

납사열분해 가스분리공정에서의 Petlyuk Column 설계

†이주영

울산과학기술대학교 화학공학과 교수

(2019년 12월 3일 접수, 2020년 1월 19일 수정, 2020년 1월 20일 채택)

Design of Naphtha Cracker Gas Splitter Process in Petlyuk Column

† Ju Yeong Lee

Ulsan College, Ulsan, 44610, Korea

(Received December 3, 2019; Revised January 19, 2019; Accepted January 20, 2020)

요약

Naphtha Cracker Gas Splitter Unit 공정은 증류공정에서 얻어지는 경질납사(Light Naphtha)를 Furnace에서 열분해하여 나오는 유분을 각각 끓는점 차이에 따라 메탄, 에틸렌, 프로필렌 반제품등으로 순차적으로 분리한다. 이런 전통적인 분리방법은 2성분을 분리하는 증류탑을 연속으로 설치하여 생산한다. 이러한 분리방법은 Reboiler에서 발생하는 에너지가 증류탑 내부의 성분들을 분리하는 데 사용된 후 증류탑 상부 Condenser에서 응축열로 버려지기 때문에 에너지 낭비가 큰 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 납사 열분해공정내의 가스분리공정의 2개의 증류탑을 Petlyuk Column으로 설계하였다. 증류탑내 조성분포가 평형관계만으로 계산되는 이상단수 효율하에서 stage to stage 계산방법으로 구조적 설계를 하였고 일반 증류탑과 비교한 결과 제시된 Petlyuk Column의 설계방법이 기존의 설계 방법인 3-Column 모델보다 설계 시간이 단축될 뿐만 아니라 증류탑내의 Liquid의 조성분포를 평형증류 조성곡선과 유사하도록 설계함으로써 에너지 효율측면에서도 효율적임을 증명하였다. 또한 같은 tray 단수하에서 Petlyuk Column은 일반 증류탑 대비 12.1% 에너지가 절약되어 국내 총생산량 기준할 때 하루 4,400만원 비용 절감을 가져오고 추가로 Condenser 및 Reboiler 사용량 감소에 따른 초기 투자비도 절감됨을 알 수 있었다. 12.1% 에너지가 절약될 뿐만 아니라 Condenser 및 Reboiler 사용량 감소에 따른 초기 투자비도 절감됨을 알 수 있었다.

Abstract - Light Naphtha is distilled from crude oil unit and separated into the methane, ethylene and propylene by boiling point difference in sequence. This separation is conducted using a series of binary-like columns. This separation method is known that the energy consumed in the reboiler is used to separate the heaviest components and most of this energy is discarded as vapor condensation in the overhead cooler. In this study, the first two columns of the separation process are replaced with the Petlyuk column. A structural design was exercised by the stage computation with ideal tray efficiency in equilibrium condition. Compared with the performance of a conventional system of 3-column model, The design outcome shows that the procedure is simple and efficient because the composition of the liquid component in the column tray was designed to be similar to the equilibrium distillation curve. The performance of the new process indicates that an energy saving of 12.1% is obtained and the cost savings of 44 million won per day based on gross domestic product is reduced under same total number of trays and the initial investment cost is saved.

Key words : Petlyuk Column, Naphtha Cracker, Aspen HYSYS, Energy saving

†Corresponding author:jylee@uc.ac.kr

Copyright © 2019 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

납사 열분해공정 등에서 나오는 가스유분을 분리하는 전통적인 방법은 한 개의 증류탑에서 한 가지 성분을 분리하는 방법을 사용하고 있다. 즉 첫 번째 증류탑에서 가장 저비점성분인 주성분이 메탄인 C1 성분을 분리하고 두 번째 증류탑의 상부와 하부에서 각각 에틸렌이 주성분인 C2 성분과 프로필렌이 주성분인 C3 성분을 분리하는 2탑 방식이다. 이 방법은 현재 석유화학공장을 설계하는 일반적인 증류 설계방법으로 증류탑마다 각각 Condenser와 Reboiler를 운영하기 때문에 동력비용이 매우 큰 것으로 알려져 있다.[1,2] 그 이유는 한 개의 증류탑에서 한 개의 제품만을 독립적으로 운전하여 Reboiler에서 사용되는 에너지가 증류탑 상부 Condenser에서 응축열로 버려지기 때문이다. 현재 석유화학공장에서 운전되고 있는 일반 증류탑의 운전비용이 큰 근본적인 이유는 증류탑 Internal Tray의 조성분포가 다성분 평형증류 조성곡선과 많은 차이를 가지기 때문인데 이는 원료 유분이 증류탑 내부로 들어왔을 때 발생하는 Irreversible Mixing 현상과 원료 유분 중 중간 비점 성분의 Re-Mixing 현상으로 인해 증류탑의 조성분포가 평형증류 조성곡선과 맞출 수 없는 요인으로 작용하여 열역학적으로 분리 효율을 감소시킨다. [3,4,5,6] 하지만 Petlyuk column 경우 탑 Tray에서의 액의 조성분포가 다성분 평형증류 곡선과 유사하여 증류탑 내부에서의 스트림의 혼합이 최소가 되어 분리 효율을 최대로 할 수 있어 기존의 증류방식에 비하여 월등한 에너지 절감이 가능하다.

