

회분식 증류공정의 환류비 최적에 관한 연구

A Study on Optimal Reflux Ratio for Batch Distillation

이영상, 이의수

(Young-Sang Lee and Euy Soo Lee)

Abstract : We develop a model that can manipulate the reflux ratio of a batch distillation process in real time for optimal operations. Firstly, reflux ratio decision model for batch distillation unit was developed using the simple short-cut method. Secondly, more detailed rigorous method was applied to improve the accuracy of the model. Based on these models, operational strategies for the optimal reflux ratio was proposed. The results are illustrated with suitable examples and compared with the results using commercial simulator.

Keywords : optimal reflux ratio, batch distillation, control, simulation

I. 서론

다성분계 액체 혼합물을 분리해내는 방법들 중 화학산업에서 일반적으로 가장 널리 사용되는 단위공정은 증류공정이다. 증류공정은 운전방법에 따라 연속식과 회분식으로 구분되며, 그간 증류공정 운전의 최적화를 위한 다양한 연구는 대부분 연속식 증류공정을 대상으로 진행되어 왔다. 이는 대부분의 화학산업에서 대량생산에 적합한 연속식 증류공정 이 중점적으로 채택되었을 뿐만 아니라, 회분식 증류공정이 가지는 비정상상태의 특징[1]으로 인하여 그 해석에 어려움이 따랐기 때문이다. 그러나 최근에는 고부가가치의 다품종 소량 생산의 특징을 가지는 정밀화학산업이 발전함에 따라 회분 증류공정에 대한 중요성이 재인식되고 있으며, 이에 따라 초보적 단계에 머무르고 있는 회분식 증류공정의 최적 운전에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉회분식 증류 장치는 일반적으로 rectifying column과 stripping column으로 구분되나 최근에는 연속식 증류의 장점을 반영한 complex column 모델이 제시되는 등 회분식 증류의 장점과 연속 증류의 장점을 동시에 얻기 위한 다양한 형태의 증류탑 공정과 optimal recycle policy에 관한 연구가 진행되고 있다 [2,3].

회분식 증류 공정의 동적 거동을 모사하는 방법으로는 크게 short-cut method 와 rigorous method가 있다. Short-cut method는 다양한 가정을 도입하여 계산이 간단하고 빠른 반면 그 결과가 정확하지 않은 단점이 있다. 반면 rigorous method는 short-cut method에서 가정한 식들을 고려하고 에너지 수지를 포함하기 때문에 그 결과가 비교적 정확하지만 계산이 복잡하고 계산시간이 오래 걸린다[4-8].

최근 들어 컴퓨터의 발전에 따른 실시간 공정 운전 데이터 관리 기법의 발달로, 이를 이용한 공정 운전의 최적화를 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 그러나 회분식 증류공정의 최적 운전을 위한 실시간 환류비 제어의 경우에는 아직까지 현장의 적용이 가능한 만족할 만한 연구의 결과가 나오지 못하고 있다. 이는 회분식 증류 공정을 비교적 정확히 모사 하기 위하여는

rigorous method를 적용하여야 하나, 이 경우 최적환류비를 결정하기 위한 계산시간이 오래 걸리기 때문이다. 본 연구에서는 회분식 증류공정을 대상으로 최적환류비를 실시간으로 제어하기 위한 모델의 개발을 실시 하였 다(optimal reflux policy [9-16]). 우선 비교적 간단한 short-cut method로 회분식 증류공정을 모사한 경우를 대상으로 최적 환류비 결정 모델을 개발하였다. 이후 rigorous method를 적용하여 보다 정밀하게 회분식 증류공정을 모사한 경우에 대한 최적 환류비 모델의 개발을 연구하였다. 미분 방정식으로 표현되는 각 단의 물질수지와 에너지 수지식은 two point implicit method를 사용하여 적분하였으며, 적분식들은 matrix로 만들어 계산하였다. 본 연구에서 개발된 모델들은 상용화 된 모사프로그램과 비교하여 결과의 우수성을 검증 하였다.

II. Short-cut 모델 알고리즘

회분식 증류장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 회분식 증류에 대한 이론식들은 연속식 증류공정의 이론식들을 기초로 하여 Rayleigh 방정식을 적분하여 계산된다. Short-cut method를 이용하여 회분식 증류의 공정을 해석하기 위해서는 먼저 기존의 연속식 증류 모델에서의 Fenske equation, Underwood equation 과 Gilliland equation을 그대로 사용한다. 다만 Underwood equation의 경우는 연속식과는 달리 stripping section 과 rectifying section이 모두 존재하지 않고 단지 rectifying section에 대한 식만이 나오게 되므로 약간의 수정된 식을 사용 하게 된다[17]. Fenske equation은 bottom product와 top product가 없는 전환류(total reflux)의 개념으로 환류비가 무한대가 되는 시스템을 가리키며 (1)과 같이 주어진다.

$$N_{\min} = \frac{\ln \left(\left(\frac{x_{lk}}{x_{hk}} \right)_{\text{dist}} / \left(\frac{x_{lk}}{x_{hk}} \right)_R \right)}{\ln \alpha_{lk, hk}} \quad (1)$$

단수가 무한대가 되는 점에서의 환류비를 최소환류비 (minimum reflux)라 정의하며, 최소 환류비를 계산하는 방법으로

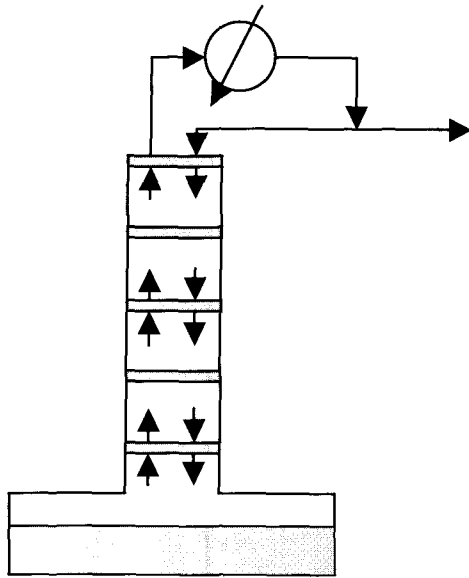


그림 1. 회분식 증류 장치의 개략도.
Fig. 1. Schematic of a batch distillation column.

