

Reformate 분리공정에서의 열복합 증류탑 설계

이주영^{1*}

¹울산과학기술대학교 환경화학공업과

Design of Reformate Fractionation Process with Thermally Coupled Distillation Column

Ju-Yeong Lee^{1*}

¹Department of Environmental & Chemical Industry, Ulsan College

요 약 화학공정 모사 소프트웨어인 HYSYS를 사용하여 Reformate 분리 공정을 열복합 증류탑으로 설계하였다. 열복합 증류탑 설계 방법을 자세히 하였고, 모사 결과를 일반 증류탑과 비교한 결과 제시된 열복합 증류탑 설계 방법이 간단하고 효율적이라는 것을 알 수 있었다. 같은 tray 단수하에서 열복합 증류탑은 일반 증류탑 대비 약 12.2% 에너지가 절약됨을 알 수 있었다.

Abstract Design of reformate fractionation process using a fully thermally coupled distillation is conducted with commercial design software Aspen HYSYS. Detailed procedure of the design is explained, and the performance of the process is compared with that of a conventional system. The design outcome indicates that the procedure is simple and efficient. The performance of the new process indicates that an energy saving of 12.2% is obtained compared with the conventional process while total number of trays maintains at the same.

Key Words : Thermally coupled distillation, Fractionation process

1. 서론

나프타 개질 공정에서 나오는 Reformate 유분에서 방향족 유분을 분리하는 방법은 이성분 증류탑과 유사하게 한 개의 탑에서 한가지 성분씩 분리하는 방법을 사용하고 있다. 첫 번째 증류탑에서 가장 저비점인 탄소수가 5개에서 7개 사이인 C5~C7 반제품을 분리하고 두 번째 증류탑의 상부와 하부에서 각각 xylene 제품과 탄소수가 9개 이상인 C9+ 방향족 제품을 분리하는 2탑방식이다. 이 방식은 현재의 석유화학 공정에서 사용하고 있는 일반적인 분리방법으로서 두 개의 재비기와 2개의 냉각기를 사용하기 때문에 에너지 소모가 많다. 이러한 분리 증류방식은 한 개의 증류탑에서 한 개의 제품만을 생산하는 방식으로 모든 석유화학공장에서 사용하고 있고 최근까지의 문헌[1,2]에서도 증류탑 배열을 이렇게 하는 것으로 설명하고 있다. 좀 더

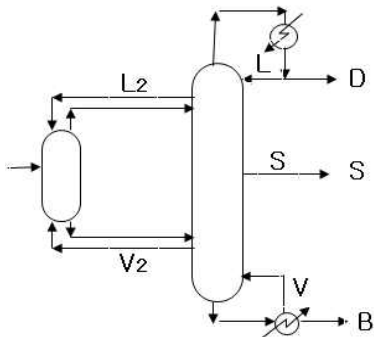
자세히 설명하면 각 증류탑마다 1개의 재비기와 냉각기를 독립적으로 사용하기 때문에 에너지 사용의 낭비가 크다. 일반 증류탑의 에너지 소비가 큰 이유는 Feed 유분이 Column 내부로 들어왔을 때 발생하는 비가역 혼합현상(IrreversibleMixing)과 feed 유분 중 중간 비점 성분의 재혼합(Re-Mixing) 현상이 발생하기 때문인 것으로 알려져 있다. Feed 유분과 Feed 단수에서의 유분이 혼합이 되면, Column Feed 조성과 Feed 단의 조성의 차이가 생겨 열역학적으로 분리 효율이 감소되는 Mixing 현상과 Feed 조성 중 중간 비점의 성분이 Feed 단 아래에서는 성분이 증가하나 탑의 더 아래로 이동할 경우 다시 감소되어 재혼합되는 현상은 열역학적으로 분리 효율을 감소시키는 요인으로 작용한다. 궁극적으로 일반 증류탑의 에너지 소비가 많은 이유는 증류탑의 조성분포가 평형 증류 곡선과 차이가 많이 나기 때문이다[3,4].

