

## 바이오에탄올 회수를 위한 에너지 절약형 공비증류공정과 추출증류공정

김종환 · 이덕형 · 홍성규 · 박상진<sup>†</sup>

동국대학교 화학공학과  
100-715 서울시 중구 필동 3가 26  
(2007년 11월 5일 접수, 2007년 11월 13일 채택)

### Process Design of Low Energy Azeotropic and Extractive Distillation Process for Bioethanol Recovery

Jong Hwan Kim, Doug Hyung Lee, Sung Kyu Hong and Sang Jin Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, 26, 3-ga, Pil-dong, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea  
(Received 5 November 2007; accepted 13 November 2007)

#### 요 약

청정대체에너지로 관심이 고조되고 있는 바이오에탄올의 경제적 생산은 고유가시대에 있어 매우 중요하다. 본 연구에서는 곡물의 주정발효를 통해 얻어진 바이오 에탄올의 회수공정에 대하여 공장설계를 위한 열역학적 해석을 통해 신뢰성 있는 공정모사결과를 얻을 수 있도록 하고, 본 모델을 통하여 매우 성공적으로 운전이 되어 제품을 생산할 수 있고 향후 공정개선에 대한 기초를 마련했다. 연료용 무수에탄올 생산 공정은 실제공정에서 사용되고 있는 기술은 공비증류, 추출증류, 압력스윙 흡착공정 등이 있다. 본 연구에서는 추출증류 공정에 대한 공정모사를 통해 경제성 및 영향성을 평가해보았다. 에틸렌글리콜을 이용한 추출증류에 대한 공정연구는 매우 에너지 효율적이고 무수에탄올 생산에 있어 에틸렌글리콜을 이용한 추출증류는 발효 불순물의 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 공비증류와 비교할 때 가장 큰 차이를 보이는 것으로 무수에탄올 회수에 있어 다양한 구성이 가능하며, 에탄올의 회수율을 극대화할 수 있다는 장점을 갖는다. 또한 공비를 제거하기 위한 에틸렌글리콜 등의 첨가제는 공정의 성분들과 끓는점의 차이가 높고 서로의 용해도가 낮아서 공정중에 거의 100% 회수가 가능한 특징을 있고 공비증류에 비해 매우 환경친화적이다. 한편 개발된 공정에서는 매우 낮은 에너지(1.37198 kg steam/kg anhydride ethanol from 3.05 mol% ethanol)로 99.85%의 무수에탄올을 생산할 수 있으며, 본 연구의 결과 발효된 원료로부터의 무수에탄올의 생산은 공비를 제거하기 위한 agent의 선택도 중요한 사항으로 첨가제에 따른 효율이나 에너지 필요량을 알아보았고 공정의 에너지를 절약하기 위해 공정을 효율적으로 구성하여 열회수를 극대화 할 수 있었다.

**Abstract** – Recently, an understanding of new sources of liquid hydrocarbons such as bio-ethanol is economically very important. The present dissertation is also designed with purpose of developing the energy-saving process for the separation of bio-ethanol. In order to illustrate the predictability of proposed process for the separation of bio-ethanol, the experimental data from literatures and real plant data are used. Application of the thermodynamics of multicomponent mixtures and phase equilibria to the extractive distillation process with syntheses of heat exchanger network has enabled the development of energy-saving process for different separating agents. Developed process is capable of minimizing the energy usage and the environmental effect. This extractive process is also able to properly describe the effect of impurities, the choice of separating agent. Simulation results of extractive distillation using ethylene glycol show that impurities do not affect to extractive distillation operation and agent, ethylene glycol, was recycled without any loss. It is possible that extraction distillation has various heat network for anhydride ethanol and recovery of ethanol is maximized. Ethylene glycol as separating agent has a high boiling point to eliminate azeotropic point and on the contrary solubility of agent is low to be almost completely recovered. Proposed process is also the energy efficient process configuration in which 99.85mole% anhydride ethanol can be produced with low energy of 1.37198 (kg steam/kg anhydride ethanol).

Key words: Bioethanol, Extractive Distillation, Azeotropic Distillation, Dehydrated Ethanol

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjpark@dongguk.edu

## 1. 서 론

발효를 통한 에탄올 생산은 대개 산업화가 이뤄지지 않은 국가에서 비교적 작은 생산량으로부터 출발하여 다양화된 화학산업의 초기단계로 생산되었다. 미국의 Union Carbide 주식회사는 1930년에 에탄올을 기초로 출발하여 70가지가 넘는 화학제품을 생산하는 회사로 발전하였으며, 인도와 브라질에서는 발효에탄올 공정에 기초하여 화학산업을 발전시키고 덜 산업화된 국가에 에탄올 생산기술을 소개하기도 하였다. 또한 발효 에탄올은 벨기에, 이탈리아, 프랑스, 네덜란드 등에서 중요한 역할을 한 바 있다. 산업용 에탄올의 사용은 크게 용매, 화학제품의 중간재 및 연료의 형태로 3가지로 분류될 수 있으며, 발효 에탄올은 대체상품 뿐만 아니라 석유로부터 얻어진 에탄올과 경쟁을 이루고 있다. 에탄올의 용매 사용은 수지, 의약, 화장품, 가정용 세척제 및 산업용 용매로 사용되며 연료가 아닌 용매 사용량의 50~55%가 산업용으로 사용이 된다. 용매의 사용은 시장이 포화되어 큰 증가율은 보이지 않으나 국내에서 주정을 통한 에탄올은 에탄올의 연소성, 용해성, 마취성, 살균성, 음식의 맛과 향기를 둔고 보존성을 높이는 등의 특성으로 여러 분야에서 사용되고 있다.

