

기존 증류탑을 이용한 열복합 증류공정의 설계

이문용* · 김영한†

†동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단동 840번지
*영남대학교 디스플레이화학공학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2008년 4월 14일 접수, 2008년 5월 17일 채택)

Design of Thermally Coupled Distillation Process Utilizing Existing Columns

Moon Yong Lee* and Young Han Kim†

†Department of Chem. Eng., Dong-A Univ., 840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

*Department of Chem. Eng., Yungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyongsan, Gyungbuk 609-735, Korea

(Received 14 April 2008; accepted 17 May 2008)

요 약

분리벽형 열복합 증류탑이 현장에서 에너지 절감형 증류 시스템으로 많이 사용되고 있으나 증류탑을 새로 제작하여야 하는 어려움이 있어, 기존의 증류탑을 활용한 에너지 절감형 증류 시스템을 제안하였다. 제안된 증류탑은 BTX 공정에서 기존 시스템에 비해 약 39%의 에너지 절감효과가 있다. 또, 제안된 증류 시스템은 분리벽형 증류탑에 비해 운전성을 개선할 수 있음을 보였으며, 추가된 증류탑의 단수는 중간제품의 조성에 큰 영향을 미치지 않는다.

Abstract – Though many divided wall columns are implemented in field as energy-efficient distillation columns, its application is limited due to the difficulty of building a new column. A novel energy-efficient distillation system utilizing the existing columns is proposed here. The proposed can reduce the energy consumption by about 39% comparing with the existing system. And it is shown that the proposed improves the column operability over the existing. The tray numbers of the added columns have no significant influence on the composition of a side draw.

Key words: Energy-Efficient Distillation, Thermally Coupled Distillation, Existing Column Utilization, Distillation Column Design

1. 서 론

열복합 증류탑의 에너지 절감효과는 이미 많이 알려져 있을 뿐만 아니라 현장에서의 실제 활용에 의해 그 효과가 입증되었다[1]. 그러나 현재 활용되고 있는 열복합 증류탑은 분리벽탑(divided wall column, DWC)으로 기존의 증류탑과 형태가 전혀 다르기 때문에 제작이나 설비에 어려움이 있다. 또, 분리벽 좌우 구간 간 액과 증기의 분배량을 제어할 수 없어 설계 시 제품의 조성에 충분한 여유를 두고 계산하여야 하는 문제를 갖고 있다[2]. 열복합 증류 시스템은 기존의 증류방식과는 다른 증류탑 조성분포를 가지고 있는데, 이 조성분포가 고효율의 평형증류에서의 조성분포와 유사한 특징을 가지고 있다. 즉, 증류탑 효율이 최대인 평형증류의 조성분포를 가지도록 설계된 열복합 증류탑이 기존공정에 비해 적은 에너지를 필요로 한다. 분리벽형 증류탑은 이러한 평형증류의 조성분포를 가지고 있어 높은 증류효율을 가지며 그 성능은 이미 입증되어 유럽의 많은

화학공정에서 활용되고 있다. 그러나 분리벽형 증류탑은 기존의 증류탑과 구조가 완전히 달라서 새로 증류탑을 제작하여야 하는 문제점을 가지고 있기 때문에 분리벽형을 개선한 새로운 시스템이 제안되고 있다. 특히, 분리벽형의 좌우 구간을 분리하여도 평형증류와 동일한 조성분포를 얻을 수 있으며 높은 증류효율의 증류 시스템을 구성할 수 있다. 좌우 구간을 별도의 증류탑으로 구성하면 액과 증기의 분배량을 임의로 조절할 수 있고, 기존에 보유하고 있는 증류탑을 활용하여 열복합형 증류 시스템을 구성할 수 있는 장점이 있다.

