

무수에탄올 생산을 위한 에너지 절약형 추출증류 공정모사

김중환, 박상진*
 동국대학교 화학공학과
 (sjpark@dongguk.edu*)

Process Simulation of Low Energy Extractive Distillation for Ethanol Dehydration

Jonghwan Kim, Sangjin Park*
 Dept. of Chemical Engineering, Dongguk Univ.
 (sjpark@dongguk.edu*)

서론

최근 연료전지와 바이오에너지는 환경친화적인 대체에너지로 많은 관심을 얻고 있다. 특히 바이오에탄올은 가솔린의 대체연료로 가솔린(gashol)의 형태로 자동차의 연료로 사용되고 있으며 앞으로 이에 대한 수요는 더욱 증가할 것이다. 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 되어있다. 하지만 대부분의 연구가 발효주에 함유된 불순물들이 물과 에탄올의 상평형에 영향을 크게 주지 않은 다는 사항으로 에탄올과 물만의 혼합물에 대한 연구로서 발효공정에서 발생한 에탄올이외의 불순물이 포함된 환경에 대한 실질적인 연구가 이뤄지지 않고 있다. 청정대체에너지로 관심이 고조되고 있는 바이오에탄올의 경제적인 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 공장설계를 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.

기액평형 및 액체활동도 계수 모델

에탄올/물/Solvent 계는 이상용액에 비해 비이상적인 거동을 보이는 용액이고 액액상분리가 발생하는 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.

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

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

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{lj}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{l=1}^n x_l G_{lj}} \right] \quad (3)$$

NRTL식은 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.

추출증류 공정모사

끓는점 차이가 매우 작거나 공비점을 형성해서 분리가 불가능한 성분들을 분리시키기 위해서 혼합물 중의 특정 성분들과 친화력이 강한 비교적 고 비점의 용매를 첨가하여 증류하는 방법이다. 여기에서 사용되는 용매는 액상의 활동도계수에 영향을 미치게 되는데 용매와 친화성이 큰 성분은 용매를 첨가하기 전보다 활동도가 작아지며 반대로 용매와 친화성이 작은 성분은 용매를 첨가하기 전보다 활동도가 커지게 된다. 이러한 분리방법을 추출증류라고 부르는 이유는 원료액과 용매가 주입되므로 원리상 추출이지만 탑상의 응축기와 탑저에 재비기를 가지고 있기 때문에 증류이므로 하나의 탑 내에서 추출과 증류가 동시에 일어나므로 추출증류라고 부른다. 방향족-비방향족 성분들 사이에서 방향족 성분들과 친화성이 강한 NFM용매를 사용해서 방향족 성분들을 회수하거나 C4혼합물 사이에서 1,3-부타디엔을 분리해 내기 위해서 이 성분과 친화성이 강한 용매를 사용해서 추출증류하는 공정 및 물-에탄올 혼합물을 분리하기 위해서 물과 선택적으로 친화성이 강한 Ethylene Glycol 용매를 사용해서 추출증류하는 공정을 예로 들 수 있다.

Table 1. Composition of beer (fermented ethanol mixture)

Component	Molar Basis	Weight Basis
H ₂ 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
Isoamyl acetate	0.00096	0.63853
Benzaldehyde	0.00001	0.00860
SLURRY	0.00186	3.00006

무수에탄올 생산을 위한 원료로서 국내에서 얻어지는 발효주의 대체적인 조성은 Table 1과 같으며 Slurry는 기본적으로 공정모사기내의 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.

