

2-에틸헥산올의 에너지 절약형 증류

김대환, 이기성, 최종정¹, 김영한*
 동아대학교 화학공학과, ¹경남정보대학 신소재응용화학과
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

Concentration of 2-Ethyl Hexanol Using Energy-Efficient Distillation Column

Dae Hwan Kim, Ki Sung Lee, Jong Jueng Choi¹, Young Han Kim*

Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ.

¹Dept. of Adv. Mater. applied Chem., Kyungnam Coll. of Info. & Tech.

(yhkim@mail.donga.ac.kr*)

서론

화학공정에서 혼합물을 분리하는 방법은 여러 가지가 있으나 가장 보편적인 방법은 증류이다. 증류에 의한 통상의 분리방법은 이성분 증류와 유사하게 한 개의 탑에서 한가지 성분씩 분리하는 방법을 사용하고 있다[1]. 첫 번째 증류탑에서 가장 저비점인 성분을 분리하고 두 번째 증류탑에서 두 번째 비점의 성분을 분리하는 식으로 여러 가지 성분을 차례로 분리한다. 예를 들어 3 가지 제품을 생산하는 경우에는 2 기의 탑을 사용하는 2 탑 방식을 사용한다. 이 방식은 현재의 석유화학 공장에서 사용하고 있는 일반적인 분리 방법으로서 두 개의 재비기와 두 개의 냉각기를 사용하기 때문에 에너지 소모가 많다. 좀 더 자세히 설명하면, 증류탑 마다 1개의 재비기와 1개의 냉각기를 독립적으로 사용하기 때문에 에너지의 낭비가 크고 재비기와 냉각기용 열교환기의 용량이 크기 때문에 초기 설비비도 많이 소요되는 문제를 가지고 있다. 에너지 소비가 큰 원인은 증류탑 내의 액의 조성분포가 고효율의 평형증류와는 많은 차이를 가지고 있기 때문이다. 그러나 증류탑 내의 액의 조성분포를 평형증류 조성곡선과 유사하게 하면 탑 내에서 액의 혼합이 최소가 되어 높은 증류효율을 가진 시스템을 구성할 수 있다[2]. 다성분 평형증류 곡선에 맞는 증류 방식이 Figure 1의 열복합 증류탑을 사용하는 것이다.

여러 가지 C8 알코올에서 2-에틸헥산올과 i-옥탄올의 두 가지가 상업적으로 중요하다. 2-에틸 헥산올은 n-부틸알데히드를 aldol 반응시킨 다음 수소를 첨가하여 얻는다. n-부틸알데히드는 두 가지 방법으로 만들어지는데 aldol 반응으로부터 얻어진 crotonaldehyde를 부분 수소 첨가 반응으로 얻거나 프로필렌을 원료로 하는 oxo공정에서 얻을 수 있다. 주요 용도로는 가소제, 합성윤활제, 계면활성제 등의 중간원료로 사용된다.

본 연구에서는 2-에틸헥산올 제조공정에서 얻어진 저순도 2-에틸헥산의 농축공정에서 저비점과 고비점의 불순물을 제거하는데 기존 사용하는 2 탑 방식 대신 열복합 증류탑을 사용할 경우의 에너지 절감효과와 설비의 소형화에 따른 설비비 절감효과를 검토하고자 한다.

설계

2-에틸헥산올 제조공정에서 얻어진 원료에는 97.36%의 2-에틸헥산올이 함유되어 있고 0.71%의 n-부탄올을 포함한 다수의 불순물이 포함되어 있다. 특히 1.03%의 물이 함유되어 있기 때문에 증류탑의 상부는 3상 증류단을 형성하여 증류탑의 시플레이션이 매우 복잡해진다. 중간제품으로 얻어지는 고순도 2-에틸헥산올은 99.6% 이상의 순도를 가져야 하기 때문에 증류에 의한 정제공정이 매우 중요하다. 특히 고비점 불순물이 많으면 제품의 색상이 나빠져서 제품판매에 문제가 생기기 때문에 특히 주의를 필요로 하는 공정이다. 시스템의 구성을 위하여 성분의 수가 6 가지이지만 비점과 함량에 따라 저비점 혼합

물, 2-에틸헥산을 포함한 중간비점 혼합물 및 나머지 고비점 혼합물의 3가지로 분류한다 [3].