나프타 개질공정에서 얻어진 혼합물에서 방향족 화합물을 분리하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌을 생산하는 BTX 분별증류 공정은 처리량이 매우 크기 때문에, 에너지 절약형 증류공정을 도입하면 큰 에너지 절감효과를 얻을 수 있어 열복합 증류탑의 응용연구[3, 4]가 발표된 바 있다. BTX 분별공정과 같이 다수의 증류탑이 차례로 연결되어 한 기의 증류탑에서 한 가지 제품씩 생산하는 것이 대부분의 화학공정에서의 분리방법인데, 그 중 맨 앞의 2 기의 탑을 열복합 증류방식으로 전환하면 최대의 에너지 절감효과를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 기존의 증류 시스템에서 사용하는 2 기의 증류탑

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

에 새로운 증류탑 2 기를 추가한 열복합 증류 시스템을 제안하고자 한다. 제안된 증류 시스템의 에너지 절감효과를 기존 공정과 비교하고, 제안 시스템을 실제공정에 활용 시 발생하는 문제점과 그 해결방안을 조사하고자 한다. 아울러 이미 발표된 변형 열복합 증류탑과 비교하려고 한다.

2. 제안 증류 시스템의 구성

기존의 BTX 분별공정의 첫 번째 증류탑에서는 벤젠을 상부제품으로 생산하고 하부제품을 두 번째 증류탑에 공급하여 상부제품으로 톨루엔을 생산하고 자일렌의 혼합물을 하부제품으로 생산하는 구조이다. 이 공정의 2 기의 증류탑을 Fig. 1과 같은 분리벽형 열복합 증류탑으로 구성하면 원료가 공급되는 왼쪽구간에서는 낮은 농도의 중간비점 성분으로 증류탑 조성이 얻어지는 반면에 오른쪽 구간에서는 높은 농도의 중간비점 성분의 증류탑 조성이 얻어진다. 이러한 조성분포를 3성분 혼합물의 평형조성 분포인 Fig. 2로 설명하고자 한다. 원료가 2가지 성분으로 구성된 2 성분의 경우 평형곡선이 한 개인데 비해 3 성분의 평형증류 곡선은 운전조건에 따라 그림과 같이 다수의 곡선이 존재한다. 즉 기-액 간의 분리 효율이나 원료 중 중간비점 성분의 조성 등 조건에 따라 Fig. 2에서와 같이 중간비점 성분의 농도가 각기 다른 여러 개의 증류곡선 중 1개가 된다. 열복합 증류탑의 경우는 원료가 공급되는 구간에서는 중간비점 성분의 농도가 낮기 때문에 그림의 여러 가지 곡선 중 아래쪽의 곡선을 가지는데 비해서 제품이 생산되는 구간에서는 위쪽의 중간비점 성분 농도가 높은 곡선을 가지는 구조이다. 그러므로 1 기의 탑에서 저비점 성분의 농도가 높은 상부제품, 고비점 성분의 농도가 높은 하부제품과 함께 중간비점 성분의 농도가 높은 중간제품의 3가지 제품을 동시에 생산할 수 있다. 즉 동일한 곡선에서 오른쪽 아래의 고농도 저비점 성분의 제품, 위쪽의 고농도 중간비점 성분의 제품, 왼쪽 아래의 고농도 고비점 성분의 제품 등 3가지 제품이 동일 곡선 상에 존재할 수 있다.

이러한 분리벽형 증류탑은 기존의 증류탑과 구조가 완전히 다르기 때문에 증류탑의 내부를 새로 제작하여야 할 뿐만 아니라 원료의 공급과 제품의 생산을 위하여 새로운 노즐을 설치하여야 한다. 그러나 보다 근본적인 문제는 증류단의 수가 기존 증류탑 보다 많

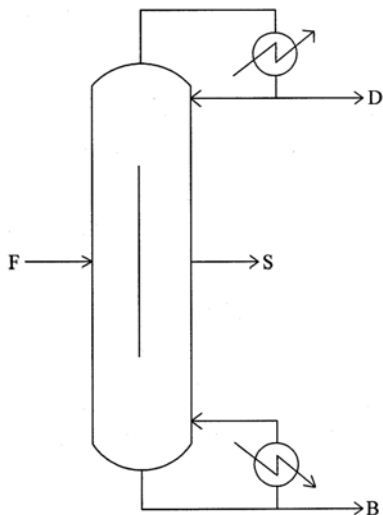


Fig. 1. A schematic diagram of a divided wall column.

