

## 에너지 절약형 증류시스템의 에탄올 제조공정에의 응용

이문용\* · 김영한†

동아대학교 화학공학과  
604-714 부산시 사하구 하단동 840번지  
\*영남대학교 디스플레이화학공학과  
712-749 경북 경산시 대동 214-1  
(2008년 2월 12일 접수, 2008년 4월 8일 채택)

### Application of Energy-Efficient Distillation System in Ethanol Process

Moon Yong Lee\* and Young Han Kim†

Department of Chem. Eng., Dong-A Univ., 840 Hadan-dong, Saha-gu, Pusan 604-714, Korea  
\*\*Department of Chem. Eng., Yungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyongsan, Gyungbuk 609-735, Korea  
(Received 12 February 2008; accepted 8 April 2008)

#### 요 약

열복합 증류탑을 활용하여 기존의 에탄올 농축공정보다 에너지 사용량을 절감한 새로운 에탄올 농축공정을 제안하였다. 벤젠을 분리제로 사용한 제안된 증류 시스템은 증류곡선이 평형농도 곡선과 유사하게 분포되도록 설계되었으며, 증류영역의 경계에 가까운 원료 조성을 가지도록 설계하여 최대의 증류효율을 얻도록 구성하였다. 본 연구의 증류시스템은 기존의 농축시스템에 비해 약 18%의 에너지 절감효과를 얻을 수 있었다. 또, 여타의 유사한 공비증류 공정에 활용할 수 있는 설계방안을 제시하였다.

**Abstract** – A new ethanol dehydration process utilizing a thermally coupled distillation column is proposed to reduce the energy requirement of the existing dehydration processes. An entrainer of benzene is used in the proposed system having the column profile similar to the equilibrium composition profile for the maximum distillation column efficiency, and the feed composition is arranged to close to the boundary of different distillation regions. It is found that the proposed distillation system gives some 18% of energy saving over the existing process. In addition, design guidelines are suggested for other azeotropic distillation process.

Key words: Energy-Efficient Distillation, Thermally Coupled Distillation, Ethanol Concentration, Distillation Column Design

#### 1. 서 론

화석연료의 과다 사용에 따른 지구온난화의 문제가 차츰 심각해지고 있어, 자동차용 연료를 화석연료에서 지속가능한 바이오 연료인 에탄올로 대체하려는 움직임은 이미 상당한 수준에 이르렀다. 이렇게 자동차용 에탄올 수요가 급속히 증대되고 있으나 에탄올 제조공정에서의 에너지 사용량 절감을 위한 연구는 미미하여 지난 10년간 새로운 농축제를 개발하는 몇몇의 연구만이 발표된 바 있다[1, 2]. 최근 들어 막을 이용한 막확산기화법(per vaporization)에 의한 에탄올 농축방법의 연구가 발표되고[3-5] 있으나 아직 실험실적 기초 연구에 지나지 않고 있어 상용화에는 많은 시간이 필요한 실정이다.

자동차 연료로 사용하는 바이오 연료인 에탄올에 함유된 수분의 함량은 1 vol.% 미만을 요구한다(ASTM D 4806). 에탄올과 물이

공비혼합물을 형성하기 때문에 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 에탄올 발효에서 얻은 저농도 에탄올을 공비증류, 추출증류, 초임계 추출, 감압증류, 막확산기화법 등의 방법을 사용하여 농축하여야 한다. 이들 방법 중 공비증류가 가장 보편적으로 사용되고 있으며 벤젠이나 톨루엔을 분리제로 사용하여 왔다[6]. 또 기존의 농축공정은 발효공정에서 얻은 저농도 에탄올을 1차 농축하여 공비점에 가까운 농축제품을 얻고 이를 다시 공비증류하여 고농도의 에탄올을 생산하고 있다. 이러한 2단계 에탄올 농축방식은 에탄올과 물이 공비혼합물을 형성하기 때문에 다른 선택의 여지가 없기 때문이다.

열복합 증류탑은 에너지 절약형 증류공정에 활용되는 증류방식이다. 특히 분리벽형 구조에 대한 아이디어는 1950년대부터 알려져 있었으나 설계와 운전상의 기술적인 문제들로 인하여 최근에서야 상용화가 시작되었다. 학계에서는 1988년부터 주로 영국 맨체스터 공과대학의 공정통합 연구센터에서 시뮬레이션과 파일럿 실험을 통한 기본설계와 제어에 관한 연구를 많이 하였고, 산업체

