

메탄올-아세톤 분리를 위한 압력 변환 증류 공정에서 환류를 통한 유입 조성 최적화

윤영각*, 서승권*, 이철진*[†]

*중앙대학교 화학신소재공학부

Optimal feed composition of pressure swing distillation system to separate methanol and acetone

Young Gak Yoon*, Sung Kwon Seo*, Chul-Jin Lee*[†]

* School of Chemical Engineering and Material Science, Chung-Ang University

(Received June 9, 2017; Revised June 16, 2017)

ABSTRACT : In this research, the composition of the feed stream is optimized in pressure swing distillation for separating of methanol-acetone. It is well known that the composition of feed stream in pressure swing distillation system has a great influence on the feasibility to separate mixture. The workscope of this study is to show better separation efficiency at specified pressure by controlling the composition of feed stream with recycle of two products. Based on the base case without recycle flow, two processes are designed that methanol and acetone are recycled to feed stream, respectively. Each processes are compared with total annual cost and as a result, the base case without recycle flow are most favorable.

초 록 : 본 연구에서는 메탄올-아세톤 압력 변환 증류 공정에서 유입 흐름의 조성 최적화를 진행하였다. 압력 변환 증류 공정에서 유입 흐름의 조성은 혼합물 분리가능성에 지대한 영향을 주는 것이 잘 알려져 있다. 분리된 순수한 물질의 환류 흐름을 이용하여 유입 흐름의 조성을 조절하여 정해진 압력에서 보다 나은 분리효율을 보이는 것을 이번 연구의 목적으로 한다. 환류 흐름이 없는 압력 변환 증류 공정을 기본 공정으로 하여, 메탄올의 환류 흐름이 있는 경우와 아세톤의 환류 흐름이 있는 경우 두 가지 공정이 설계되었다. 각 공정은 Total annual cost로 비교되었으며, 그 결과 환류 흐름이 없는 기본 공정이 가장 유리한 것으로 나타났다.

Key words : Pressure Swing Distillation, Optimal Feed Composition, Process Design, Methanol, Acetone

- 기호설명

VLE: Vapor liquid equilibrium

TAC: Total annual cost

LP: Low pressure column

HP: High pressure column

FS: Common section of feasibility intervals

1. 서 론

공비혼합물은 특정 조건에서 기체 상의 조성 과 액체 상의 조성이 같아져 일반적인 분별 증류를 통한 분리가 불가능하다. 공비 혼합물은 한 성분을 용매로 흡수하여 분리하는 추출 증류, 공비제를 주입해 혼합물을 분리하는 공비 증류를 이용하여 분리가 가능하다. 그러나, 혼합물 외의 용매와 공비제가 추가로 공정에 투입되는 추출 및 공비 증

[†] Corresponding Author
E-mail cjlee@cau.ac.kr

메탄올-아세톤 분리를 위한 압력 변환 증류 공정에서 환류를 통한 유입 조성 최적화

류는 환경적인 측면에서 단점을 지니고있다. 한편, 어떤 종류의 공비 혼합물은 압력에 따라 공비조성이 크게 변화하는데 이러한 성질을 응용하여 서로 다른 압력으로 운전되는 여러 개의 증류탑으로 다성분계 공비혼합물의 분리하는 공정을 압력변환 증류라 한다.

메탄올-아세톤 혼합물은 최소 끓는점을 공비점으로 갖는 공비혼합물이다. 압력변환 공정의 첫 번째 증류탑의 상부에서는 메탄올-아세톤이 유출되지만 하부에서는 높은 순도로 메탄올 또는 아세톤으로 분리된 성분을 얻을 수 있다. 이 때, 상부에서 얻은 공비혼합물은 다른 압력으로 운전되는 두 번째 증류탑에서 상대 휘발도가 뒤바뀌어 다시 하부에서 높은 순도의 다른 성분을 얻을 수 있다. 두 번째 증류탑의 증류액은 다시 첫번째 증류탑으로 환류함으로써 두 증류탑 하부에서 각각 메탄올, 아세톤 성분으로 분류된 흐름을 얻을 수 있다.

효율적인 압력변환 증류 공정의 설계를 위해서는 각 증류탑의 적절한 운전압력 선정, 경제적인 증류탑 배치순서의 결정, 공정내 에너지 소비를 최소화 할 수 있는 열병합 설계 등이 필요하다. Seader⁽¹⁾ 는 두 운전압력의 차이가 10 기압 이내일 때 각각의 압력에서 얻어지는 공비점이 최소한 5 % 내지 10 % 이상의 차이가 있어야 경제적인 공정이 될 수 있음을 밝혔다. Luyben⁽²⁾ 은 환류로 인한 에너지 소모를 최소화 하기 위해 저압 증류탑과 고압 증류탑 상부 또는 하부에서 나오는 공비혼합물의 조성이 최대한 달라지도록 압력을 결정할 것을 제안하였다. Liang⁽³⁾ 은 각각 저압 증류탑과 고압 증류탑에서 응축기의 냉각수와 재비기의 스팀을 사용할 수 있는 범위로 압력을 결정할 수 있음을 언급하였다.