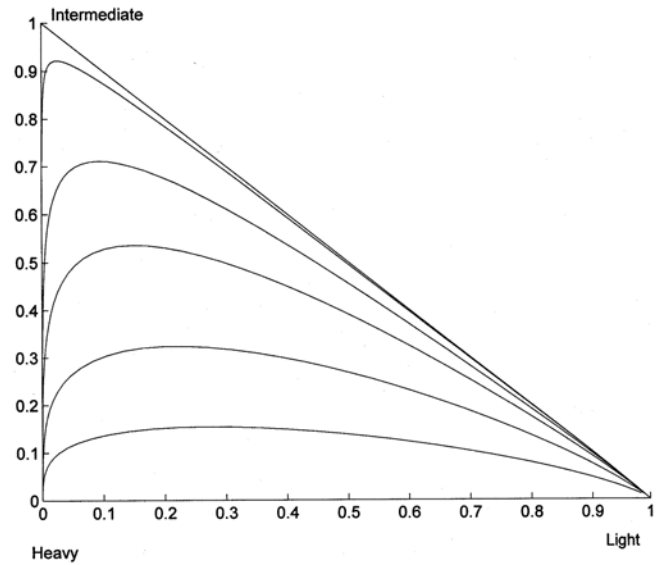


Fig. 2. Residue curves for a ternary mixture.

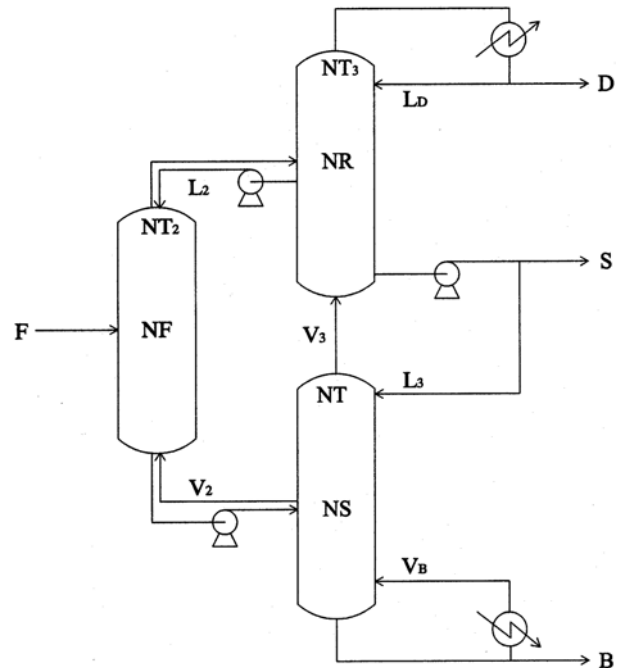


Fig. 3. A schematic diagram of a modified fully thermally coupled distillation column.

고, 기존탑 2 기의 증기유량과 유사한 양의 증기를 1 기의 탑에 공급하여야 하기 때문에 기존 탑을 그대로 사용하는 것은 거의 불가능하다. 즉 증류탑을 새로 제작하여야 하는 문제를 가지고 있다. 이러한 점에 착안하여 기존 증류탑 2 기를 활용하는 방안으로 Fig. 3과 같은 구조를 제안하였다[5]. 이 시스템은 3 기의 증류탑으로 구성되며 그중 2 기는 기존탑을 사용하고 1 기만 추가 제작하는 방식으로 새로운 증류 시스템의 설비비를 절약할 수 있는 이점이 있다. 그러나 실제 활용에는 몇 가지 문제가 있다. 오른쪽 하부 증류탑의 경우 증기의 일부가 왼쪽의 전처리 탑으로 분리되기 이전의 하부 구간에서의 증기 유량이 기존 증류탑 2 기의 증기 유량을 합한 양이 공급되므로 기존 증류탑을 사용하기에는 증기유량이 너무 크다.