2-에틸헥산올의 기존공정은 원료를 제 1탑에 공급하여 상부제품을 생산하고 하부제품을 제 2탑에 공급하여 중간비점의 상부제품과 고비점의 하부제품을 생산하는 구조이다. 이때 가장 분리가 어려운 것은 2-에틸헥사날과 2-에틸헥산올의 분리이고, 나머지 성분은 이들과 비점 차이가 매우 커서 쉽게 분리가 가능하다. 그러므로 증류탑의 구조적 설계는 간단하여 제 1탑과 제 2탑 모두 16단을 사용하였다.

제품을 생산하기 위하여 필요한 증류 시스템의 운전조건은 기존의 증류 공정에서와 같이 HYSYS를 이용하여 반복 계산하였고 그 결과가 table 1에 정리되어 있다. 증류탑의 압력과 온도, 재비기 에너지 공급량 등이 나타나 있다.

에너지 절약형 증류시스템의 설계는 기존 증류탑의 설계를 바탕으로 구성하였다. Figure 1에서와 같이 전처리탑과 주탑으로 구성되는 열복합 증류탑의 전체 단수는 기존 시스템과 동일하게 32단으로 하고 전처리탑에 10단 주탑에 22단을 배치하였다. 주탑의 4단과 15단을 연결단으로 하며 원료공급을 전처리탑의 6단, 중간제품 생산단을 주탑의 11단으로 구성하였다. 기존 시스템과 동일한 제품을 생산하기 위한 운전조건을 Figure 2의 공정도에서와 같이 HYSYS를 이용하여 계산한 결과가 table 2에 정리되어 있다.

결과 및 고찰

에너지 절약형 증류탑의 에너지 절감효과를 조사하기 위하여 table 1에서 열사용량을 비교하였다. 기존의 2 탑 증류방식은 2 개의 탑에서 19.6 GJ/h의 에너지를 소비하는 반면에 열복합형 증류탑은 11.6 GJ/h의 에너지를 필요로 한다. 즉 41%의 에너지 절감효과가 있음을 알 수 있다. 열복합형 증류탑에 관한 기존의 연구들이 30% 내지 50%의 에너지 절감효과가 있음을 발표한 것과 같은 결과를 얻었다. 본 연구에서의 원료는 3가지 주요성분 중 중간비점 성분의 함량이 가장 높기 때문에 2 탑 증류방식에서 1 번 탑에서 저비점 성분을 생산하는 직접 연결방식이나 1 번 탑에서 고비점 제품을 생산하는 간접연결방식 모두 1 번 탑과 2 번 탑에서 모두 중간비점 성분을 취급하여야 하기 때문에 에너지 소요량이 많이 필요함은 간단히 알 수 있다. 즉 중간비점 성분을 2 번 가열한다는 말이며 특히 중간비점 성분이 높은 원료의 경우에 에너지 절감 효과가 크다. 여기에 반해서 열복합 증류방식은 1 번 가열하여 3 가지 제품을 모두 생산하므로 에너지 소요량을 적게 필요로 한다.

증류탑 내에서의 액의 조성분포를 분석하는 증류곡선을 사용한 설명에서도 에너지 절감효과를 알아낼 수 있다. Figure 3은 3성분 증류의 평형 증류 곡선이다. 2 성분 증류의 경우 평형증류 곡선은 1 개만 존재하나 3 성분 증류에서는 액의 유량에 따라 여러 가지 증류 곡선이 존재한다. 그림에서와 같이 저비점 제품과 고비점 제품의 농도는 일정하나 중간비점 제품의 농도는 증류곡선에 따라 다양하게 존재할 수 있다. 즉 증류탑의 운전조건에 따라 중간비점 성분의 농도를 선택할 수 있다. 만약 증류 시스템에서의 액의 조성분포가 이러한 증류곡선과 유사한 형태를 가진다면 평형증류에서와 같은 고효율 증류 시스템을 얻을 수 있다.

