

## 모노에틸렌 글리콜 생산공정의 정상상태 모사 및 에너지 절약 최적화 연구

김태기 · 전인철\* · 정성택†

인하대학교 공과대학 화학공학과  
402-751 인천시 남구 용현동 253

\*재능대학 화장품과

401-714 인천시 동구 송림동 122

(2008년 2월 21일 접수, 2008년 4월 14일 채택)

## Steady-state Simulation and Energy-saving Optimization of Monoethylene Glycol Production Process

Tae Ki Kim, In Cheol Jeon\* and Sung Taik Chung†

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

\*Department of Cosmetics, Jai-Neung College, 122 Songlim-dong, Dong-gu, Incheon 401-714, Korea

(Received 21 February 2008; accepted 14 April 2008)

### 요 약

본 연구는 ethylene oxide로부터 monoethylene glycol을 주제품으로 생산하는 상용화된 실제 공정의 생산 능력 증가 시에 필요한 공정 모사와 에너지 절감을 위한 최적화 연구로서, 공정에 관여하는 다성분계의 기액 상평형 거동을 NRTL-RK식으로 나타내고, 필요한 총 91개의 2성분계쌍의 상호작용 파라미터 값들로는 8개의 2성분계쌍에 대해서는 Aspen Plus™ 상용 모사기(Ver. 2006)에 내장된 값, 28개의 쌍에 대해서는 상평형 데이터를 문헌에서 조사하여 회귀분석하고 나머지 2성분계에 대해서는 모사기 내의 추산 기능을 이용하여 구한 값을 사용하였으며, 공정 모사 결과와 실제 공정 데이터와의 비교를 통해 상평형 계산의 정확성을 확인한 후, 모사기에 내장된 민감도 분석 기능을 사용하여 전체 에너지 소모량에 대한 각 장치의 민감도를 조사하여 적절한 조절변수를 선정하고 모사기 내에 내장되어 있는 순차적 2차 계획법에 의한 최적화 기능을 이용하여 공정 전체의 에너지 절약을 위한 최적화 작업을 수행하였다.

**Abstract** – This study was undertaken for the production capacity expansion and energy saving through entire process simulation and optimization for the commercial process of manufacturing monoethylene glycol as a staple from ethylene oxide. Aspen Plus™(ver. 2006) was employed in the simulation and optimization work. The multicomponent vapor-liquid equilibria involved in the process were calculated using the NRTL-RK equation. As for the binary interaction parameters required for a total of 91 binary systems, those for 8 systems were self-supplied by the simulator, those for 28 systems were estimated through regression of the VLE data in the literature, and the remainder were estimated with the estimation system built in the simulator. Subsequent to ascertaining the accuracy of the generated parameters through comparison between actual and simulated process data, sensitive variables highly affecting the process were searched and selected using sensitivity analysis tool in the simulator. The optimum operating conditions minimizing the total heat duty of the process were investigated using the optimization tool based on the successive quadratic programming in the simulator.

Key words: Monoethylene Glycol Process, NRTL-RK Equation, Simulation, Energy Saving, Optimization

### 1. 서 론

현대 사회에서 원유를 기반으로 한 에너지 사업은 실생활과 밀접한 영향을 가지고 있다. 하지만 전 세계적으로 자원의 고갈 위기, 교토 의정서 발효, 원유 가격의 폭등으로 인하여 에너지에 대한 문제가 초미의 관심사로 떠오르고 있다. 이러한 상황에서 현재 각국은

안정적인 에너지의 확보와 절약에 대한 노력을 아끼지 않고 있으며 에너지의 해외 의존도가 높은 우리나라에서도 에너지의 절약에 대한 노력이 국가적인 차원에서 매우 중요한 일이다. 따라서 현재 산업 분야에서는 에너지 절감에 관한 최적화 연구가 한창 진행되고 있다.

본 연구에서는 ethylene oxide(EO)로부터 주로 monoethylene glycol(MEG)를 생산하는 최신 공정을 대상으로 정상상태 모사 및 에너지 절약 최적화 연구를 하고자 하며 이를 수행하기에 앞서 상평형 거동을 정확하게 예측하는 열역학 모델의 선정과 공정에 참여하

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: stchung@inha.ac.kr

는 모든 성분들의 파라미터 예측에 대한 연구를 수행하려고 한다. 현재 상평형 정보는 상당히 부족한 실정이다.

이러한 연구 결과를 바탕으로 전체 MEG 공정을 먼저 정상상태 모사하여 그 결과가 실제 공장의 운전데이터와 일치하는지를 확인하고, 15% 생산능력의 증대를 위해 병목제거(debottlenecking) 설계 작업이 이루어져진 공정구역 중 특히 에너지 소모가 큰 공정구역을 대상으로 에너지 절감 최적화 작업을 수행하려고 한다.

최적화는 장치의 운전 조건이나 장치의 종류, 구조, 순서 등을 변경시켜 최적 수익이 발생할 수 있게 해주는 작업이다[1]. 화학공장에서도 같이 큰 규모의 공장에 대한 최적화 기술은 크게 두 가지의 이슈에 의해 도입이 되었다. 대규모 화학공정은 비선형성과 복잡성의 특징을 가지고 있기 때문에 공정 운영에 영향을 주는 많은 변수들을 엔지니어들이 모두 고려하여 짧은 시간에 최적 운전조건을 찾아내어 운전하는 것이 불가능하기 때문이다. 또 다른 이슈는 투자 대비 효과의 문제이다. 일반적으로 화학공장과 같은 규모가 큰 공장에서 운전비용이 매우 크기 때문에 몇 %의 효과만 있어도 그것에 대한 절감액이 최적화 시스템을 도입하기 위해 투입되는 비용보다 일반적으로 크기 때문이다[2].