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yhkim@mail.donga.ac.kr

에 중요한 이론적 기반을 제공해 주었다. 네델란드의 Delft 대학도 독일의 BASF 사와 활발한 산학협동 연구를 수행하여 많은 기술적인 뒷받침을 하여 오고 있다. 이들 두 대학 모두 분리벽탑 연구와 관련하여 EU의 정책적 연구지원을 받았다. 산업체에서는 BASF, Kellog, BP, Linde, Sasol, Uhde, JGC, Kyowa, Smitomo 등의 선진 석유화학회사와 엔지니어링 회사에서 상용화에 관한 본격적인 연구와 개발 및 현장적용이 진행되고 있는데, 2006년까지 전 세계적으로 약 70 여개의 상용규모 분리벽형 증류탑이 조업 중인 것으로 알려져 있다. 이 분리벽탑은 정유공장의 방향족 회수탑에 최초로 적용한 것을 시작으로 하여 나프타 개질생성물의 분리탑에 적용하여 30% 이상의 에너지 절감과 2배의 용량 증대 및 50% 이상의 수율 증대 결과를 얻은 것으로 보고되었다. 그밖에 일본에서는 에틸아세테이트 공장에 독일의 Krupp Uhde 사는 열분해 가솔린으로부터 벤젠을 분리 제거하는 공정에 활용하고 있고, FCC 공정의 탈부탄탑, 고순도 에틸아세테이트 분리, NGL 공정의 i-부탄/ n-부탄가솔린 분리, LPG 분리, BTX 분리, PX 공정의 방향족 분리, 용매분리 등 광범위한 분야에 대하여 적용 연구가 진행 중에 있다.

본 연구에서는 기존의 에탄올 농축공정을 개선하기 위하여 열복합 증류탑을 농축공정에 도입함으로써 에탄올 농축공정에서의 에너지 사용량을 줄이는 방안을 제안하고자 한다. 제안된 공정의 에너지 사용량을 기존의 농축공정에서의 사용량과 비교하여 에너지 절감효과를 분석하고 새로운 증류공정을 다른 불균질계 증류공정에 활용할 수 있도록 설계지침을 제안하고자 한다. 이러한 열복합 증류탑 구조의 에탄올 농축공정은 분리벽형 증류탑을 활용함으로써 현장에서의 활용이 가능하다.

### 2. 기존 농축공정의 해석

공비혼합물의 경우 공비점을 서로 연결하여 구분된 증류영역이 있고 이러한 증류영역을 벗어난 증류제품의 생산은 불가능하다. 예를 들어 에탄올의 경우 Fig. 1에서와 같이 물과 에탄올이 78.16 °C에서 공비혼합물을 형성하기 때문에 묽은 에탄올에서 에탄올 농도 90% 이상의 제품을 생산하는 것은 불가능하다. Fig. 1은 에탄올/물

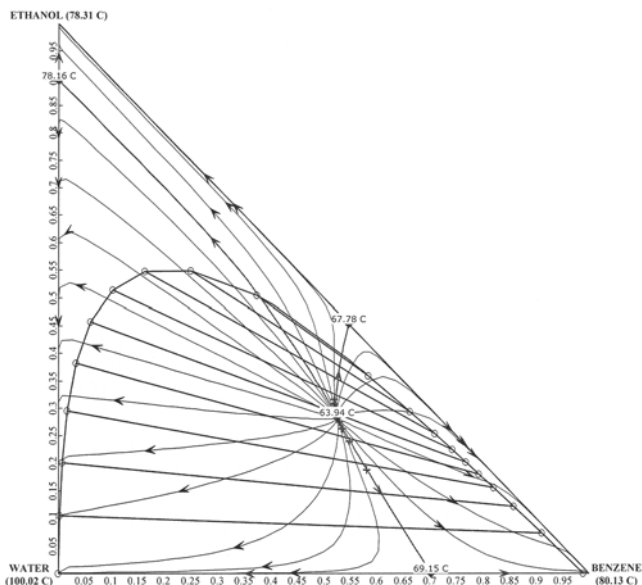


Fig. 1. Ternary equilibrium diagram of ethanol/benzene/water system.

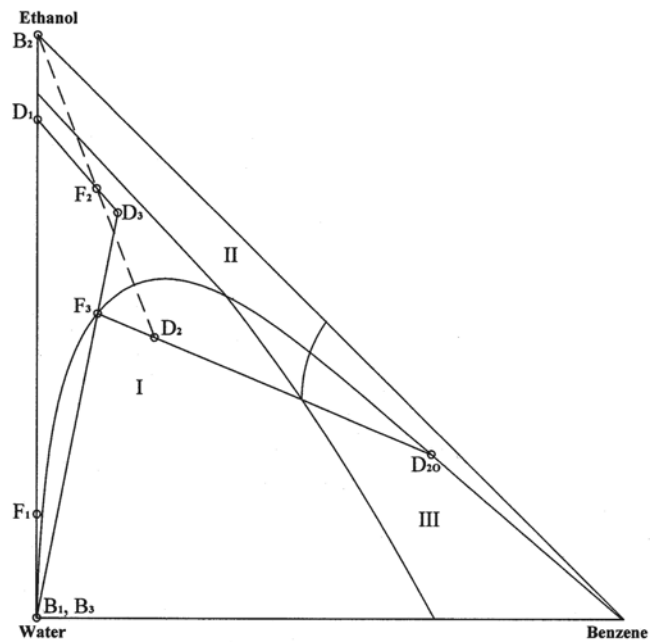


Fig. 2. Compositions of feed and products in an existing ethanol dehydration process.