Underwood equation을 사용하며 (2)와 같다.

$$V_{\min} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{Dx_{i,\text{dist}}}{1 - \frac{L_{\min}}{V_{\min} K_{i,R}}} \right) \quad (2)$$

Gilliland equation은 최소 단수(N_{\min}), 최소 환류비(R_{\min}) 과 실제 단수(N), 실제 환류비($R=L/D$) 사이의 관계를 나타내 주는 식으로 연속식 증류에서의 동일한 식을 사용한다.

Gilliland equation은 아래와 같다.

$0 \leq x \leq 0.01$ 인 경우

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 1.0 - 18.5715x$$

$0.01 \leq x \leq 0.90$ 인 경우

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 0.545827 - 0.591422x + \frac{0.002743}{x}$$

$0.90 \leq x \leq 1.0$ 인 경우

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 0.16595 - 0.16595x \quad (3)$$

여기서,

$$x = \frac{L/D - (L/D)_{\min}}{L/D + 1}$$

Still pot(bottom)에 남아있는 성분의 양을 계산하기 위해서 Rayleigh equation이 필요하며 아래 식과 같다.

$$\ln \frac{W}{F} = - \int_{x_n}^{x_f} \frac{dx}{y-x} \quad (4)$$

(1)에서 (4)로부터 (5)를 얻을 수 있으며, 이로부터bottom에 남아 있는 성분의 양을 계산할 수 있다.

$$x_{i,B} = x_{i,F} \exp \left[\frac{\left(\frac{\alpha_i^{N_{\min}} x_{lk,D}}{x_{lk,B}} - 1 \right)}{x_{lk,D} - x_{lk,B}} \Delta x_{lk,B} \right] \quad (5)$$

Short-cut 모델에 대한 계산 흐름도를 그림 2에 나타내었다.

III. Rigorous 모델 알고리즘

Rigorous method를 이용한 회분식 증류 공정의 모델링은 short-cut method와 마찬가지로 연속식 증류 공정 모델링을 기초 이론으로 하여, 회분식 증류 공정에 맞게 수학적 식을 수정 보완하여 사용된다. 회분식 증류공정은 연속식 증류공정과는 condenser와 still pot에서만 다른 식으로 나타나고, 그 외의 단에서는 물질수지와 에너지수지가 같으므로 동일한 식을 사용한다. condenser와 still pot의 물질수지와 에너지 수지식을 수정하여 연속식 증류공정 모델링과 동일한 방법으로 계산 하면, 회분식 증류공정의 모델링에 의해 운전조건에 따른 계산 결과를 얻을 수 있다. 회분식 증류공정은 start-up period와 product period로 나뉘어 운전되며, condenser에서의 물질수지 식과 에너지수지식이 서로 다르게 나타난다. 이는 start-up period가 제품이 나오지 않는 전환류로 운전되기 때문이며, 두 가지 운전조건에 따라 알맞은 식을 사용하여 계산하여야 한다.

회분식 증류 공정에서의 물질수지식은 연속식 증류 공정의 물질수지식과 마찬가지로 시간에 따른 미분방정식 형태로 나타나며 이러한 미분 방정식을 적분식으로 나타낸다. 연속식 증류공정에서의 마찬가지로 식을 간단히 하기 위하여 기상 hold-up U^V 는 액상 hold-up U^L 에 비해 상당히 적은 양이므로 무시하였으며 two-point implicit method를 이용하기 위해 물질수지식을 다음과 같이 수정하였다.

Mass balance

$$(v_{j+1,i} + l_{j,i} - v_{j,i} - l_{j,i}) + \sigma(v_{j+1,i}^0 + l_{j,i}^0 - v_{j,i}^0 - l_{j,i}^0) = \frac{u_{j,i}}{\phi \Delta t} - \frac{u_{j,i}^0}{\phi \Delta t} \quad (6)$$

$j=1$;

Start up period ($D=0$)

$$(v_{2,i} - l_{1,i}) + \sigma(v_{2,i}^0 - l_{1,i}^0) = \frac{u_{1,i}}{\phi \Delta t} - \frac{u_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \quad (7)$$

