

## 열복합 증류탑을 이용한 알코올의 분리실험

박영민, 강현욱, 김영한\*  
 동아대학교 화학공학과  
 (yhkim@mail.donga.ac.kr\*)

## Experimental Distillation of Alcohol Using a Fully Thermally Coupled Distillation Column

Young Min Park, Hyun Woog Kang, Young Han Kim\*  
 Dept. of Chemical Engineering, Dong-A University  
 (yhkim@mail.donga.ac.kr\*)

## 서론

열복합 증류탑을 이용한 증류조작에서의 단점은 탑에서의 압력 설정이 어렵다는 것이다. 보통의 2탑 증류시스템에서는 탑의 압력을 각각 독립적으로 설정할 수 있지만, 열복합 증류탑은 전처리탑과 주탑 사이의 양방향 연결 때문에 독립적인 압력의 조장은 허용되지 않는다. 이 문제는 분리벽탑형 증류탑에서는 더욱 어려운 상황을 야기하는 원인이 된다. 예를 들어 기체농축공정의 경우[1], 두 탑들 사이의 압력 차이는 약 1,600kPa 정도로 크고, 열복합 증류탑의 응축기의 압력을 2탑 증류시스템의 첫 번째 탑의 설정하려면 냉매를 필요로 한다. 반면에, 두 번째 탑의 압력을 적용하면, 주탑에서 과도한 직경을 필요로 하게 된다.

열복합 증류탑에서 증기 흐름의 조장은 간단한 것이 아니며, 분리벽형은 종종 이런 문제들을 해결하기 위해 현장에서 널리 응용되고 있다. Agrawal 와 Fidkowski[2]는 증기 흐름을 쉽게 하기 위해서 압력 강하를 고려하여 열복합 증류탑의 전처리 탑과 주탑의 각 섹션을 분할하여 재배열하였다. 또, 열복합 증류탑에서 세 가지 제품의 조성 제어는 증류시스템의 폭 넓은 활용에 많은 어려움을 야기한다. 이를 고려하여 부분적으로 분리된 주탑을 사용하여 운전성을 개선한 연구[3]가 발표된 바 있다. 여기서는 주탑이 분리되어 상부 주탑의 재비기와 하부 주탑의 냉각기가 1개의 열교환기로 연결되어 필요한 에너지 소요량을 최소화 하는 열복합 증류탑의 구조를 유지하면서 탑의 운전성을 분리함으로써 운전성을 개선하려는 제안이었다.

본 연구에서는 기존의 열복합 증류탑의 증기흐름을 쉽게 하고 운전성을 개선하기 위하여 주탑을 분리한 구조를 사용한 열복합 증류탑의 운전성을 알코올 혼합물을 이용한 실험을 통하여 실제 탑의 분리성능을 조사해보았다. 또 실험결과를 HYSYS를 이용한 시뮬레이션의 결과와 비교하여 해석하였다.

## 증류탑의 설계

제안된 시스템은 변형된 열복합 증류탑이기 때문에 탑 설계는 구조설계 절차[4]를 사용하여 열복합 증류탑의 설계부터 시작하였다. 원료의 조성을 이용하여 전처리탑의 탑내 액조성 분포를, 중간제품의 조성을 이용하여 주탑의 액 조성분포를 각각 평형단 계산을 이용하여 실시한다. 공급단과 중간제품 생산단의 위치 또한 조성분포 계산결과로부터 단

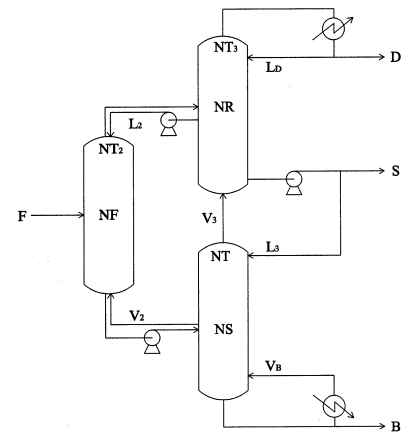


Fig. 1. A schematic diagram of a modified fully thermally coupled distillation column.

