

에탄올 탈수 공비 증류공정 최적화에 대한 연구

조정호 · 전종기^{*†}

동양대학교 생명화학공학과
750-711 경북 영주시 풍기읍 교촌동 1
*공주대학교 화학공학과
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2005년 5월 19일 접수, 2005년 7월 5일 채택)

A Study on the Optimization of Process for Ethanol Dehydration Azeotropic Distillation

Jungho Cho and Jongki Jeon^{*†}

Department of Chemical Engineering, Dong Yang University, 1, Kyochon-dong, Poongki-eup, Youngju, Kyungbook 750-711, Korea
*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea
(Received 19 May 2005; accepted 5 July 2005)

요 약

본 연구에서는 공비점 분리제로써 벤젠을 사용하고 3기의 증류탑을 이용해서 에탄올 수용액으로부터 거의 순수한 무수 에탄올을 생산해 내는 공비증류공정에 대한 모델링과 최적화 작업을 수행하였다. 공비증류공정의 모사를 위한 열역학 모델식으로는 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였으며 상용의 화학공정 모사기인 PRO/II with PROVISION 6.01을 사용하였다. 최적화 작업을 위한 목적함수로는 각 증류탑 재비기의 Heat duty로 정하였으며 농축기 탑상제품의 에탄올의 농도를 최적화 변수로 정하였다. 농축기 탑상 제품에서 에탄올 몰농도가 76 mole%일 때 증류탑의 재비기의 Heat duty의 합이 최소가 됨을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, modeling and optimization work were performed to obtain nearly pure anhydrous ethanol from aqueous ethanol mixtures using benzene as an entrainer. NRTL liquid activity coefficient model was adopted for phase equilibrium calculations and PRO/II with PROVISION 6.01, a commercial process simulator, was used to simulate the azeotropic distillation process. We used the total reboiler heat duties as an objective function and the concentration of ethanol at concentrator top as a manipulated variable. As a result, 76 mole percent of ethanol at concentrator top gave an optimum value which minimized the total reboiler heat duties of three distillation columns.

Key words: Azeotropic Distillation, Entrainer, NRTL Liquid Activity Coefficient Model, Simulation, Optimization

1. 서 론

무수 에탄올은 주정(alcohol spirit)의 원료, 수송용 연료 및 각종 공업용 용매로 광범위하게 사용되는 것으로 이에 대한 기본적인 물성치들을 Table 1에 나타내었다.

에탄올은 상압 조건에서 95.6 vol%와 78.2 °C에서 물과 공비점을 형성한다[1]. 따라서 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 통상적인 증류공정을 통해서만 공비점에 도달하는 데만 해도 무한대의 이론단수가 필요하기 때문에 공비점을 넘어선 고 순도의 에탄올을 얻어낼 수 없다[2]. 공비점보다 낮은 농도의 에탄올 수용액으로부터 공비점을 넘어선 고 순도의 에탄올을 얻어내는 방법은 첫째, 에틸렌글리콜과 같은 물과 선택적으로 친화성이 강한 용매를 사용하여 추출증류[3, 4]

하는 방법과 둘째 초임계 이산화탄소를 사용하여 초임계유체 추출 공정[5-7]을 통하여 고 순도의 알콜을 얻어내는 방법이 있으며 셋째로는 투과증발[8-11]을 이용하는 방법이 있다. 네 번째로는 진공증

Table 1. The basic properties of ethanol

Properties	Value
Normal boiling point (K)	351.470
Critical temperature (K)	516.250
Critical pressure (kPa)	6,383.500
Critical volume (m ³ /k-mole)	0.1670
Critical compressibility factor	0.24837
Acentric factor	0.6360
Heat of formation (kJ/k-mole)	-234,810.00
Free energy of formation (kJ/k-mole)	-16750.00

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

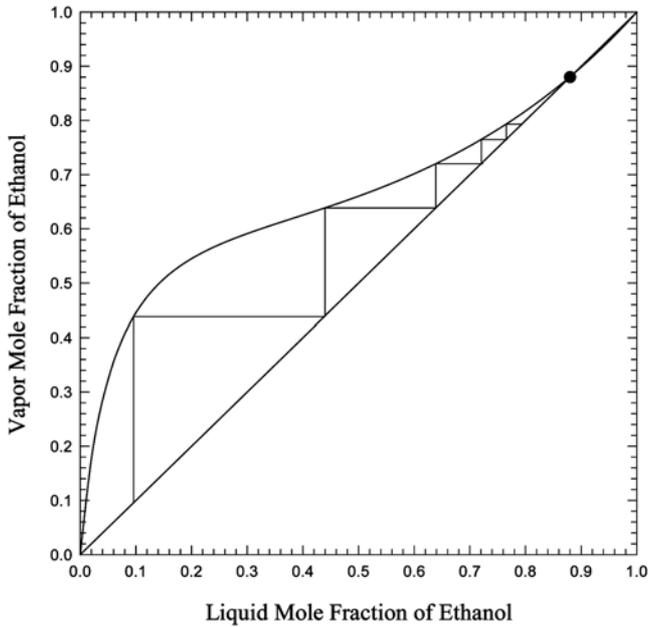


Fig. 1. McCabe-Thiele diagram.

류[12]를 이용해서 분리하는 방법이 있는데 운전압력이 11.5 kPa로 낮은 압력이 되면 물과 에탄올 사이의 공비점이 없어지기 때문에 하나의 증류탑을 통해서 거의 순수한 에탄올을 얻어낼 수 있지만 진공시스템을 포함한 증류탑의 탑경이 증가하고 운전압력 감소로 인한 응축온도의 감소로 인하여 별도의 냉동 시스템이 추가적으로 필요하기 때문에 초기 장치 투자비용이 많이 들어가는 단점이 있다. 마지막으로 벤젠과 같은 공비점 분리제를 사용하여 공비증류공정 [13-15]을 이용하여 고 순도의 에탄올을 얻어내는 방법이 있다.