에너지 절약형 추출증류

추출증류공정에서 사용되는 첨가제는 일반적으로 공비증류에서 사용되는 첨가제보다 끓는

점이 높다. 때문에 추출제를 회수하기 위한 공정에서 탑의 온도가 상대적으로 높으며, 추출 증류공정에서는 물이 탑정에서 얻어지기 때문에 물을 증발시키는데 많은 에너지가 소모된다. 그렇기 때문에 추출증류공정은 공비증류보다 효율성이 낮다고 인식되었다. 그러나 Fig 1 과 같은 장치의 배열 및 운전조건의 변경을 통하여 에너지를 재사용함으로써 공비증류보다도 에너지를 절감할 수 있는 기술이 개발되었다. 이 방법의 특징은 에탄올 농축탑의 병렬 운영과 열회수를 최적하기 위한 추출탑 및 용매회수공정의 가압운전을 통한 열 회수 시스템이다. 이 공정의 가장 큰 특징으로 낮은 농도의 에탄올의 증류공정에서 필요한 에너지를 병렬의 농축탑을 통하여 에너지를 획기적으로 줄이는데 있다. 하지만 발효부산물에 대한 사항이 고려되지 않았다. 본 연구에서는 발효주의 부산물들을 고려하고 에너지 사용을 최소화하기 위해 에틸렌글리콜과 같은 첨가제로 사용한 추출공정을 개발하였다. 본 공정은 Knapp Jeffrey가 제시한 공정과 같이 에틸렌글리콜등의 Agent는 공정에서 100%의 회수되고 재순환되며, 공비증류의 문제점에서 발생하는 불순물의 영향을 받지 않는다는 장점을 갖는다. 본 연구에서는 Fig. 2와 같이 구성하여 주요 공정의 운전조건 및 공정의 흐름도는 Knapp Jeffrey의 추출공정이 가장 에너지를 절약하는 방법임을 확인한바 전체의 공정은 그와 유사하다. 추출 증류 공정 모사의 기본 운전조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Design criteria of anhydride alcohol process using extractive distillation

탑이름	단수	상부압력	설계 기준
감압정제탑	33 단	0.2 kg/cm ²	탑상부에서 88 % 에탄올 생산 탑저의 에탄올 Loss 1kg/hr 미만
상압정제탑	33 단	1.5 kg/cm ²	탑상부에서 88 % 에탄올 생산 탑저의 에탄올 Loss 1kg/hr 미만
추출탑	55 단	5.2 kg/cm ²	탑저의 에탄올 조성 0.1 % 이하 10단에서 Agent 조성이 45%
회수탑	35 단	5.2 kg/cm ²	탑저의 물 함량 1.0×10^{-7} 이하 탑상부 Agent 손실 1.0×10^{-7} 이하

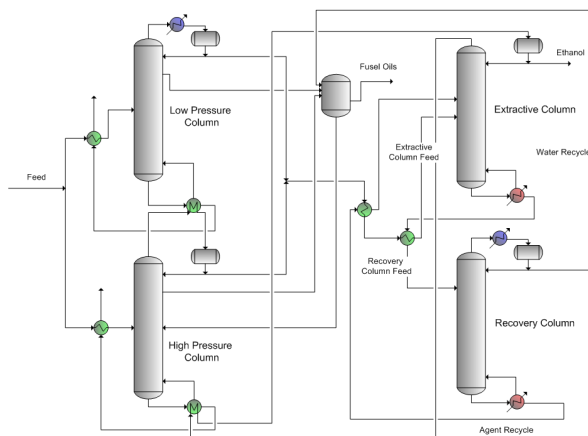


Fig. 1. Low energy extractive distillation by Knapp.

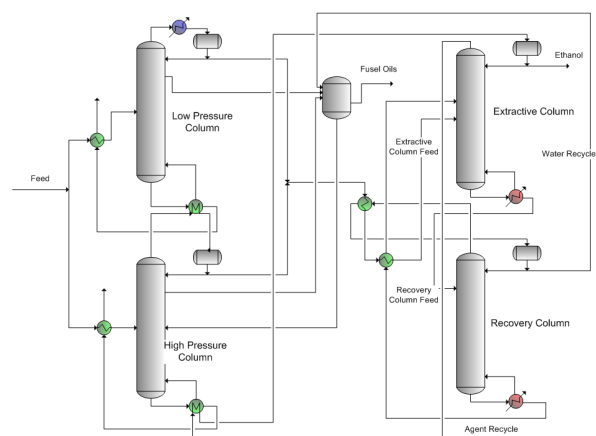


Fig. 2. New low energy extractive Distillation.