바이오에탄올은 발효 공정 또는 유기물의 분해를 통해 얻을 수 있는데 이들은 연료 및 용매 등의 공업용으로 사용하기 위해서는 무수화 공정이 필요하다. 에탄올은 물과 공비를 형성하기 때문에 일반적인 증류의 방법으로는 무수에탄올을 얻을 수가 없다. 때문에 여러 가지 분리기술 및 공정들이 개발이 되었으며, 가장 효율적인 방법으로 무수에탄올을 분리하는 기술들이 연구가 되고 있다. 무수에탄올 생산공정은 실공정에서 사용되고 있는 기술은 공비증류, 추출증류, 압력스윙 흡착공정 등이 있다. 하지만 대부분의 연구가 발효주에 함유된 불순물들이 물과 에탄올의 상평형에 영향을 크게 주지 않는다는 사항으로 에탄올과 물만의 혼합물에 대한 연구로서 발효공정에서 발생한 에탄올이외의 불순물이 포함된 환경에 대한 실질적인 연구가 이뤄지지 않고 있다.

청정대체에너지로 관심이 고조되고 있는 바이오에탄올의 경제적 생산은 고유가시대에 있어 매우 중요하다. 생산된 에탄올의 회수는 에너지를 많이 공정으로 본 연구에서는 갈수록 활용 및 중요성이 커지고 있는 바이오에탄올의 경제적인 회수에 있어 발효공정에서 발생한 불순물들이 포함된 환경에서의 연구를 통해 최적의 에탄올 회수 공정에 대한 공정개선 및 설계를 위하여 물과 공비를 형성하는 에탄올에 대한 열역학적 해석을 통하여 에탄올 회수공정에 대한 상평형 및 공정설계를 위한 열역학식의 선정에 대한 검토를 수행하였다. 추출증류를 이용한 무수에탄올 생산하기 위해 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 등을 사용하는 추출증류공정과 mixed agent에 대한 평가를 수행하여 공비증류와의 차이점 및 공정에 미치는 영향에 대한 평가를 하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2-1. 열역학식의 선정 및 해석

공정의 설계에 있어 적절한 열역학식의 선정과 정확한 자료는 공정설계 및 공정모사에 있어 매우 중요하다. 에탄올과 물의 이성분계 혼합물은 액상에서 비이상성이 매우 크다. 따라서 일반적인 상태방정식 모델식보다는 이를 변형하여 순수성분의 증기압 추산을

정확하게 하기 위한 새로운 alpha function이나 혼합물의 기액 상평형 추산을 좀 더 정확하게 하기 위한 새로운 혼합규칙을 적용함으로써 모델식의 신뢰성을 높일 수 있다. 또는 공비점이나 액액 상분리 현상을 추산할 수 있는 NRTL 혹은 UNIQUAC 액체 활동도계수 모델식을 적용함으로써 모델식의 신뢰성을 높일 수 있다. 액체의 활동도 계수식은 혼합물의 온도와 압력에 해당하는 순수성분의 액상의 상태를 참조하여 계산되며, 이의 계산결과는 휘발성이 크게 다르지 않은 계에서 상태방정식보다 정확성을 보인다.

에탄올/물/용매 또는 에탄올/물/공비점 분리체의 삼성분계는 액상에서의 열역학적인 비이상성이 매우 크기 때문에 액액 상분리가 일어나는 계이다. 그리고 이성분계 상호작용 매개변수가 공정모사기 자체에 내장되어 있으므로 NRTL 식을 선정하였다. 중요한 성분들에 대한 interaction parameter를 거의 제공이 되기 때문에 모델에 대한 신뢰성을 갖을 수 있다. 여기에서 UNIFAC 구조로부터 성분간의 interaction parameter를 예측하여 사용할 수 있으나 표기되지 않은 불순물은 양이 매우 작고 오히려 이를 사용하면 실제와 다른 상평형 계산이 이뤄졌다. 따라서 본 연구에서는 공정모사기에서 제공되지 않는 성분들간의 interaction parameter는 무시함으로써 보다 실 공정에 맞는 공정모사를 이룰 수가 있었다.

상기의 NRTL 식과 성분간의 interaction parameter를 통한 공정모사 결과의 신뢰성을 확인하기 위하여 참고 문헌의 입력에 따른 상평형 실험결과와 비교 분석을 하였다.

Fig. 1은 상압의 결과이며, Fig. 2는 감압에서의 상평형, Fig. 3은 고압에서의 상평형을 나타낸다. Fig. 1~Fig. 3을 살펴볼 때 NRTL 수식과 주어진 interaction parameter는 상압의 운전에서는 매우 근사의 결과를 얻을 수 있을 것으로 확인되며, 감압에서의 운전은 공정모사의 결과가 실공정의 결과보다 에탄올의 농축이 잘되는 것으로 확인되었다. 가압에서는 공정모사의 결과가 공비의 에탄올 조성이 더 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 실공정에서 감압운전을 할 경우 동일한 농도를 얻기 위해 동일 이론단수에서 보다 많은 환류를 주어야 한다는 것을 알 수 있으며, 이에 따라 에너지의 요구량도 증가한다. 한편 가압에서의 에탄올 조성은 동일한 운전조건에서 공정모사의 결과의 제품조성보다 실제의 에탄올 제품조성이 높을 것을 확인할 수 있다. 본 결과를 통해 NRTL 수식을 이용한 에

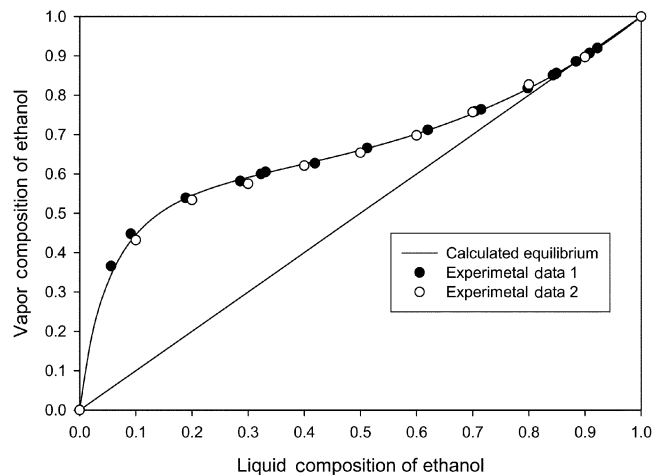


Fig. 1. Experimental vs calculated equilibrium curves of ethanol/water at 101.3 Kpa[2].