수를 읽어서 구할 수 있다. 전처리탑과 주탑 사이의 연결단은 두 연결단의 액조성의 차가 최소가 되는 단으로 결정하면 된다. 이렇게 구한 탑의 구조자료는 이상적인 최소단 탑의 구조정보이기 때문에 실제단의 단수는 최소단의 2배를 사용하였다. 원료의 공급단, 중간제품 생산단, 연결단의 위치도 동일하게 비례적으로 확장하였는데 이는 최소단 증류탑의 높은 열역학 효율을 유지하기 위함이다. 일단 구조적인 정보들이 결정이 되면, 주어진 제품 조성에 관한 액과 증기의 유량과 같은 조작변수들은 HYSYS 수치모사로부터 찾아내었다. 열복합 증류탑에 대한 구조 설계 절차에 대한 보다 상세한 설명은 아래에 나타내었다.

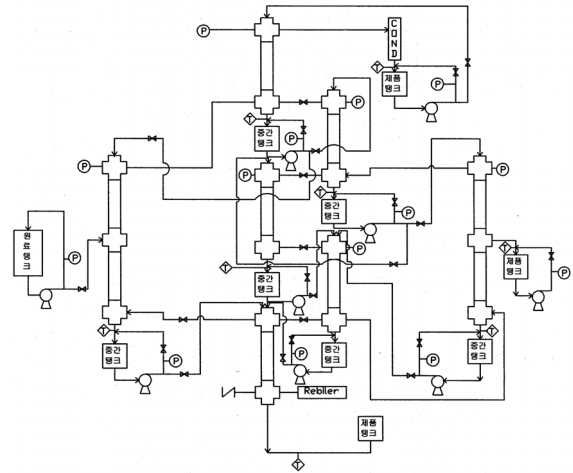


Fig. 2. Detail of distillation column.

전환류 조작에서 단의 증기 조성은 그 위의 액의 조성과 동일하다. 그러므로 전 처리탑에서 원료공급단 상부의 단들의 액 조성은 공급단의 조성으로부터 시작되는 평형단 계산법의 평형 관계로부터 계산되어 질수 있다. 포화상태로 액체원료가 공급되고, 원료 공급단의 조성이 원료의 조성과 같을 때, 공급단 바로 위의 액체 조성은 공급단의 증기의 조성과 같을 것이다. 공급단 상부의 단에서의 액 조성은 다음과 같이 순차적으로 계산된다.

$$x_{n+1,i} = K_{n,i}x_{n,i} / \sum_j K_{n,j}x_{n,j} \tag{1}$$

여기서 K는 평형상수이다. 이 계산은 전처리 탑의 최상단까지 연속적으로 행하여진다. 전처리탑의 최상단 조성은 아래에 설명하는 주탑의 조성 분포와의 비교를 통해서 연결단 사이의 조성차이가 최소가 되도록 결정되어진다. 공급단 하부의 단들에 대해서는 같은 방식이 식 (1)의 변형된 식에 의해서 계산되어진다. 공급단 아래의 단들의 액체 조성은 다음의 식을 사용하여 평형단 계산에 의해 구해진다.

$$x_{n-1,i} = x_{n,i} / [K_{n-1,i} \sum_j (x_{n,j} / K_{n-1,j})] \tag{2}$$

식(1)과 식(2)의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 식(2)의 평형상수가 함축적 정보를 가지고 있으며 이것은 간단한 최적화 계산을 이용하여 알아낼 수 있다. 원료의 조성이 공급단의 바로 아랫단의 증기 조성과 같기 때문에 공급단의 액조성은 평형관계를 이용하여 하부단의 증기의 조성으로부터 얻어진다. 이렇게 전처리탑의 최하단까지 연속적으로 계산을 진행한다.

주탑의 설계에 있어 계산은 중간제품의 조성에서부터 시작되며, 그리고 전체 계산과정은 전처리탑의 설계에서 사용되었던 것과 같은 방법을 사용하여 반복된다. 최상단과 최하단에서의 조성은 상부제품과 하부제품의 조성과 일치해야 한다. 이때의 단수는 주탑의 최저단수이다. 실제적인 증류탑에서는 증류탑의 설계의 일반 설계기준을 이용하여 최소단의 2배를 사용하였다. 주탑과 전처리 탑의 연결단에서의 조성의 차이는 비가역 혼합을 일으키고, 이것은 열복합 증류탑의 열역학적 효율을 저하시킨다. 그러므로 연결단의 조성은 비슷한 것이 좋다. 조성차이를 최소로 하기 위해 전처리 탑과 주탑의 탑내 액체조성을 비교하여 연결단들을 결정하였다. 최소단의 구조로부터 실제적인 탑구조로 적절히 단수를 늘리는 것에 의해 높은 열역학적 효율의 증류탑구조가 유지된다. 최소단 구조로부터 실제적인 탑 시스템으로의 확장에 대한 2의 확장계수는 실무적인 증류탑 설계에서