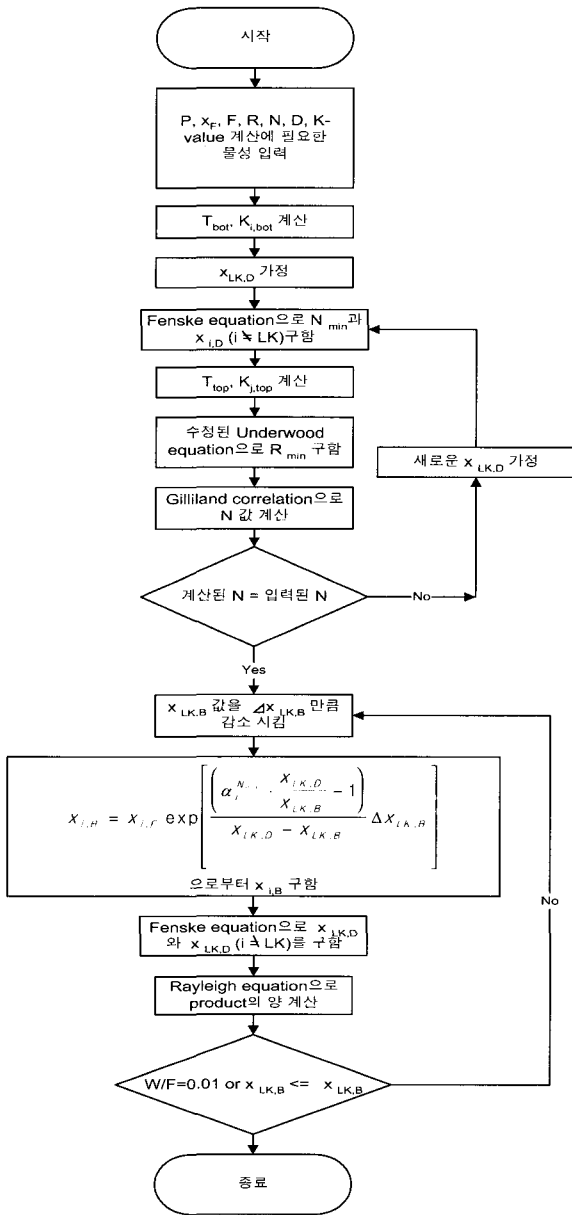


그림 2. Short-cut 모델에 대한 흐름도.
Fig. 2. Flowchart for short-cut model.

Product period

$$(v_{2,i} - l_{j,i} - d_i) + \sigma(v_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 - d_i^0) = \frac{u_{1,i}}{\phi\Delta t} - \frac{u_{1,i}^0}{\phi\Delta t} \quad (8)$$

(total condenser)

j=N;

$$(l_{N-1,i} - v_{N,i}) + \sigma(l_{N-1,i}^0 - v_{N,i}^0) = \frac{u_{N,i}}{\phi\Delta t} - \frac{u_{N,i}^0}{\phi\Delta t} \quad (9)$$

물질수지식의 $l_{j,i}$ 항을 없애기 위하여 기-액 평형식을 물질수지식과 같이 사용하여야 하는데, 이 때 필요한 기-액 평형식은 연속식 증류공정에 사용한 식과 동일한 식이며 다음과 같다.

$$y_{j,i} = K_{j,i}x_{j,i} \quad \text{or} \quad \frac{v_{j,i}}{V_j} = K_{j,i} \frac{l_{j,i}}{L_j} = K_{j,i} \frac{u_{j,i}}{U_j} \quad (10)$$

(10)에 absorption factor $A_{j,i}$ 를 사용하면, $l_{j,i}$ 과 $v_{j,i}$ 사이에 다음과 같은 관계식이 나온다.

$$l_{j,i} = A_{j,i}v_{j,i}, \quad u_{j,i} = \frac{U_j l_{j,i}}{L_j} = \frac{U_j}{L_j} A_{j,i}v_{j,i} \quad (11)$$

여기서 $A_{j,i} = \frac{L_j}{K_{j,i}V_j}$

(11)을 (6), (7), (8)과 (9)에 대입하여 정리하면 다음과 같은 식이 된다

$$(v_{j+1,i} + A_{j-1,i}v_{j-1,i} - v_{j,i} - A_{j,i}v_{j,i}) - \frac{U_j A_{j,i}}{L_j \phi\Delta t} v_{j,i} = -\sigma l_{j+1,i}^0 + l_{j-1,i}^0 - v_{j,i}^0 - j_{j,i}^0 - \frac{u_{j,i}^0}{\phi\Delta t}$$

$v_{j,i}$ 의 항으로 묶어 정리하여 쓰면,

$$A_{j-1,i}v_{j-1,i} - (1 + A_{j,i}(1 + \frac{U_j}{L_j \phi\Delta t}))v_{j,i} + v_{j+1,i} = -\sigma(v_{j+1,i}^0 + l_{j-1,i}^0 - v_{j-1,i}^0 - j_{j,i}^0) - \frac{u_{j,i}^0}{\phi\Delta t} \quad (j \neq 1, N) \quad (12)$$

이 된다. 그러므로,

j=1:

Start up period

$$(v_{2,i} - A_{1,i}v_{1,i}) - \frac{U_1 A_{1,i}}{L_1 \phi\Delta t} v_{1,i} = -\sigma(v_{2,i}^0 - l_{1,i}^0) - \frac{u_{1,i}^0}{\phi\Delta t}$$

여기서, $d_i = v_{1,i}$

$v_{j,i}$ 의 항으로 묶어 정리하여 쓰면,

$$v_{2,i} - A_{1,i}(1 + \frac{U_1}{L_1 \phi\Delta t})v_{1,i} = -\sigma(v_{2,i}^0 - l_{1,i}^0) - \frac{u_{1,i}^0}{\phi\Delta t} \quad (13)$$

여기서 $l_{1,i} = v_{1,i} = A_{1,i}v_{1,i}$

따라서,

$$A_{1,i} = 1, \quad \frac{u_{1,i}}{U_1} = \frac{l_{1,i}}{L_1}, \quad u_{1,i} = \frac{U_1}{L_1} l_{1,i} = A_{1,i} \frac{U_1}{L_1} v_{1,i}$$

Product period

여기서, $d_i = v_{1,i}$

$$(v_{2,i} - A_{1,i}v_{1,i} - v_{1,i}) - \frac{U_1 A_{1,i}}{L_1 \phi\Delta t} v_{1,i} = -\sigma(v_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 - d_i^0) - \frac{u_{1,i}^0}{\phi\Delta t}$$

$v_{j,i}$ 의 항으로 묶어 정리하여 쓰면,

$$v_{2i} - (1 + A_{1,i} \frac{U_1}{L_1 \phi \Delta t}) v_{1i} = -\sigma (v_{2i}^0 - l_{1,i}^0 - d_i^0) - \frac{u_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \quad (14)$$