기존의 최적화에서는 경제적으로 영향을 주는 조절변수 모두를 사용함으로써 최적화 결과를 운전조건에 반영할 때 많은 운전조건이 바뀌게 되므로 그에 따른 운전비용의 변화와 운전의 어려움이 생기고, 쉽게 최적해를 구하지 못했다. 이를 해결하기 위해 공장규모의 최적화를 수행할 때 최적적으로 조절변수를 선정하는 방법으로 공장에서 가장 많은 에너지를 사용하는 개별 증류탑과 그 주변의 장치들에 대한 민감도조사를 수행하여 공정에 많은 영향을 주는 민감한 변수를 알아내는 방법을 적용해 보고자 한다. 그리고 민감도조사를 통해 알아낸 민감한 공정변수를 조절하여 해당공정의 에너지 소모가 얼마나 감소하는지를 알아보려고 한다.

2. 열역학 모델에 의한 상평형 계산

본 연구에서 다루고 있는 MEG 생산공정에 참여하고 있는 성분은 총 14 성분으로 이 성분들의 실제 작업조건에서의 기/액 평형의 거동에 대한 정확한 예측과 이를 위한 적절한 열역학모델의 선택이 중요하다. 본 연구에서는 비이상성이 강한 성분들이 참여하는 고온, 고압(최대 250 °C, 25 bar)의 실제공정을 정확하게 모사하기 위하여 Aspen Plus(ver. 2006)에서 제공되는 NRTL식과 Redlich-Kwong(RK) 식을 각각 액상과 증기상에 적용한 NRTL-RK 식을 사용하였다.

RK 식에 사용된 혼합규칙(mixing rule)은 van der Waals의 단일 유체 혼합규칙(one fluid mixing rule)으로서 식은 (1)-(3)과 같다.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - ka_{ij}) \tag{1}$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ij}) \tag{2}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \tag{3}$$

여기에서 a와 b는 RK 식의 매개변수이며,  $ka_{ij}$ 값의 도입은 다성분계의 혼합물에 대한 상태방정식의 대응상태원리의 한계점을 보완하고 혼합물의 상평형 추산을 개선하는 효과가 있다[3].

NRTL 모델은 다성분계의 상평형을 각각의 2성분계 상호작용 파라미터(binary interaction parameter)만으로 추산할 수 있는 장점이

있고 완전혼합도를 갖는 용액은 물론 부분혼합도(partial miscibility)를 갖는 용액에 사용할 수 있다. NRTL 식은 아래의 식들에 표현되어 있는  $G_{ij}$ ,  $G_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  혹은  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ 의 3개의 매개변수를 가지며, 세 번째 매개변수인  $\alpha_{ij}$ 값으로는 보통 기/액 평형계인 경우에는 0.3을, 액/액 평형계인 경우에는 0.2를 사용한다.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \tag{4}$$

여기에서  $\tau_{ji} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$  (5)

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \tag{6}$$

NRTL-RK 식을 공정에 관여하는 다성분계의 상평형 계산에 사용하기 위해서는 NRTL 모델의 2성분계에 대한 파라미터 91쌍과 혼합규칙에 의한 RK식의 2성분계 상호작용 파라미터 91쌍이 필요하다. 하지만 사용하는 공정 모사기 Aspen Properties 내에 내장되어 있는 2성분계 파라미터는 현재 8쌍만 존재하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 28개 2성분계쌍에 대하여는 문헌[4-28]에 나와 있는 VLE 데이터(증기압 데이터, P-x, P-y 혹은 P-xy 데이터 형태)로부터 회귀분석(regression) 방법에 의하여, 문헌에 나와 있지 않은 나머지 쌍들에 대해서는 UNIFAC 모델을 이용하여 분자 구조식 혹은 작용기 등에 관한 정보를 통해 열역학적 데이터를 예측하는 방법으로 Aspen Properties에 내장되어 있는 PCES(Property Constant Estimation System)를 통해 NRTL-RK 모델의 상호작용 파라미터를 추산하였다. 이렇게 구한 2성분계에 대한 NRTL-RK 상호작용 파라미터 값들을 Table 1~2에 나타내었으며, 다음에 언급하는 공정모사를 수행할 때 사용하였다.

28개의 2성분계에 대하여는 위에 구한 파라미터 값들을 사용하여 예측되는 P-xy 선도와 문헌상의 데이터와 비교하여 구한 값들의 정확성을 검증하였다. 예를 들어, Fig. 1은 CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>계의 문헌상의 기/액 평형 데이터와 예측되는 P-xy 선도를 나타낸 것이며, 구해진 파라미터의 값이 비교적 정확하게 기/액 평형을 예측함을 확인할 수 있었다. 본 연구의 경우에는 첫째, 각 2성분계에 대하여 실험치와 예측치 간의 전체오차의 크기뿐 아니라 개별 실험 데이터의 오차(±)와 Fig. 1과 같이 상평형도의 전체 모양을 확인하는 것이 중요하고, 둘째, 실제로 정작 알아보아야 할 오차는 실제 운전조건에서의 다성분계의 상평형 계산상의 오차인데, 문헌상의 상평형 자료는 실제 공정의 온도, 압력 조건과 매우 다른 조건에서의 자료이므로, 28개의 2성분계쌍에 대하여 오차에 관한 표를 보이는 것은 생략하였다. 그러한 이유로 현재 파라미터 값을 구한 28개 2성분계쌍의 실제 운전조건(고온, 고압)에서의 상거동 및 기/액 평형 데이터 혹은 Aspen Plus에 파라미터 자료가 존재하지 않아 P-xy 선도로 확인할 수 없는 55개의 2성분계쌍의 상거동에 대해서 다음 장에서 수행한 공정의 정상상태 모사 결과와 공정내의 각 흐름의 유량, 온도, 압력, 조성과 같은 실제공정 운전데이터를 비교하여 상평형계산의 정확성을 간접적으로 확인하였다.