또한, Molda and Lang⁽⁴⁾ 은 원료의 성분 조건의 주어졌을 때 압력변환 증류가 가능한 범위의 압력을 시각적으로 도시하였다. Figure 1은 메탄올-아세톤 2성분계의 xy 상평형 그래프이다. 주어진 압력 P1, P2 가 y=x 직선과 만나는 지점이 두 성분의 공비점이며, 원료조성이 FS로 주어지는 구간에 위치 할 때 P1, P2로 운전되는 두 증류탑으로 공비혼합물을 분리해낼 수 있다.

선행된 연구에서 제시된 압력 선택 기준에 따라 압력변환 공정의 운전압력을 결정한 뒤, 증류순서, 이론단수, 환류비, 원료주입단 등을 최적화하는 다양한 방법들이 연구되었다. Fulgueras⁽⁵⁾ 는 VLE 실험데이터를 기반으로 LACT 모델들의 회귀분석하고 TAC를 최소화하는 압력변

환 공정내 증류탑의 최적설계조건을 연구하였다. 또한, Zhu⁽⁶⁾ 는 이러한 최적설계 과정을 sequential 알고리즘으로 만들어 최적 이론단수, 환류비, 원료주입단을 계산하였다.

압력변환 증류공정은 운전압력 및 원료의 조성이 조금만 달라져도 최적 설계 조건에 큰 변화를 가져오기 때문에 선행된 연구에서는 보통 압력과 원료의 공급 조건을 고정된 채로 정상상태의 공정 최적화를 진행하였다. 그러나, 본 연구에서는 반대로 원료의 조성을 바꿔 보다 나은 압력 조건 하에서 낮은 TAC를 얻는 방법으로 공정의 최적화하는 방법을 알아보았다.

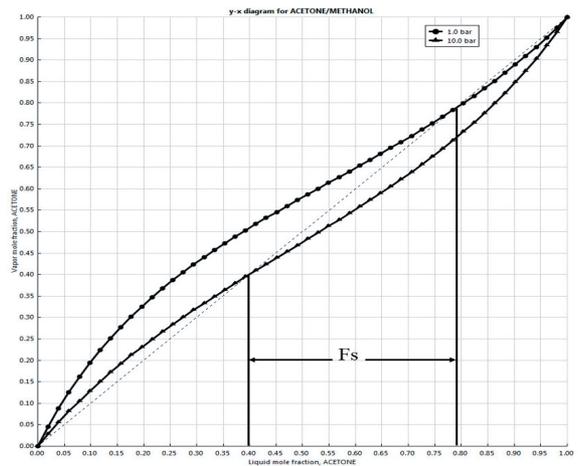


Figure 1. Methanol-acetone x-y VLE diagram

2. 공정 설계

2.1 열역학

본 공정에서는 상용모사 프로그램의 계산을 위해 NRTL 모델을 사용하였다. 생산물들은 극성 물질이며 non-electrolyte 하다. 본 공정은 10atm 이하에서 운전된다. Decision tree에 따르면 NRTL, UNIQUAC과 WILSON 모델을 선택할 수 있으며, 그 중에서 Interaction 파라미터 정보가 있는 NRTL을 선택한다. 해당 모델의 각 파라미터들은 논문자료에 근거하여 Table 1과 같이 수정되었다.

2.2 공정 설계 및 경제성 분석

본 연구에서는 압력 변환 증류 공정의 시뮬레이션을 위

해 Aspen plus v8.6을 사용하였다. Base 공정과 다른 Case들의 비교를 위하여 아래 주어진 방식으로 공정들이 설계되었다.

압력 변환을 위한 저압 컬럼과 고압 컬럼의 압력은 서론에서 언급한 내용에 따라 1bar와 10bar로 설정되었다. 설계된 공정에서 Total annual cost를 도출하여 각 공정들을 비교하였다

물질 수지에 근거하여 MATLAB을 이용해, 저압 컬럼과 고압 컬럼 각각의 Heavy key와 Light key의 조성을 결정한다.

ASPEN PLUS의 Short-cut 모델을 사용하여, 시행착오법을 통해 저압 컬럼과 고압 컬럼의 이론 단수, 환류비, Distillate/Feed 비를 결정한다.

Table 1 NRTL binary parameter⁽⁶⁾

Contents	Value
BIJ	47.7433
BJI	165.687
CIJ	0.2672

위 정보를 토대로 ASPEN PLUS의 Radfrac 모델을 설계하고 민감도 분석을 통해 최적의 원료주입단을 결정한다. 이 때, 재비기의 가장 낮은 Heat duty의 결과를 보이는 값을 최적으로 한다.