여기서,

$$A_{1,i} = \frac{l_{1,i}}{v_{1,i}} = \frac{L_1}{D}, \quad \frac{v_{1,i}}{V_1} = \frac{d_i}{D} = \frac{l_{1,i}}{L_1} = \frac{u_{1,i}}{U_1},$$

$$u_{1,i} = \frac{U_1}{L_1} v_{1,i} = A_{1,i} \frac{U_1}{L_1} v_{1,i}$$

j=N:

$$(A_{N-1,i} v_{N-1,i} - v_{N,i}) - \frac{U_N}{V_N K_{N,i} \phi \Delta t} v_{N,i}$$

$$= -\sigma (l_{N-1,i}^0 - v_{N,i}^0) - \frac{u_{N,i}^0}{\phi \Delta t}$$

v_{j,i}의 항으로 묶어 정리하여 쓰면,

$$A_{N-1,i} v_{N-1,i} - (1 + \frac{U_N}{V_N K_{N,i} \phi \Delta t}) v_{N,i}$$

$$= -\sigma (l_{N-1,i}^0 - v_{N,i}^0) - \frac{u_{N,i}^0}{\phi \Delta t} \quad (15)$$

여기서,

$$\frac{v_{N,i}}{V_N} = K_{N,i} \frac{u_{N,i}}{U_N}, \quad u_{N,i} = \frac{U_N}{V_N K_{N,i}} v_{N,i}$$

(12), (13), (14)과 (15)을 연속식 증류와 마찬가지로 방법으로 matrix를 풀면 v_{j,i}의 값이 나온다. 이때 Start-up에서 v_{1,i} = l_{1,i}, Product에서 v_{1,i} = d_i이다.

이렇게 계산된 v_{j,i}의 값으로부터 다음과 같은 기-액 평형식으로 l_{j,i}, u_{j,i}를 계산한다.

$$\frac{l_{j,i}}{L-j} = \frac{v_{j,i}}{V_j K_{j,i}} = \frac{u_{j,i}}{U_j} \quad \text{or} \quad y_{j,i} = \frac{v_{j,i}}{V_j}, \quad x_{j,i} = \frac{y_{j,i}}{K_{j,i}},$$

$$l_{j,i} = L_j x_{j,i}, \quad u_{j,i} = U_j x_{j,i}$$

연속식 증류공정과 마찬가지로 물질수지식의 계산으로부터 나온 결과(u_{j,i}, l_{j,i}, v_{j,i}, 각 단에서의 온도)를 가지고 에너지수지식에 대입하여 탑내의 액상과 기상의 전체 흐름량을 계산할 수 있으며, condenser에서 제거해야 하는 열량과 still pot에 필요한 열량을 계산할 수 있다. 에너지수지식을 계산할 때 각 단의 hold-up은 일정하다고 가정한다. 운전에 따라 제품량을 일정하게 유지하는 경우와 still pot의 열량을 일정하게 유지하며 운전하는 경우가 있을 수 있는데, 두 경우에 대한 에너지 수지식은 같으나 계산 방법의 차이를 보이며 에너지수지식은 다음과 같다.

1. 제품량을 일정하게 하는 경우(D=Constant)

제품량과 환류비가 일정하므로 V₁, V₂, L_i이 운전조건에 따라 고정된다. 그러므로, 아래 제시된 에너지수지식으로부터 각 단에서 탑 내의 액상과 기상의 흐름량을 알 수 있다. 계산은 탑 상부의 흐름량부터 순서대로 계산하면 된다.

Energy balance

중간 단에 대한 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^c (v_{j+1,i} H_{j+1,i} + l_{j-1,i} h_{j-1,i} - v_{j,i} H_{j,i} - l_{j,i} h_{j,i})$$

$$+ \sigma (\sum_{i=1}^c (v_{j+1,i}^0 H_{j+1,i}^0 + l_{j-1,i}^0 h_{j-1,i}^0 - v_{j,i}^0 H_{j,i}^0 - l_{j,i}^0 h_{j,i}^0))$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^c u_{j,i} h_{j,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{j,i}^0 h_{j,i}^0}{\phi \Delta t} \quad (16)$$

Mass balance에 h_{j,i}를 곱하고 합하면,

$$\sum_{i=1}^c h_{j,i} (v_{j+1,i} + l_{j-1,i} - v_{j,i} - l_{j,i}) + \sigma \sum_{i=1}^c h_{j,i} (v_{j+1,i}^0 + l_{j-1,i}^0 - v_{j,i}^0 - l_{j,i}^0)$$

$$= \sum_{i=1}^c h_{j,i} (\frac{u_{j,i}}{\phi \Delta t} - \frac{u_{j,i}^0}{\phi \Delta t}) \quad (j=2,3,N-1) \quad (17)$$

l_{j,i} 항을 없애 주기 위하여, (17)에서 (16)을 뺀 후 V_{j+1}에 대하여 정리하면 다음과 같은 식이 나온다.

$$V_{j+1} = \frac{V_j \sum_{i=1}^c (H_{j,i} - h_{j,i}) y_{j,i} - L_{j-1} \sum_{i=1}^c (h_{j-1,i} - h_{j,i}) x_{j-1,i}}{\sum_{i=1}^c (H_{j+1,i} - h_{j,i}) y_{j+1,i}}$$

$$- \frac{\sigma \sum_{i=1}^c (v_{j+1,i}^0 (H_{j+1,i}^0 - h_{j,i}^0) + l_{j-1,i}^0 (h_{j-1,i}^0 - h_{j,i}^0))}{\sum_{i=1}^c (H_{j+1,i} - h_{j,i}) y_{j+1,i}}$$

$$+ \frac{\sigma \sum_{i=1}^c (v_{j,i}^0 (H_{j,i}^0 - h_{j,i}^0) + l_{j,i}^0 (h_{j,i}^0 - h_{j,i}^0)) - \frac{1}{\phi \Delta t} \sum_{i=1}^c u_{j,i}^0 (h_{j,i}^0 - h_{j,i}^0)}{\sum_{i=1}^c (H_{j+1,i} - h_{j,i}) y_{j+1,i}} \quad (j=2,3,\dots,N-1)$$

탑내의 액체 흐름량을 계산하기 위한 total 물질수지식은 다음과 같다.

$$L_j = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j \quad (j=2,3,\dots,N-1)$$

Condenser와 still pot에서의 에너지수지식은 중간 단에 대한 에너지수지식과 유사한 방법으로 유도된다. Condenser에서의 에너지수지식은 다음과 같으며, start-up period에서의 에너지수지식과 product period에서의 에너지수지식이 다르게 나타난다.