본 연구에서는 공비점 분리제로써 벤젠을 사용하는 공비증류공정으로 무수 에탄올을 생산해 내는 공정에 대한 모델링에 대한 최적화 작업을 수행하였다. 공비점 분리제를 사용한 통상적인 공비증류공정은 Fig. 2에 나타난 것처럼 3기의 증류탑으로 구성된다. 첫 번째 증류탑은 농축기로써 그 역할은 희석된 에탄올 수용액으로부터 공비점 직전까지 농축된 에탄올 수용액을 얻어내는 것이다. 두 번째 증류탑은 공비 증류탑으로써 탑저로 거의 순수한 무수 에탄올이 얻어지고 탑상 증기류는 과냉각되어서 액액 상분리가 일어나는데 위상은 공비증류탑으로 환류되고 아랫상은 세 번째 증류탑인 탈거탑으로 보내진다. 세 번째 증류탑에서는 원료 액 중에 포함되어 있는 에탄올과 벤젠을 회수하여 공비 증류탑 탑상부로 환류시킨다.

공비점 분리제로써 벤젠을 선택한 기준은 첫째, 물-에탄올-벤젠 사이의 삼성분계 불균일 공비점 온도가 나머지 세 쌍의 각각의 이성분계 공비점 온도보다 더 낮기 때문에 공비증류탑 탑상부의 증기류는 삼성분계 공비조성 근처가 되고 하부로 거의 순수한 에탄올을 얻어낼 수 있게 된다. Fig. 3에 의하면 물-에탄올-벤젠 삼성분계 상압 공비점이 63.88 °C로써 물-에탄올 이성분계 공비 온도인 78.07 °C와 에탄올-벤젠 이성분계 공비 온도인 67.99 °C 및 물-벤젠 이성분계 불균일 공비 온도인 69.31 °C보다 낮음을 알 수 있다. Table 2에는 물, 에탄올, 벤젠을 포함하는 각각의 이성분계와 삼성분계에 대한 실험적인 균일 및 불균일 공비점 조성 및 공비온도를 나타내었다[1]. 또한 두 번째 선택기준은 Fig. 3과 같이 공비증류탑으로 주입되는 총괄 조성 G 가 삼성분계 상평형도상에서 영역 II 안에 놓여 있어야 한다는 것이다. Fig. 4는 공비점 분리제로써 벤젠 대신에 에테르를 사용한 경우에 대하여 삼성분계 액액 상평형도와 distillation curve를 작성한 것인데 공비증류탑으로 주입되는 총괄 조성 G 가 영역 안에 있지 않고 영역 III 안에 놓여 있게 된다. 이 경우에는 공비 증류탑 탑저로 순수한 에탄올이 얻어지는 대신에 물이 얻어진다.

공비증류공정의 원리는 다음의 Fig. 5에 설명해 놓았다. 물과 에

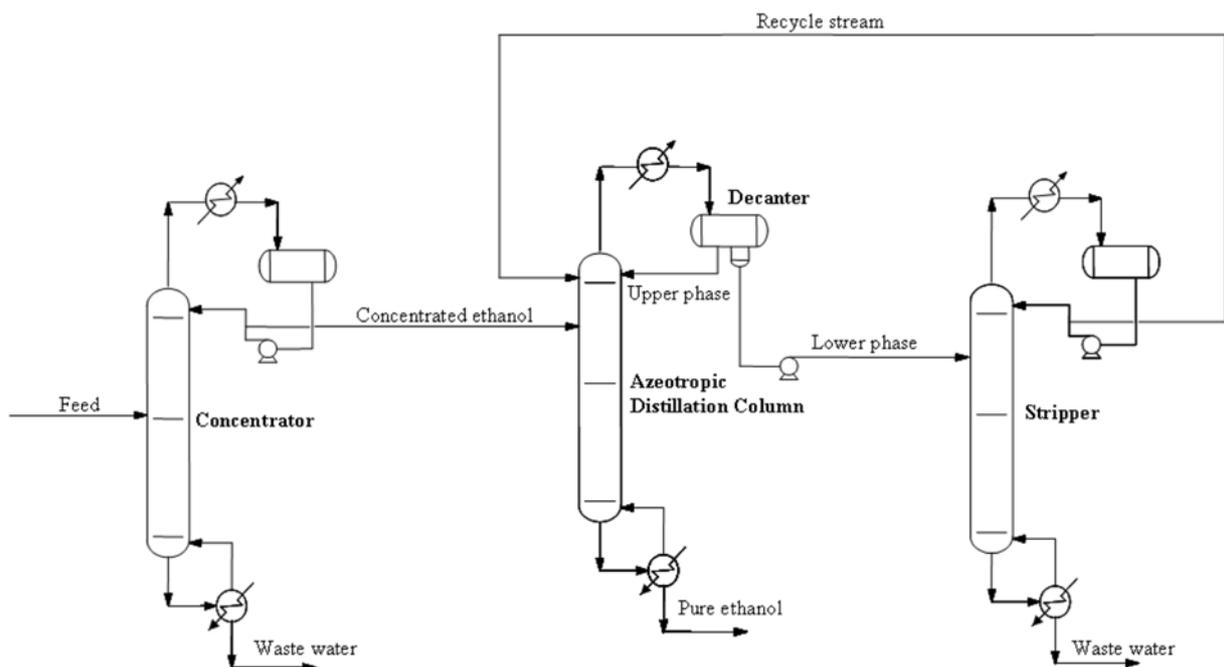


Fig. 2. A schematic diagram of azeotropic distillation process for ethanol dehydration using benzene as an entrainer.