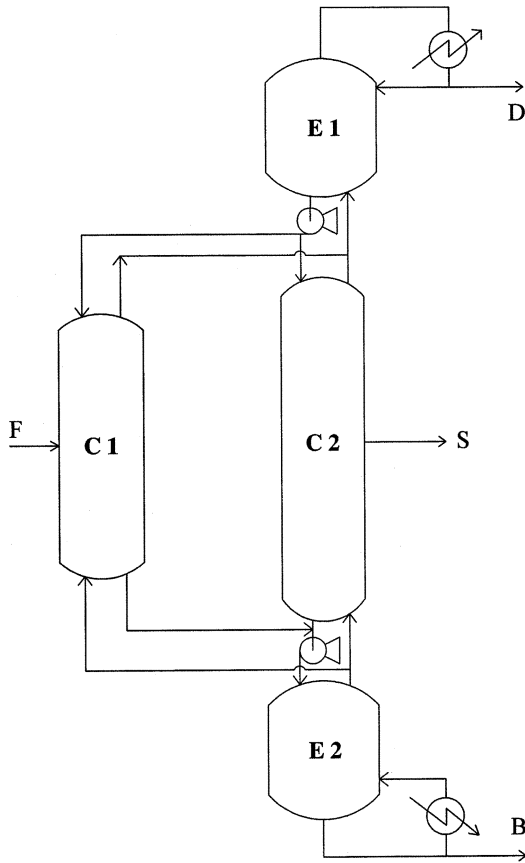


Fig. 4. Schematic diagram of the proposed fully thermally coupled distillation column.

이러한 문제는 상부 증류탑의 상부구간에도 그대로 적용되며 신규 제작의 증류탑이 1 기이기 때문에 기존 증류탑 활용에 어려움이 있다. 또, 기존 증류탑의 중간에 증기용 노즐을 추가 설치하는 문제도 실제 현장에서는 어려움이 있다. 기존의 증류탑에 노즐을 추가로 설치하기 위하여 용접을 하게 되면 탑 전체를 다시 열처리하여야 하는데 기존탑의 경우 이러한 처리를 하는 것이 불가능하다.

본 연구에서는 위와 같은 문제를 해결하면서 기존 증류탑을 활용하는 방안으로 Fig. 4와 같은 열복합 증류 시스템을 제안한다. 우선 기존 증류탑을 C1과 C2의 2 기의 탑으로 활용하면 원료와 제품의 노즐을 그대로 사용할 수 있고, 증류단의 수도 적절하다. 또, 증기가 2 기의 탑으로 분산되기 때문에 증기유량도 문제가 되지 않는다. 추가의 노즐 설치 없이도 기존의 노즐만으로 모든 흐름을 연결할 수 있다. 새로 설치하는 2 기의 증류탑 E1과 E2는 단의 증류단의 수가 많지 않은 대신 2 기의 증류탑 증기유량을 합한 유량을 처리하여야 하므로 탑의 직경이 충분히 커야 한다. 그러나 위에서 언급한 문제를 모두 해결할 수 있어 기존 증류탑을 활용하는 데는 문제가 없다. 또 원활한 증기의 흐름을 위하여 E1의 압력을 최저로 하고 E2의 압력을 최고로 하며, C1과 C2는 중간압력을 유지하면 증기의 흐름을 원활하게 할 수 있다. 반대로 액의 흐름은 압력배치의 역방향이므로 2 기의 펌프를 Fig. 4에서와 같이 설치하면 간단히 해결할 수 있다. 분리벽타형 열복합 증류탑과 다른 점은 증기와 액의 분배비를 각각 조절할 수 있다는 점이며 중간제품의 순도를 조절할 때 활용할 수 있는 이점이 있다. 그러나 분리벽타형 열복합 증류탑에서와 같은 동일한 증류탑 조성분포를 가질 수 있어 동일한 에너

지 절감효과를 얻을 수 있다. 즉 C₁과 C₂가 분리벽타형의 중간부분에 해당하는 것으로 마치 분리벽형을 분해하여 설치한 구조이므로 동일한 조성분포를 구현할 수 있다.

3. 제안 증류탑의 설계

다성분 증류탑의 간이설계에는 다음의 최소단 계산식(Fenske 식)을 사용한다.

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

여기서 i 는 저비점 키성분이고 j 는 고비점 키성분이며, N 은 증류탑의 최상단을 나타낸다. α 는 상대휘발도이다. 또, 최소환류 계산식(Underwood 식)은

$$\frac{L_{min}}{F} = \frac{(L_F/F)[(D_{i,D})/(L_F x_{i,F}) - (\alpha_{i,j})_F (D_{x_j,D})/(L_F x_{j,F})]}{(\alpha_{i,j})_F - 1} \quad (2)$$

이다. 여기서 F 는 원료, D 는 탑상제품을 나타내고 L 은 액의 유량이다.