Start-up period에서 에너지수지식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i}) - Q_c + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} Q_c &= \sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i}) + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \end{aligned}$$

Product period에서 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i} - d_i h_{1,i}) - Q_c \\ &+ \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0 - d_i^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} Q_c &= \sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i} - d_i h_{1,i}) \\ &+ \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0 - d_i^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \end{aligned}$$

Still pot에서의 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^c (l_{N-1,i} h_{N-1,i} - v_{N,i} H_{N,i}) + Q_R \\ &+ \sigma \left(\sum_{i=1}^c (l_{N-1,i}^0 h_{N-1,i}^0 - v_{N,i}^0 H_{N,i}^0) + Q_R^0 \right) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c u_{N,i} h_{N,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{N,i}^0 h_{N,i}^0}{\phi \Delta t} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} Q_R &= - \sum_{i=1}^c (l_{N-1,i} h_{N-1,i} - v_{N,i} H_{N,i}) \\ &- \sigma \left(\sum_{i=1}^c (l_{N-1,i}^0 h_{N-1,i}^0 - v_{N,i}^0 H_{N,i}^0) + Q_R^0 \right) \end{aligned}$$

2. Still pot 에 들어가는 열량을 일정하게 유지하는 경우 (QR=constant)

Still pot에 들어가는 열량값을 가지고, still pot에서 나오는 기체 흐름량을 계산하고 탑 하부부터 상부로 계산해 나간다.

Energy balance

탑 하부부터 계산하므로 still pot에서의 에너지 수지식을 먼저 고려하여야 한다.

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^c (l_{N-1,i} h_{N-1,i} - v_{N,i} H_{N,i}) + Q_R + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (l_{N-1,i}^0 h_{N-1,i}^0 - v_{N,i}^0 H_{N,i}^0) + Q_R^0 \right) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c u_{N,i} h_{N,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{N,i}^0 h_{N,i}^0}{\phi \Delta t} \end{aligned} \quad (21)$$

V_N 에 대한 식으로 다시 쓰면,

$$\begin{aligned} V_N &= \frac{Q_R + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (l_{N-1,i}^0 (h_{N-1,i}^0 - h_{N-1,i}^0) x_{N-1,i}^0 - v_{N,i}^0 (H_{N,i}^0 - h_{N-1,i}^0) y_{N,i}^0) + Q_R^0 \right)}{(H_{N,i} - h_{N-1,i}) y_{N,i}} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c \left(\frac{U_N (h_{N,i} - h_{N-1,i}) x_{N,i}}{\phi \Delta t} - \frac{U_N^0 (h_{N,i}^0 - h_{N-1,i}^0) x_{N,i}^0}{\phi \Delta t} \right)}{(H_{N,i} - h_{N-1,i}) y_{N,i}} \end{aligned}$$

L_{N-1} 을 구하기 위한 total 물질수지식은 다음과 같다.

start-up period에서 $L_{N-1} = V_N$

product period에서 $L_{N-1} = V_N - D$

중간 단계에 대한 에너지수지식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^c (v_{j+1,i} H_{j+1,i} + l_{j-1,i} h_{j-1,i} - v_{j,i} H_{j,i} - l_{j,i} h_{j,i}) \\ &+ \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{j+1,i}^0 H_{j+1,i}^0 + l_{j-1,i}^0 h_{j-1,i}^0 - v_{j,i}^0 H_{j,i}^0 - l_{j,i}^0 h_{j,i}^0) \right) \\ &= \frac{\sum_{i=1}^c u_{j,i} h_{j,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{j,i}^0 h_{j,i}^0}{\phi \Delta t} \end{aligned} \quad (22)$$

Mass balance에 $h_{j-1,i}$ 를 곱하고 합하면,

$$\sum_{i=1}^c h_{j-1,i} (v_{j+1,i} + l_{j-1,i} - v_{j,i} - l_{j,i}) + \sigma \sum_{i=1}^c h_{j-1,i} (v_{j+1,i}^0 + l_{j-1,i}^0 - v_{j,i}^0 - l_{j,i}^0)$$

$$= \sum_{i=1}^c h_{j-1,i} \left(\frac{u_{j,i}}{\phi \Delta t} - \frac{u_{j,i}^0}{\phi \Delta t} \right) \quad (j=2,3,\dots,N-1)$$

위의 두 식을 $h_{i,j}$ 항을 없애 주기 위해 빼준 후, V_j 에 대하여 정리하면 다음과 같은 식이 나온다.