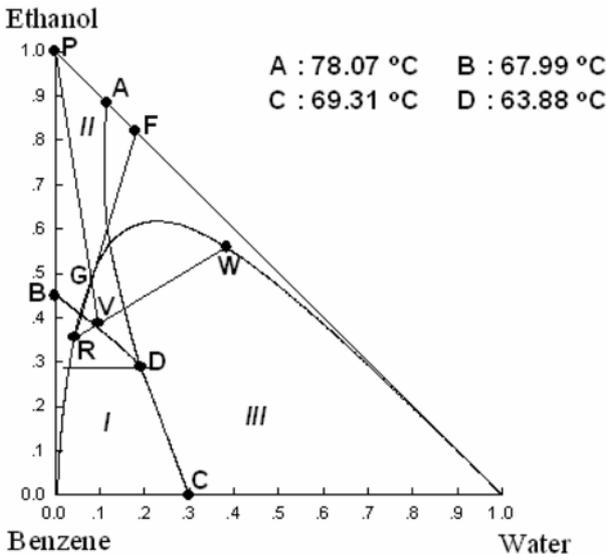


Fig. 3. Heat and material balance around a partial condenser. A: binary homogeneous azeotropic temperature of ethanol and water, B: binary homogeneous azeotropic temperature of ethanol and benzene, C: binary heterogeneous azeotropic temperature of benzene and water and D: ternary heterogeneous azeotropic temperature of ethanol water and benzene.

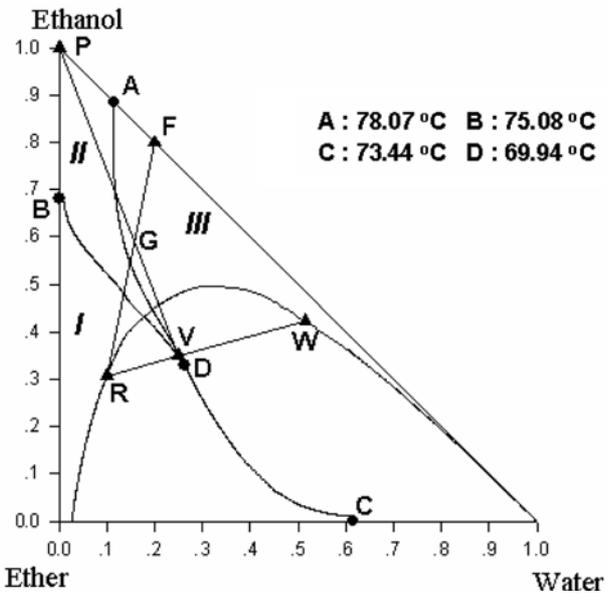


Fig. 4. Ternary liquid-liquid phase diagram for ethanol-water-ether and distillation curves.

Table 2. Azeotropic compositions and temperatures of binary and ternary systems

Compounds	BP(°C)	Azeotropic temperature(°C)	Weight percent composition		
			In azeotrope	Upper layer	Lower layer
a. Ethanol	78.5	78.2	95.6		
b. Water	100.0		4.4		
a. Benzene	80.1	67.8	-		
b. Ethanol	78.5				
a. Benzene	80.1	69.4	91.1	99.94	0.07
b. Water	100.0		8.9	0.06	99.93
a. Benzene	80.1	64.6	74.1	86.0	4.8
b. Ethanol	78.5		18.5	12.7	52.1
c. Water	100.0		7.4	1.3	43.1

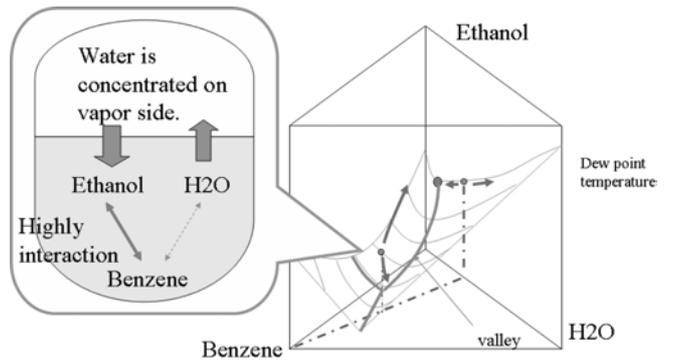


Fig. 5. Principles of azeotropic distillation process using benzene as an entrainer.

탄올 공비 혼합물 분리제로써 제3의 성분인 벤젠이 추가됨으로써 벤젠은 물보다 에탄올과 친화성이 커지게 되어 상대적으로 친화성이 없는 물은 공비증류탑 상부로 갈수록 기상에 농축하게 되고, 벤젠과 친화성이 강한 에탄올은 공비증류탑 하부로 갈수록 액상에 농축되어 결과적으로 공비증류탑 하부로 거의 순수한 무수 에탄올을 얻어낼 수 있게 된다.

공비증류공정의 최적화를 위한 변수는 여러 가지가 가능하지만 본 연구에서는 공비증류공정의 배열을 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 고정시켰으며, 증류탑 3기의 재비기의 Heat duty의 합을 최소화시키는 농축기 탑상부의 에탄올의 조성을 결정하였다.

2. 이 론

공비점 분리제로써 벤젠을 사용하여 에탄올 탈수 공비증류공정의 모델링을 위한 기액 및 액액 상평형 추산을 위한 열역학 모델 식으

로 NRTL 액체 활동도계수 모델 식[16]을 사용하였다. 혼합물 중의 'i' 성분에 대한 액체 활동도계수 표현식은 다음의 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (1)$$

위의 식 (1)에서 τ_{ij} 와 G_{ij} 는 각각 실험데이터와의 편차를 최소화 하기 위한 최적의 이성분계 상호작용 매개변수으로써 다음의 식 (2)와 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3)$$

위의 식 (2)에서 온도 T는 절대온도이며, 각각의 이성분계에 대하여 온도 의존 항까지 포함하여, a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} 및 α_{ij} 의 다섯 개의 상호 작용 매개변수를 가진다. Table 3에는 각각 물-에탄올과 에탄올-벤

Table 3. NRTL binary interaction parameters for each binary set

Component I	Component J	A(I,J) A(J,I)	B(I,J) B(J,I)	Alpha	Units
Ethanol	Water	0.498538	-456.0020	0.1448	K
		1.015340	536.2640		
Ethanol	Benzene	-0.448518	440.5140	0.5355	K
		-2.748070	1472.2400		
Water	Benzene	3.611500	716.6600	0.2000	K
		-5.803300	2933.8999		