그러나 본 연구에서 제안한 증류탑은 기존 증류탑 2 기를 활용하기 때문에 새로 제작하는 증류탑 만 설계하면 된다. 기존 증류탑 2 기 중 단수가 적은 쪽을 전처리 탑으로 활용하는 것이 일반적이다. 그 이유는 Fig. 2에서의 증류 곡선에서 전처리 탑은 아래쪽 곡선으로 표시되고 아래쪽 곡선은 위쪽 곡선보다 증류단을 적게 요구하기 때문이다. 그러나 주탑(C2)의 증기유량이 보통 전처리탑(C1) 보다 크기 때문에 탑의 직경이 주탑의 증기유량을 충분히 소화시킬 수 있는지 확인하여야 한다. 만약 증류단수가 많더라도 탑의 직경이 부족하면 단수가 적은 쪽을 주탑으로 사용하여야 한다. 전처리탑과 주탑의 중간부분이 정해지기 때문에 탑의 압력만 주어지면 신설하는 2 기의 탑(E1과 E2)은 보통의 증류탑 설계 프로그램으로 쉽게 계산할 수 있다. 이들 탑의 단수는 중간비점 제품의 조성에 큰 영향이 없고 오히려 증기와 액의 분배비가 더 큰 영향을 미치므로 분배비를 조절하여 중간제품 중 중간비점 성분의 농도가 최대가 되도록 반복계산에 의해 구한다. 이 때 하부주탑(E2)의 증기공급량이 최소가 되는 것이 에너지 절감효과를 최대로 하기 때문에 설계에서 가장 중요한 요소이다.

4. 결과 및 고찰

위에서 설명한 방법으로 설계한 결과를 정리한 것이 Table 1이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 기존 시스템의 첫 번째 탑을 전처리탑으로 사용하고 두 번째 탑을 주탑의 중간 구간으로 사용하여 탑의 단수가 각각 동일하며 원료와 제품의 유량이 일치한다. 우선 신설 증류탑의 단수를 결정할 다음 양방향 연결흐름의 유량을 조정하여 요구되는 조성의 제품을 생산할 수 있도록 반복 계산하여 운전 조건을 얻었다. Fig. 5는 이러한 계산을 위하여 사용한 HYSYS 설계의 공정도를 나타낸 것이다. 결과의 에너지 사용량을 비교하면 제안 시스템은 1 기의 재비기를 사용하고 기존의 증류 시스템은 2 기의 재비기를 사용하므로 총 에너지 요구량으로 비교하였다. 비교에서 제안시스템이 약 39%의 에너지를 적게 사용함을 알 수 있다. 이 때 이들 증류 시스템의 원료와 제품유량은 Table 2에는 제시된 바와 같이 양쪽 증류 시스템이 동일하게 운전됨을 보였다.

Table 1. Design results of the proposed and conventional distillation systems

Name	Proposed				Conventional	
	Prefract.	Up_main	Mid_main	Low_main	Column-1	Column-2
Structural						
number of tray	45	15	38	35	45	38
feed/side product	25		19		25	19
Operating						
feed(kmol/h)	1574				1574	1352
overhead(kmol/h)		221.9			222	509.8
bottom(kmol/h)				842.2	1352	842.2
side(kmol/h)			509.8			
reflux(kmol/h)	365.2	1672	1233	2731	846.5	1559
vapor boilup(kmol/h)	868.8	1810	1020	1901	1044	2168
heat duty(GJ/h)				70.90	38.23	78.44