3. 정상상태 공정모사 수행

본 연구에서 모사한 MEG 제조공정의 전체 흐름도는 Fig. 2와 같

**Table 1. (a) Generated NRTL binary interaction parameters for the systems involved in the MEG production process**

Component i	MEG	MEG	DEG	DEG	ACAL	ACAL	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Component j	DEG	H <sub>2</sub> O	TEG	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	EO	EO	H <sub>2</sub> O
Source	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen
a <sub>ij</sub>	-12.722	0.053	0.000	0.000	17.103	0.000	0.000	10.064
a <sub>ji</sub>	0.683	0.318	0.000	0.000	-1.133	0.000	0.000	10.064
b <sub>ij</sub>	7193.275	-174.464	2865.866	-182.068	-4681.343	-122.202	199.518	-3268.135
b <sub>ji</sub>	-906.266	33.277	-502.191	198.206	569.738	119.213	803.717	-3268.135
Component i	MEG	DEG	TEG	CH <sub>4</sub>	TEG	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
Component j	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	TEG	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.
a <sub>ij</sub>	-15.953	91.893	30.358	-9.374	-1.178	43.080	-654.954	-4.048
a <sub>ji</sub>	-11.392	-13.206	-21.915	-0.566	7.468	1087.550	-127.691	8.148
b <sub>ij</sub>	12114.880	-28659.983	63412.139	4003.680	703.146	-714.333	-154075.060	518.803
b <sub>ji</sub>	5575.038	3964.957	9538.335	287.854	-1102.035	8393.129	249144.793	-1061.849
Component i	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Component j	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.
a <sub>ij</sub>	-0.159	-17.029	64.301	-1.530	-80.000	-3.259	25.693	-0.743
a <sub>ji</sub>	4.013	96.524	80.000	-5.014	-21.788	-80.000	-2.273	-4.751
b <sub>ij</sub>	-977.878	964.826	-721.732	1807.262	4007.717	1203.494	-967.664	534.284
b <sub>ji</sub>	1389.377	1683.261	7695.209	3541.485	1211.777	6751.414	161.529	531.376

**(b) Generated NRTL binary interaction parameters for the systems involved in the MEG production process**

Component i	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Component j	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.
a <sub>ij</sub>	51.602	24.050	66.118	21.541	302.544	9.826	-6.461	-1.724
a <sub>ji</sub>	73.159	80.000	-31.345	-1.704	126.827	21.267	80.000	-9.179
b <sub>ij</sub>	-712.879	-468.419	-2474.024	-8038.953	11465.040	-1655.902	580.770	866.526
b <sub>ji</sub>	-688.200	10000.000	1267.790	1478.267	-339.501	1653.721	10000.000	1103.826
Component i	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	MEG	TEG	MEG	MEG	MEG	MEG
Component j	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	TEG	ACAL	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
a <sub>ij</sub>	65.887	13.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
a <sub>ji</sub>	-195.115	1.647	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b <sub>ij</sub>	9513.501	-7408.398	0.333	-71.200	-985.743	-173.035	440.721	723.591
b <sub>ji</sub>	9161.015	6911.073	0.001	79.592	2372.660	334.100	-340.989	6688.103
Component i	MEG	MEG	MEG	MEG	DEG	DEG	DEG	DEG
Component j	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EO	ACAL	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
a <sub>ij</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
a <sub>ji</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b <sub>ij</sub>	866.226	1002.337	1966.284	-152.448	-437.387	-230.975	-162.756	-2.201
b <sub>ji</sub>	-553.953	-608.390	-891.730	447.511	970.290	2058.801	1278.145	2118.847

다. 흐름도에서 각 부분들을 구성하고 있는 여러 장치들의 정확한 조업조건과 장치의 제원, 그리고 각 흐름표(stream table) 등은 해당 공정의 라이선서와의 관계에 의해 공개하지 않았다.

전체 공정은 크게 EO 반응 공정구역, EO 회수 공정구역, CO<sub>2</sub> 제거 공정구역, LE(light end) 제거 공정구역, EG 반응 공정구역, MEG 정제 공정구역의 6개의 공정구역으로 나누어진다. 초기 반응물질은 에틸렌과 산소이고 EO 반응 공정구역에서 반응하여 EO를 생성한다. 생성된 EO는 EO 회수 공정구역을 거쳐서 LE 제거 공정구역에서 불순물을 제거한다. 이 때 미반응된 에틸렌과 산소는 다시 EO 반응 공정구역으로 재순환되어 다시 EO 반응에 참여하고 그 과정

에서 부반응으로 생성된 CO<sub>2</sub>는 CO<sub>2</sub> 제거 공정구역에서 탄산칼슘 수용액과 반응하여 분리된다. EG 반응 공정구역에서는 앞선 반응에서 생성된 EO와 물, 그리고 CO<sub>2</sub> 제거 공정구역에서 회수된 CO<sub>2</sub>의 2단계 반응을 통해 고순도의 MEG를 생성한다.

본 연구에서 모사한 MEG 생산공정은 12개의 증류탑과 5개의 반응기, 44개의 펌프와 4개의 압축기, 39개의 흘래쉬 드럼과 6개의 탱크, 52개의 열교환기로 구성된 거대한 생산공정이다. 이렇게 많은 장치로 구성된 전체 공정을 정확하게 모사하는 것은 매우 어려운 일이기 때문에 이 공정을 공정구역별로 나누어 모사하고 그 결과를 최종적으로 모두 연결하였다.