젠 이성분계의 기액 및 액액 상평형 실험 데이터[17, 18]에 대한 NRTL 기액 상평형 매개변수와 물-벤젠 이성분계 NRTL 액액 상평형 매개변수를 나타내었다. 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산하기 위한 최적화 작업의 목적함수는 일정한 압력에서 온도조성 기액 상평형 실험 데이터가 주어졌을 때, 끓는점 온도와 기상의 조성에 대하여 실험 데이터와의 편차를 최소화하는 최적의 매개변수를 정하였으며 목적함수는 식 (4)에 나타내었다. 또한 액액 상평형 실험 데이터를 잘 추산하기 위한 목적함수는 위상과 아랫상에서의 액상의 실험적인 조성과 계산된 조성 사이의 편차를 최소화하는 하였으며 이는 식 (5)에 나타내었다. 최적화 알고리즘은 Nelder와 Mead가 제안한 알고리즘[19]을 사용하였다.

$$Obj.(1) = \left[\sum_{j=1}^N \left(\frac{T_j^{exp} - T_j^{cal}}{T_j^{cal}} \right)^2 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{y_j^{exp} - y_j^{cal}}{y_j^{cal}} \right)^2 \right] / N \quad (4)$$

$$Obj.(2) = \left[\sum_{j=1}^N \left(\frac{x_j^{I,exp} - x_j^{I,cal}}{x_j^{I,cal}} \right)^2 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{x_j^{II,exp} - x_j^{II,cal}}{x_j^{II,cal}} \right)^2 \right] / N \quad (5)$$

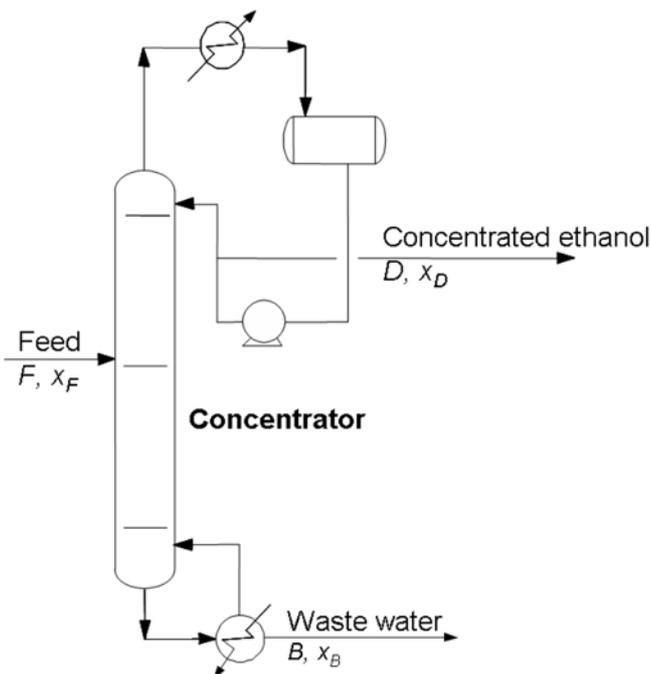


Fig. 6. A schematic diagram of a concentrator.

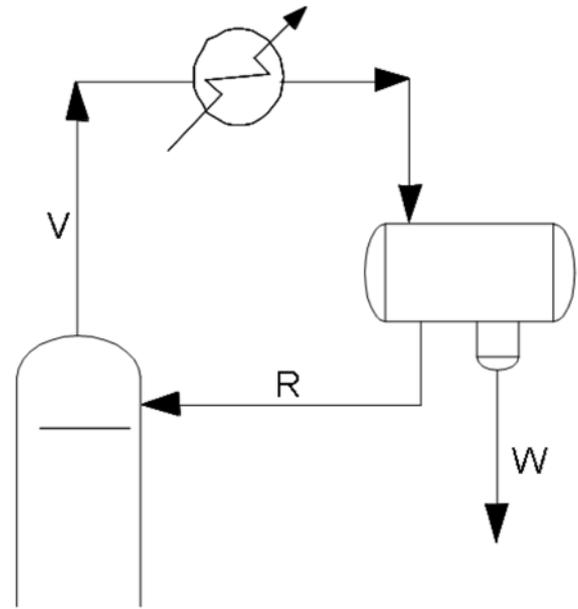


Fig. 7. A schematic diagram around a decanter.

3. 에탄올 탈수 공비증류공정 모델링 및 모사

에탄올 탈수 공비증류공정의 모델링을 위하여 상용의 화학공정 모사기인 PRO/II with PROVISION 6.01을 사용하였다. 정상상태의 증류탑 거동을 해석하기 위한 알고리즘으로는 PRO/II내에 내장되어 있는 CHEMDIST 알고리즘[20]을 사용하였다. 다음의 Fig. 7은 CHEMDIST 알고리즘을 이용해서 증류탑의 거동을 해석하기 위한 임의의 단을 도식적으로 나타낸 것이다. Fig. 7에 나타낸 임의의 증류단에 대한 성분 물질수지, 에너지 수지, 기액 평형 관계식 및 조성의 함에 대한 제한조건은 다음의 식 (6)과 식 (10) 사이에 나타내었다.

$$M_{i,j} = \exp(X_{i,j})L_i + \exp(Y_{i,j})V_i - \exp(X_{i-1,j})(L_{i-1} - L_{i-1}^D) - \exp(Y_{i+1,j})(V_{i+1} - V_{i+1}^D) - F_{i,j}^L - F_{i-1,j}^V \quad (6)$$

$$E_i = L_i \hat{H}_i^L + V_i \hat{H}_i^V - (L_{i-1} - L_{i-1}^D) \hat{H}_i^L - (V_{i+1} - V_{i+1}^D) \hat{H}_i^V - Q_i - F_i^L \hat{H}_i^L - F_{i+1}^V \hat{H}_{i+1}^V \quad (7)$$

$$Q_{i,j} = Y_{i,j} - X_{i,j} - \ln(K_{i,j}), i = 1, NT, j = 1, NC \quad (8)$$

$$S_i = 1 - \sum_{j=1}^{NC} \exp(X_{i,j}), i = 1, NT \quad (9)$$

$$S'_i = 1 - \sum_{j=1}^{NC} \exp(Y_{i,j}), i = 1, NT \quad (10)$$

원료의 조성과 온도, 압력 및 유량 조건은 아래의 Table 4에 나타낸 바와 같이 10 mole%의 에탄올 수용액으로써 공비점보다 에탄올의 농도가 낮은 희석된 수용액을 사용하였다. 공비증류공정은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 3기의 증류탑을 통상적인 공비증류공정을 이용하였는데 농축기와 공비증류탑, 증분리기 및 탈거탑의 4가지를

Table 4. Feed stream information

Component	Mole %
Ethanol	10.00
Water	90.00
Temperature (K)	298.15
Pressure (kPa)	300.00
Flow rate (Kmole/hr)	100.00

각각 나누어 모사한 다음의 최종적으로 하나로 합하여 모사를 완결한 후에 최적화 작업을 수행하였다.