1 개의 증류탑에서 3 가지 제품을 얻는 열복합 증류의 경우 이러한 증류곡선을 가짐을 알 수 있고 증류 효율이 높음을 예측할 수 있다. Figure 4는 열복합 증류탑의 조성분포를 나타낸 그림이다. 그림의 설명을 위하여 저비점 성분은 실제의 10배 농도를 고비점 성분은 실제의 100배를 사용하였다. 그림에서 0 의 표시는 전처리탑에서의 조성분포이고 + 표시는 주탑에서의 조성분포를 의미한다. 전처리탑의 경우 원료의 공급에 따라 원료 공급단을 중심으로 상부와 하부사이의 운전조건이 달라짐에 따라 서로 다른 증류곡선을 가진다. 그러므로 조성분포가 2 개로 나뉘었지만 전체적으로 Figure 3의 농도분포를 가짐을 알 수 있다. 증류공정에서 에너지 소요량을 절감할 수 있으면 운전비용으로서의 에너지

비용절감 뿐만 아니라 설비비의 비용절감 효과를 추가로 얻을 수 있다. 에너지를 적게 사용하면 재비기와 냉각기의 크기를 줄일 수 있고, 또 재비기에서 발생하는 증기유량이 적어지므로 증류탑의 직경을 줄일 수 있다. 이들 모두의 비용은 설비비의 절감을 가져오므로 열복합 증류탑을 활용하면 운전비용과 설비비용의 동시 절감이 가능하다[4].

결론

가소제, 합성윤활제 및 계면활성제 등의 중간원료로 많이 사용하는 2-에틸헥산올의 농축공정에 에너지 절약형 증류탑인 열복합 증류탑을 사용할 때의 에너지 절감효과를 시뮬레이션을 이용하여 계산하였다. 계산의 결과 기존의 2탑 증류방식에 비해 약 41%의 에너지 절감효과가 있음을 알 수 있었으며, 에너지 절감의 원인을 증류곡선을 이용하여 설명하였다. 열복합 증류탑을 사용하면 에너지 비용의 운전비용뿐만 아니라 설비비의 절감도 가능함을 제시하여 기존 공정에 에너지 절약형 증류 시스템의 도입시 추가적인 이득이 있음을 설명하였다.

참고문헌

1. Wolff, E. a. and Skogestad, S., "Operation of Integrated Three-Product (Petllyuk) Distillation Columns," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2094-2103 (1995).
2. Triantafyllou, C. and Smith, R., "The Design and Optimisation of Fully Thermally Coupled Distillation Columns," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 70, 118-132 (1992).
3. Kim, Y. H., "A New Configuration for a Fully Thermally Coupled Distillation Column with a Postfractionator and Separated Main Columns," *Chem. Eng. Technol.*, 29, 1303-1310 (2006).
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. Process.*, 43, 495-501 (2004).

Table 1. Structural and operational information of the proposed distillation and conventional systems.

| Name | Fully thermally coupled distillation column | | Conventional distillation system | |
|-------------------------|---|--------|----------------------------------|---------------|
| | Prefract. | Main | First column | Second column |
| Structural | | | | |
| Number of tray | 10 | 22 | 16 | 16 |
| Feed/side product | 6 | 11 | 8 | 5 |
| Interlinking stage | | 4, 15 | | |
| Operating | | | | |
| Feed (kmol/h) | 197.64 | | 197.64 | 38.92 |
| Top pressure (kPa) | 98.26 | 98.07 | 98.26 | 98.07 |
| Bottom temperature (°C) | 173.4 | 174.6 | 173.6 | 174.8 |
| Reflux (kmol/h) | | 31.02 | 130.00 | 2.00 |
| Vapor boilup (kmol/h) | | 221.60 | | |
| Overhead (kmol/h) | | 158.72 | 158.72 | 30.72 |
| Side (kmol/h) | | 30.72 | | |
| Bottom (kmol/h) | | 8.20 | 38.92 | 8.20 |
| Heat duty (GJ/h) | | 11.59 | 17.92 | 1.70 |