ASPEN Economic analyzer를 이용하여 각 공정의 Total capital cost, Total operating cost와 Payback period를 계산하고, 밑의 식 (Eq.1)을 통하여 Total annual cost를 산정한다.

$$\text{Total annual cost} = (\text{Total Capital cost}/\text{Payout period}) + \text{Total Operating cost} \quad \text{Eq.1}$$

본 연구에서는 총 3가지 경우의 공정이 분석되었다. Base 공정의 흐름도는 Figure 2(a)에, 메탄올이 환류되는 공정은 (b), 아세톤이 환류되는 공정은 (c)에 나타나 있다.

추가로 각 공정에서 저압 컬럼과 고압 컬럼의 상세 정보가 Table 2에 있다.

각 Case에 대한 Total annual cost에 대한 결과는 Table 3에 나타나 있다. 메탄올 혹은 아세톤의 환류가 생길 경우, 각각 9.2 MM\$와 7.7 MM\$의 Total annual cost가 추가로 발생하였다.

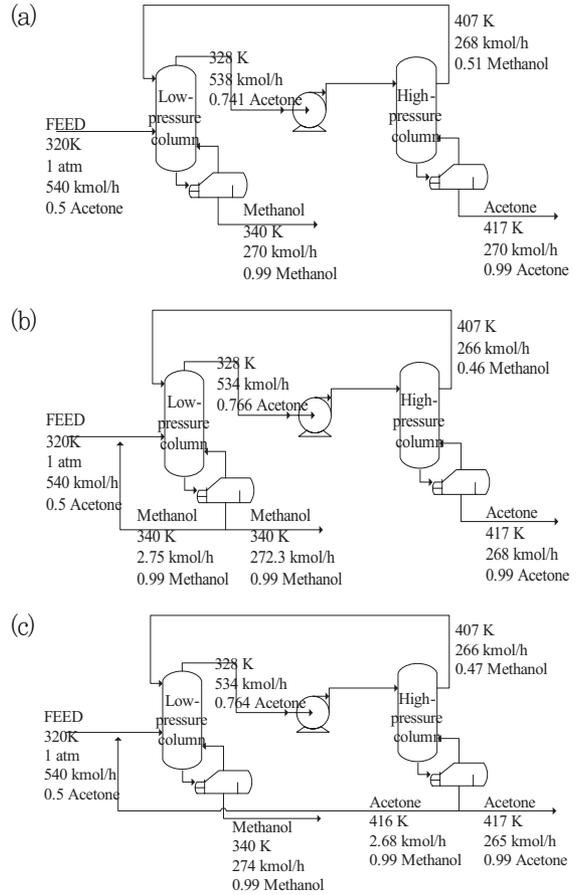


Figure 2 Process flow diagram (a) Base case (b) Methanol recycle case (c) Acetone recycle case

Table 2 Specification of Low pressure column (LP) and High pressure column (HP), (a) base case (b) Methanol recycle case (c) Acetone recycle case

Description	(a)		(b)		(c)	
	LP	HP	LP	HP	LP	HP
Number of stages	71	38	92	38	89	34
Reflux ratio	1.5	2.2	1.9	2.4	1.9	2.4
Condenser duty [MW]	-15.4	-6.4	-19.1	-6.7	-18.6	-6.6
Reboiler duty [MW]	14.8	8.0	18.6	8.3	18.4	8.3

메탄올-아세톤 분리를 위한 압력 변환 증류 공정에서 환류를 통한 유입 조성 최적화

Table 3 Total annual cost (TAC), (a) base case (b) Methanol recycle case (c) Acetone recycle case

Description	(a)	(b)	(c)
TAC [MM\$]	345.9	355.1	353.6

3. 결론

본 연구에서는 메탄올-아세톤 압력 변환 증류 공정에서의 최적 유입흐름 조성에 대하여 조사하였다. 최적의 유입흐름을 찾기 위하여 각 products의 환류 흐름을 사용하였고 환류가 없는 Base case와 Total annual cost를 비교하였다. 메탄올의 환류가 발생하는 경우 연간 약 9 MM\$, 아세톤의 경우에는 Base case 보다 연간 약 8 MM\$의 비용이 추가로 발생하였다.

참고문헌

(1) Seader, J., Sirola, J.J., Barnicki, S.D., 1997. Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th ed. McGraw-Hill, New York.

(2) Luyben, W.L., 2012. Pressure-swing distillation for minimum- and maximum-boiling homogeneous azeotropes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 10881-10886.

(3) Liang, S., 2017. Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control. *Chem. Eng. Res. Des.* 117, 318-335.

(4) Modla, G., Lang, P., 2008. Feasibility of new pressure swing batch distillation methods. *Chem. Eng. Sci.* 63, 2856-2874.

(5) Fulgueras, A.M., 2016. Modeling and optimization study of pressure-swing distillation for the separation process of acetone-methanol mixture with vapor-liquid equilibrium analysis. *J. Chem. Eng. Japan* Vol 49, No. 2, 84-96.

(6) Zhu, Z., 2016. Separation of acetonitrile/methanol/benzene ternary azeotrope via triple column pressure-swing distillation. *Sep. Purif. Technol.* 169, 66-77.