다성분 평형증류 곡선에 맞는 증류방식으로 에너지 효율이 높은 그림1의 Petlyuk Column 방식으로 Light 성분인 메탄과 Intermediate 성분인 에틸렌을 각각 분리하는 납사열분해공정의 가스 분리공정을 설계한다. Petlyuk Column으로 운전할 경우 분리 효율이 높기 때문에 동력비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 증류탑의 Reboiler와 Condenser로 사용하는 열교환기의 Duty도 줄일 수 있어 초기 투자비도 절감이 가능하다.[7]

Petlyuk Column으로 맨 처음 설계한 이는 Smith 교수로 3-Column 방식을 사용하였다.[8] 3-Column 방식은 설계를 쉽게 하기 위하여 main column을 2개의 탑으로 구성하여 2개의 탑간의 연결단을 shortcut method를 사용한 많은 반복 계산으로 구하는 데 이런 방법은 시간이 많이 소요될 뿐 아니라 나온 결과치가 최적 결과임을 다시 규명해야 하는 어려움이 있어 설계 도구로 사용되는 것이 충분하지 않는

것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 납사 열분해가 스분리공정에 대해 국내 Y.H Kim 교수가 제안한 평형증류 곡선법 방식의 구조적 설계방법을 이용하여 설계하는 방법을 제시한다.[9] 또한 이를 Aspen HYSYS 공정모사기를 이용하여 설계하고 기존의 증류 방식으로 운전하는 공정과 비교하여 에너지 절감 효과를 비교한다.

II. Petlyuk Column 설계

납사 열분해공정의 열분해 설비인 Furnace로부터 나오는 유분에는 여러 성분들이 있는 데 이를 끓는 점이 낮은 제품인 메탄과 에틸렌을 분리하여 제품으로 생산하는 공정인 납사열분해 가스분리공정을 Petlyuk Column 방식으로 설계하고자 한다. 성분의 수는 14개이지만 비점과 함량에 따라 메탄을 포함한 Light 혼합물, 에틸렌을 포함한 Intermediate 혼합물, 프로필렌을 포함한 나머지 Heavy 혼합물의 3가지로 분류한다. 그림 1에서와 같이 첫 번째 증류탑인 Prefractionator에 Feed가 도입되면 대부분의 Light 혼합물과 일부 Intermediate 혼합물은 Prefractionator의 상부에서 두 번째 증류탑인 Main Column으로 공급되고, 나머지 Intermediate 혼합물과 Heavy 혼합물은 Prefractionator의 하부에서 Main Column으로 이동된다. 이때 Main Column에서 Prefractionator으로 이동되는 Vapor(V2)와 Liquid(L2) 유분은 각각 Reboiler와 Condenser 역할을 하므로 Prefractionator

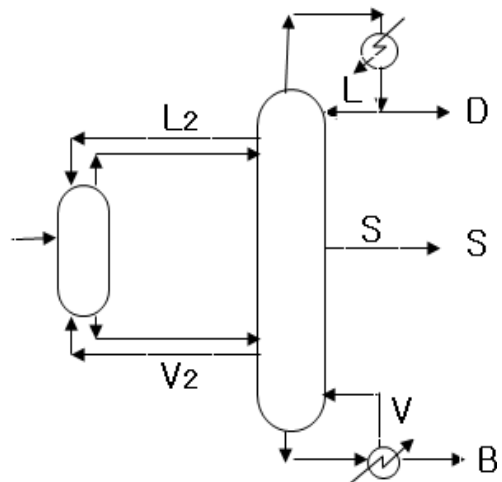


Fig. 1. Schematic of a Petlyuk Column.
(F: Feed, D:Overhead Product, S:Side Product, B:Bottom product)