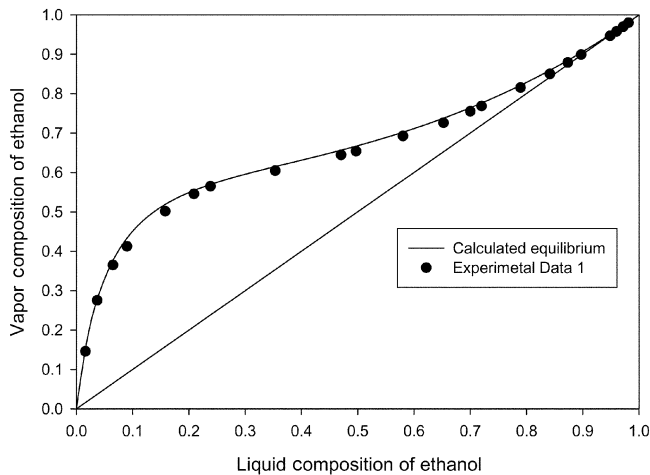


Fig. 2. Experimental vs calculated equilibrium curves of ethanol/water at 25.3 Kpa [2].

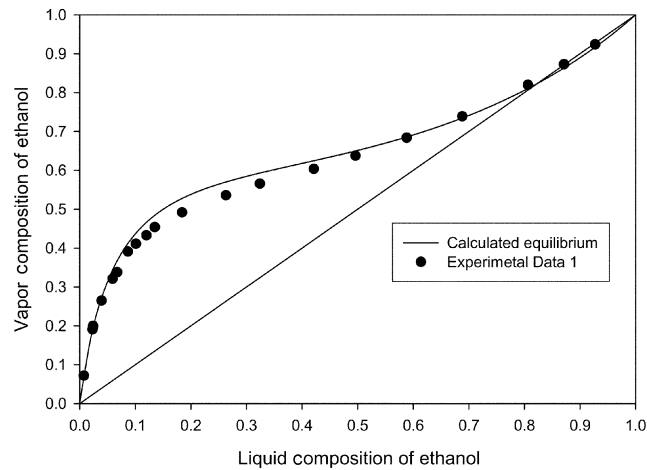


Fig. 3. Experimental vs calculated equilibrium curves of ethanol/water at 344.74 Kpa [2].

탄올/물의 상평형은 잘 표현이 가능한 것으로 볼 수 있으며, 공정모사의 결과도 신뢰성을 갖는다.

## 2-2. NRTL(non-random-two-liquid) 식

이 식은 non-random-two-liquid 식으로 Renon과 Prausnitz이 1968년에 제안했으며 Wilson 식의 확장이다. 이 식은 Wilson의 국부조성이론을 결합하여 VLE, LLE, VLLE 등을 나타낸다.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} x_l} \quad (1)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT}, \quad g_{ji} = g_{ij} \quad (2)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^n x_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{li}} \right] \quad (4)$$

Table 1. Composition of beer (fermented ethanol mixture)

Component	Molar basis	Weight basis
H <sub>2</sub> O	0.96639	89.07828
Ethanol	0.03054	7.20014
Acetaldehyde	0.00003	0.00680
Acetone	0.00000	0.00070
Methanol	0.00002	0.00250
Propanol	0.00000	0.00150
I-Butanol	0.00003	0.01190
Acetic acid	0.00011	0.03350
Isoamil alcohol	0.00004	0.01750
Isoamil acetate	0.00096	0.63853
Benzaldehyde	0.00001	0.00860
SLURRY	0.00186	3.00006

NRTL 식은 각각의 이성분계에 대해서 3개의 매개변수를 갖는다. Wilson 식에 비해서 1개의 매개변수를 더 갖지만 액액 상분리 현상을 잘 추산할 수 있고 다성분계 상평형을 각각의 이성분계 상호작용 매개변수만으로 추산이 가능하다.

## 2-3. 발효주(beer)의 조성 및 성분의 물성

국내의 주정업체로부터 얻어지는 발효주의 대체적인 조성은 Table 1과 같으며, 공정개발을 위해 공정모사 툴인 INVENYS사의 PRO/II with PROVISION Version 7.0을 사용하였다. Slurry는 기본적으로 PRO/II의 library에 제공되지 않는다. 이는 N.B.P가 349인 임의의 성분을 library에서 선정하였으며, slurry의 중요한 특성인 점도를 반영하기 위하여 실험실에서 얻어진 값을 통해 이를 보정하였다. 이는 tray의 hydraulic에 중요한 영향을 미친다. 상평형식은 NRTL을 사용하였으며, 이들의 상평형 관계는 PRO/II 프로그램에서 제공되는 기본 파라미터를 사용하였다.