본 논문은 2010년도 울산과학기술대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

*교신저자 : 이주영(jylee@uc.ac.kr)

접수일 11년 02월 24일 수정일 (1차 11년 02월 24일, 2차 11년 04월 07일, 3차 11년 04월 22일) 게재확정일 11년 05월 12일

다성분 평형증류 곡선에 맞는 증류 방식의 열복합 증류탑을 Reformate 분리 공정에 활용하여 C5-C7 반제품, Xylene 제품, C9+ 방향족 제품으로 각각 분리하는 증류 공정에 활용하고자 한다 (그림 1). 열복합 증류 방식은 탑 효율이 높기 때문에 열복합형 증류탑을 이용하여 분리조작을 하면 에너지 사용량을 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 증류탑의 재비기와 냉각기로 사용하는 열교환기의 용량을 줄일 수 있어 열교환기의 설비 투자비도 절감할 수 있다[5-7]. 본 연구에서는 석유화학 공정에서 방향족제품을 생산하는 Reformate 분리 공정을 평형증류 곡선법을 이용한 구조적 설계 방법으로 열복합 증류탑을 설계한다. 이를 Aspen HYSYS[8] 화학공정모사기를 사용하여 모사하고 새로운 공정의 운전 특성을 기존 공정과 비교하여 에너지 절감효과를 검토하고자 한다.



[그림 1] 열복합 증류탑 배치도 (F: Feed, D : 저비점 제품, B:중간비점제품, B:고비점 제품)

2. 열복합 증류탑 설계

나프타 개질공정에서 나오는 Reformate 유분은 총 14개 성분으로 혼합되어 있고 이 Feed 유분을 열복합 증류탑을 사용하여 벤젠, 톨루엔이 다량 포함된 C5-C7 반제품, Xylene 제품, C9+ 방향족 제품으로 각각 분리하고자 한다. 성분은 14개이지만 비점과 함량에 따라 C5-C7 반제품인 저비점 혼합물, xylene인 중간비점 혼합물, 나머지 고비점 혼합물의 3가지로 분류한다.

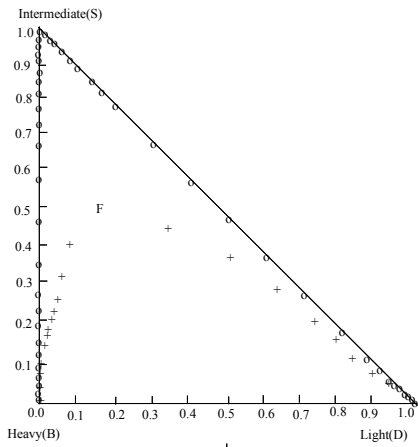
열복합 증류탑은 전처리탑과 주탑을 열적으로 통합된 구조로 배열되는 데 저비점 물질과 고비점 물질을 1차적으로 전처리탑에서 분리한 다음 전처리탑의 탑정 부분과 탑저 부분이 주탑의 공급단으로 각각 유입되어 주탑에서 저비점, 중간비점, 고비점 물질을 각각 분리하게 된다. 이러한 구조는 열복합증류탑내의 증류곡선

이 평형증류곡선과 유사하게 되어 에너지 효율이 기존의 2탑 방식보다 높은 이유로 작용된다. 그림 1에서와 같이 왼쪽에 있는 전처리탑에 원료가 공급되면 대부분의 저비점 혼합물과 반 정도의 중간비점 혼합물이 전처리탑의 상부로부터 주탑으로 이동되고 나머지의 중간비점 혼합물과 고비점 혼합물은 전처리탑의 하부로부터 주탑으로 공급된다. 이때 전처리탑과 주탑의 연결단 사이는 증기와 액체가 서로 교환되기 때문에 전처리탑에서는 재비기와 냉각기를 필요로 하지 않아 에너지 사용 절감이 가능하다.

열복합증류탑의 단수, 두 탑의 연결 단수, 원료 공급단, 중간비점 제품의 배출단 결정을 위한 설계는 다음과 같이 한다.