공정모사 결과 및 고찰

에탄올 1kg을 생산할 때 필요한 에너지는 약 1.37 kg steam / kg ethanol 로 비슷한 결과가 나타났다. 에틸렌글리콜 또는 Glycerin과의 Mixture를 Agent로 사용할 경우 99.75%~99.85%의 무수에탄올을 생산할 수 있으며 Di-ethylene glycol 이나 Tri-ethylene glycol를 Agent로 사용할 경우에는 같은 공정에서는 무수에탄올의 농도가 81.56%~85.11%로 효율이 매우 떨어지므로 공정 개선이 필요할 것으로 보인다. Agent의 종류에 따라 Agent Recycle Stream의 Flow rate

도 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 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다.

Table 3. Results of new low energy extractive distillation process

Agent	Ethylene Glycol	EG+ Glycerin (8:2)	EG+ Glycerin (6:4)	EG+ Glycerin (4:6)	EG+ Glycerin (2:8)	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
Water mole fraction at Product	1.20641×10^{-3}	6.43017×10^{-6}	8.84879×10^{-8}	5.01376×10^{-8}	4.02098×10^{-8}	1.47537×10^{-1}	1.82435×10^{-1}
Ethanol mole fraction at Product	9.97453×10^{-1}	9.98470×10^{-1}	9.98471×10^{-1}	9.98471×10^{-1}	9.98471×10^{-1}	8.51075×10^{-1}	8.15698×10^{-1}
HC impurities mole fraction at Product	1.34017×10^{-3}	1.52402×10^{-3}	1.52907×10^{-3}	1.52935×10^{-3}	1.52938×10^{-3}	1.38748×10^{-3}	1.86637×10^{-3}
Production Rate (kL per Day)	92.8359	92.8180	92.8182	92.8182	92.8182	97.8221	99.3772 E
Agent Recycle Stream Flow Rate (kgmol per hr)	100.992	96.144	90.515	83.772	75.881	63.033	43.628

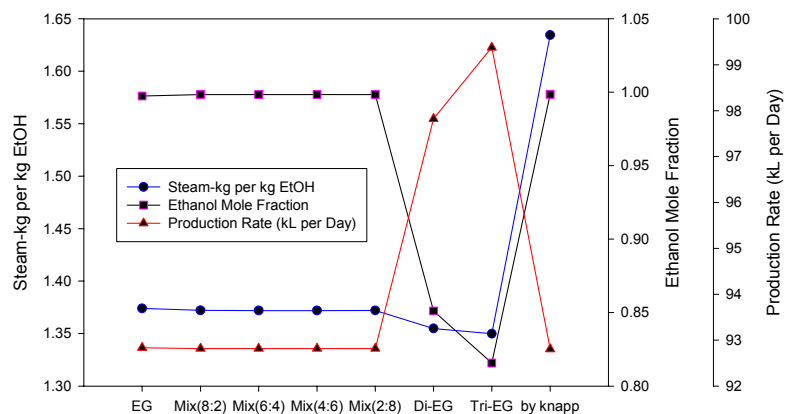


Fig. 3. Results of low energy extractive distillation process.

결론

에탄올의 회수는 에너지를 많이 공정으로 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 에너지 절약형 기본 공정설계기술 기반을 확보하였다.

참고문헌

1. Knapp et al. "Low energy extractive distillation process for producing anhydrous ethanol", U.S. Patent, US5,035,776 Jul. (1991)
2. Jungcho, Cho and Jongki Jeon, "A Study on the Optimization Process for Ethanol Dehydration Azeotropic Distillation", Korean Chem. Eng. Res., V43(4), 474-481 (2005)
3. Douglas, J.M, "Conceptual Design of Chemical Processes", McGraw-Hill Book Co. (1988)