계에 분리제인 벤젠을 혼합하였을 때의 평형조성 분포를 나타낸 그림이다. 그림의 평형 조성분포에서 에탄올/벤젠/물 시스템이 3개의 서로 다른 증류 영역을 갖고 있음을 알 수 있고 Fig. 2에 이들 3개의 증류영역을 I, II 및 III으로 표시하였다. 또, 평형곡선으로부터 에탄올/벤젠/물 계에 1개의 3성분 공비점과 3개의 2성분 공비점이 있음을 알 수 있다. 이들 중 3성분 공비점은 불안정한 node 이고 2성분 공비점은 saddle이다. 이들 공비점을 중심으로 증류영역을 나누면 3개의 증류영역으로 구분되고 순수한 물과 에탄올이 각각 서로 다른 증류영역에 속한다. 그러므로 일반적인 2성분 증류공정으로 에탄올과 물의 분리가 불가능함을 보여준다. 또 곡선으로 표시된 불균질계 영역은 상계점 하부의 농도에서 유기상과 수상의 2개 층으로 분리가 일어남을 보여준다.

순수한 에탄올과 물을 생산하기 위해서 서로 다른 농도분포를 가진 증류탑에서 각각을 생산하여야 하고, 이렇게 증류영역을 구분하기 위하여 서로 다른 압력에서 증류탑을 운전하기도 한다. 그러나 증류영역을 벗어나기 위해 제3의 성분(분리제)을 추가하여 증류영역을 이동하는 방법을 많이 사용하고 있다. 압력을 다르게 하여 2기의 증류탑을 사용하면 증류탑의 운전압력이 높아져 에너지 사용량이 증가하므로 에너지 절감효과를 얻을 수 없다. 분리제를 사용하는 경우에는 불균질계의 액상 혼합물로부터 유기상과 수상을 분리하여 이들 중 한 개의 상으로부터 고농도 에탄올을 생산할 수 있다.

에탄올 농축의 기존공정은 3개의 증류탑으로 구성되어 있으며, 첫 번째 탑은 예비 농축탑(preconcentrator)으로 물과의 공비점의 농도에 가까운 84 mol%까지 에탄올을 농축하여 탑의 하부로부터 물을 제거하고 탑상부에서 1차 농축 에탄올을 얻는다. 두 번째 탑은 공비증류탑(azeotropic distillation column)이다. 고농도 에탄올의 증류영역이 1차 농축 에탄올의 증류영역과 다르므로 앞에서 설명한 바와 같이 분리제를 사용하여, 증류영역이 교차된 하부제품의 고농도 에탄올과 상부제품인 3성분 혼합물을 생산한다. 상부제

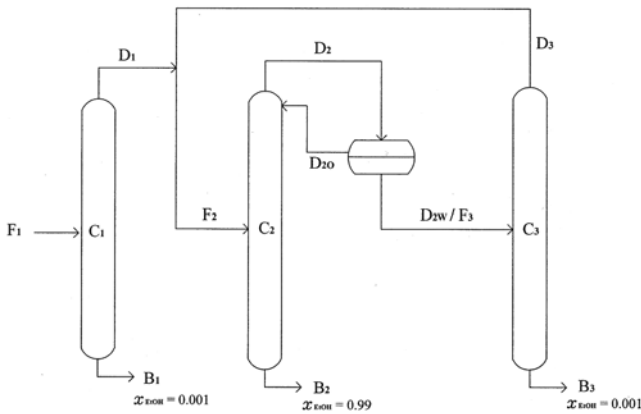


Fig. 3. A process diagram of existing ethanol dehydration process.

품은 분리기에서 상분리를 하여 물과 분리제가 혼합된 물 층만을 분리하여 세 번째 탑인 분리제 회수탑(entrainer recovery column)에서 분리제만 상부제품으로 회수하고 물은 하부제품으로 배출시킨다. Fig. 3에서와 같이 첫 번째 탑에서 에탄올을 1차 농축하고, 두 번째 탑에서 고농도 에탄올을 생산하며 물과 벤젠은 세 번째 탑에서 분리하여 분리제인 벤젠은 순환 사용하는 공정이 현재 많이 활용되고 있다[7]. 그러나, 불균질계의 액상 분리과정과 분리제의 재순환 과정은 모두 증류탑의 효율저하를 일으키는 요인이므로 이를 최소화하는 것이 불균질계 증류공정의 설계에서 고려하여야 할 사항이다.