Table 1. continued. (c) Generated NRTL binary interaction parameters for the systems involved in the MEG production process

Component i	DEG	DEG	DEG	DEG	TEG	TEG	TEG	TEG
Component j	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EO	ACAL	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
a <sub>ij</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
a <sub>ji</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b <sub>ij</sub>	5837.882	7701.982	30000.000	-365.810	-493.158	-298.338	14970.516	20885.523
b <sub>ji</sub>	-1451.004	-1609.473	-2604.891	861.364	945.748	1260.492	-2021.452	-2241.549
Component i	TEG	TEG	ACAL	ACAL	ACAL	ACAL	ACAL	ACAL
Component j	H <sub>2</sub>	EO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
a <sub>ij</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
a <sub>ji</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b <sub>ij</sub>	30000.000	-458.255	-237.824	-167.593	-306.645	1.133	-335.005	-385.482
b <sub>ji</sub>	-3559.143	736.933	42.315	728.057	608.381	572.876	72.345	138.380
Component i	ACAL	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	MEG
Component j	H <sub>2</sub>	EO	O <sub>2</sub>	EO	O <sub>2</sub>	EO	O <sub>2</sub>	EC
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
a <sub>ij</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
a <sub>ji</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b <sub>ij</sub>	2148.901	52.221	189.157	261.371	338.418	166.627	620.368	413.463
b <sub>ji</sub>	-944.545	-121.563	-168.446	-74.216	-276.483	-24.311	-440.513	-326.416

(d) Generated NRTL binary interaction parameters for the systems involved in the MEG production process

Component i	DEG	TEG	ACAL	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O
Component j	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC	EC
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
a <sub>ij</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
a <sub>ji</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b <sub>ij</sub>	-32.561	-175.665	943.272	228.450	832.912	494.269	712.645	1422.253
b <sub>ji</sub>	503.493	533.685	-500.027	-364.809	-131.871	-128.828	103.790	-506.824
Component i	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EC	EO	EO	EO	EO
Component j	EC	EC	EC	EO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
a <sub>ij</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
a <sub>ji</sub>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
b <sub>ij</sub>	-765.180	-800.401	-1075.989	-222.913	-113.861	-99.676	957.866	130.304
b <sub>ji</sub>	1424.469	1554.779	2865.097	284.396	46.222	31.019	-596.794	66.214
Component i	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>					
Component j	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O					
Source	Esti.	Esti.	Esti.					
a <sub>ij</sub>	0.000	0.000	0.000					
a <sub>ji</sub>	0.000	0.000	0.000					
b <sub>ij</sub>	356.541	-449.670	182.272					
b <sub>ji</sub>	-288.045	638.345	-107.244					

ACAL: Acetaldehyde, TEG: Triethylene glycol, DEG: Diethylene glycol, MEG: Monoethylene glycol, EO: Ethylene oxide, EC: Ethylene carbonate

각 공정구역별로 정확한 공정모사가 또한 필요했던 이유는 크게 두 가지이다. 첫번째 이유는 앞에서 구한 NRTL-RK 파라미터가 실제공정의 상거동을 얼마나 정확하게 예측하는지를 검증하는 것이다. 파라미터가 정확하지 않다면 실제공장의 운전을 정확하게 모사할 수 없으며 최적화 결과에도 많은 영향을 미치게 되기 때문이다. 전체 공정의 정상상태 모사를 수행한 후 실제공장의 운전데이터와 비교해 본 결과 각 흐름의 유량 대비 평균 96.8%, 각 흐름의 온도 대비 평균 91.5%, 각 흐름의 압력 대비 평균 93.2%, 각 흐름의 주요

성분들의 조성 대비 평균 90.3% 수준으로 일치하는 것을 확인하였다. 이러한 공정모사의 결과로서 앞에서 구한 NRTL-RK 이성분계 파라미터가 실제공정의 상거동을 비교적 정확하게 예측한다는 사실을 확인하였다. 두 번째 이유는 최적화를 수행하고자 하는 특정 공정구역에 대한 정확한 정상상태 모사 결과를 알기 위해서이다. 실제공정은 6개의 공정구역 중 EO 반응 공정구역, EO 회수 공정구역, CO<sub>2</sub> 제거 공정구역, LE 제거 공정구역이 기본설계보다 약 15% 증설된 공정으로서 증설에 따라 최적 운전조건과 최적 구조의 변경이

**Table 2. (a) Generated RK binary interaction parameters for the systems in the MEG production process**

Component i	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	MEG	MEG
Component j	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	DEG	CO <sub>2</sub>
Source	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Reg.	Reg.
ka <sub>ij</sub>	0.017	0.0004	-0.0245	0.0032	0.0806	0.0164	-0.0597	-0.1816
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	MEG	MEG	DEG	DEG	DEG	TEG	TEG	TEG
Component j	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	TEG	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.
ka <sub>ij</sub>	-0.2918	-0.0744	-0.0038	-0.2143	-0.2382	-0.2426	-0.3020	-0.0725
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	TEG	ACAL	ACAL	CO <sub>2</sub>				
Component j	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	EO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.
ka <sub>ij</sub>	-0.3305	-0.2521	0.0320	0.1982	0.0400	0.0284	-0.3108	2.1173
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Component j	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.
ka <sub>ij</sub>	0.6861	25.8958	-0.6350	1.9120	-0.4052	2.4859	-0.3699	2.6262
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

**Table 2. (b) Generated RK binary interaction parameters for the systems in the MEG production process**

Component i	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	MEG	MEG	MEG
Component j	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	TEG	ACAL	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Source	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Reg.	Esti.	Esti.	Esti.
ka <sub>ij</sub>	-1.1695	-0.9769	-0.1616	1.3790	18.0733	-0.0902	-0.0817	-0.3246
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	MEG	MEG	MEG	MEG	MEG	MEG	DEG	DEG
Component j	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EC	EO	ACAL	CH <sub>4</sub>
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
ka <sub>ij</sub>	-0.0870	-0.4368	-0.5680	3.6440	-0.0090	-0.0324	-0.0400	-0.3074
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	TEG
Component j	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EC	EO	ACAL
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
ka <sub>ij</sub>	-0.1184	-0.0821	-0.2878	-0.6192	5.8027	0.0267	-0.0106	-0.0384
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	ACAL	ACAL
Component j	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EC	EO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
ka <sub>ij</sub>	-0.1279	-0.1986	-0.6287	7.0015	-0.0121	-0.0296	-0.1504	-0.0135
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