첫째 전환류 조작에 의해 증류를 한다고 가정하면 최소의 증류단수를 계산할 수 있고 최소 증류단의 단수를 2배로 하여 실제 소요의 증류단수를 계산할 수 있다[9]. 통상의 설계방법에 따라 최소 소요단을 계산하기 위해서는 전처리탑의 경우 액체 원료의 조성을 원료 투입단 조성으로 하고, 그 보다 1단 위쪽은 원료의 조성 평형을 이루는 증기의 조성을 그 단의 액체 조성으로 한다. 전환류 조작에서는 탑의 효율이 이상적이고 탑내 조성분포가 평형관계만으로 계산되기 때문이다. 이렇게 하여 전처리탑의 상부 조성을 각각 계산한다. 전처리탑 하부의 조성분포는 반대로 원료 투입단에서 1단 아래의 단의 증기조성이 액체 원료의 조성으로 같은 것으로 하여 순서대로 1단씩 내려가면서 계산한다. 전처리탑의 상부와 하부의 조성분포를 계산하고, 그 후 각각의 끝은 주탑의 조성분포를 계산한 후에 결정한다. 주탑의 조성 계산은 중간제품의 농도를 기준으로 상부와 하부의 조성을 전처리탑과 동일하게 계산하여 상부는 저비점제품의 조성이 얻어질 때까지 계산하고 하부는 고비점제품의 조성이 얻어질 때까지 1단씩 계산해 내려간다. 이렇게 하여 상부 끝과 하부 끝의 단수를 합하면 주탑의 전체 단수가 얻어지고 중간제품의 배출단은 상부와 하부단의 수로부터 결정된다. 전처리탑의 단수와 주탑의 연결단은 두 탑의 조성분포를 비교하여 계산하는데 두 탑의 조성분포를 나열하고 불순물의 양과 두 탑의 조성이 어느 정도 근접하는지를 고려하여 결정한다. 이렇게 결정된 전처리탑의 상부조성의 단수와 하부조성의 단수를 합하면 전처리탑의 전체 단수가 되고, 원료의 공급단은 상부와 하부의 단수를 비교하여 결정된다. 그리고 주탑의 연결부위는 전처리탑의 양쪽 끝 조성 각각과 이에 대응하는 위치를 찾아서 알아낸다. 이런 절차를 통해 열복합증류탑 설계를 위한 단수가 결정된다. 그림 2에 Reformate

분리공정의 열복합 증류탑 단수 결정을 위한 평형 증류단 조성분포를 표시하였다. 그림에서 F로 표시된 것이 원료단의 조성이고 D는 상부 제품의 조성, B는 하부 제품의 조성, S는 중간 제품의 조성을 나타낸다. 그리고 +로 표시한 것이 전처리탑 내부의 평형 조성분포이고 o로 표시한 것은 주탑 내부의 평형 조성 분포이다. 그림 2에서 전처리탑 상부쪽으로 8번째의 +가 주탑의 조성과 근접하므로 이 단을 전처리탑 최상부단으로 결정하고 최하부단은 9번째로 결정한다. 아울러 주탑의 연결단은 근접하는 조성의 단으로 결정한다. 이렇게 계산된 단수는 최소 소요단으로 실제는 전환류 조작을 하지 않으므로 실제단수는 통상의 설계기준에 따라 최소단의 2배로 하여 실제 소요단을 결정한다. 표1에 본 연구의 열복합 증류탑 단수 결정 결과가 정리되어 있다. 최소단으로부터 계산된 단수는 운전조건으로 모사한 계산에서 약간 수정되었으며 괄호 안에 있는 값이 수정된 단수이다. 전처리탑의 16단에 원료가 공급되고 주탑의 40단에서 중간비점의 제품이 생산된다. 주탑의 26단과 전처리탑의 상부와 연결되고 110단은 전처리탑의 하부와 연결된다. 본 연구의 열복합 증류탑에는 재비기와 냉각기가 주탑에만 설치되어 있는 것이 기존의 증류탑과 다른 점이다.