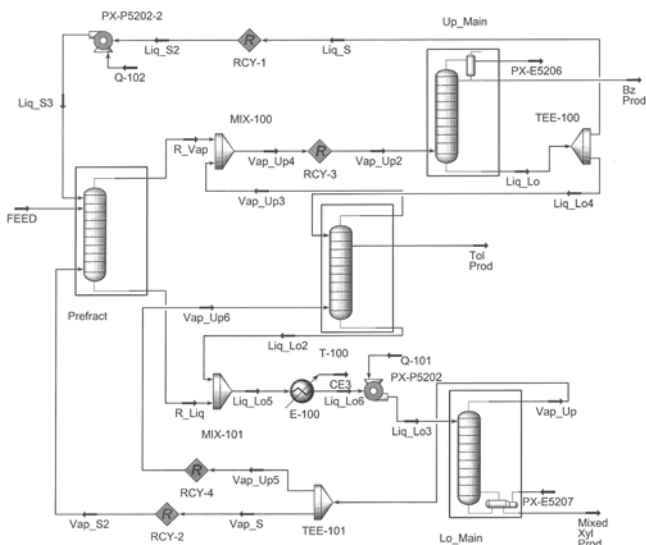


Fig. 5. A HYSYS process diagram of the proposed fully thermally coupled distillation column.

주탑의 상부구간에서 배출된 액은 전처리탑과 주탑의 중간구간으로 각각 나누어 공급되는데 분배비는 중간제품의 조성에 큰 영향을 미친다. 이러한 영향을 조사하기 위하여 분배비가 변함에 따라 중간제품의 조성이 얼마나 변화하는지를 Fig. 6(a)에서 보여준다. 전체 액의 양에 대해 전처리탑으로 공급되는 양의 비를 기준으로 최고의 톨루엔 조성은 분배비가 0.236일 때 최고의 조성을 나타낸다. 유사한 방법으로 증기의 전처리탑으로의 분배비에 대한 톨루엔 조성의 변화는 Fig. 6(b)에 나타나 있다. 분배비가 0.46일 때 최고의 톨루엔 조성을 보이며 분배비에 따라 조성이 많이 변함을 보여준다. 즉, 증기와 액의 분배비가 중간제품의 조성에 큰 영향을 미칠 수 있어 분배비의 적절한 조절이 필요함을 보여준다. 그러나 분리벽형 열복합 증류탑은 액과 증기의 분배비를 조절하는 것이 매우 어렵기 때문에 분리벽형에 비해 본연구의 제안 시스템이 열복합형 증류탑의 운전성 개선에 더 유리함을 나타낸다.

제안하는 증류 시스템에서 추가된 주탑의 상부와 하부 구간 각각의 단수가 제품의 조성에 미치는 영향을 나타낸 것이 Fig. 7이다. Fig. 7(a)는 상부제품에서 벤젠의 조성을 나타낸 것으로 증류탑 단

Table 2. Specifications of feed and products

Component	Feed		Conventional		Proposed		
		overhead-1	overhead-2	bottom	overhead-1	overhead-2	bottom
(Light)							
n-Pentane	0.0011	0.0011	0.0000	0.0000	0.0011	0.0000	0.0000
n-Hexane	0.2648	0.2640	0.0000	0.0000	0.2640	0.0000	0.0000
n-Heptane	0.0226	0.0206	0.0018	0.0000	0.0196	0.0031	0.0000
n-Octane	0.2005	0.0000	0.1990	0.0008	0.0000	0.1996	0.0009
n-Nonane	0.4206	0.0000	0.0004	0.4198	0.0000	0.0007	0.4199
Benzene	222.44	221.64	0.9312	0.0000	221.67	0.7673	0.0000
(Intermediate)							
Toluene	508.72	0.0081	508.45	0.0660	0.0191	508.37	0.3318
(Heavy)							
p-Xylene	117.89	0.0000	0.0639	117.81	0.0000	0.1471	117.74
m-Xylene	257.15	0.0000	0.1179	257.03	0.0000	0.2803	256.87
o-Xylene	112.56	0.0000	0.0048	112.59	0.0000	0.0134	112.55
E-Benzene	11.663	0.0000	0.0332	11.588	0.0000	0.0584	11.605
n-PBenzene	0.3798	0.0000	0.0000	0.3798	0.0000	0.0000	0.3798
1M2-EBenzene	23.240	0.0000	0.0000	23.241	0.0000	0.0000	23.240
123-MBenzene	261.23	0.0000	0.0000	261.23	0.0000	0.0000	261.23
1234-M-BZ	57.841	0.0000	0.0000	57.841	0.0000	0.0000	57.841
Total	1574.0	221.90	509.80	842.20	222.00	509.84	842.20