발생하였다. 특히, EO 회수 공정구역과 CO<sub>2</sub> 제거 공정구역은 다수의 증류탑이 집중되어 있는 공정으로서 많은 에너지를 소비하고 있는 공정구역이다. 따라서 이와 같은 특정 공정구역에 대하여 최적화를 수행하기 위해서는 각 공정구역별로 정확한 공정모사가 수행되어야 한다.

#### 4. 공정 최적화 수행

본 연구에서는 MEG 생산공정에서 에너지 소모량이 매우 큰 CO<sub>2</sub> 제거 공정 구역과 EO 회수 공정구역을 구성하고 있는 7개의 증류탑과 그 주위에서 소모되는 에너지를 최소로 줄이기 위한 최적화 작업을 수행하였다. 이에 알맞은 목적함수와 제약조건의 수립은 다

음과 같다.

목적함수

$$\text{Maximize } \sum_{i=1}^{i=L} (EC_{ini,i} - EC_{opt,i}) \quad (7)$$

제약조건

(1) 물질 수지

$$\sum_{j=1}^{j=m} F_{input,i,j} - \sum_{j=1}^{j=n} F_{output,i,j} = 0 \quad (8)$$

(2) 각 unit의 운전 온도 범위

Table 2. continued. (c) Generated RK binary interaction parameters for the systems in the MEG production process

Component i	ACAL	ACAL	ACAL	ACAL	ACAL	ACAL	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Component j	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EC	EC	EO
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
ka <sub>ij</sub>	-0.0891	0.0635	0.3411	-0.2875	11.3688	-0.0871	-0.2115	-0.0938
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Component j	O <sub>2</sub>	EC	EO	O <sub>2</sub>	EC	EO	O <sub>2</sub>	EC
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
ka <sub>ij</sub>	0.3332	-0.3128	-0.1254	0.7242	-0.2075	-0.0762	0.7639	-0.1054
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Component j	EO	O <sub>2</sub>	EC	EC	EO	H <sub>2</sub>	EC	EO
Source	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.	Esti.
ka <sub>ij</sub>	-0.0297	-0.9497	-0.1272	-0.3829	0.3873	21.5340	-0.5755	-0.1558
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Component i	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	EC					
Component j	EC	EO	EO					
Source	Esti.	Esti.	Esti.					
ka <sub>ij</sub>	4.4547	10.4008	-0.0375					
kb <sub>ij</sub>	0.0000	0.0000	0.0000					

ACAL: Acetaldehyde, TEG: Triethylene glycol, DEG: Diethylene glycol, MEG: Monoethylene glycol, EO: Ethylene oxide, EC: Ethylene carbonate

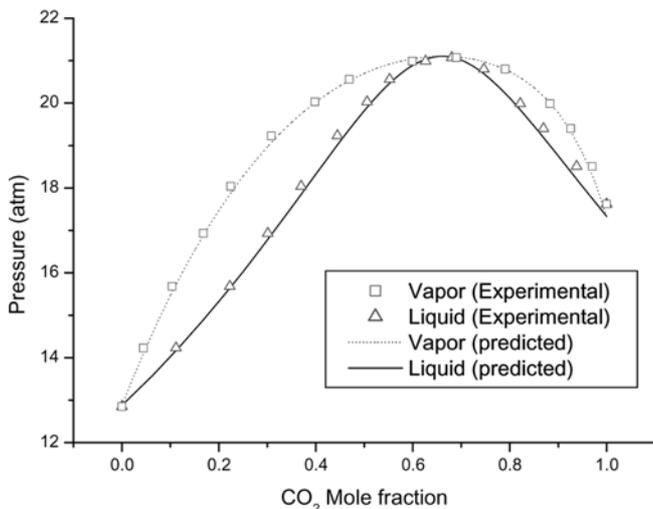


Fig. 1. Experimental and predicted P-xy diagrams for the CO<sub>2</sub> (1)-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (2) system at 250K [8].

$$T_{i,Min} \leq T_i \leq T_{i,Max} \quad (9)$$

(3) 각 unit의 운전 압력 범위

$$P_{i,Min} \leq P_i \leq P_{i,Max} \quad (10)$$

(4) 각 unit에 출입하는 stream의 조성 범위

$$f_{i,k,Min} \leq f_{i,k} \leq f_{i,k,Max} \quad (11)$$

여기에서 i는 장치, j는 흐름, k는 성분, F는 유속(kmol/hr), f는 분율, T는 온도, P는 압력, EC=g(T, P, f)는 시간당 에너지(Gcal/hr)를 나타낸다.

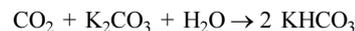
제약조건으로 주어지는 최대값과 최소값으로는 파악된 조업영역 내에서의 공정 데이터 분석을 통하여 선정하였다(최적화 결과인

Table 6, 8참조). 최적화를 위한 알고리즘으로는 Aspen Plus에 내장된 SQP(Successive Quadratic Programming) 방법을 사용하였다.