분리제로 벤젠을 사용한 기존의 에탄올 농축공정의 공정도인 Fig. 3에서 우선 에탄올 물 조성 0.19인 원료가 농축탑 C<sub>1</sub>에 공급되어 에탄올 물 조성 0.84까지 농축된다. Fig. 2의 원료 및 제품조성 분포에서 F<sub>1</sub>과 D<sub>1</sub>으로 원료와 제품을 표시하였다. 두 번째 탑 C<sub>2</sub>는 공비증류탑으로 상부제품 D<sub>2</sub>가 2개의 액 층을 가지고 있어 유기상과 수상으로 분리된다. 분리된 수상은 세 번째 탑 C<sub>3</sub>로 공급되어 벤젠 D<sub>3</sub>과 물 B<sub>3</sub>로 분리되고, 벤젠은 환류되어 첫 번째 탑의 D<sub>1</sub>과 혼합되어 두 번째 탑의 원료 F<sub>2</sub>로 공급된다. 제품의 에탄올은 두 번째 탑에서 B<sub>2</sub>로 얻어진다. 벤젠을 분리제로 사용한 공정의 조성 분포를 정리한 Fig. 2에서 전체 증류시스템의 구성을 알 수 있으며, 본 증류시스템의 설계에서 가장 핵심은 증류탑 C<sub>2</sub>의 원료인 F<sub>2</sub>의 설정이다. F<sub>2</sub>는 D<sub>1</sub>과 D<sub>3</sub>의 혼합물이다. 그러나 층 분리기(Decanter)를 고려하면 실제의 탑 C<sub>2</sub>의 원료는 D<sub>1</sub>, D<sub>3</sub> 및 D<sub>20</sub>의 혼합물이며, 이것은 F<sub>2</sub>와 D<sub>20</sub>의 연결 직선상에 있어 증류영역 II에 속한다. 그러므로 B<sub>2</sub>가 영역 II에 속하면서도 증류영역 I의 물과 동일 증류 시스템에서 생산이 가능한 것이다. D<sub>20</sub>는 D<sub>2</sub>가 층분리에 의해 분리된 유기상의 조성이며, 이때 증류탑 C<sub>2</sub>의 실제 원료농도가 증류영역 경계에서 멀어질수록 D<sub>20</sub>의 양이 커지므로 재순환량이 증가되고 증류효율이 감소된다. 결국 원료가 증류영역 경계에 가까운 영역 II에 존재하여야 한다. F<sub>2</sub>로부터 D<sub>2</sub>와 B<sub>2</sub>가 얻어지나 B<sub>2</sub>는 조성이 정하여져 있으므로 F<sub>2</sub>가 D<sub>2</sub>에 가까울수록 증류영역 경계에 가까워지고, 재순환량을 줄일 수 있어 증류효율이 높아진다. 그러나 D<sub>2</sub>가 F<sub>2</sub>에 가까워지면 D<sub>20</sub>가 위로 올라가고 결국 D<sub>2</sub>의 양이 증가되어 증류효율 상승을 기대할 수 없다.

증류 영역의 이동에 관해서는 다음 섹션에서 설명하고 우선 본 농축공정의 문제점을 살펴보면, 두 번째탑과 세 번째 탑은 3성분의 증류공정이지만 증류곡선이 3성분의 평형증류 농도분포 곡선

(Fig. 1의 곡선)과는 전혀 다르게 직선에 가깝다. 증류곡선이 Fig. 1의 평형증류 농도곡선들 중 한 개의 농도 곡선과 유사할 때 증류효율이 최대가 될 수 있지만, 증류탑 C<sub>2</sub>와 증류탑 C<sub>3</sub>에서는 원료와 상부제품, 하부제품의 농도가 각각 서로 직선을 이루어야 하기 때문에 증류 곡선이 한 개의 평형증류 농도곡선과 유사할 수 없어 높은 증류효율의 증류곡선을 가질 수 없다.

### 3. 열복합형 농축공정의 해석

기존의 에탄올 농축공정은 증류시스템 설계에서 증류영역 배치의 문제 때문에 설계상 여유가 없어 재순환량 감소에 의한 증류효율 상승의 여지가 많지 않다. 이러한 설계의 여유 부족은 에탄올/벤젠/물 시스템의 평형곡선에서 증류영역 II가 협소한 점이 문제가 될 수도 있지만 무엇보다 단일 증류탑에서 원료조성과 상부제품, 하부제품의 조성이 일직선상에 존재하여야 하는 제약조건 때문이다. 열복합 증류탑의 경우는 이러한 제약조건이 없기 때문에 보다 다양한 증류시스템 설계가 가능하여 증류효율이 높은 시스템 설계를 할 수 있다.

본 연구에서는 Fig. 4의 에탄올 농축공정을 제안하며 여기서 공정의 특징을 설명하고자 한다. 열복합 증류탑은 세 가지 제품을 한 기의 탑에서 생산하는 증류 구조이며, 증류탑 내에서의 액의 조성 분포가 3성분 혼합물의 평형증류에서의 조성분포와 유사한 특징을 가지고 있다. 기존의 알코올 농축공정인 Fig. 3에서 저농도 알코올 수용액이 예비 농축탑에 공급되어 1차 농축되고 공비증류탑에서 2차 농축되는 단계적인 농축과정을 거친다. 이에 비해 열복합 증류탑에서는 저농도 알코올 수용액에 분리제가 혼합된 순환용액이 혼합되어 3성분 혼합액이 되고 이 용액이 전처리탑(C<sub>1</sub>)에 공급된다. 알코올과 분리제의 혼합증기가 주탑(C<sub>2</sub>)의 상부로 공급되고, 알코올과 물의 혼합액이 주탑의 하부로 공급되며 반대방향으로 액과 증기가 각각 순환되는 양방향 연결 구조를 가지고 있다. 즉 전처리탑은 재비기나 냉각기를 필요로 하지 않는 구조이며 전처리탑과 열적 결합을 하고 있다. 이러한 구조의 장점은 주탑 내에서 액의 조성분포가 Fig. 1에서의 증류선 중 1개와 유사한 형태를 가진다는