## 3. 공비증류공정

### 3-1. 벤젠을 이용한 공비증류공정

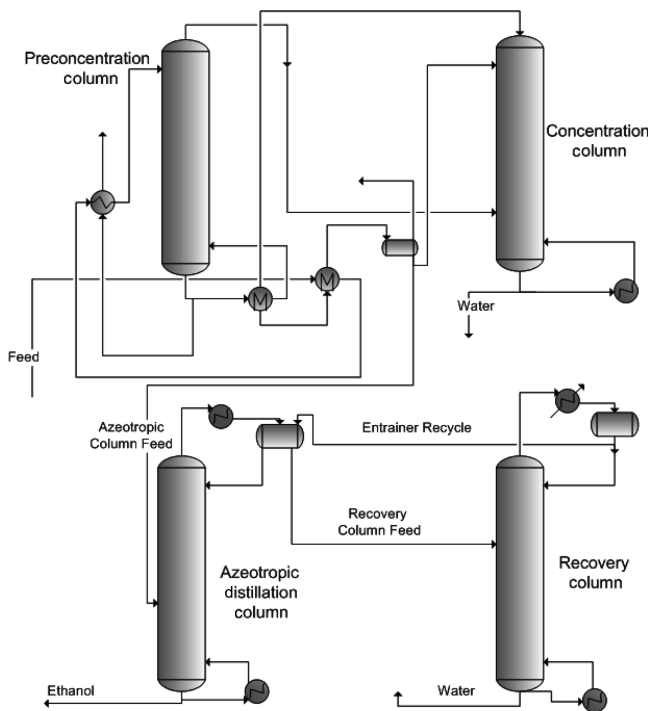
벤젠을 이용한 공비증류공정은 대부분의 연구에서 보여준 이상적인 에탄올/물/벤젠의 환경과는 달리 발효로 얻어지는 에탄올은 불순물인 아세트 알데히드, 메탄올 등의 성분들과 퓨젤류를 포함하고 있다. 이는 향후 바이오에탄올 발효공정의 원료의 다양성 및 저가원료의 사용이 늘어남에 따라 발효주에 포함된 이들 불순물들의 양도 함께 증가할 것이다. 이들의 성분들은 공비증류공정에 유입되기 전에 2탑 또는 3탑의 공비에탄올 농축시스템에서는 완전한 제거를 이루기가 어렵다. 이들 불순물들은 연료용 무수에탄올에 있어는 미량의 성분들은 허용이 되나 공비탑에 유입된 불순물들은 공비탑의 운영에 영향을 주게 된다. 특히 가벼운 불순물은 공비탑의 상부에 농축되어 순환되어 계속 축적되게 된다. 이는 발효증의 발생한 가벼운 불순물들이 사전에 충분히 제거되지 못하면 공정의 제어에 문제가 발생하며, 이들 성분들의 제거 없이는 더 이상의 공비운전이 어렵다는 것을 공정모사를 통해서 확인할 수 있었다.

### 3-2. 에너지 절약형 공비증류 공정

Fig. 4는 에너지를 절약하는 공비증류공정으로 Messick 등[3]에 의해 개발되었다. 이는 가압된 공비증류탑의 증기가 탈거탑, 농축탑

**Table 2. Design criteria of anhydride alcohol process using azeotropic distillation technique**

Column	Theoretical tray number	Top pressure		Design criteria
		Pressure drop per tray		
Pre-concentration column	15 trays	2.00 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Ethanol composition at BTM is 10 PPM (mol basis)
Concentration column	40 trays	1.20 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Ethanol composition at overhead is 88 mol%
Azeotropic column	30 trays	8.06 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Ethanol composition at BTM is 99.8 mol%
Recovery column	15 trays	8.06 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Impurities at BTM is 10 PPM (mol basis)



**Fig. 4. Low energy azeotropic distillation process apparatus by Messic [3].**

의 열원으로 사용되는 병렬운전을 시스템이다. 사용된 entrainer는 benzene이며, benzene 이외에 cyclohexane, heptane, benzene-heptane 혼합물이 사용될 수 있다고 기술하고 있다. 이 특허 공정에서 기술한 내용을 기준으로 하여 공정모사의 결과 예상되는 에너지는 2.417 kg steam/kg ethanol(14,911 Btu/gal)이다. 본 연구에서 사용된 원료인 발효주는 에탄올의 농도가 가장 낮은 것을 기준으로 하였으므로 이 값은 문헌[3, 5]에서 제시한 에너지 사용량인 11,760~15,120 Btu/gal ethanol과 매우 근사한 결과를 보인다. 공정 모델의 설계기준을 요약하면 Table 2와 같다. 공정의 이론단수와 공급단의 위치는 사례연구를 통해 동일 조건에서 에너지가 최소가 되는 단을 원료공급단으로 정하였으며, 본 공정을 공정모사하기 위해 사용된 가정은 다음과 같다.

가정 1: 원료의 조성 및 초기 온도조건은 Table 1과 같으며, 온도는 30 °C로 공급된다.

가정 2: 각 열교환기의 LMTD는 5 °C 이상이 되도록 한다.

가정 3: Beer의 preheating train을 통한 열회수는 제시한 공정의 source stream으로부터 가정 2를 넘지않는 조건에서 최대화 한다.

가정 4: 각 탑의 이론단수는 단의 증가에 따라 에너지 사용량이 최소가 되는 단 또는 에너지 요구량의 변화가 1% 미만인 단으로 설정한다.

가정 5: 각 탑에서의 원료공급단은 설계기준인 Table 2의 조건을 만족시키면서 에너지 요구량이 가장 낮은 것으로 선정한다.

가정 6: 공비증류공정에서 아세트알데히드는 계속 축적되어 지속적인 공비증류운전이 불가함을 공정모사를 통해 확인하였기 때문에 정제탑에서 얻어진 공비의 에탄올은 공비증류공정에 축적될 우려가 있는 아세트알데히드가 충분히 제거되어 공비증류공정에는 유입되지 않는다.