#### 4-1. 민감도 조사 수행

최적화를 하기 위해 우선 문헌상에 있는 최적화 기법[2, 29-39]들을 참고하여, 개별 증류탑들의 민감도 조사를 수행하였다. 이러한 조사를 통하여 공정의 에너지 소모량에 크게 영향을 주는 민감한 변수들을 찾아내고, 그 변수들을 이용하여 전체 공정의 최적화를 수행하였다. 이에 관련하여 여러 가지 문제점이 있었는데, 그 중 가장 큰 문제는 다른 장치로 에너지가 전가되는 연계(coupling) 현상과 공정에 사용되는 증류탑들 중 흡수탑들의 민감도 조사였다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 7개의 증류탑 각각의 주변에 가상의 히터(heater)를 설치하여 문제를 해결하였다.

증류탑 중에서 아래에 기술된 CO<sub>2</sub> 흡수탑의 민감도 조사방법은 가상의 히터를 이용한 민감도 조사 방법의 좋은 예이다. CO<sub>2</sub> 흡수탑은 반응증류탑으로서 아래의 식과 같은 CO<sub>2</sub>를 흡수하는 반응을 포함한다.



반응증류탑의 반응 구간은 탑 전체에서 일어난다고 가정하였다. Fig. 3의 공정흐름도상에서 흡수탑에 들어가는 3번과 7번 흐름, 흡수탑에서 나와 다음 장치로 연결되는 9번과 12번 흐름 앞에는 실제 공정의 흐름조건과 같은 온도와 압력으로 운전되는 가상의 히터를 설치하였다. 이러한 가상의 히터를 설치한 이유는 크게 세 가지이다.

첫째, 흡수탑으로 들어가는 공급흐름에 H1과 H2라는 가상의 히터를 설치함으로써 흐름의 온도와 압력의 조절을 용이하게 하기 위함이다. 장치로 들어가는 흐름의 온도와 압력 조건은 전체 장치에서 사용하는 에너지 소모량에 많은 영향을 준다. 이를 알아보기 위해 가상 히터를 설치하는 것은 장치의 에너지 소모량이 어떤 운전 조건에 민감하게 변화하는지를 알아보는 민감도 조사를 수행할 때

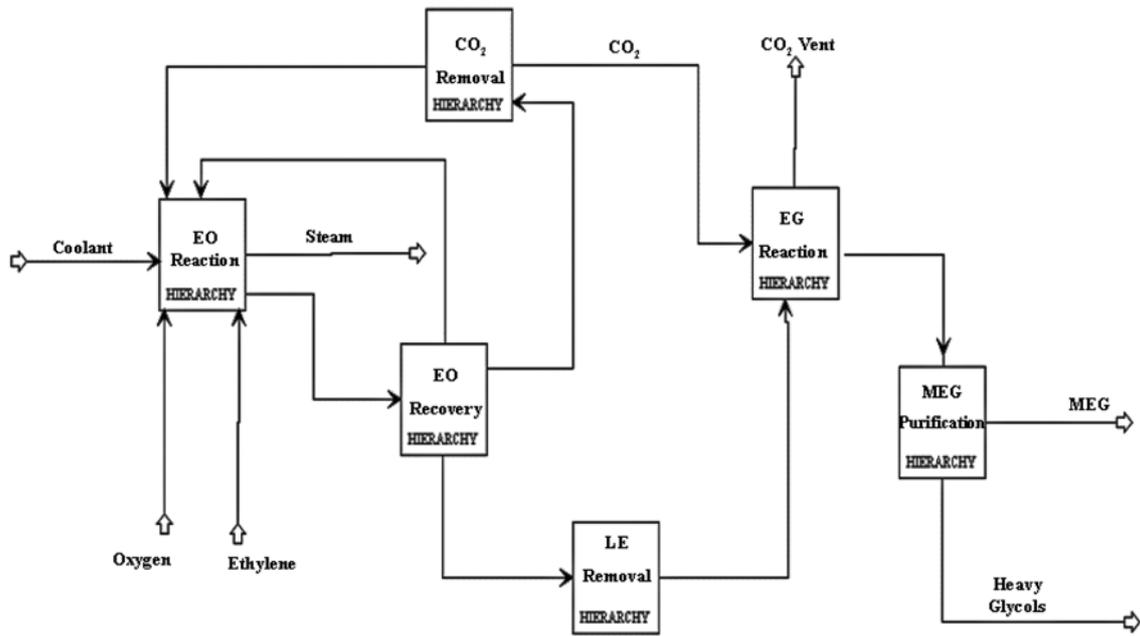


Fig. 2. Block diagram of the MEG production process.