3-1. Concentrator의 모사

농축기는 기본적으로 물과 에탄올 사이의 이성분계 증류공정이다. 하지만 수렴된 결과를 얻기 위하여 초기치를 잘 정해야 한다. Fig. 6은 농축기를 개념적으로 도시한 것이다. 여기에서 F는 농축기로 주입되는 희석된 에탄올 수용액의 몰 유량을 x_F 는 원료 중의 에탄올의 몰 조성을 나타낸 것이며, D와 x_D 및 B와 x_B 는 각각 농축기의 탑상과 탑저에서 몰 유량 및 에탄올의 몰 조성을 나타낸 것이다. 이들 사이의 관계식은 다음의 식 (11)과 식 (12)처럼 나타낼 수 있다.

$$F = D + B \tag{11}$$

$$F x_F = D x_D + B x_B \tag{12}$$

그런데 농축기의 역할은 탑상 제품으로 공비점 직전의 농축된 에탄올 수용액을 얻어내는 것이고 탑저로는 거의 순수한 물을 얻어내는 것이기 때문에 위의 식 (12)에서 $x_B \approx 0$ 으로 간주할 수 있으며, $x_D \approx x_{azeo} = 0.88$ 이라고 가정할 수 있다. 또한 Table 4에 나타낸 것과 같이 원료 액의 총 몰 유량인 F를 100 Kmole/hr로 하였으므로 위의 식 (12)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D = F \times \frac{x_F}{x_D} \approx F \times \frac{x_F}{x_{azeo}} = (100) \times \frac{(0.10)}{(0.88)} \approx 11.36 \tag{13}$$

CHEMDIST 알고리즘은 기본적으로 Newton-Raphson 알고리즘이므로 근에 근접한 초기 가정치의 선정이 매우 중요하다. 따라서 탑상 제품의 유량은 식 (13)에 의해서 산출하였으며, 탑상의 조성은 물과 에탄올 사이의 공비점 조성을 입력함으로써 쉽게 수렴하는 결과를 얻을 수 있었다. 농축기의 이론단수는 20단으로 정하였다.

3-2. Decanter의 모사

층 분리기의 모사는 기본적으로 액액 상평형 계산에 속한다. 이에 대한 모사는 공비증류탑을 수렴시키기 위해 필요한 올바른 초기 가정치를 제공해 주기 때문에 매우 중요하다. Fig. 7에 층 분리를 도식적으로 나타내었다. Fig. 7에서 V, R 그리고 W는 공비 증류탑의 탑상 증기의 조성과 층 분리기에서 위상과 아랫상의 조성을 각각 나타낸다. Table 5에 공비증류탑 탑상류인 층 분리기로 주입되는 삼성분계의 조성에 대한 초기 가정 값으로부터 액액 상평형 계산을 수행한 결과로부터 계산된 층 분리기 주변에 대한 물질 수지를 나타내었다.

3-3. 공비증류탑의 모사

다음의 Fig. 8에 공비증류탑을 도식적으로 나타내었다. 여기에서 F는 공비증류탑으로 주입되는 농축된 에탄올 수용액의 조성을 나타

Table 5. Material balance around decanter

	V (Mole %)	R (Mole %)	W (Mole %)
Benzene	53.00	73.3072	3.1511
Ethanol	31.00	24.0964	47.9467
Water	16.00	2.5965	48.9022
Percent Flow Rate	100.00	71.05	28.95

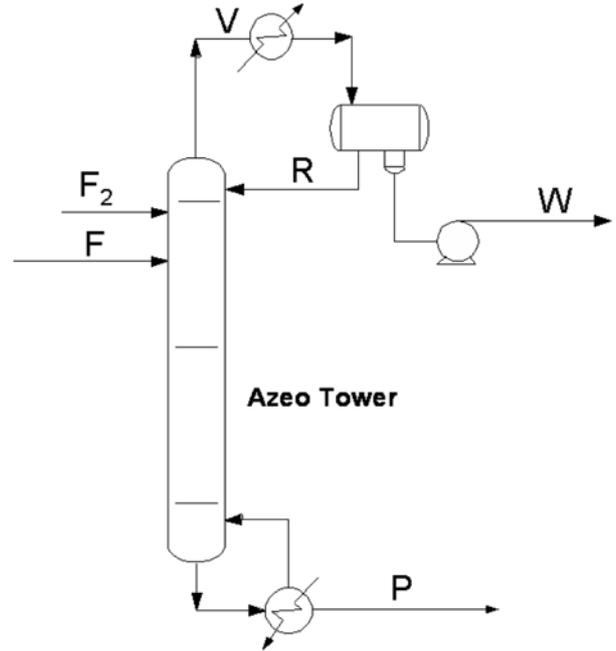


Fig. 8. A schematic diagram of an azeotropic distillation column.