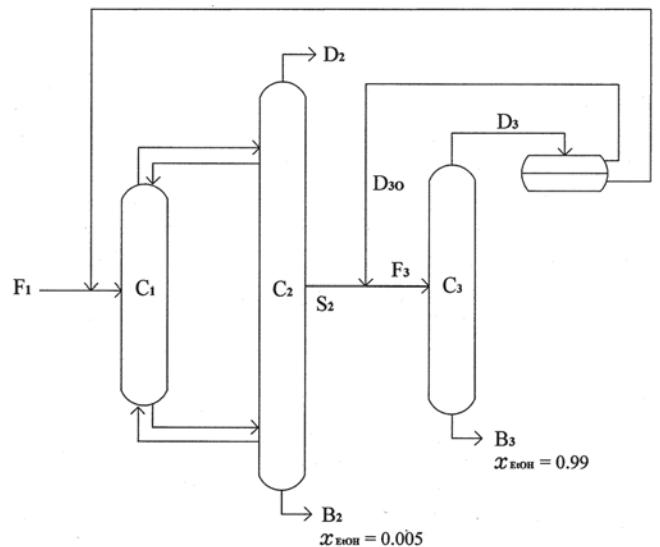


Fig. 4. A process diagram of the proposed ethanol dehydration process.

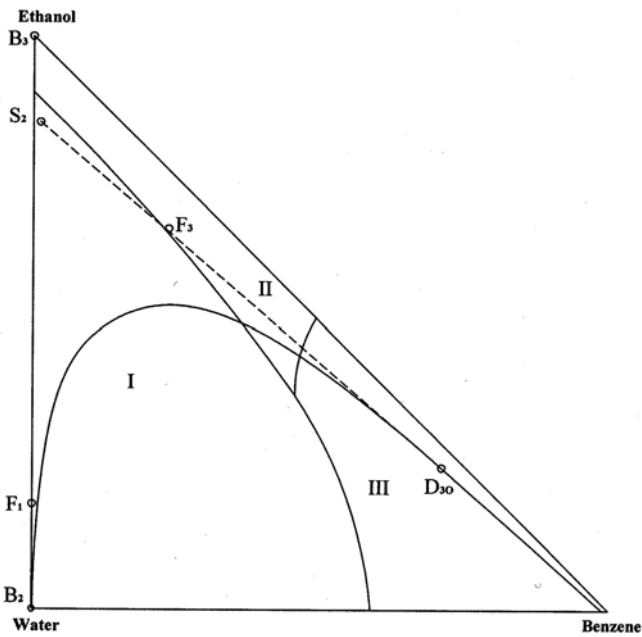
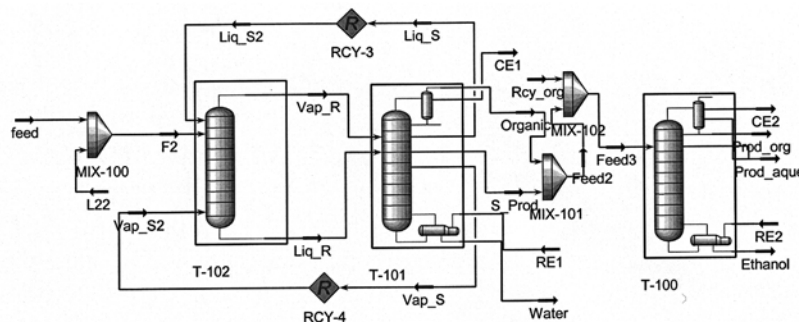


Fig. 5. Compositions of feed and products in the proposed ethanol dehydration process.

점이다. 즉, 평형증류와 유사한 증류곡선을 가지므로 증류탑의 효율이 높다. 주탑의 중간단에서 소량의 분리제를 포함한 1차 농축 알코올이 생산되는 것은 기존의 에탄올 농축공정과 유사하지만 기존의 공정에서 예비 농축탑과 공비증류탑을 복합하여 1기의 열복합 증류탑을 사용한 것이 다르다. 주탑의 하부에서 물을 제거하고 주탑의 상부에서는 거의 전환류에 가까운 운전을 하기 때문에 실제 생산되는 제품의 양은 극소량이다. 알코올 회수탑(C<sub>3</sub>)에서는 고

농도 알코올을 탑하부에서 생산하고 상부제품의 3성분 혼합물은 증분리하여 유기층은 회수탑의 원료로 사용하고 물층은 순환하여 저농도 알코올과 혼합하여 전처리탑의 원료로 공급된다.