[그림 2] 평형 증류단에서의 액체 조성분포

3. 결과 및 고찰

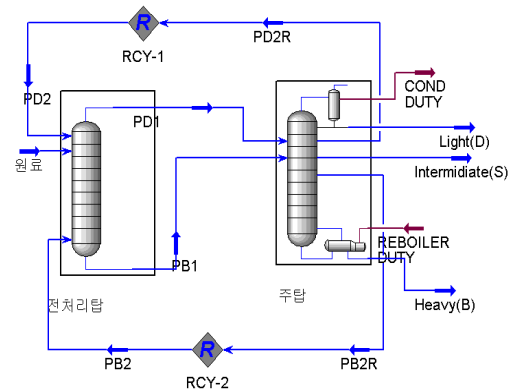
나프타 개질 공정에서 나오는 Reformat 유분에는 여러 가지의 방향족의 성분이 혼합되어 있고 이를 각각의 용도별로 분리하여 제품 및 반제품으로 생산해낸다. 본 연구의 장치에 공급되는 유분은 14가지의 성분

이 혼합되어 있고 그 조성은 표 2와 같다. 저비점 제품은 벤젠과 톨루엔이 다량 함유되어 있는 C5~C7 반제품으로 방향족 추출 공정의 원료로 사용되고, 중간비점 제품인 xylene은 PX 공정의 원료로 사용된다 그리고 고비점 제품의 C9+ 방향족 유분은 용제 공정의 원료나 경유 Blending으로 사용되고 있다. 표 2에는 원료의 조성과 함께 제품의 규격 조성도 포함되어 있는 데 이러한 제품 규격을 만족시키기 위해서는 열복합 증류탑 증류 모사를 반복 계산하여 요구되는 규격을 만족하면서 에너지 사용이 적은 운전 조건을 찾아야 한다. 이러한 계산을 위해 본 연구에서는 상업용 공정 모사 소프트웨어로 Aspen HYSYS를 사용했으며 표 3의 운전 조건에서 요구되는 제품이 얻어진다.

그림 3에 Aspen HYSYS로 본 연구의 열복합 증류탑을 사용하여 운전계산을 할 때의 장치 PFD가 나타나 있다. 그림에서 왼쪽에 있는 증류탑이 전처리탑이고 오른쪽에 있는 증류탑이 주탑이다. 두 탑의 단수와 연결단 위치, 전처리탑의 Feed 단수 및 중간비점 제품의 공급단 위치는 표 1에 제시 하였다.

[표 1] 탑의 구조 계산 결과(단수는 Top Down)
(괄호 안은 운전 조건 계산 시 수정한 단수임)

	전처리탑	주탑
총단수	34	100(120)
원료/중간비점제품단	16	40
연결단		26/110



[그림 3] Reformat 분리공정의 열복합 증류탑 개략도

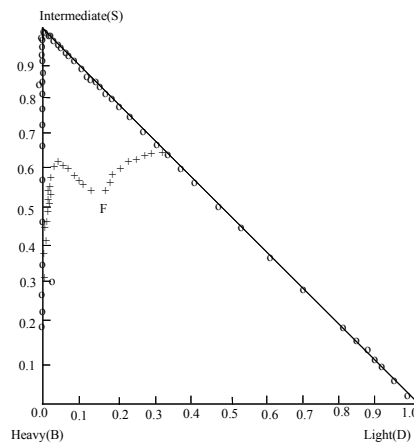
[표 2] 원료와 제품의 조성(mole%)

성분	F	D	S	B
(저비점)				
i-pentane	3.30	10.67	0.00	0.00
n-pentane	2.99	9.67	0.00	0.00
hexane	5.00	16.3	0.00	0.00
methylcyclopentane	0.89	2.89	0.00	0.00
benzene	6.00	19.42	0.00	0.00
heptane	1.50	5.20	0.00	0.00
toluene	11.05	33.22	1.82	0.00
(중간비점)				
cyclooctane	0.31	0.00	0.46	0.03
ethylbenzene	6.52	1.93	12.08	0.00
paraxylene	12.35	0.30	25.24	0.00
methxylene	16.52	0.40	33.97	0.01
orthoxyylene	13.25	0.00	25.29	0.04
(고비점)				
trimethylbenzene	15.00	0.00	0.90	0.73
diethylbenzene	5.32	0.00	0.24	0.19