$$V_j = \frac{V_{j+1} \sum_{i=1}^c (H_{j+1,i} - h_{j-1,i}) y_{j+1,i} - L_j \sum_{i=1}^c (h_{j,i} - h_{j-1,i}) x_{j,i}}{\sum_{i=1}^c (H_{j,i} - h_{j-1,i}) y_{j,i}} - \frac{\sigma \sum_{i=1}^c (V_j^0 (H_{j,i}^0 - h_{j-1,i}^0) y_{j,i}^0 + L_j^0 (h_{j,i}^0 - h_{j-1,i}^0) x_{j,i}^0)}{\sum_{i=1}^c (H_{j,i} - h_{j-1,i}) y_{j,i}} + \frac{\sigma \sum_{i=1}^c (V_{j+1}^0 (H_{j+1,i}^0 - h_{j-1,i}^0) y_{j+1,i}^0 + L_{j-1}^0 (h_{j-1,i}^0 - h_{j-1,i}^0) x_{j-1,i}^0)}{\sum_{i=1}^c (H_{j,i} - h_{j-1,i}) y_{j,i}} + \frac{\frac{1}{\phi \Delta t} \sum_{i=1}^c (U_j (h_{j,i} - h_{j-1,i}) x_{j,i} - U_j^0 (h_{j,i}^0 - h_{j-1,i}^0) x_{j,i}^0)}{\sum_{i=1}^c (H_{j,i} - h_{j-1,i}) y_{j,i}} \quad (j=2,3,\dots,N-1)$$

탑내의 액체 흐름량을 계산하기 위한 total 물질수지식은 다음과 같다.

$$L_j = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j \quad (j=2,3,\dots,N-1)$$

위와 같은 식을 순서대로 계산하면 탑 내의 액상 및 기상 흐름량을 알 수 있으며, condenser에서 냉각해야 되는 열량은 다음과 같이 제품량을 일정하게 유지하는 경우와 동일하게 나타난다.

$j=1$:

Start-up period에서

$$\sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i}) - Q_c + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) = \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \quad (23)$$

$$Q_c = \sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i}) + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} + \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t}$$

Product period에서

$$\sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i} - d_i h_{1,i}) - Q_c + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0 - d_i^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) = \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t} \quad (24)$$

$$Q_c = \sum_{i=1}^c (v_{2,i} H_{2,i} - l_{1,i} h_{1,i} - d_i h_{1,i}) + \sigma \left(\sum_{i=1}^c (v_{2,i}^0 H_{2,i}^0 - l_{1,i}^0 h_{1,i}^0 - d_i^0 h_{1,i}^0) - Q_c^0 \right) - \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i} h_{1,i}}{\phi \Delta t} + \frac{\sum_{i=1}^c u_{1,i}^0 h_{1,i}^0}{\phi \Delta t}$$

본 연구에서는 공정운용의 효율적인 측면을 고려하여 still pot 에 공급되는 열량을 일정하게 하여 공정을 모델링 하였으며, Rigorous method를 이용한 회분식 증류 공정 모델링에 관한 flow chart를 그림 3에 나타내었다.

IV. 결과

Rigorous method를 이용한 model의 안정성을 증명하기 위해 서 hydrocarbon system의 혼합물에 대하여 개발된 모델로 전산모사를 실시하고, 상용화된 모사프로그램과 그 결과를 비교하였다.

그러나 결과의 비교에 사용된 상용 모사 프로그램은 기본 입력 데이터로부터 optimal reflux value을 직접 결정하여 주는 기능이 없다. 그러므로 먼저 constant reflux ratio의 조건하에서 프로그램의 안정성을 분석하고, 더 나아가 rigorous model에 의해 구해진 optimal reflux값의 강건성 여부를 증명하였다.

모사에 사용된 hydrocarbon계 혼합물은 pentane(C5), hexane(C6), heptane(C7), decane(C10)으로 구성된 사성분계 혼합물로서 총량은 200 gmole이다. 회분식 증류탑의 단수는 7단이며, 상용 모사 프로그램과 비교할 경우의 reflux ratio는 5로 고정되어 있으며, 압력은 1atm, 탑상 제품 유량은 시간당 50 gmole로 일정하게 유지하고자 한다.

이들 혼합물로부터 C5와 C6 를 분리하여 제품으로 얻고자 하며, 이들 제품의 조성 및 양은 표1에 나타내었다.

표 1. 제품조성과양.

Table 1. Compositions and amount of the product.

	C5(pentane)	C6(hexane)
Composition	0.98	0.85
Distillate product(mole)	45	45

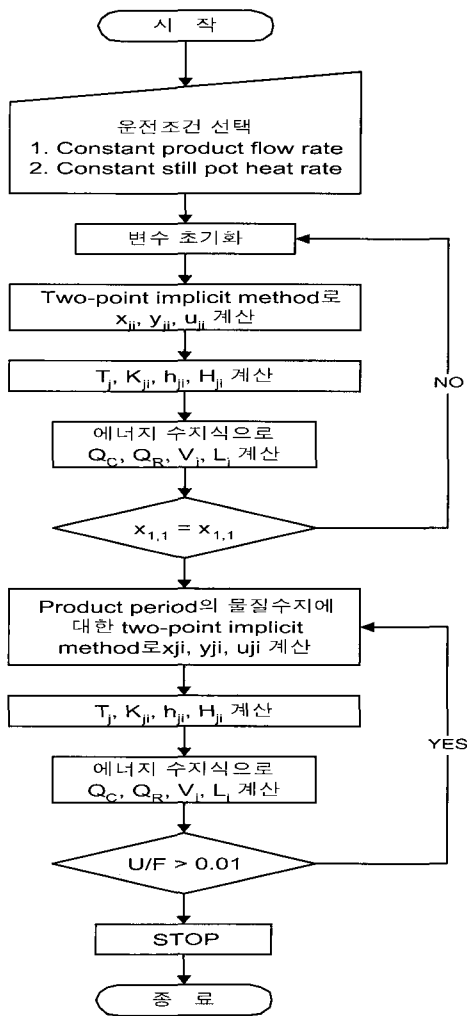


그림 3. Rigorous 모델에 대한 흐름도.
Fig. 3. Flowchart for rigorous model.