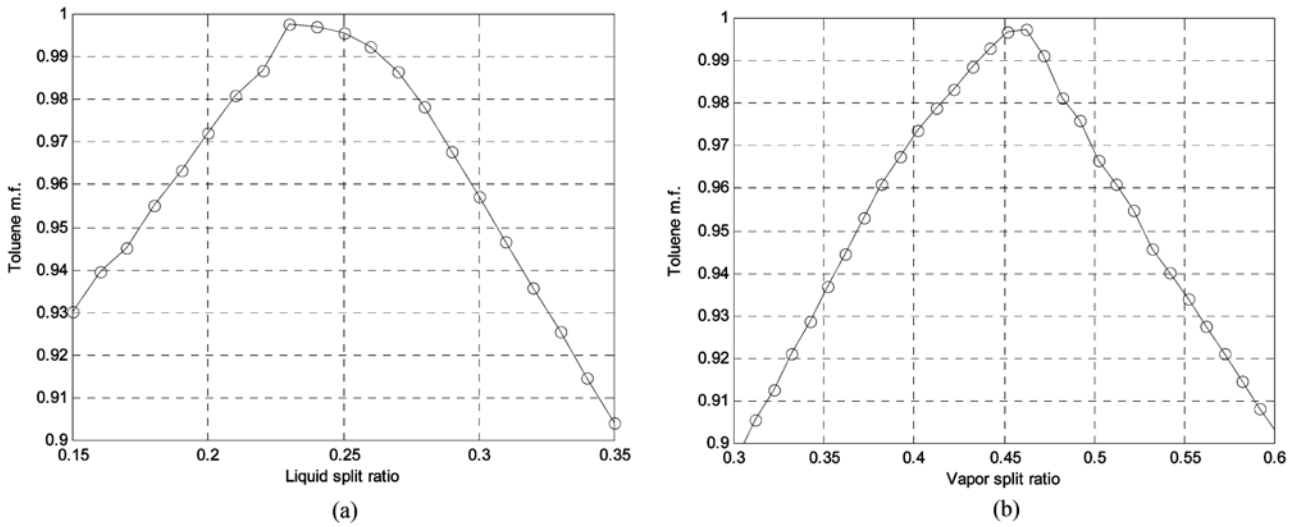


Fig. 6. Variation of toluene mole fraction in side product with (a) liquid split ratio and (b) vapor split ratio to the prefractionator.

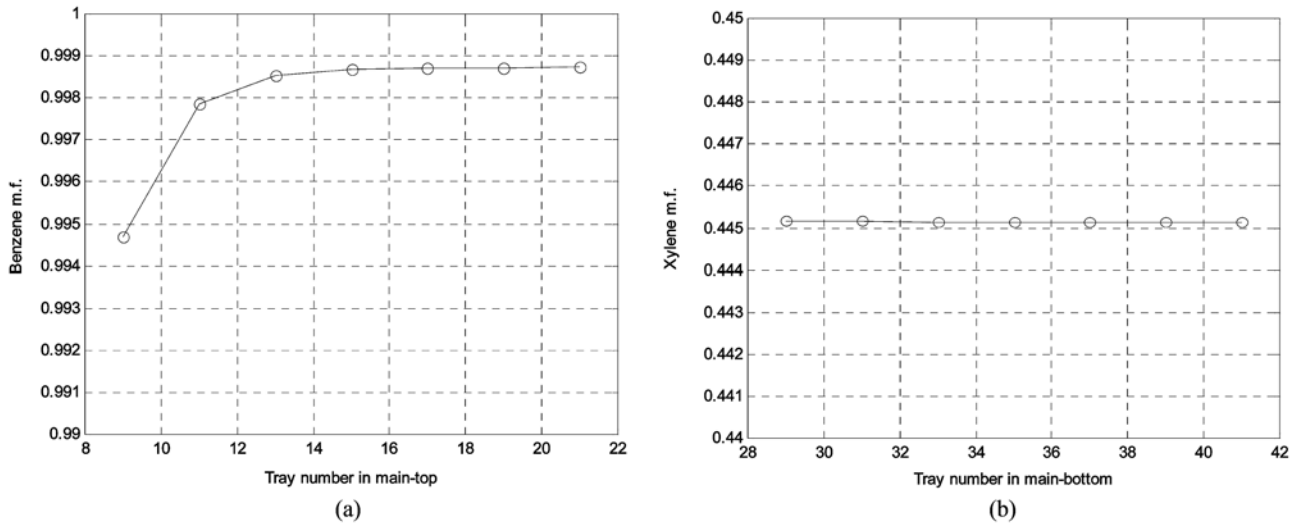


Fig. 7. Variations of (a) benzene mole fraction in overhead product with the tray number of the top main column and (b) xylene mole fraction in bottom product with the tray number of the bottom main column.