[표 3] 열복합 증류탑의 운전조건

(kg-mole/hr)	전처리탑	주 탑
원료유량 (kg-mole/hr)	1,259	
상부제품유량 (kg-mole/hr)		389
중간제품유량 (kg-mole/hr)		610
하부제품유량 (kg-mole/hr)		260
환류유량 (kg-mole/hr)	70	2,840
증기유량 (kg-mole/hr)	7,200	2,950
동력량(Gcal/hr)		26.44

그림 3에서 D로 표시한 것이 저비점 제품, S로 표시한 것이 중간 비점 제품, B로 표시한 것은 저비점 제품이며 원료의 공급량은 표 3에서 제시되었고, Feed의 조성이 표 2에서와 같을 때 저비점, 중간비점, 고비점 제품은 표 2에 제시된 대로 얻어 졌다. 여기서 얻어진 열복합 증류탑 내 각 단에서의 액체조성의 분포를 정리한 것이 그림 4이다. 그림에서 +로 표시된 것이 전처리탑의 조성이며 o 표시는 주탑의 조성을 나타낸다. F로 표시한 부분이 원료의 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 열복합 증류탑의 증류효율이 높은 것도 Mixing현상이 적기 때문이다. 따라서 열 복합증류탑이 동일한원료를 가공하여 동일한 제품을 생산하면서도 기존의 증류방식에 비해 적은 에너지를 사용한다는 것을 알 수 있다.

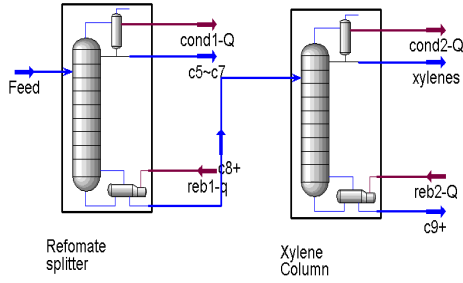


[그림 4] Reformate 분리공정의 열복합 증류탑 액체 조성 분포

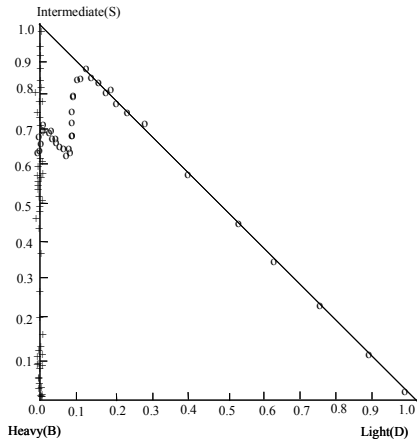
열복합증류탑의 운전 방법은 원료를 시간당 1,259 kgmole 씩 전처리탑 18단에 공급하고 주탑의 110번째의 단으로부터 시간 당 7,200 kgmole 씩 증기를 유출하여 전처리 탑의 하부로 공급한다. 이 증기를 사용하기 때문에 전처리탑은 재비기를 사용할 필요는 없다. 또 주탑의 26번째단에서 액을 시간 당 70 kgmole씩 유출하여 전처리탑 상부로 공급한다. 똑같이 이 액으로 말미암아 전처리탑은 냉각기를 필요로 하지 않는다. 전처리탑 상부에서 발생된 증기는 주탑 18단에 공급하고 하부의 유출액은 주탑 110단에 공급한다. 주탑에서 중간 비점 제품은 40단에서 생산된다. 에너지 절감 효과를 파악하기 위한 Reformate 공정의 기존 증류 탑 모사를 그림 5와 같이 구성하여 Aspen HYSYS로 모사한 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4] 기존 증류탑의 증류탑의 운전조건

	제1탑	제2탑
원료유량 (kg-mole/hr)	1,259	870
상부제품유량 (kg-mole/hr)	389	610
하부제품유량 (kg-mole/hr)	870	260
환류유량 (kg-mole/hr)	1,209	1,178
증기유량 (kg-mole/hr)	1,522	2,005
동력량(Gkcal/hr)	13.75	16.38