보통 사용하는 기준이다. 주탑과 전처리탑의 총단수는 이 계수를 사용하여 얻어지며, 원료공급단의 위치, 중간제품 생산단과 연결단들도 탑의 상부로부터 단수를 계산하여 얻는다.

그림 1의 분리주탑 시스템은 중간제품 생산단의 위치를 기준으로 상부와 하부탑으로 분리된다. 원래의 열복합 증류탑의 주탑은 상부와 하부탑으로 분리되어 있고, 증기와 액체의 이동으로 서로 연결되어 있다. 상부 주탑의 바닥에 중간제품의 생산단을 설치하였기 때문에 중간 제품의 조성제어가 원래의 열복합 증류탑보다 용이하다. 제안된 시스템의 구조적 정보는 원래의 열복합 증류탑의 구조설계로부터 쉽게 구할 수 있다. 제안된 시스템의 구조설계의 결과를 표 1에 나타내었다. 상부주탑이 원래의 열복합 증류탑의 주탑의 중간제품 생산단 윗 부분으로부터 설계되며 하부탑은 주탑의 나머지에 해당됨을 알 수 있다. 주어진 조성의 제품을 얻기 위해서 위에서 구한 구조의 증류 시스템에 대한 운전 조건의 계산이 필요하다. 운전 변수는 계산된 제품 조성이 주어진 값에 도달할 때까지 반복계산의 시뮬레이션으로부터 얻어진다. 상업적인 설계 프로그램인 HYSYS가 여기서 사용되었기 때문에 알고 있는 증류탑 구조로부터 운전변수의 계산은 비교적 간단한 절차이다. 하부탑의 압력을 가장 높게 하였으며, 전처리탑은 그 다음으로 하였고, 그리고 상부의 주탑은 용이한 증기흐름을 위해 가장 낮게 설정하였다. 반면에, 액의 흐름은 증기 흐름과 반대의 방향이므로 압력이 높은 곳으로 흘러간다. 그러므로 증기의 흐름에 반대 방향의 액체흐름을 위해 펌프가 필요하다. 그림 1에 액의 이동을 위한 3개의 펌프를 나타내었으나 실험에서는 실제로 이보다 많은 펌프를 사용하였다. 증류탑 운전의 변수들은 원하는 제품조성이 구해질 때까지 시뮬레이션을 하여 얻었으며, 시뮬레이션의 결과인 운전변수들은 표 1에 요약 되었다.

Table 1. Tray numbers from structural design and operating conditions for the proposed and original fully thermally coupled distillation columns of alcohol process. Tray numbers are counted from top.

Name	Proposed			Original	
	Prefract	Upper	Lower	Prefract	Main
<b>Structural</b>					
number of trays	10	24	16	10	40
feed/side product interlinking stages	6	7	10	6	24
					7,40
<b>Operating</b>					
feed (kmol/h)	100.0	232.7	242.3	100.0	
overhead (kmol/h)		33.32	220.0		33.29
bottom (kmol/h)		133.4	33.34		33.37
side (kmol/h)		33.34			33.26
reflux (kmol/h)	155.0	307.6	100.3	290.1	282.9
vapor boilup (kmol/h)	220.0	89.33	294.2	492.9	272.1
heat duty (GJ/h)			12.3		11.4

## 결과 및 고찰

제안된 증류시스템의 성능평가를 위하여 실험공정이 활용되었다. 알코올 분리공정은 실험실에서 취급하기 용이한 압력범위에서 적절한 비점을 가지므로 증류실험에 적합하여 본 연구에서 사용하였다. 알코올 혼합물은 메탄올, 에탄올, 1-프로판올의 3 성분계이고 원료의 조성은 표 2에 나타내었다. 실험에서 얻어진 3 가지 제품의 조성과 원료의 조성은 기체 크로마토그래프를 사용하여 측정하였다. 증류탑 부분의 실제 설비 구조는 그림 2에 자세히 나타내었다. 증류단은 2인치 칼럼을 사용하였으며 내부는 간격 3 mm, 폭 1.2 m의 스텐 철망을 감아서 충전물로 사용하였다. 재비기에는 증기를 공급하여 가열하였으