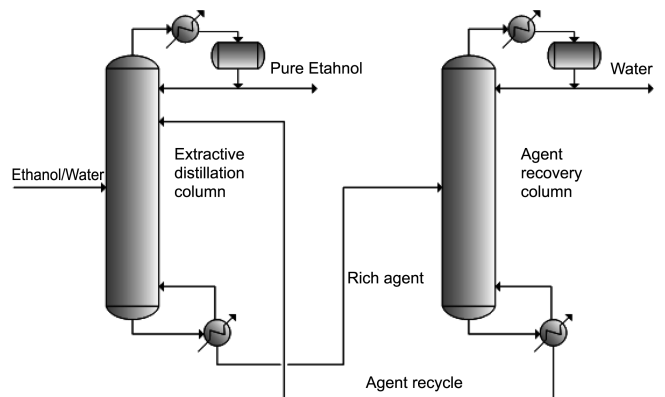
## 4. 추출증류공정

### 4-1. Ethylene glycol을 이용한 추출증류

Fig. 5는 일반적으로 에틸렌글리콜을 사용하는 추출공정으로 추출탑의 탑상부에서 무수의 에탄올을 생산하고 탑저부는 물과 고비점 성분들이 에틸렌글리콜과 함께 얻어진다. 이는 에틸렌글리콜 회수탑에 공급되어 탑상부의 제품으로 얻어지며 이는 공비농축탑 또는 탈거탑에 순환되며 에틸렌글리콜은 다시 추출탑에 공급된다. 추출탑에 공급되는 에틸렌글리콜은 공비의 에탄올 feed 보다는 윗단에 공급되며, 탑 상부의 정제부에서는 무수에탄올 제품에 에틸렌글리콜의 손실을 방지하기 위해 일정량의 환류가 필요하다. 탑저에 미량 함유된 에탄올은 회수탑의 상부에서 대부분의 물과 함께 탈거탑 또는 정제탑에 순환된다.

### 4-2. 에너지절약형의 추출증류공정

아세트알데히드의 축적으로 인해 공비증류공정에서 갖는 환경적



**Fig. 5. General extractive distillation process for ethanol dehydration.**

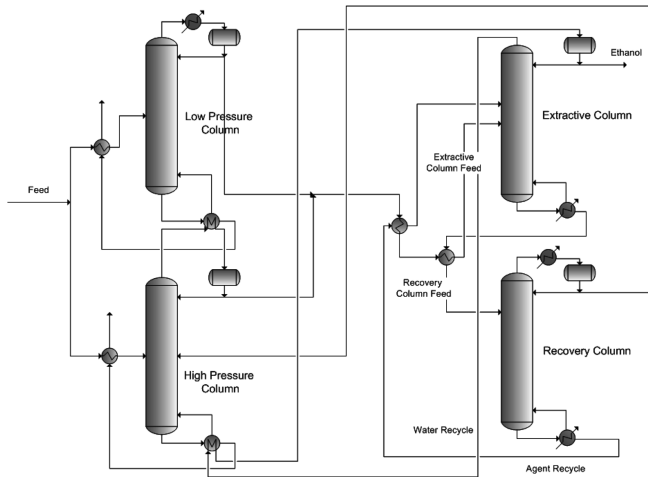


Fig. 6. Low energy extractive distillation by Knapp [5].

인 문제와 운전상의 문제점이 있는 것에 비해 추출증류공정은 불순 물에 대한 영향이 무시될만하고 사용된 첨가제의 전량 순환으로 환경문제에 있어 자유롭다. 그러나 추출증류공정에서 사용되는 첨가제는 일반적으로 공비증류에서 사용되는 첨가제보다 끓는점이 높다. 때문에 추출제를 회수하기 위한 공정에서 탑의 온도가 상대적으로 높으며, 추출증류공정에서는 물이 탑정에서 얻어지기 때문에 물을 증발시키는데 많은 에너지가 소모된다. 그렇기 때문에 추출증류공정은 공비증류보다 효율성이 낮다고 인식되었다. 그러나 U.S. Pat. 5,035,776[5]과 같이 장치의 배열 및 운전조건의 변경을 통하여 에너지를 재사용함으로써 공비증류보다도 에너지를 절감할 수 있는 다중증류기술이 개발되었다. Fig. 6은 이에 대한 공정을 나타내었다. 이 방법의 특징은 에탄올 농축탑의 병렬운영과 열회수를 최적하기 위한 추출탑 및 용매회수공정의 가압운전을 통한 열 회수 시스템이다. 이 공정의 가장 큰 특징으로 낮은 농도의 에탄올의 증류공정에서 필요한 에너지를 병렬의 탈거탑을 통하여 에너지를 획기적으로 줄이는데 있다. 하지만 발효부산물에 대한 사항이 고려되지 않았다.

4.3. 발효 불순물을 고려한 에너지절약형 추출증류공정

본 연구에서는 발효주의 부산물들을 고려하고 에너지 사용을 최소화하기 위해 에틸렌글리콜과 같은 첨가제로 사용한 추출공정을 개발하였다. 본 공정은 Knapp Jeffrey가 제시한 공정과 같이 에틸렌 글리콜 등의 agent는 공정에서 100%의 회수되고 재순환되며, 공비 증류의 문제점에서 발생하는 불순물의 영향을 받지 않는다는 장점을 갖는다.

본 연구에서는 Fig. 7과 같이 구성하여 주요 공정의 운전조건 및 공정의 흐름도는 Knapp Jeffrey의 추출공정이 가장 에너지를 절약하는 방법임을 확인한바 전체의 공정은 그와 유사하다.

4.3-1. 공정 설명

4.3-1-1. 농축탑의 병렬운영

에탄올 회수공정에서 가장 많은 에너지를 필요로 하는 것은 저농도의 에탄올을 94wt%의 공비에탄올로 농축하는 것이다. 특히 농축탑의 탑저에는 에탄올의 손실을 막기위한 탈거에 있어 가장 많은 에너지가 필요하다. 본 공정에서는 Fig. 7과 같이 예열된 원료를 압력이 다른 2개의 농축탑으로 나누어 공급함으로써 고압(약 1.5 kg/

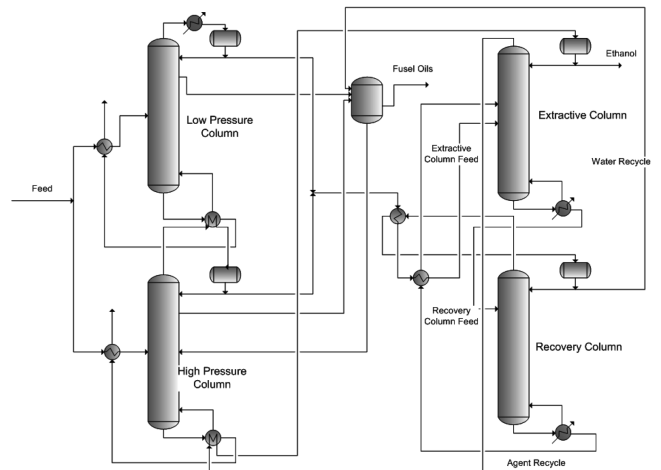


Fig. 7. New low energy extractive distillation.

cm<sup>2</sup>)의 응축기 열원을 감압(0.20 kg/cm<sup>2</sup>)의 재비기의 열원으로 사용함으로써 에너지의 재사용이 가능하며, 탑저의 제품과 열교환을 통해 농축탑에서 사용된 에너지를 최소화 시킨다. 한편 고압의 농축탑의 재비기는 추출탑의 응축열을 이용하여 공정의 에너지 사용을 감소시킬 수 있다.