Fig. 5에 공정의 원료 및 제품의 조성분포를 나타내었다. 우선 원료에 다량으로 함유된 물을 제거하기 위하여 전 단계에서 물을 먼저 하부제품 B<sub>2</sub>로 제거하고 세 번째탑 C<sub>3</sub>에서 에탄올을 B<sub>3</sub>로 생산하는 구조이다. 여기서 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>를 각각 전처리탑과 주탑으로 한 열복합 증류시스템으로 구성함으로써 기존의 증류시스템에 비해 증류효율을 상승시킨 에탄올 농축 시스템을 구성하였다. 제안한 증류 시스템의 특징은 S<sub>2</sub>가 있기 때문에 F<sub>1</sub>과 D<sub>2</sub> 및 B<sub>2</sub>가 직선을 이루어야 하는 제약이 없다. 그러므로 증류시스템의 설계가 보다 유연해질 수 있는 이점이 있다. 단지 F<sub>3</sub>가 증류영역 II에 존재하여야 하는 조건은 유효하지만 훨씬 다양한 시스템의 설계가 가능하다. 또 C<sub>2</sub>의 증류곡선이 Fig. 1의 평형증류 곡선과 유사하기 때문에 전 단계의 에탄올 농축과정에서 최고의 증류효율을 얻을 수 있다. 증류영역 I에서 순수한 에탄올과 물을 동시에 생산하는 고효율의 열복합 증류탑을 설계할 수 없으므로 우선 중간제품 S<sub>2</sub>를 생산하고 이를 증류영역 II로 이동시키기 위하여 세 번째 탑 C<sub>3</sub>의 상부제품 중 유기층만을 순환하여 S<sub>2</sub>와 혼합하는 구조이다. 여기서 유기층의 순환량을 최소화 하는 것이 전체의 증류효율을 높이는 데 큰 기여를 한다. Fig. 5의 점선에서 F<sub>3</sub>가 S<sub>2</sub> 쪽으로 치우친 것은 레버룰을 고려할 때 유기층의 순환량이 S<sub>2</sub>의 양보다 적음을 알 수 있다. 이 때 가능하면 증류영역 경계에 가까울수록 환류량을 줄일 수 있다. Fig. 6은 HYSYS로 구성된 에탄올 농축공정의 흐름도이다. 제안된 증류시스템의 설계를 위하여 원료와 제품의 조성을 기존공정 [7]과 유사하게 설정하였으며, 탑의 구조도 기존공정을 참고 하였다. 이러한 설계 결과가 Table 1에 나타나 있다. Fig. 6의 에탄올 농축공정에서 재순환 원료인 L<sub>22</sub>의 흐름 자료는 표에 나타나 있고



		Streams												
		feed	L22	Organic	Ethanol	Water	F2	Liq_S2	Vap_S2	Vap_R	Liq_R	Liq_S		
Vapour Fraction		0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0081	0.0001	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000		
Temperature	C	83.69	63.06	63.22	78.15	98.57	77.31	75.58	82.08	78.30	82.09	75.55		
Pressure	kPa	103.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3		
Molar Flow	kgmole/h	318.0	47.00	1.000e-002	55.39	258.0	365.0	100.0	200.0	201.4	463.6	100.0		
Mass Flow	kg/h	7419	1452	0.5851	2536	4685	8871	3964	6754	7963	1.163e+004	3966		
Liquid Volume Flow	m3/h	8.140	1.690	6.761e-004	3.184	4.710	9.830	4.850	8.084	9.745	13.02	4.852		
Heat Flow	kJ/h	-8.848e+007	-1.266e+007	-634.4	-1.495e+007	-7.205e+007	-1.011e+008	-2.672e+007	-4.693e+007	-4.606e+007	-1.287e+008	-2.671e+007		
Molar Enthalpy	kJ/kgmole	-2.783e+005	-2.693e+005	-6.344e+004	-2.699e+005	-2.793e+005	-2.771e+005	-2.672e+005	-2.346e+005	-2.287e+005	-2.777e+005	-2.671e+005		
		Vap_S	S_Prod	Feed2	Prod_org	Prod_aque	Feed3	Rcy_org	RE1	RE2	CE2	CE1		
Vapour Fraction		1.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0297	0.0000						
Temperature	C	82.09	76.49	76.49	63.02	63.02	63.34	63.02						
Pressure	kPa	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3						
Molar Flow	kgmole/h	200.0	107.0	107.0	72.45	54.15	182.0	75.00						
Mass Flow	kg/h	6753	4185	4185	5288	1819	9643	5458						
Liquid Volume Flow	m3/h	8.082	5.118	5.119	6.056	2.133	11.37	6.254						
Heat Flow	kJ/h	-4.693e+007	-2.881e+007	-2.881e+007	2.424e+005	-1.407e+007	-2.871e+007	9.887e+004	8.450e+006	8.822e+006	8.888e+006	8.158e+006		
Molar Enthalpy	kJ/kgmole	-2.346e+005	-2.692e+005	-2.692e+005	3345	-2.598e+005	-1.577e+005	1318						

Fig. 6. A HYSYS process diagram of the proposed distillation process.

Table 1. Design results of the proposed ethanol dehydration process.