며 유량의 조절은 측정온도를 참고하여 수동조작을 하였다. 증기관은 1/2 인치의 동관을 사용하였고 액의 흐름관은 3/8 인치 동관을 사용하였다. 표 1의 증류단수는 시뮬레이션에 사용한 단수이며, 실제 실험에서는 이에 비례하여 전처리탑은 1 m, 상부주탑은 2.4 m, 하부주탑은 1.6 m의 충전탑을 사용하였다. 충전탑의 높이가 충분하지 않아 실제 필요한 소요단수를 충족하지 못할 것으로 예상하였다. 실험에서 얻어진 제품의 조성을 비교하기 위하여 원료와 3 가지 제품의 조성을 표 2에 정리하였다. 원료의 조성과의 비교하여 상부제품에서는 메탄올의 조성이 22.2 % 증가하였고, 중간제품은 에탄올이 20.7 % 증가하였으며 하부제품은 1-프로판올이 37.6 %가 증가하였음을 보여주고 있다. 시뮬레이션에서 중간제품의 에탄올 조성이 90 % 이므로 실험에서의 증류탑 효율이 이론적인 탑효율에 훨씬 모자람을 알 수 있다. 회수율을 계산하면 메탄올, 에탄올, 1-프로판올이 각각 61 %, 58.8 %, 68 %에 해당한다. 실험실에서의 증류탑 설치 높이가 제한적이고 충전탑의 내부구조가 적절한 탑효율을 유지하기에는 부적당하여 실험결과가 시뮬레이션 결과를 만족시키지 못한 것으로 판단된다. 그러나 실험을 통하여 본 연구에서 제안한 분리주탑형 열복합 증류탑이 압축기를 사용하지 않고 분리조작이 가능함을 보여주고 있어 열복합 증류탑의 변형에 따라 운전성을 개선할 수 있음을 보여주고 있다.

본 연구에서는 열복합 증류탑의 운전성을 개선하기 위하여 주탑을 상부와 하부로 분리한 구조를 제안하고 그 설계방법을 설명하였으며 실제 운전이 가능한지를 2인치 증류탑으로 실험한 결과를 제시하였다. 실험은 메탄올, 에탄올, 1-프로판올의 3 가지 알코올 혼합물을 사용하여 실시하였으며 실험결과는 HYSYS를 이용한 시뮬레이션 결과와 비교하였다. 실험의 결과로부터 각각 성분의 회수율이 58.8 %에서 68 % 범위를 알았으며, 시뮬레이션 결과와의 비교에서 실험의 탑효율이 충분하지 못함을 알 수 있었다. 그러나, 본 제안의 열복합 증류탑을 압축기를 사용하지 않고 운전이 가능함을 보여 차후 실제 공정에 응용할 수 있음을 보였다.

Table 2. Experimental results of feed and product compositions and recovery. Units are in mol %.

Component	Feed	Overhead		% Recovery
		Bottom	Side	
methanol	52.9	75.1	33.3	22.7
ethanol	26.5	20.6	47.2	19.1
1-propanol	20.5	4.3	19.5	58.1
total amount		43	33	24

## 감사

본 연구는 에너지관리공단과 한국과학재단의 연구지원에 의해 수행되었음.

## 참고 문헌

- [1] Lee, J. Y., Y. H. Kim and K. S. Hwang "Design of Gas Concentration Process with Thermally Coupled Distillation Column Using HYSYS Simulation," *J. Control Auto. Syst. Eng.*, (in Korean) **8**, 842-846 (2002)
- [2] Agrawal, R. and Z. T. Fidkowski; "More Operable Arrangements of Fully Thermally Coupled Distillation Columns," *AIChE J.*, **44**, 2565-2568 (1998)
- [3] Kim, Y. H.; "An Alternative Structure of a Fully Thermally Coupled Distillation Column for Improved Operability," *J. Chem. Eng., Japan*, **36**, 1503-1509 (2003)
- [4] Kim, Y. H.; "Structural Design and Operation of a Fully Thermally Coupled Distillation Column," *Chem. Eng. J.*, **85**, 289-301 (2002)