내는 것이며, F_2 는 탈거탑에서 환류되는 성분들의 조성을 나타낸 것이다. F_2 는 F와 같은 조성을 갖는다고 가정하면 공비증류탑으로 주입되는 몰의 총량은 다음의 식 (14)과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Azeo feed} &= 73.9 \times (1 - 0.8115) + F_2 \times (1 - 0.8115) \\ &= 13.93 + 0.8115 F_2 \end{aligned} \tag{14}$$

위의 식 (14)는 공비증류탑 탑상류에 포함되어 있는 유량과 같아진다. 왜냐하면 탑저에서는 거의 순수한 에탄올만 얻어지기 때문이다. 그러므로 탑상에서 몰의 유량은 다음의 식 (15)와 같이 쓸 수 있다. 또한 위의 식 (14)에서 에탄올의 조성을 0.8115로 가정한 것은 농축기의 탑상에서 에탄올의 농도가 공비점 직전까지 농축시키는 것을 기준으로 하였기 때문이다.

$$W = V \times (0.489022) \times (0.2835) = 0.141572V \tag{15}$$

위의 식 (14)와 식 (15)를 연립하면 공비 증류탑 주변에 대한 몰의 물질수지를 구할 수 있다.

$$0.141572V = 13.93 + 0.1885F_2 \tag{16}$$

마찬가지 방법으로 공비 증류탑 주변에 대하여 에탄올에 대한 성분 물질수지는 아래의 식 (17)과 같다.

$$F_2 = 0.171048V \quad (17)$$

위의 식 (16)과 식 (17)을 연립해서 풀면 V는 127.4이고, F₂는 21.79임을 알 수 있다. 이와 같이 일련의 과정을 통해서 구한 초기 가정치는 공비증류탑을 모사하는 데 있어서 쉽게 수렴된 결과를 얻는데 도움을 준다. 공비증류탑에 대한 이론단수는 20단으로 하였다. 또한 탈거탑을 모사하기 위해서 이론단수를 10단으로 정하였으며, 탈거탑의 역할이 증분리기의 아랫상에 포함되어 있는 에탄올과 벤젠을 회수하는 것이기 때문에 탈거탑의 탑저에서 거의 순수한 물을 뽑아내고 회수되는 에탄올과 벤젠은 환류되어 공비증류탑 탑상부로 주입하였다.

4. 결과 및 고찰

원료는 Table 4와 같은 온도, 압력, 유량 및 조성을 갖고 생산되는 고 순도의 무수 에탄올의 순도는 99.9% 이상의 제품을 생산하는 것을 목표로 계산을 수행하였다. 한편 농축기의 탑상제품에서 에탄올의 순도에 따른 각각의 증류탑의 재비기의 Heat duty를 Fig. 9에 나타내었다. 농축기에서는 탑상 제품의 에탄올의 순도가 증가할수록 재비기의 Heat duty가 매우 급격하게 증가함을 알 수 있다. 농축기 탑상 제품의 에탄올 순도에 따른 농축기, 공비증류탑과 탈거탑의 재비기 Heat duty를 각각 Fig. 9와 Fig. 11 사이에 나타내었다. 공비증류탑과 탈거탑에서는 농축기에서 탑상제품의 에탄올의 농도가 증가할수록 재비기의 Heat duty는 감소하는 경향을 나타낸다. 공비증류탑에서는 급격하게 감소하고 탈거탑에서는 좀 더 완만하게 감소한다. 세 개의 증류탑 재비기의 Heat duty의 합을 Fig. 12에 종합적으로 나타내었다. Fig. 12에 의하면 농축기 탑상에서 에탄올의 순도가 76 mole%일 때 재비기의 총 합이 최소인 0.7762×10⁶ Kcal/hr

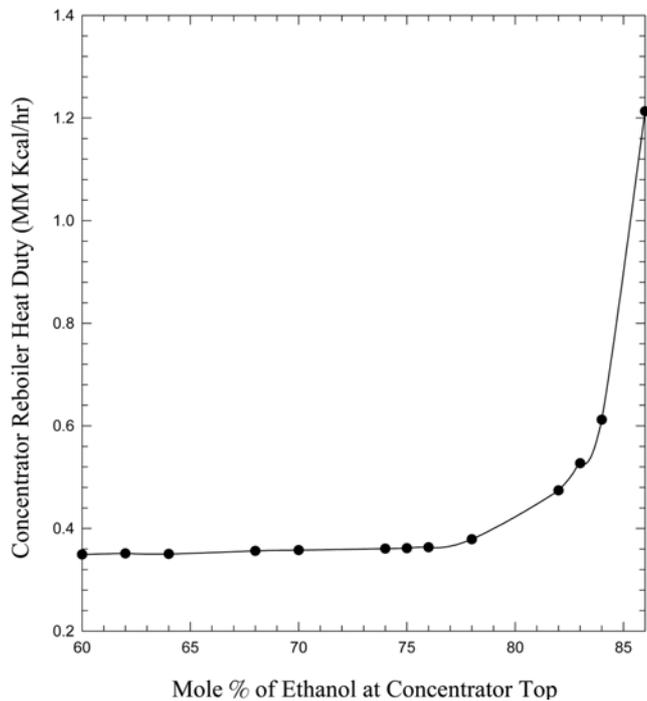


Fig. 9. Concentrator reboiler heat duty vs. ethanol mole% of concentrator top.

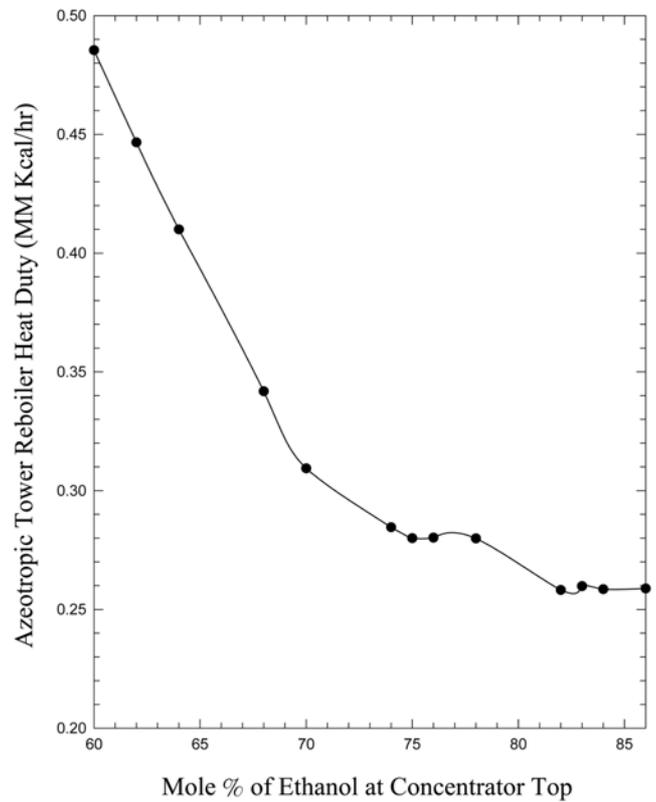


Fig. 10. Azeotropic tower reboiler heat duty vs. ethanol mole% of concentrator top.