4-3-1-2. 농축에탄올의 예열

농축탑에서 얻어진 농축 에탄올은 회수탑에서 추출탑으로 순환되는 라인과 회수탑의 탑상 제품과의 열교환을 통해 예열되어 추출탑에 공급됨으로써 추출탑의 재비기의 필요 열량을 감소시키는 효과가 있다. 특히 순환되는 추출제의 온도를 낮춤으로써 추출탑의 효율을 극대화시킬 수 있다.

4-3-1-3. 최적의 추출제 순환량 및 추출탑의 운전조건

추출제의 사용량은 전체공정의 에너지사용과 아주 밀접한 관계를 갖는다. 추출제의 사용량은 농축탑에서의 공급되는 공비에탄올 중의 물의 양에 직접적인 영향으로 물의 함유량이 많을 경우 무수에탄올 생산에 있어 추출제의 사용량은 증가한다. 증가된 추출제의 사용량은 추출탑과 회수탑에 에너지 요구량을 높이는 결과를 초래하게 된다. 한편 농축 에탄올과의 열교환을 걸치는 추출제는 온도가 높을 경우 추출탑의 추출제 공급단에서 추출제와 물의 증발은 무수에탄올의 농도를 떨어뜨리는 영향을 주게 되므로 이를 방지하기 위해 추출탑의 응축에너지가 증가하게 된다. 한편 추출제의 온도가 낮을 경우 에탄올의 탈거에 필요한 에너지가 필요하기 때문에 추출탑의 재비기의 에너지가 더 소모된다.

5. 추출증류 공정모사 결과

추출 증류 공정 모사의 기본 운전조건은 Table 3과 같다.

5-1. 에너지절약형의 추출증류 공정모사

본 공정에 대한 설계를 위해 공정모사를 통하여 제안된 공정의 설명에 따라 공정모사를 구현한 결과 공정에 사용된 에너지는 3.05 mol%의 발효주로부터 1.63453(kg steam/kg anhydride ethanol)의 (4.2 mol%로부터는 1.4125 kg steam/kg ethanol(8,534 Btu/gal ethanol)) hot utility를 사용하여 99.86 mol%의 무수에탄올을 생성할 수 있었다. 이의 결과는 Knapp이 제시한 4.2 mol%의 에탄올로부터

**Table 3. Design criteria of anhydride alcohol process using extractive distillation technique**

Column	Theoretical tray number	Top pressure		Design criteria
		Pressure drop per tray		
Low pressure concentration column	33 trays	0.2 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Ethanol composition at BTM is 10 PPM (mol basis) Ethanol composition at overhead is 88 mol%
High pressure concentration column	33 trays	1.5 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Ethanol composition at BTM is 10 PPM (mole basis) Ethanol composition at overhead is 88 mol%
Extractive distillation column	55 trays	5.2 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Ethanol composition at overhead is 99.8 mol% Ethanol composition at BTM is 0.1 mol%
Recovery column	35 trays	5.2 kg/cm <sup>2</sup>	0.01 kg/cm <sup>2</sup>	Water content at BTM is 0.1 PPM (mol basis) Agent content at TOP is 0.1 PPM (mol basis)

**Table 4. Results of low energy extractive distillation process by Knapp**

Steam-Kg per kg EtOH	1.63453
BTU per gal	10067.6
Water mole fraction at product	5.64803×10 <sup>-5</sup>
Ethanol mole fraction at product	9.98576×10 <sup>-1</sup>
HC impurities mole fraction at product	1.36722×10 <sup>-3</sup>
Production rate (kL per day)	92.8050
Production rate (Gal per day)	2.45166×104

**Table 5. Extractive agent for low energy extractive distillation**

Extractive agent
Ethylene glycol
Ethylene glycol+glycerin(8:2) mixture
Ethylene glycol+glycerin(6:4) mixture
Ethylene glycol+glycerin(4:6) mixture
Ethylene glycol+glycerin(2:8) mixture
Di-ethylene glycol
Tri-ethylene glycol

약 7,640 Btu/gal은 다소 차이를 보이거나 이는 정제탑에서의 에탄올 회수율과 설정된 이론단 및 열교환기의 성능의 차이, 에틸렌글리콜의 상평형의 계산차 및 불순물의 영향으로 인하여 발생한 오차로 보인다.

본 공정에 대한 공정모사를 위한 성분들의 interaction parameter는 공정 모사기에 내장된 값을 사용하고 내장되어 있지 않은 성분의 interaction parameter들은 ideal로 가정되었다. 또한 공정모사를 위한 가정은 다음과 같으며 얻어진 공정모사의 결과는 Table 4에 나타내었다.

가정 1: 원료의 조성 및 초기 온도조건은 Table 1과 같으며, 온도는 30 °C로 공급된다.

가정 2: 각 열교환기의 LMTD는 5 °C 이상이 되도록 한다.

가정 3: Beer의 preheating train을 통한 열회수는 제시한 공정의 source stream으로부터 가정 2를 넘지않는 조건에서 최대화 한다.

가정 4: 각 탑의 이론단수는 단의 증가에 따라 에너지 사용량이 최소가 되는 단 또는 에너지 요구량의 변화가 약 1% 미만이 되는 단으로 설정한다.