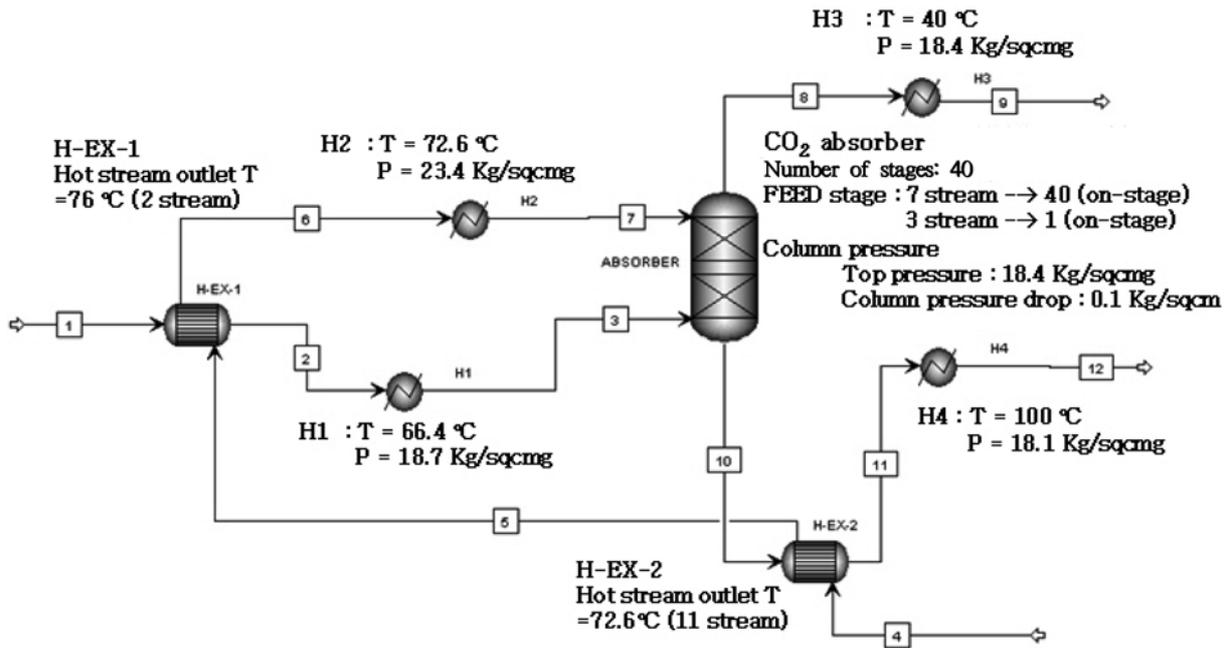


Fig. 3. Process flow diagram of the CO<sub>2</sub> absorber.

많은 도움을 준다.

둘째, 공급흐름의 온도와 압력의 변화로 인하여 변하게 되는 생성물흐름의 운전조건을 가상의 히터 H3과 H4를 설치함으로써 공급흐름의 온도와 압력이 조절됨에 따라 변화된 생성물흐름의 온도와 압력조건을 기존 공정의 실제 운전조건으로 다시 조절하여 한 장치의 에너지 감소가 다른 장치의 에너지 증가로 이어지는 연계현상을 방지하고, 이를 유발시킬 수 있는 변수들을 찾아내고 제외하여 에너지 소모량을 실질적으로 줄일 수 있는 변수들을 찾기 위해서이다.

셋째, 흡수탑의 특수성 때문이다. 흡수탑은 재비기와 응축기가 존재하지 않는 증류탑으로서 그 자체에서는 에너지를 소모하지 않기

때문에 흡수탑 내의 에너지 사용량은 없다. 하지만 흡수탑 주변의 장치들은 에너지를 사용하며 흡수탑으로 들어오는 공급흐름의 온도와 압력에 따라 주변 장치에서 사용하는 에너지 소모량이 영향을 받게 된다. 따라서 흡수탑과 그 주변 장치들의 최적화를 위한 민감도 조사를 수행하기 위해서는 흡수탑 주변에 가상의 히터들을 설치하고 이 장치들의 운전조건을 바꿔가며 주위의 히터들에서 사용되는 에너지 소모량의 총합을 알아내어 어떤 변수가 그 값에 민감한 영향을 주는지를 알아볼 필요가 있다.

민감도 조사를 수행하기 위해서 현재 작동되고 있는 실제공장의 운전조건을 바탕으로 공정모사를 하였으며, 그 때 계산된 CO<sub>2</sub> 흡수탑과 주변 장치들의 총 에너지 소모량은 66.04 Gcal/hr이다.

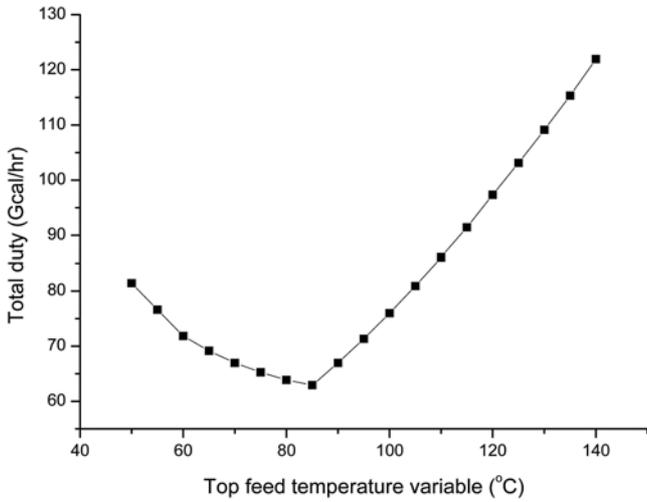


Fig. 4. Change of heat duty according to the change of top feed temperature in the CO<sub>2</sub> absorber.

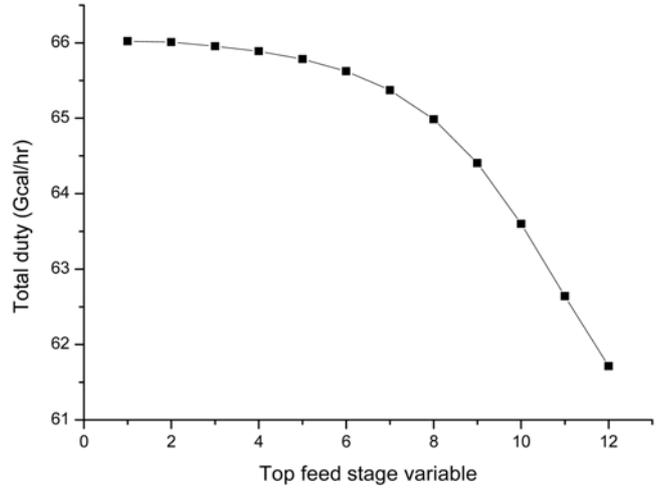


Fig. 7. Change of heat duty according to the change of top feed stage in the CO<sub>2</sub> absorber.