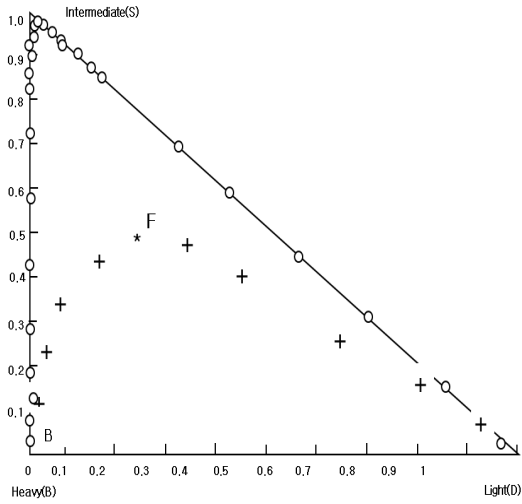


Fig. 2. Liquid composition profile in minimum trays.

Table 1. The Result of structural design

	Prefractionator	Main Column
No. of trays	18	80(101)
Feed/Side product	9	43
Interlinking Stages	-	12,76

에서 Reboiler와 Condenser는 설치할 필요가 없으며 이로 인해 동력비용 절감이 가능하다. Petlyuk Column은 Prefractionator과 Main Column으로 구성되며 탑의 평형단수와 두 탑간의 연결단 위치, Feed 위치 및 Main Column의 Intermediate 유분 Tray 위치를 결정 하기 위해서 단 한번의 계산으로 설계가 가능한 평형증류곡선법이라는 구조적 설계법을 아래와 같은 방법으로 수행한다.

첫째 Total Reflux 운전상태로 가정해서 최소평형단수를 구하고, 실제 증류단수는 최소 평형단 수를 2배로 하여 계산한다.[8]

둘째 Prefractionator 조성분포를 구하기 위해서 Feed 원료 조성을 Feed 투입단 액체 조성으로 하고 그 보다 1단 위쪽은 원료의 조성과 평형을 이루는 증기의 조성을 그 단의 액체조성으로 한다. 동일방법으로 1단씩 위로 조성을 계산해간다. Prefractionator 하부 조성분포는 Feed단에서 1단 아래의 단의 증기조성이 액체원료의 조성으로 같은 것으로 하여 한단씩 내려가면서 계산한다. 이런 방법이 가능한 이유는

Total Reflux 운전에서는 증류탑의 Tray 조성분포가 평형상태와 유사하기 때문이다. 따라서 단 효율은 이상적이라고 가정하면, feed 단의 윗 stage의 액체조성을 Eq. (1)로부터 계산할 수 있다.

$$x_{n+1,i} = \alpha_{i,1} x_{n,i} / \sum_j \alpha_{j,1} x_{n,j} \quad (1)$$

셋째 Main Column의 조성분포는 Prefractionator와 같은 방법으로 Intermediate 제품 규격을 기준으로 상부 및 하부로 계산한다. 상부는 Light제품의 규격이 만족할 때까지 한 단계씩 계산하고 하부는 Heavy제품의 규격이 만족할 때까지 차례대로 구한다. 이렇게 하여 상부 및 하부 단수의 합이 Main Column의 전체단수이고, 중간제품의 배출단수는 상부와 하부단수로부터 구해진다. Prefractionator과 Main Column의 연결단의 위치는 두 탑의 조성분포를 비교해서 가장 근사한 Tray끼리 연결시켜 구한다. 이런 절차를 통해 FTCDC의 설계를 위한 단수가 결정된다. 주탑의 설계에서 Fenske 다성분 설계식이 적용되어졌다.

$$N_{min} = \frac{\log \{ [x_{i,N+1}/x_{i,1}] [x_{j,1}/(x_{j,N+1})] \}}{\log \alpha_{i,j}} \quad (2)$$

그림2에 납사열분해 가스분리공정의 Petlyuk Column의 Tray 수 결정을 위한 평형 증류단 조성분포를 표시하였다. 그림에서 F로 표시된 것이 Feed단이고 D는 Light 제품의 조성, B는 Heavy 제품의 조성, S는 Intermediate 제품의 조성을 나타낸다. 그리고 +로 표시한 것이 Prefractionator Internal 평형 조성분포, o로 표시한 것은 Main Column Internal 평형 조성분포, *로 표시한 것은 Prefractionator Feed 조성분포이다. 그림2에서 Prefractionator 상부쪽으로 5번째의 +가 주 탑의 조성과 근접하므로 이 단을 Prefractionator 최상부단으로 결정하고 최하부단은 9번째로 결정한다. 아울러 Main Column의 연결단은 근접하는 조성의 단으로 결정한다. 이렇게 계산된 단수는 최소 소요단으로 실제는 Total Reflux 운전을 하지 않으므로 실제 Tray 수는 일반적인 설계 가이드에 따라 최소단의 2배로 하여 Actual Tray 수를 결정한다.