가정 5: 각 탑에서의 원료공급단은 설계기준인 Table 3을 조건을 만족시키면서 에너지 요구량이 가장 낮은 것으로 선정한다.

**5-2. 발효 불순물을 고려한 에너지절약형 추출증류 공정모사**

본 연구에서는 발효주의 부산물들을 고려하고 시스템의 열회수 시스템을 보다 최적화하기위하여 에틸렌글리콜 등의 agent를 첨가제로 사용한 추출공정을 개발하였다. 에틸렌글리콜 등의 agent는 공정에서 100%의 회수되고 재순환되며, 공비증류의 문제점에서 발생한 불순물의 영향을 받지 않는다는 장점을 갖는다. 본 연구에서는 Fig. 7과 같이 구성하여 공정의 에너지는 agent를 에틸렌글리콜을 사용했을 경우 3.05 mol%의 원료로부터 99.75 mol%의 무수에탄올을 1.37392 kg steam/kg ethanol에 생산이 가능한 공정에 대하여 설계하였다. 에틸렌글리콜을 agent로 이용한 공정을 기본 공정으로 Table 5에 보이는 여러 가지 extractive agent를 사용하여 에너지 및 효율에 관하여 비교하여 보았다.

여러 가지 extractive agent를 사용하여 공정모사한 결과는 Table 6에 나타내었다. 에탄올 1 kg을 생산할 때 필요한 에너지는 약 1.37 kg steam/kg ethanol로 비슷한 결과가 나타났다. 에틸렌글리콜 또는 glycerin과의 mixture를 agent로 사용할 경우 99.75%~99.85%의 무수 에탄올을 생산할 수 있으며 di-ethylene glycol이나 tri-ethylene glycol을 agent로 사용할 경우에는 같은 공정에서는 Fig. 8의 상평형 curve에서 알 수 있듯이 무수에탄올의 농도가 81.56%~85.11%로 효율이 매우 떨어지므로 공정 개선이 필요할 것으로 보인다. Agent의 종류

**Table 6. Results of new low energy extractive distillation process**

Agent	Ethylene glycol	EG+glycerin (8:2) mixture	EG+glycerin (6:4) mixture	EG+glycerin (4:6) mixture	EG+glycerin (2:8) mixture	Di-ethylene glycol	Tri-ethylene glycol
Steam-Kg per kg EtOH	1.37392	1.37213	1.37198	1.37199	1.37205	1.35483	1.34988
BTU per gal	8459.56	8450.64	8449.69	8449.78	8450.17	7917.04	7765.50
Water mole fraction at product	1.20641×10 <sup>-3</sup>	6.43017×10 <sup>-6</sup>	8.84879×10 <sup>-8</sup>	5.01376×10 <sup>-8</sup>	4.02098×10 <sup>-8</sup>	1.47537×10 <sup>-1</sup>	1.82435×10 <sup>-1</sup>
Ethanol mole fraction at product	0.997453	0.998470	0.998471	0.998471	0.998471	0.851075	0.815698
HC impurities mole fraction at product	1.34017×10 <sup>-3</sup>	1.52402×10 <sup>-3</sup>	1.52907×10 <sup>-3</sup>	1.52935×10 <sup>-3</sup>	1.52938×10 <sup>-3</sup>	1.38748×10 <sup>-3</sup>	1.86637×10 <sup>-3</sup>
Production rate (kL per Day)	92.8359	92.8180	92.8182	92.8182	92.8182	97.8221	99.3772
Production rate (Gal per Day)	2.45247×10 <sup>4</sup>	2.45200×10 <sup>4</sup>	2.45201×10 <sup>4</sup>	2.45201×10 <sup>4</sup>	2.45201×10 <sup>4</sup>	2.58420×10 <sup>4</sup>	2.62528×10 <sup>4</sup>
Agent recycle stream flow rate (kgmol per h)	100.992	96.144	90.515	83.772	75.881	63.033	43.628
Ratio of agent to feed flow rate	0.04631	0.04408	0.04150	0.03841	0.03479	0.2890	0.02000

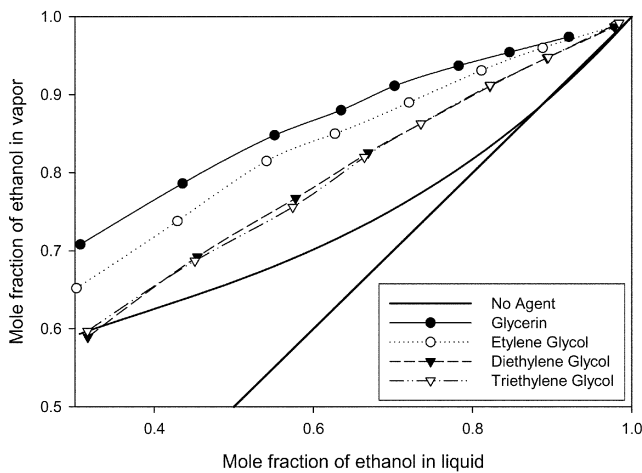


Fig. 8. Ethanol-rich portion of the pseudo-binary VLE curve [8].

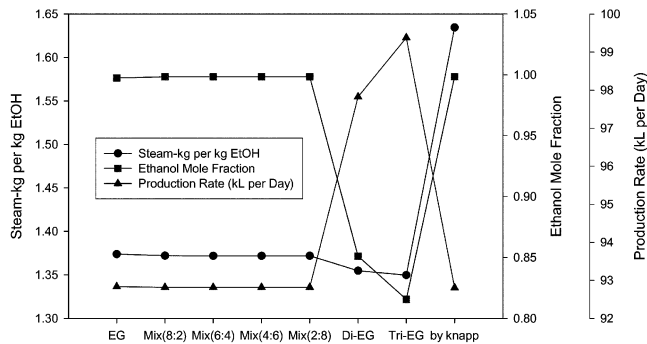


Fig. 9. Results of low energy extractive distillation process.