1. Constant reflux 에 대한 상용프로그램 과 rigorous model 의 결과 비교

본 연구에서 개발한 모델과 상용 모사 프로그램을 사용하여, 일정한 환류비 하에서 위의 예제의 혼합물에 대한 탑상 제품에 대한 조성변화와 탑저 제품에 조성변화를 각각 그림 4,5에 나타내었다. 그림 4는 rigorous model과 상용 모사 프로그램으로 계산된 탑상 제품 조성변화를 constant reflux 조건에서 비교한 것으로 그 결과는 매우 잘 일치하는 것으로 보인다. 탑저 제품의 시간에 따른 조성분포를 나타낸 그림 5의 경우에도 개발모델과 상용모델의 결과가 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 열역학적 이론에 문제가 없음을 확인하였으며, 개발된 모델에 대한 신뢰도를 확보할 수 있었다.

2. Optimal reflux ratio 에 대한 결과와 상용프로그램의 비교

상용 모사 프로그램을 이용하는 경우에는 환류비 값은 사용자가 정의해야 하는 변수이므로 optimal reflux ratio profile 을 구할 수 없고 이에 따라 개발된 모델에 의하여 구한 최적 환류비와 직접적인 비교는 불가능하다. 따라서 개발된 모델로부터 얻어지는 optimal reflux ratio 하에서 회분증류 공정에서 사용되는 에너지 소비량과 상용 모사 프로그램의 일정한 환류비 값들 하에

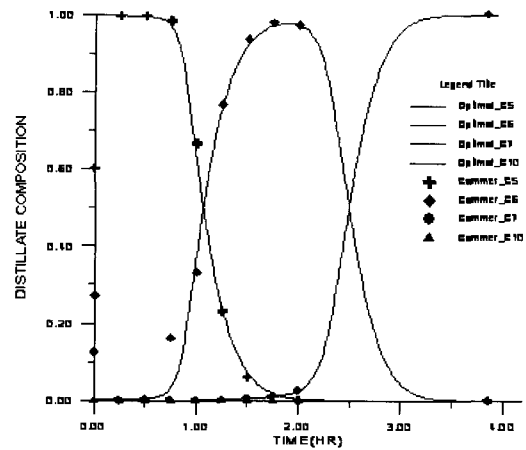


그림 4. 일정한 환류비에 대한 rigorous method와 상용프로그램의 탑상제품의 조성변화 결과 비교.

Fig. 4. Composition profile of the top product applied constant reflux ratio(rigorous model vs commercial simulator).

서 소비된 총 에너지를 비교함으로써 최적 환류비를 확인할 수 있다. 그림 6은 개발된 모델로부터 최적 환류비하에서 예측된 각 성분의 조성분포와 상용 모사 프로그램을 이용하여 환류비 값 1.9와 2.2에서의 조성분포를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 개발된 모델로부터 구한 최적 환류비에서의 조성분포는 환류비를 1.9 및 2.0 으로 일정하게 유지하였을 때의 조성분포와 유사함을 알 수 있다. 이 조건에서 증류공정에 사용된 총 에너지량을 계산한 결과는 표 2에 나타내었다.

표 2. 환류비에 따른 총에너지 소비량.

Table 2. Total energy required by the variations of the reflux ratio.

Reflux	process time	Qtotal
1.9	3.96	1124.97
2.2	3.74	1191.19
optimal	3.78	1112.74

표 2에서 보듯이 optimal reflux ratio 로 증류공정을 운전할 때에 소비되는 총 에너지량은 환류비를 1.9 와 2.2로 일정하게 유지하면서 운전하는 경우에 비하여 더 적음을 알 수 있으며, 이로부터 optimal reflux ratio 임을 확인할 수 있다.

V. 결론

본 논문에서는 회분식 증류공정에 대하여 환류비를 최적으로 제어하기 위한 모델을 short-cut method와 rigorous method를 사용하여 개발하였다. Short-cut method에 의하여 개발된 모델의 경우 계산식이 간단하여 빠른 결과를 얻을 수 있었으나, 상용 모사 프로그램의 결과와는 비교적 큰 차이를 나타내었다. 이는 short-cut method가 많은 가정들을 도입하고 있기 때문이다. 따라서 short-cut method는 공정을 빠르고 간단하게 해석하기 위해 많이 사용되고 있으나, 정확한 결과를 얻기 위해서는 도입된

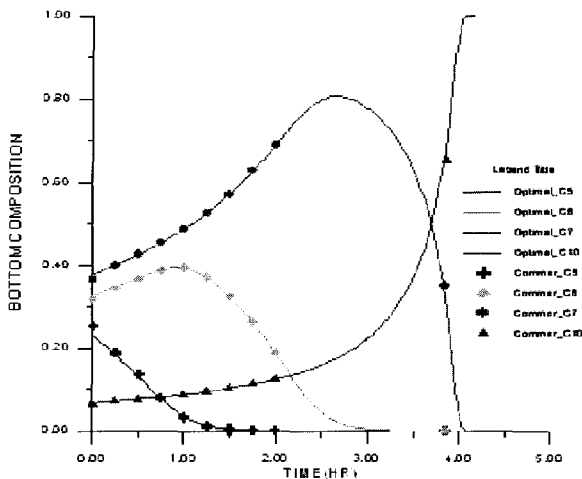


그림 5. 일정한 환류비에 대한 rigorous method와 상용프로그램의 답저제품에 대한 조성변화 결과 비교.

Fig. 5. Composition profile of the bottom product applied constant reflux ratio (rigorous model vs commercial simulator).