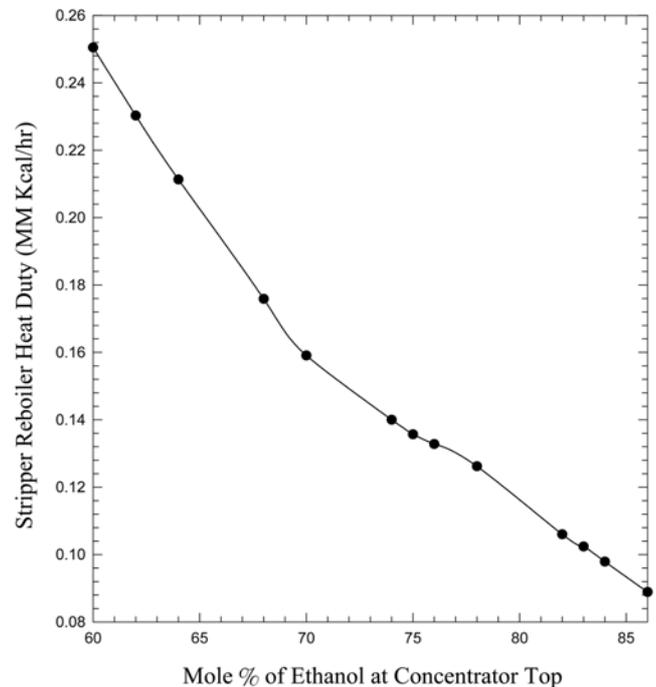


Fig. 11. Stripper reboiler heat duty vs. ethanol mole% of concentrator top.

가 됨을 알 수 있다. Fig. 13은 최적화 작업을 완결한 후에 삼성분계 액액 상평형도 상에 각각의 이성분계 및 삼성분계에 대한 공비점과 Residual curve[21] 등을 도시하였다. 각각의 Residue curve란

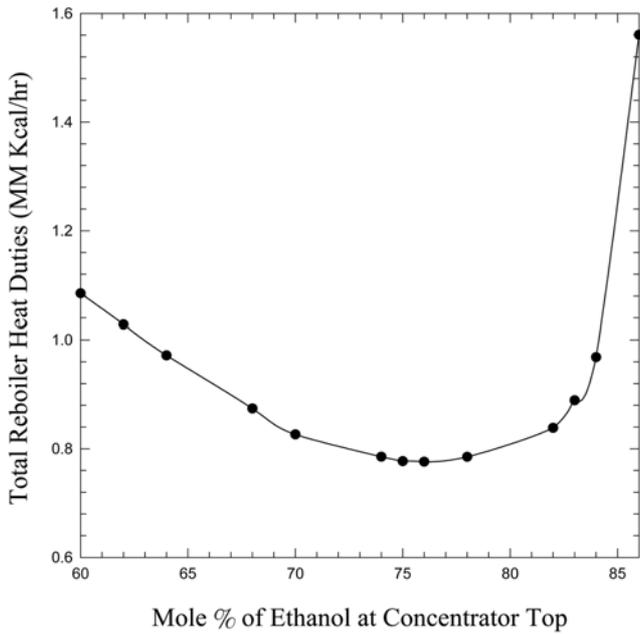


Fig. 12. Objective function.

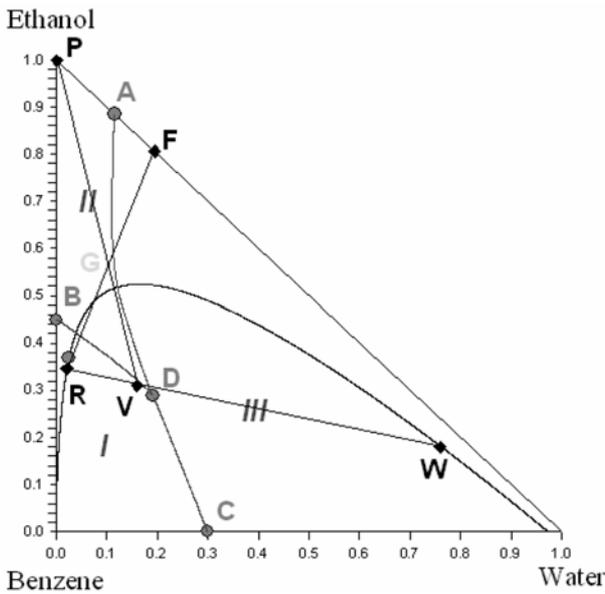


Fig. 13. Ethanol-water-benzene ternary LLE diagram and distillation curves.

이성분계 공비조성에 미량의 제3의 성분을 추가했을 때, 단일 단을 가지는 회분식 증류탑에서 증류를 무한히 지속했을 때, 남아있는 액상의 조성에 대한 궤적을 나타낸다.

5. 결 론

본 연구에서는 연료 첨가제, 주정의 원료 및 공업용 용매로 주로 사용되고 있는 99.9% 이상의 무수 에탄올을 공비점 분리제인 벤젠을 사용하여 공비증류를 통해서 분리해 내기 위한 모델링 및 최적화 작업을 수행하였다. 분리공정의 모사를 위한 열역학 모델 식으

로는 NRTL 액체 활동도계수 모델 식을 사용하였다. 본 연구에서 실행한 최적화 작업을 통하여 공비증류탑으로 주입되는 에탄올의 농도가 76 mole%일 때 재비기의 Heat duty의 총 합이 최소가 됨을 알 수 있었다.