[그림 5] 기존 Reformate 분리공정의 개략도



[그림 6] 기존 Reformate 분리공정의 액체 조성 분포

그림 6은 이때의 탑내 액의 조성분포를 나타낸 것이다. 이렇게 조작하여 얻은 제품의 조성은 표2에 제시된 제품의 조성 과 동일하다. 즉 동일 원료, 동일 제품 규격을 만족하면서 비교한 결과 열복합 증류탑이 기존 증류탑에 비해 에너지 사용량이 적다는 것을 알 수 있다. 여기서 얻은 수치는 Pilot Plant에서 실험한 수치는 아니지만 Aspen HYSYS 공정 모사소프트웨어 신뢰도를 감안하면 실제 공정에서도 유사한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

동일 원료를 그림 5의 기존 증류탑 장치로 처리하였을 때 필요한 에너지 양은 첫 번째 증류탑에서 13.75 Gcal/hr, 두 번째 증류탑에서는 16.38 Gcal/hr 가 필요하나 열복합 증류탑을 사용할 경우 26.44 Gcal/hr가 필요해 12.2%의 에너지 절감 효과를 얻을 수 있다. 국내 xylene 제품 하루 생산량이 8,200톤이므로 국내 총 생산을 기준할 때 하루의 에너지 절감 비용은 1,500만원, 년 55억에 상당한다. 이 비용은 공장에서 생산 제품의 원가 계산에 사용되는 수치이다. 또 재비기와 냉각기의 용량을 줄일 수 있어 초기 투자비도 부수적으로 절

감할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

석유화학공정에서 대량으로 생산되는 reformate 유분을 용도별로 분리 생산하는 공정을 열복합 증류탑을 사용하는 에너지 절감 공정으로 대체하는 방안을 제시하였다. 본 설계를 위하여 평형 증류 곡선법을 활용하였고 설계는 Aspen HYSYS 라는 화학공정보사소프트웨어를 사용하였다. 제시된 설계 방식으로 새로운 reformate 분리 공정을 구성할 수 있었으며 새로운 열복합 증류탑을 사용하면 기존의 증류탑에 비해 12.2%의 에너지 절감 효과를 얻을 수 있고 이는 국내 총생산량을 기준할 때 하루 약 55억원의 비용 절감에 해당된다.

참고문헌

- [1] R.Smith, "Chemical process design," pp. 129, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1995.
- [2] W.D. Seider, J. D. Seader and D.R. Lewin, "Process design principle," pp. 141, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1999.
- [3] Y. H. Kim, "Structural design of extended fully thermally coupled distillation columns," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, pp. 2460-2466, 2001.
- [4] Y. H. Kim, "Structural design and operation of a fully thermally coupled distillation column," Chem. Eng. J., Vol 85, pp. 289-301, 2002.
- [5] E.A. Wolff, S. Skogestad, Operation of integrated three-product(Petlyuk) distillation columns. Ind. Eng. Chem. Res. 34(1995) 2094-2103
- [6] S. Midori, A. Nakahashi, Industrial application of continuous distillation columns with vertical partition, in: Proceedings of the Fifth International Symposium on Separation Technology between Korea and Japan, Vol. 5, 1999, pp. 221-224
- [7] F.Lestak, D. Egenes, H. Yoda, C.Hamnett, kellogg divided wall column technology for ternary separation, in: Proceedings of the Fifth International Symposium on Separation Technology between Korea and Japan, Vol. 5, 1999, pp. 233-236
- [8] Hyprotech(2002). User Guide. Calgary. Canada: Hyprotech Ltd.

- [9] McCabe, W.L. and Smith.J.C., "Unit Operations of Chemical Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill BookCo., New York, 568 (1976)
-

이 주 영(Ju-Yeong Lee)

[정회원]



- 1995년 2월 : 부산대학교 화학공학
학과(공학석사)
- 1995년 1월 ~ 2010년 2월 : SK
에너지 재직
- 2010년 2월 : 부산대학교 화학공
학과(공학박사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 울산과학
대학 환경화학공학과 조교수

<관심분야>

장치설계, 화학공정모사, 에너지 진단