교적 우수한 entrainer라는 사실을 입증할 수 있었다. IPA 공정에서는 hexane과 cyclohexane을 적용해보았고 그 결과 hexane이 cyclohexane보다 공비증류탑에서 비교적 우수한 용매로 판단되어 그 예로 reboiler의 b.p가 hexane이 cyclohexane보다 낮았다. 이것은 heating을 적게 해도 되므로 energy saving이 되어서 경제적이다. 또한, hexane이 decanter에서 층분리가 빨리 일어나고 운전시간이 단축되었다. SBA공정에서는 Ether계열의 entrainer가 사용되는데 본 연구에서는 entrainer로서 DSBE를 이용하여 SBA의 분리공정모사를 실시한 결과 높은 분리 효과를 얻을 수 있었다. 액체활동도 계수 모델인 NRTL, UNIQUAC model을 적용해 본 결과 NRTL model이 UNIQUAC model보다 더 잘 맞는다는 것을 알았다. Ethanol, IPA, SBA 공비증류공정에서 Feed에 70%(wt)인 Ethanol, IPA를 1차 증류하면 각각 78.343%, 87.108%, 81.76%까지 순도를 얻었다. 이것을 공비증류탑을 이용해서 증류한 결과 순도 99.9%까지 얻을 수 있었다. 이러한 공정모사를 통하여 Ethanol, IPA, SBA 분리공정에서 운전변수를 결정하기 위해서는 증류탑의 압력, decanter의 온도, 환류비 등의 선정을 공정모사를 통해서 적절하게 적용할 수가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. H. H., Jr., and Rice, J. Petrol. Technol., 4, 19, pp. 2-3, (1952)
2. Soemantri Widagdo and Warren D. Seider: "Azeotropic distillation", *AIChE*, 42(1), 96(1996)
3. 김성태, 조정호, 박상진, "열역학적 관점에서 본 국내 공정산업계의 기본설계 향상", *Chemical industry and technology*, 13, 1, pp. 77-87, (1995)
4. Carins, Furzer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1349, (1990)
5. SimSci Engineers, Ethanol Dehydration with Benzene, Simulation and Design considerations, SimSci Technical Bulletin No. 36