사용기호

- T : absolute temperature [K]
- F : feed flow rate to concentrator [Kmole/hr]
- D : concentrator top flow rate [Kmole/hr]
- B : concentrator bottom flow rate [Kmole/hr]
- V : azeotropic column overhead vapor composition
- R : decanter upper phase liquid composition
- W : decanter lower phase liquid composition
- F₂ : recycle stream composition to azeotropic column from stripper
- F_i : total feed flow rate to tray i [Kmole/hr]
- L_i : total liquid flow rate from tray i [Kmole/hr]
- V_i : total vapor flow rate from tray i [Kmole/hr]
- Q_i : heat added to tray i [MM Kcal/hr]
- T_i : temperature of tray i [K]
- X_{i,j} : ln(x_{i,j}) natural log of the liquid mole fractions
- Y_{i,j} : ln(y_{i,j}) natural log of the vapor mole fractions
- T_j^{exp} : experimental bubble point temperature
- T_j^{cal} : calculated bubble point temperature
- y_j^{exp} : experimental bubble point composition
- y_j^{cal} : calculated bubble point composition
- x_j^{I,exp} : experimental liquid phase composition of phase I
- x_j^{I,cal} : calculated liquid phase composition of phase I
- x_j^{II,exp} : experimental liquid phase composition of phase II
- x_j^{II,cal} : calculated liquid phase composition of phase II
- NC : number of components
- NT : number of trays
- N : number of experimental data points
- x_F : dilute ethanol mole fraction
- x_D : ethanol mole fraction at concentrator top
- x_B : ethanol mole fraction at concentrator bottom
- x_{azeo} : mole fraction of ethanol at azeotrope
- Obj.(1) : objective function 1
- Obj.(2) : objective function 2
- γ_i : activity coefficient of component i
- x_j, x_k : liquid mole fraction of component j and k
- a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}, α_{ij} : binary interaction parameter in van der Waals mixing rule

참고문헌

1. Robert, C. W., Melvin, J. A. and William, H. B., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67th ed., CRC Press, Inc. (1986).
2. Charles, D. H., *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, 1st ed., McGraw-Hill(1981).

3. Ligerio, E. L. and Ravagnani, T. M. K., "Dehydration of Ethanol with Salt Extractive Distillation-A Comparative Analysis between Processes with Salt Recovery," *Chem. Eng. & Process.*, **42**, 543-552(2003).
4. Cho, J. H., Park, J. K. and Lee, T. J., "Comparison of Extractive with Azeotropic Distillation in Ethanol Dehydration," *The Sixth International Symposium on Separation Technology*, 203-206 (2002).
5. Cho, J. S., Park, S. K., Lim, J. S., Kim, J. D., Lee, Y. Y. and Chun, H. S., "A Study on Concentration of Ethanol by Supercritical Fluids & Salts(I)-High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂-C₂H₅OH and CO₂-H₂O Systems," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(1), 111-117(1991).
6. Cho, J. S., Park, S. K., Lim, J. S., Kim, J. D., Lee, Y. Y. and Chun, H. S., "A Study on Concentration of Ethanol by Supercritical Fluids & Salts(II)-High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂-C₂H₅OH-H₂O Systems," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(4), 487-493(1991).
7. Cho, J. S., Lee, K. R., Lim, J. S., Kim, J. D., Choi, D. K., Lee, Y. Y. and Chun, H. S., "A Study on Concentration of Ethanol by Supercritical CO₂," *HWAHAK KONGHAK*, **31**(4), 448-456(1993).
8. Chung, I. S., Song, K. M., Hong, W. H. and Chang, H. N., "Ethanol Dehydration by Evaporation and Diffusion in an Inert Gas Layer," *HWAHAK KONGHAK*, **32**(5), 734-741(1994).
9. Kim, S. C., Lee, D. W. and Hong, W. H., "Modeling of Ethanol Dehydration by Diffusion Distillation In Consideration of the Sensible Heat Transfer," *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(3), 275-281(1996).
10. Chang, J. H., Yoo, J. K. Ahn, S. H., Lee, K. H. and Ko, S. M., "Simulation of Pervaporation Process for Ethanol Dehydration by Using Pilot Test Results," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(1), 28-36 (1998).
11. Kim, S. G., Lim, G. T. and Par, S. W., "Pervaporation of Water/ethanol Mixture Using PVA Membrane Cosslinked with Poly(styrene-maleic anhydride): Study on the Separation Behavior," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry.*, **9**(4), 469-474(1998).
12. Gmeling, and Jurgen, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA **I**(1a), 135(1981).
13. Tao, L., Malone, M. F. and Doherty, M. F., "Synthesis of Azeotropic Distillation Systems with Recycles," *Ind. Eng. Eng. Chem. Res.*, **42**(8), 1783-1794(2003).
14. Song, J. S., Kang, T. I. and Park, S. J., "Phase Behavior of IPA-Water-Entrainer and Process Design on IPA Azeotropic Distillation Process," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(5), 633-688(2000).
15. Koh, S. T., Noh, S. G., Han, W. H., Jeon, J. H. and Cho, J. H., "Comparison of Three-Columns and Two-Columns Configuration in Ethanol Dehydration Using Benzene as an Entrainer," *The Sixth International Symposium on Separation Technology*, 203-206(2002).
16. Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**, 135-144(1968).
17. Gmehling, J. O. and Onken, J., *Vapor-liquid equilibrium data collection: DECHEMA Chemistry Data Series*, DECHEMA Publishers, Frankfurt, Germany(1977).
18. Gmehling, J. O. and Onken, J., *Liquid-liquid equilibrium data collection: DECHEMA Chemistry Data Series*, DECHEMA Publishers, Frankfurt, Germany(1977).
19. Gordon, S. G. and Robert, S. S., *Optimization: Theory and Practice*, 1st ed., McGraw-Hill(1970).
20. Bondy, R. W., "A New Distillation Algorithm for Non-Ideal System," *AIChE Annual Meeting*(1991).
21. Pham, H. N. and Doherty, M. F., "Design and Synthesis of Azeotropic Distillation: II. Residue Curve Maps," *Chem. Eng. Sci.*, **45**(7), 1837-1843(1990).