에 따라 agent recycle stream의 flow rate도 에틸렌글리콜 보다는 에틸렌글리콜에 glycerin 비율이 큰 mixture를 agent로 사용할 경우 flow rate가 작아짐을 알 수 있다. 이는 공정에서 필요한 agent의 양을 적게 할 수 있을 것이다. 여러 가지 extractive agent에 따른 결과는 Fig. 9에 나타내었다.

## 6. 결 론

Knapp Jeffrey의 추출 증류공정 모사는 agent로 ethylene glycol을 사용하여 공정모사를 구현한 결과 공정에 사용된 에너지는 3.05 mol%의 발효주로부터 1.63453(kg steam/kg anhydride ethanol)의 (4.2 mol%로부터는 1.4125 kg steam/kg ethanol(8,534 Btu/gal ethanol)) hot utility를 사용하여 99.86 mol%의 무수에탄올을 생성할 수 있었다. Ethylene glycol 등의 agent는 공정에서 100%의 회수되고 재순환되며, 공비증류의 문제점에서 발생한 불순물의 영향을 받지 않는다는 장점을 갖는다.

본 연구에서는 agent를 에틸렌글리콜을 사용했을 경우 3.05 mol%의 원료로부터 99.75 mol%의 무수에탄올을 1.37392 kg steam/kg ethanol에 생산이 가능한 공정에 대하여 설계하였다. 에탄올 1 kg을 생산할 때 에틸렌글리콜 또는 glycerin과의 mixture를 agent로 사용할 경우 99.75%~99.85%의 무수에탄올을 생산할 수 있으며 Diethylene glycol이나 tri-ethylene glycol를 agent로 사용할 경우에는 같은 공정에서는 무수에탄올의 농도가 81.56%~85.11%로 효율이 매우 떨어지므로 공정 개선이 필요할 것으로 보인다.

에탄올의 회수는 에너지를 많이 공정으로 본 연구에서는 곡물의 주정발효를 통해 얻어진 바이오 에탄올의 회수공정에 대하여 공장 설계를 위한 열역학적 해석을 통해 신뢰성 있는 공정모사결과를 얻을 수 있었고, 본 모델을 통하여 매우 성공적으로 에너지 절약형 기본 공정설계기술 기반을 확보하였다.

## 사용기호

g : gibbs free energy  
 $G^E$  : excess gibbs energy  
 R : ideal gas constant  
 x : composition in liquid

## 그리스 문자

$\gamma$  : liquid activity coefficient

## 아래첨자

i : component i  
 j : component j

## 참고문헌

- Kim, J. H. and Yoo, Y. J., "Process Development for the Distillation of Ethanol Considering By-products," *Korean Chem. Eng., Res.*, **30**(1), 65-69(1992).
- Maczynski, A., "TRC Data Base for Chemistry and Engineering Popy Book on Vapor-liquid Equilibrium Data of Organic Components and Water," version 1994-2.0, TRC(1994).
- Messick, J. R., Ackley, W. R. and Moon, G. D., "Anhydrous Ethanol Distillation Method and Apparatus," U.S.Pat. US4,422,903, Dec.(1983).
- Lynn, S. and Hanson, D. N., "Multi-Effect Extractive Distillation for Separating Aqueous Azeotropes," *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, **25**(4), 936-941(1986).
- Knapp, J. P., "Low Energy Extractive Distillation Process for Producing Anhydrous Ethanol," U.S. Patent, US5,035,776 Jul. (1991).
- Carton, A., Gonzlez, G., Torre, A. I. and Cabezas, J. L., "Separation of Ethanol-Water Mixtures Using 3A Molecular Sieve," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **39**(2), 125-132(1987).
- Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York(1984).
- Lee, F.-M. and Pahl, R. H., "Dehydration of Alcohol with Extractive Distillation," U.S. Pat. US4,559,109, Dec.(1985).
- Cho, J., "A Study on the Simulation of Toluene Recovery Process using Sulflane as a Solvent," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(2), 129-135(2006).
- Doherty, M. F. and Calderola, G. A., *Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillations. 3. The Sequencing of Columns for Azeotropic and Extractive Distillations.* *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, **24**(4), 474-485(1985).
- Muller, D. and Marquardt, W., "Experimental Verification of Multiple Steady States in Heterogenous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(12), 5410-5418(1997).

12. Castillo, F. J. L. and Towler, G. P., "Influence of Multicomponent Mass Transfer on Homogenous Azeotropic Distillation," *Chemical Engineering Science*, **53**(5), 963-976, Elsevier(1998).
13. Safrit, B. T. and Westerberg, A. W., "Algorithm for Generating the Distillation Regions for Azeotropic Multicomponent Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(5), 1827-1840(1997).
14. Pham, H. N. and Doherty, M. F., "Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillation-III. Column Sequences," *Chemical Engineering Science*, **45**(7), 1845-1854(1990).
15. Guttinger, T. E., Dorn, C. and Morari, M., "Experimental Study of Multiple Steady States in Homogenous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(3), 794-802(1997).
16. Georgoulaki, A. and Korchinsky, W. J., "Simulation of Heterogeneous Azeotropic Distillation," *Trans IChemE*, 75, Part A, January, 101-115(1997).
17. Gindemann, D., Maskow, T., Browarzik, D., Kehlen, H. and Kustscha, J., "Role of Azeotropy in Characterization of Complex Hydrocarbon Mixtures by True-boiling-point Distillation," *Fluid Phase Equilibria*, **135**(2), 149-167(1997).
18. Wang, C. J. and Wong, D. S. H., "Critical Reflux, Parametric Sensitivity, and Hysteresis in Azeotropic Distillation of Isopropylalcohol+Water+Cyclohexane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(7), 2835-2843(1998).
19. Cho, J. and Jeon, J., "A Study on the Optimization of Process for Ethanol Dehydration Azeotropic Distillation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **V43**(4), 474-481(2005).
20. Cho, J. and Jeon, J.-K., "Optimization Study on the Azeotropic Distillation Process for Isopropyl Alcohol Dehydration," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(1), 1-7(2006).