표1에 본 연구의 Petlyuk Column의 Tray 수 결정 결과가 정리되어 있다. 최소단으로부터 계산된 Tray수는 운전 조건에서 약간 수정되었으며 괄호 안에 있는 값이 수정된 Tray수이다. Prefractionator의 9단에 원료가 공급되고 Main Column의 43단에서 Intermediate의 제품이 생산된다. Main Column의

Table 2. Compositions of feed and products

Component	F	D	S	B
(Light)				
Hydrogen	1.56	5.85		
Methane	25.05	93.86		
(Intermediate)				
Acetylene	0.75		1.42	
Ethylene	42.01	0.29	85.15	
Ethane	6.13		13.33	0.03
(Heavy)				
Propylene	14.9		0.1	60.66
Propane	0.35			1.43
1,3 Butadiene	3.24			13.24
n-butane	0.60			2.45
iso-butene	2.50			10.21
n-pentane	0.25			1.02
iso-pentane	1.25			5.11
Cyclopentene	1.11			4.53
Cyclohexene	0.30			1.23

12단과 Prefractionator 상부와 연결되고, 76단은 Prefractionator의 하부와 연결된다

III. 결과 및 고찰

납사 열분해공정에서 나오는 유분에는 여러 가지의 가스성분이 혼합되어 있고 이를 각각의 사용처별로 분리하여 제품 및 반제품으로 생산한다. 본 연구 Petlyuk Column 에 들어가는 유분에는 총 14 가지의 성분이 혼합되어 있고 그 조성은 표 2와 같다. 가장 끓는점이 낮은 Light제품은 주성분이 메탄으로 가열로 연료로 사용되며, Intermediate 제품은 주성분이 에틸렌으로 폴리에틸렌 공정의 원료로 사용된다. 표 2에 나열된 가스분리공정의 원료 및 제품규격을 만족하기 위해서 상업용 공정모사기인 Aspen HYSYS로 반복 모사하였다. 요구되는 제품 규격을 만족하는 범위내에서 에너지 사용량이 최소가 되는 운전 조건을 표3에 보였다.

Table 3. Operating Conditions of Petlyuk Column

(kg-mole/hr)	Prefractionator	Main Column
Feed	7,303	
Overhead product		1,949
Side product		3,567
Bottom product		1,787
Reflux	1,054	6,123
Vapor boilup	1,720	5,312
Reboiler duty (Gkcal/hr)		16.65

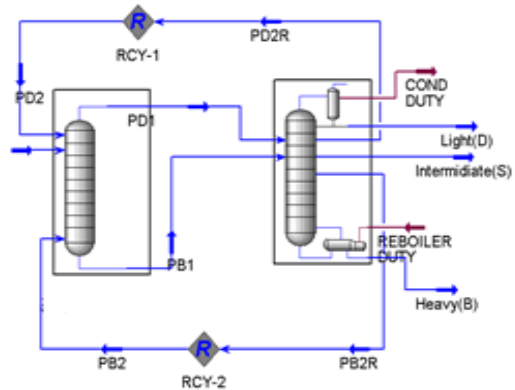


Fig. 3. Schematic of a Petlyuk Column in Naphtha Cracker Splitter Unit.

그림3에는 Aspen HYSYS로 본 연구의 Petlyuk Column을 사용하여 모사한 장치 PFD가 나타나 있다. 두 탑의 총단수와 연결단위 치, Prefractionator의 원료 투입단 및 중간비점 제품 공급단 위치는 표1에 제시한대로 설정하였다. 그림3에서 D로 표시한 것이 Light 제품, S로 표시한 것이 Intermediate 제품, B로 표시한 것은 Heavy 제품이며 원료의 공급량은 표 3에서 제시되었고, Feed의 조성이 표 2에서와 같을 때 Light, Intermediate, 제품은 표 2에 제시된 대로 얻어졌다. 여기서 얻어진 Petlyuk Column내 각 단에서의 액체조성의 분포를 정리한 것이 그림 4이다. 그림에서 +로 표시된 것이 Prefractionator의 내부 평형단 조성이며 o 표시는 Main Column의 조성을 나타낸다. * 로 표시한 부분이