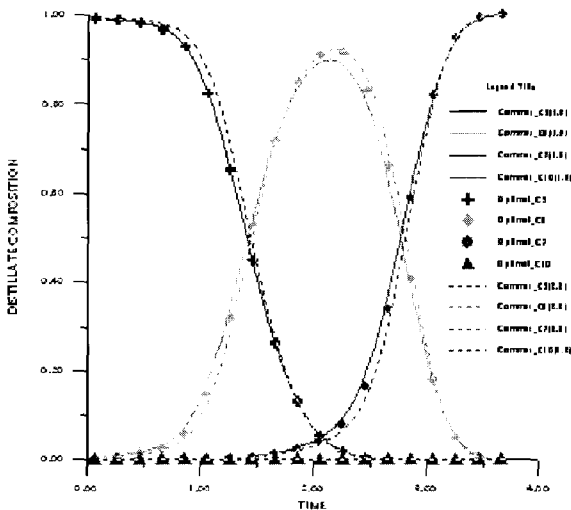


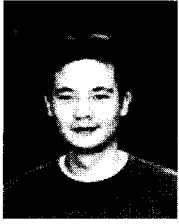
그림 6. 최적 환류비에 대한 rigorous method와 상용프로그램의 조성변화 결과 비교.

Fig. 6. Composition profile of the top product applied optimal reflux ratio (rigorous model vs commercial simulator).

가정들과 에너지 수지식을 고려한 rigorous method를 사용하여야 한다. 그러나 rigorous method는 계산 식이 복잡하며, 계산시간 또한 오래 걸리는 단점이 있어 결과가 실제에 가까움에도 불구하고, 실시간으로 공정을 제어 하는데 사용하기에는 어려움이 있었다. 본 논문에서 rigorous method를 사용하여 개발한 모델은 결과에서 보는 바와 같이 상용 모사 프로그램의 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 rigorous method의 최대 단점인 장시간의 계산 시간을 줄이기 위하여 미분방정식인 물질수지식과 에너지수지식들을 적분하는 수학적 방법으로 two-point implicit method를 사용하였으며, 적분식들은 matrix형태로 계산함으로써 전체적인 계산시간을 줄였다. 그로 인해 최대한 실시간에 가깝게 공정의 결과를 계산할 수 있었다.

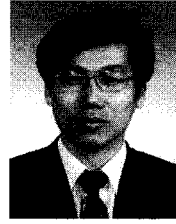
참고문헌

- [1] G. L. Bauerie, O. C. Sandall, "Batch distillation of binary mixtures at minimum reflux", *AIChE journal*, 33, No. 6, pp. 1034-1036, 1987.
- [2] U. M. Diwekar, Ph. D., "Batch distillation", Taylor & Francis.
- [3] U. M. Diwekar and K. P. Madhavan, "Multicomponent batch distillation column design", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, pp. 713-721, 1991.
- [4] P. M. Koppel, "Fast way to solve problems for batch distillation", *Chemical Engineering*, Oct 16, 1972.
- [5] J. S. Logsdon, U. M. Diwekar and L.T. Biegler, "On the simultaneous optimal design and operation of batch distillation columns", *Trans IChemE.*, Vol 68, pp. 434-444, 1990.
- [6] I .M. Mujtaba and S. Macchietto, "An optimal recycle policy for multicomponent batch distillation", *Comput. Chem. Eng.*, 16, s273-280, 1992.
- [7] H. E. Salmone, O. J. Chiotti, and O. A. Iribarren, "Short-cut design procedure for batch distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, pp. 130-136, 1997.
- [8] R. E. Treybal, "A simple method for batch distillation", *Chemical Engineering*, pp. 62-63, October 5, 1970.
- [9] W. J. Staats and T. Blum, "Enhancing an Object-Oriented Curriculum: metacognitive assessment and training", *ASEE /IEEE Frontiers in Education Conference*, Session 13b7, pp. 13-19, November, 1999.
- [10] C. Schmid and A. Ali, "A web-based system for control engineering education", *American Control Conference*, pp. 3463-3467, June, 2000.
- [11] H. S. Rzepa and A. P. Tonge, "VchemLab: A virtual chemistry laboratory. The storage, retrieval, and display of chemical information using standard internet tools", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, Vol. 33, pp.1048-1053, September, 1998.
- [12] 이경용, 신동일, 이의수, "회분식 증류공정의 웹기반 가상 실험 시스템 개발", *화학공학의 이론과 응용*, Vol. 6, No. 2, pp. 3037-3040, 2000.
- [13] B. Nicholas, "A Virtual World for Operator Training", *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 102, No. 5, pp. 135-140, 1995.
- [14] J. T. Bell, and H. S. Fogler, "Vicher: A virtual reality based educational module for chemical reaction engineering", *Computer Applications in Engineering*
- [15] M. A. Constantino-Gonzalez, "A coached collaborative learning environment for Entiny-Relationship modeling", *ITS2000*, pp. 325-333, 2000.
- [16] 신동일, 이경용, 이의수, "웹기반 화학단위공정 가상실험 시스템 개발", *한국자동제어학회학술회의논문집(KACC-2000)*, pp. 313-316, 2000.
- [17] 이민호, 회분식 증류공정의 운용전략에 따른 최적 환류비 모델 개발, 공학석사논문, 동국대학교, 1998.
- [18] D. Shin, E. S. Yoon, S. J. Park, E. S. Lee, "Web-based interactive virtual laboratory system for unit operations and PSE education", *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 24, No. 2-7, pp. 1381-1385, 2000.
- [19] 이경용, 신동일, 이의수, "객체지향 기술을 이용한 화학 공정의 웹기반 가상실험 시스템 개발", *제어자동화시스템공학논문지*, Vol. 8, No. 5, pp. 413-418, 2002.



이영상

1997년 아주대학교 화학공학과 졸업. 1999년 아주대학교 화학공학과 석사 졸업. 2000년~현재 동국대학교 생명·화학 공학과 박사과정 재학 중. 2002년~현재 (주)건설화학공업 근무 중. 관심분야는 공정 시스템 개발 및 최적화, 공정제어.



이의수

1978년 서울대학교 화학공학과 (공학사). 1980년 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사). 1988년 Purdue Univ. 화학공학과 (공학박사). 1994년~현재 동국대학교 생명·화학공학과 교수. 관심분야: 회분식 공정, 공정 시스템 개발 및 최적화, 공정합성 및 설계, 공정제어.