	C <sub>1</sub>			C <sub>2</sub>			C <sub>3</sub>		
(Structural)									
Number of trays	15			35			30		
Feed/ Side product	7			17			2		
Interlinking				2, 23					
(Operating)									
Pressure [KPa]	101.3			101.3			101.3		
Top temp.[°C]	78.3			63.32			63.02		
Bottom temp.[°C]	82.09			98.58			78.15		
Reflux [kmol/h]	100			90			82.7		
Feed [kmol/h]	318						182		
Overhead [kmol/h]				0.01			72.45		
Bottom [kmol/h]				258.0			55.39		
Side [kmol/h]				107.0			54.15		
Composition (m.f.)									
	ethanol / benzene / water			ethanol / benzene / water			ethanol / benzene / water		
Reflux	0.7337	0.0174	0.2489	0.3577	0.5385	0.1038	0.2080	0.6939	0.0098
Feed	0.1895	0.0000	0.8105				0.4939	0.3514	0.1547
Overhead				0.2986	0.5344	0.1670	0.1538	0.8428	0.0034
Bottom				0.0051	0.0000	0.9949	0.9900	0.0000	0.0100
Side				0.7281	0.0112	0.2607	0.4414	0.0532	0.5054
Reboiler Duty[GJ/h]				8.45			8.82		

몰조성은 에탄올 0.403, 벤젠 0.026, 물 0.571이다. 기존공정에서는 F<sub>1</sub>의 에탄올 조성이 50.5 mol%이지만 발효공정에서의 1차 에탄올 제품의 조성이 19 mol%임을 감안하여 본 연구에서는 후자를 선택하였다. 시스템 설계의 결과 얻어진 증류탑의 구조설계 자료와 운전 자료가 Table 1에 정리되어 있으며 제품의 유량과 조성이 포함되어 있다. 사용된 열역학 평형관계식은 NRTL-RK이다.

#### 4. 결과 및 고찰

제안된 증류 시스템의 설계결과인 Table 1에서 제안된 농축시스템의 증류탑 구조를 알 수 있다. 기존 시스템의 증류탑 단수가 각각 25단, 31단 및 21단임을 감안할 때 본 연구의 제안된 증류 시스템의 총 단수가 80단임을 큰 차이를 보이고 있지 않다. 또 제품의 순도가 0.99임은 기존의 시스템과 동일하여 서로 비교가 가능하다. 제안된 증류시스템의 에너지 절감효과를 알아보면, 벤젠을 분리제로 사용한 기존 시스템의 연구[7]에서 3개의 증류탑이 각각 8.23 GJ/h, 5.88 GJ/h, 7.05 GJ/h를 사용하는 데 비해 제안하는 공정에서는 2개의 증류탑에서 각각 8.45 GJ/h, 8.82 GJ/h를 사용하므로 약 18%의 에너지 절감효과를 얻을 수 있다. 비교에 사용한 기존 증류탑의 에탄올 조성이 50.5 mol% 이지만 본 제안의 증류 공정에서는 발효에 의한 1차 에탄올 제품의 조성인 19 mol%를 사용하였다. 현재 미국에서만 130개의 바이오 에탄올 공장이 가동되고 있음을 감안하면 에탄올 농축공정에서 18%의 에너지 절감효과는 전체 소요량으로 계산할 때 상당한 양이다. 일반적으로 열복합 증류탑의 에너지 절감효과가 약 30%에 이르는 것을 감안하면 본 연구의 에너지 절감효과가 다소 미흡하나, 이는 세 번째 탑의 유기층 순환에 따른 재혼합의 영향으로 전체 증류효율이 다소 저하한 것으로 판단된다. 차후의 후속연구에서 유기층의 순환량을 줄일 수

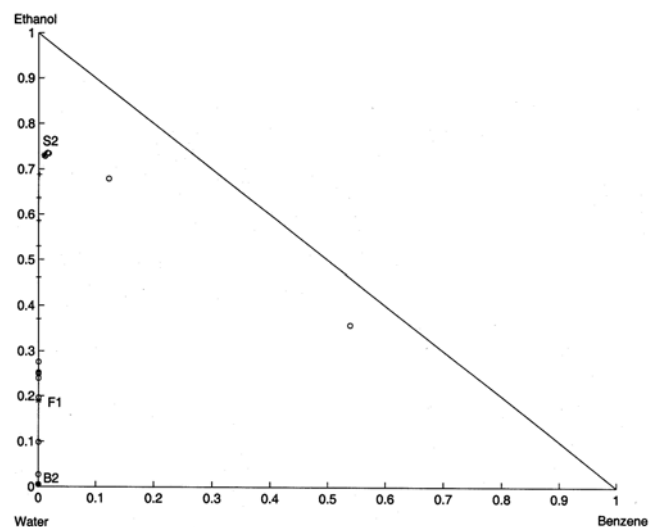


Fig. 7. Composition profile in the proposed thermally coupled distillation process.

있는 증류구조의 개발이 요구된다고 할 수 있다.

열복합 증류시스템의 증류곡선이 평형농도 곡선과 어떤 관계가 있는지를 살펴보면, Fig. 7에서와 같이 증류탑 내 액의 농도 분포가 Fig. 1의 평형농도 곡선과 유사함을 알 수 있다. 그림에서 작은 원이 각단에서의 조성을 나타내며 원료와 제품의 농도도 함께 나타나 있다. 전체적인 원의 분포곡선은 Fig. 1의 여러 곡선들 중 하나와 유사함을 알 수 있다. 그러나 기존의 농축공정은 원료와 제품의 농도가 서로 일직선상에 있어야 하며 증류탑 내의 농도 분포도 이러한 제약으로부터 크게 벗어날 수 없으므로 Fig. 1의 평형곡선과는 큰 차이를 보일 수밖에 없다. 즉, 높은 증류탑 효율의 평형곡

선과 차이가 있음은 증류효율이 낮음을 의미하며 본 연구의 제안 시스템이 기존의 농축 시스템에 비해 높은 증류효율을 가지는 것을 설명해 준다.