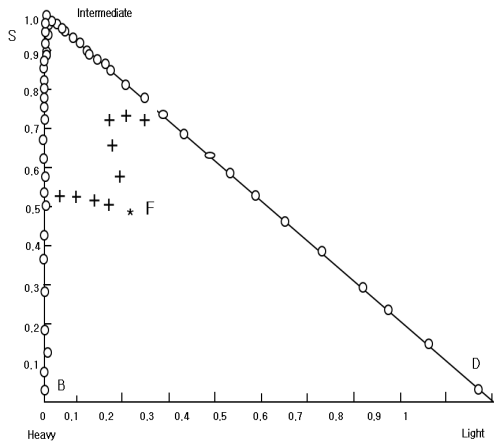


Fig. 4. Liquid Composition profile in Petlyuk Column.

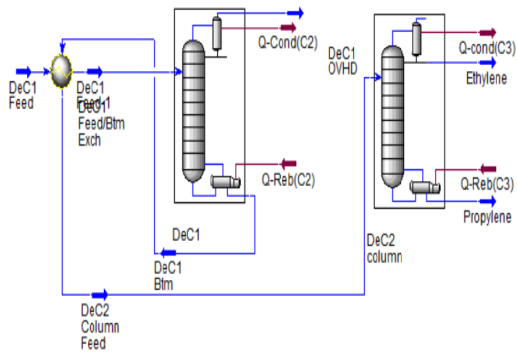


Fig. 5. Schematic of a Conventional Naphtha Cracker Gas Splitter Unit

원료(F)의 조성이고 이것과 가장 가까이 있는 +가 원료 공급단의 조성이다. 이들 둘 사이의 거리가 매우 짧은 것은 원료 공급단에서 Mixing 현상이 많이 일어나지 않는다는 것을 의미하며 Petlyuk Column의 운전 효율이 높은 것도 Mixing 현상이 적기 때문이다. 따라서 Petlyuk Column이 동일한 원료를 도입하여 동일한 제품을 생산하면서도 기존의 증류방식에 비해 적은 에너지를 사용한다는 것을 알 수 있다. Petlyuk Column의 운전은 원료를 시간당 7,303 kgmole 씩 Prefractionator 9단에 공급하고 Main Column의 76번째의 단으로부터 시간 당 1,720 kgmole 씩 증기를 유출하여 Prefractionator의 하부로 공급한다.

이 유분이 갖고 있는 엔탈피는 Prefractionator의

Table 4. Operating Condition of a Direct Sequence System

(kg-mole/hr)	1st Column	2nd Column
Feed	7,303	5,354
Overhead Product	1,949	3,567
Bottom Product	5,354	1,787
Reflux	1,701	4,222
Boilup	1,250	2,500
Reboiler Duty(Gkcal/hr)	8.50	10.44

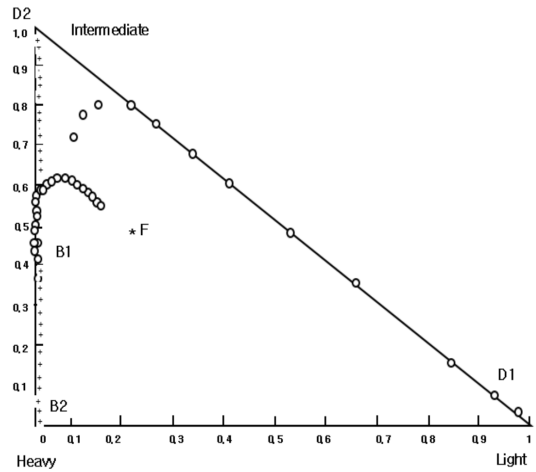


Fig. 6. Liquid Composition Profile of a Conventional Naphtha Cracker Gas Splitter Unit.

reboiler 열원으로 사용하기 때문에 prefractionator에는 Reboiler를 사용할 필요는 없다. 또 Main Column의 12번째단에서 액을 시간 당 1,054 kgmole 씩 유출하여 Prefractionator 상부로 공급한다. 똑같이 이 액으로 말미암아 Prefractionator는 상부 Condenser를 필요로 하지 않는다. Prefractionator 상부에서 발생된 증기는 Main Column 12단에 공급하고 하부의 유출액은 Main Column 76단에 공급한다. Main Column에서 Intermediate 제품은 43단에서 생산된다. 에너지 절감 효과를 파악하기 위한 납사열분해 가스분리 공정에 대한 기존 증류탑 모사를 그림 5와 같이 구성하여 Aspen HYSYS로 모사한 결과를