Table 2. Flow rates of feed and products in the proposed distillation column. (kmole/h)

| | Feed | Overhead | Side | Bottom |
|-------------------|--------|----------|-------|--------|
| H ₂ O | 13.76 | 13.76 | 0.00 | 0.00 |
| <i>i</i> -Butanol | 0.49 | 0.49 | 0.00 | 0.00 |
| 1-Butanol | 2.31 | 2.30 | 0.01 | 0.00 |
| 2-Et Hexanal | 0.84 | 0.75 | 0.09 | 0.00 |
| 2-Et Hexanol | 179.95 | 141.43 | 30.61 | 7.90 |
| 1-Hexadecanol | 0.30 | 0.00 | 0.00 | 0.30 |
| Total | 197.64 | 158.72 | 30.72 | 8.20 |

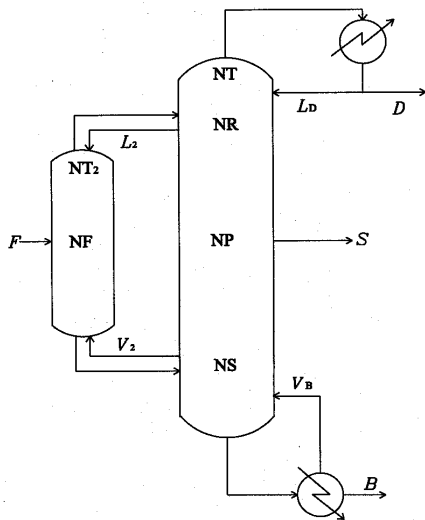


Figure 1. Schematic of fully thermally coupled distillation system.

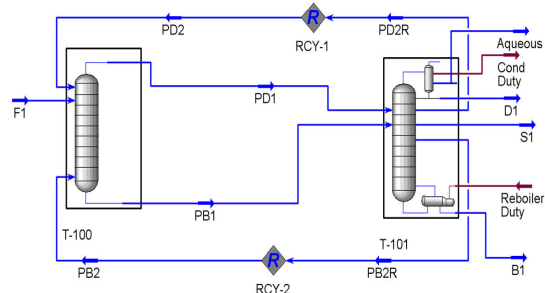


Figure 2. Process diagram of the thermally coupled distillation system.

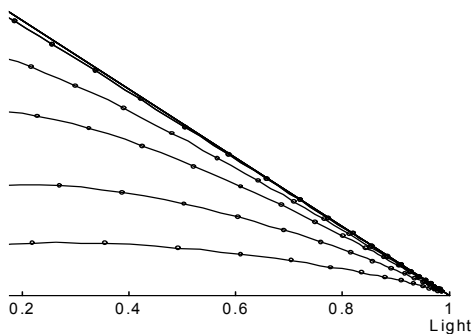


Figure 3. Residue curves of a ternary system.

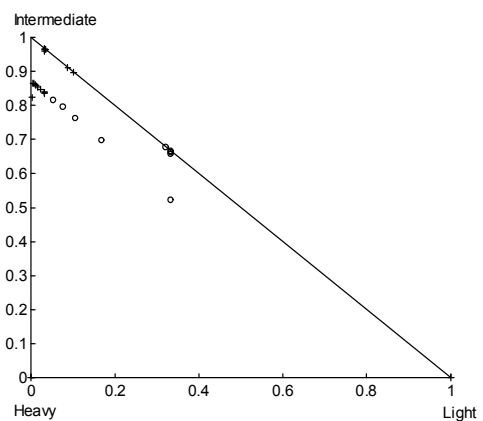


Figure 4. Column profiles for the proposed system.