본 연구에서 제안한 구조의 증류시스템은 에탄올 농축공정 뿐만 아니라 여러가지 불균질계 증류시스템에도 응용이 가능하며, 특히 에탄올 농축공정에서는 일차 원료의 에탄올 농도가 낮기 때문에 더 큰 효과를 얻을 수 있다. Fig. 2의 증류영역 II에서 열복합 증류시스템 응용가능성에 대해서도 몇 가지 조성에 대해 시뮬레이션을 하였으나 만족할 만한 결과를 얻을 수 없었다. 이 경우 원료의 조성이 증류영역 경계에 있어 전처리탑을 사용한다면 전처리탑의 원료공급단 조성과 큰 차이를 가지고 주탑의 경우 중간제품의 생산이 불필요하기 때문에 증류영역 II에서는 열복합형 증류탑을 사용할 필요가 없다. 또 원료 F<sub>3</sub>와 상부제품 D<sub>3</sub> 및 하부제품 B<sub>3</sub>가 일직선을 이루어야 하는 제약조건 때문에 D<sub>3</sub>와 F<sub>3</sub>의 설정에 큰 여유를 가질 수 없다. 즉, 증류효율이 향상된 증류시스템의 설계가 어렵다. 그러므로 새로운 구조의 에너지 절약형 증류탑의 구성을 위해서는 이러한 여러 가지의 제약조건을 감안하여야 한다. 본 연구에서 제안한 농축 시스템은 일반적인 공비 혼합물의 분리에도 활용할 수 있으며, 이 때 증류영역의 이동을 위한 분리체의 순환 사용량이 최소가 되도록 분리탑의 원료 조성이 증류영역 경계에 가장 근접하도록 증류공정을 구성하는 것이 중요하다.

## 5. 결 론

지구온난화와 관련하여 바이오 에탄올의 사용량이 급격하게 늘어날 것으로 예상되어, 기존의 에탄올 농축공정보다 에너지 사용량을 절감한 증류시스템을 제안하고 에너지 절감효과와 제한한 증류 시스템의 설계에 참고할 사항을 제시하였다. 본 연구에서 제안한 시스템은 열복합 증류탑을 활용하여 벤젠을 분리제로 사용한 증류 시스템으로 기존의 증류시스템에 비해 약 18%의 에너지 절감 효과가 있는 것으로 밝혀졌다. 제안된 증류 시스템은 원료와 제품의 농도가 증류시스템 농도분포 상에서 일직선을 이루어야 하는 제약을 받지 않기 때문에 증류효율이 높았으며, 또 증류 효율을 최대한으로 하기 위해서는 증류영역의 경계에 가까운 원료의 조성을 가질 수 있도록 증류탑을 구성하여야 함을 설계지침으로 제시하였다.

## 감 사

본 논문은 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구하였음(KRF-2007-313-D00131).

## 사용기호

B	: bottom product
C	: distillation column
D	: overhead product
F	: feed
S	: side draw
x	: liquid composition [mol fraction]

## 하첨자

o	: organic phase
w	: aqueous phase

## 참고문헌

- Gomis, V., Pedraza, R., Frances, O., Font, A. and Asensi, J. C., "Dehydration of Ethanol Using Azeotropic Distillation with Isooctane," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(13), 4572-4576(2007).
- Font, A., Asensi, J. C., Ruiz, F. and Gomis, V., "Application of Isooctane to the Dehydration of Ethanol. Design of a Column Sequence to Obtain Absolute Ethanol by Heterogeneous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(1), 140-144(2003).
- Chang, J. H., Yoo, J. K., Ahn, S. H., Lee K. H. and Ko, S. M., "Simulation of Pervaporization Process for Ethanol Dehydration by Using Pilot Test Results," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(1), 28-36 (1998).
- Gimenes, M. L., Liu, L. and Feng, X. S., "Sericin/poly(vinyl alcohol) Blend Membranes for Pervaporization Separation of Ethanol/Water Mixtures," *J. Membrane Sci.*, **295**(1-2), 71-79(2007).
- Patil, M. B., Veerapur, R. S., Patil, S. A., Madhusoodana, C. D. and Aminabhavi, T. M., "Preparation and Characterization of Filled Matrix Membranes of Sodium Alginate Incorporated with Aluminum-Containing Mesoporous Silica for Pervaporization Dehydration of Alcohols," *Sep. Purif. Tech.*, **54**(1), 34-43(2007).
- Cho, J., Park, J. and Jeon, J. K., "Comparison of Three- and Two-Column Configurations in Ethanol Dehydration Using Azeotropic Distillation," *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 206-215(2006).
- Luyben, W. L., "Control of a Multiunit Heterogeneous Azeotropic Distillation Process," *AIChE J.*, **52**(2), 623-637(2006).