표 4에 나타내었다. 그림 6은 일반 증류탑 내부의 단수 조성분포를 나타낸 것이다. o로 표시한 것은 Demethanizer 내부액의 평형 조성, +로 표시한 것이 Deethanizer 내부액의 평형 조성, *로 표시한 것은 Demethanizer Feed(F) 조성분포이다 이렇게 조작하여 얻은 제품의 조성은 표2에 제시된 제품의 조성과 동일하다. 즉 동일 원료, 동일 제품 규격을 만족하면서 비교한 결과 Petlyuk Column이 기존 증류탑에 비해 에너지 사용량이 적다는 것을 알 수 있다. 여기서 얻은 수치는 과일릿 플랜트에서 실험한 수치는 아니지만 전 세계 엔지니어링 회사에서 사용하는 Aspen HYSYS 공정 모사소프트웨어의 신뢰도를 감안하면 실제 공정에 적용 시 유사한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 동일 원료를 그림 5의 기존 증류탑 장치로 처리하였을 때 필요한 에너지 양은 첫 번째 증류탑에서 8.50 Gkcal/hr, 두 번째 증류탑에서는 10.44 Gkcal/hr 가 필요하나 Petlyuk Column을 사용할 경우 16.65 Gkcal/hr가 필요해 12.1%의 에너지 절감 효과를 얻을 수 있다. 국내 에틸렌 제품 하루 생산량이 25,000톤이므로 국내 총 생산을 기준할 때 하루의 에너지 절감 비용은 4,400만원, 년 160억에 상당한다. 이 비용은 공장에서 생산 제품의 원가 계산에 사용되는 수치이다. 또 Reboiler와 Condenser의 용량을 줄일 수 있어 초기 투자비도 부수적으로 절감할 수 있다.

IV. 결론

석유화학에서 대량으로 생산되는 Naphtha Cracker 유분을 용도별로 분리 생산하는 공정을 Petlyuk Column을 사용하는 에너지 절감 공정으로 대체하는 방안을 제시하였다. 본 설계를 위하여 평형 증류 곡선법을 활용하였고 설계는 Aspen HYSYS 라는 화학공정모사소프트웨어를 사용하였다. 제시된 설계 방식으로 새로운 납사 열분해의 가스분리공정을 구성할 수 있었으며 새로운 Petlyuk Column을 사용하면 기존의 증류탑에 비해 12.1%의 에너지 절감 효과를 얻을 수 있고 이는 국내 총생산량을 기준할 때 하루 약 4,400만원의 비용 절감이 가능하다.

REFERENCES

- [1] R.Smith, "Chemical process design, McGraw-Hill Book Co., N. Y., (1995)
- [2] W.D. Seider, J. D. Seader and D.R. Lewin, "Process design principle, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (1999)
- [3] Y. H. Kim, "Structural design of extended fully thermally coupled distillation columns," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2460-2466, (2001)
- [4] Y. H. Kim, "Structural design and operation of a fully thermally coupled distillation column," *Chem. Eng. J.*, 85, 289-301, (2002)
- [5] Kim, Y. H., "An Alternative Structure of a Fully Thermally Coupled Distillation Column for Improved Operability", *J. Chem. Eng.*, 36, 1503, (2003)
- [6] J.Y.Lee, Y.H.Kim, K.S.Hwang, "Design of Gas Concentration Process with Thermally Coupled Distillation Column Using HYSYS Simulation" *Korean J. Control, Automation and Systems Engineering*, 8(10), 842-846 (2002)
- [7] Glinos, K. and Malone, M. F., "Optimality Regions for Complex Column Alternatives in Distillation System", *Chem. Eng. Res. Des.*, 66(3), 229, (1988)
- [8] Triantafyllou, C. and Smith, R.; "The Design and Optimisation of Fully Thermally Coupled Distillation Columns," *Trans IChemE*, 70(A), 118-132, (1992)
- [9] Kim, Y. H., M. Nakaiwa and K. S. Hwang.; "Approximate Design of Fully Thermally Coupled Distillation Columns," *Korean J. Chem.* 19, 383-390, (2002)
- [10] J.D. Seader and E. J. Henley, *Separation process principles*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., (1998)