수가 15 이상에서 거의 일정한 순도를 나타냄을 알 수 있고, Fig. 7(b)는 하부제품에서 자일렌의 조성을 나타낸 것으로 증류탑 단수에서 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Fig. 7의 조성표시 스케일이 Fig. 6에 비해 훨씬 작음을 고려하여야 한다. 그러나 액과 증기의 분배비가 제품의 조성에 미치는 영향과 비교하면 변화의 크기가 매우 작음을 알 수 있다. 물론 단수의 변화가 중간제품의 톨루에 조성에는 더 적은 영향을 미친다.

5. 결 론

열복합 증류탑의 에너지 절감효과는 입증되었으나 증류탑을 신규로 제작하여야 하기 때문에 상용화의 걸림돌이 되었다. 이러한 문제를 감안하여 기존 증류탑을 활용하는 새로운 형태의 열복합 증류 시스템을 제안하고 그 성능을 기존 증류 시스템과 비교하였다. 제안하는 증류 시스템은 기존 증류탑에 비해 약 39%의 에너지 절감 효과가 있음을 알았다. 기존의 분리벽형 열복합 증류탑은 증기와 액

의 분배비를 조절하기 어려운데 비해 제안 시스템은 분배비의 조절이 용이한 구조이며 추가한 증류탑의 단수는 중간제품의 조성에 큰 영향을 미치지 않음을 알았다.

감 사

본 연구는 2007년도 동아대학교의 연구지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

- B : bottom product [kmol/h]
- C₁ : prefractionator [-]
- C₂ : mid-main column [-]
- D : overhead product [kmol/h]
- E1 : upper main column [-]

참고문헌

E2 : lower main column [-]
 F : feed [kmol/h]
 L_2 : liquid flow in prefractionator [kmol/h]
 L_D : reflux [kmol/h]
 L_F : liquid flow in feed [kmol/h]
 L_{min} : minimum reflux [kmol/h]
 NF : feed tray [-]
 NR : upper interlinking tray [-]
 NS : lower interlinking tray [-]
 NT : number of trays in lower main column [-]
 NT_2 : number of trays in prefractionator [-]
 NT_3 : number of trays in upper main column [-]
 S : side draw [kmol/h]
 V_2 : vapor flow in prefractionator [kmol/h]
 V_3 : vapor flow from lower main column to upper [kmol/h]
 V_B : vapor boilup [kmol/h]
 x : liquid mole fraction [-]

그리스 문자

α : relative volatility [-]

1. Schultz, M. A., Stewart, D. G., Harris, J. M., Rosenblum, S. P., Shakur, M. S. and O'Brien, D. E., "Reduce Costs with Dividing-Wall Columns," *Chem. Eng. Progress*, **98**(5), 64-71(2002).
2. Abcul Mutalib, M. I. and Smith, R., "Operation and Control of Dividing Wall Distillation Columns, Part 1: Degrees of Freedom and Dynamic Simulation," *Trans. IChemE, Part A*, **76**, 308-318 (1998).
3. Kim, H. K., Choi, D. W. and Hwang, K. S., "Industrial Application of an Extended Fully Thermally Coupled Distillation Column to BTX Separation in Naphtha Reforming Plant," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 755-761(2003).
4. Lee, J. Y., Kim, Y. H. and Hwang, K. S., "Application of a Fully Thermally Coupled Distillation Column for Fractionation Process in Naphtha Reforming Plant," *Chem. Eng. Processing*, **43**, 495-501(2004).
5. Kim, Y. H., "Operability Improvement in a Fully Thermally Coupled Distillation System with Separated Main Columns," *J. Chem. Eng., Japan*, **39**, 284-291(2006).