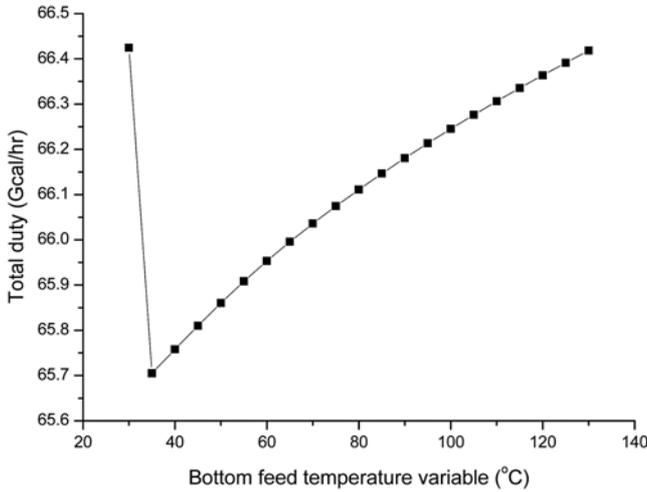


Fig. 5. Change of heat duty according to the change of bottom feed temperature in the CO<sub>2</sub> absorber.

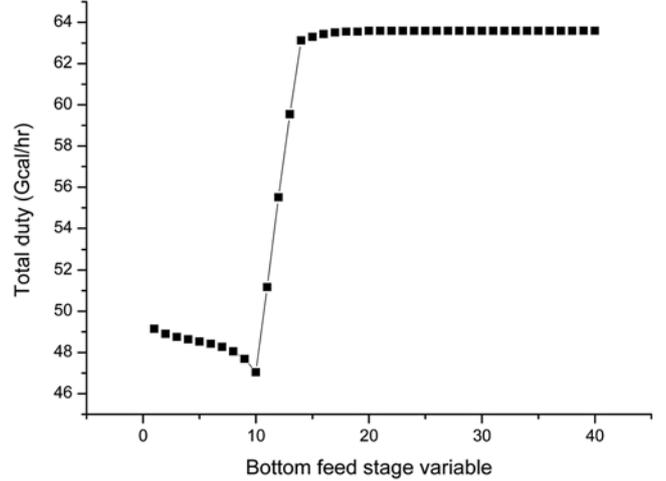


Fig. 8. Change of heat duty according to the change of bottom feed stage in the CO<sub>2</sub> absorber.

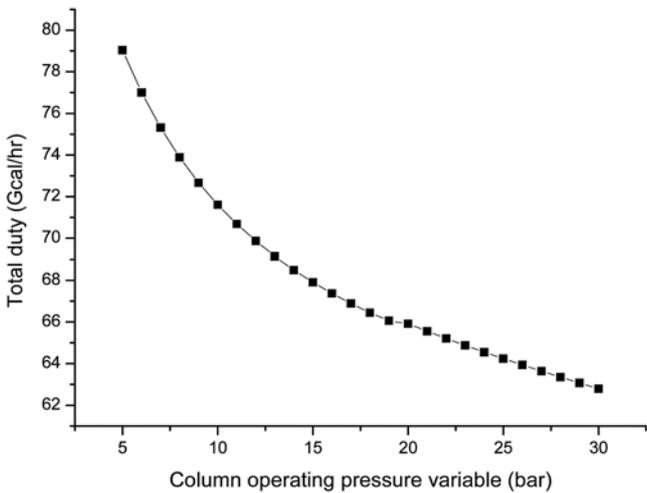


Fig. 6. Change of heat duty according to the change of operating pressure in the CO<sub>2</sub> absorber.

민감도 조사를 통해서 허용 조업조건 범위 내에서 CO<sub>2</sub> 흡수탑과 주변 장치에 사용되는 에너지 소모량에 0.5 Gcal/hr 이상의 변화를

주는 변수들을 민감한 변수로 선정하였다. Fig. 4-8은 이러한 민감도 조사를 통해 구해낸 CO<sub>2</sub> 흡수탑의 에너지 소모량에 민감한 영향을 미치는 변수와 CO<sub>2</sub> 흡수탑의 에너지 소모량과의 상관관계를 나타낸 도표이다. 이 결과들로 인해 CO<sub>2</sub> 흡수탑에 영향을 주는 변수로 흡수탑 상하부에 들어오는 공급흐름의 온도와 흡수탑의 운전 압력, 상하부 공급단의 위치 등의 변수가 흡수탑과 주위에서 사용되는 전체 에너지에 영향을 미칠 가능성이 있는 개별 변수임을 알게 되었다.

이와 같은 방법으로 총 7개의 증류탑에 대해 민감도 조사를 수행하였다. Table 3-4는 7개의 증류탑의 에너지 소모량에 민감한 영향을 미칠 것이라고 판단되는 개별 변수들을 CO<sub>2</sub> 제거 공정구역과 EO 회수 공정구역별로 나누어 정리한 것이다.

#### 4-2. 공정 최적화

이렇게 찾아낸 민감한 영향을 줄 수 있는 대상 변수들을 조절하여 CO<sub>2</sub> 제거 공정구역과 EO 회수 공정구역의 최적화를 수행하였다. CO<sub>2</sub> 제거 공정구역은 CO<sub>2</sub> 흡수탑과 CO<sub>2</sub> 탈기탑(stripper)의 두 개의 증류탑으로 구성되어 있다. 두 개의 증류탑에 대해서 앞선 민



**Table 6. Operating condition of the optimized CO<sub>2</sub> removal section**

Variable	Units	Previous value	Final value
CO <sub>2</sub> absorber top feed stage		1	10
CO <sub>2</sub> absorber bottom feed stage		31	20
Preheater cold side temperature	°C	72.6	87.1
Carbonate flasher temperature	°C	101.4	113.5
CO <sub>2</sub> absorber operating pressure	BAR	19.1	60
CO <sub>2</sub> stripper operating pressure	BAR	2	1.3
CO <sub>2</sub> stripper Distillate vapor fraction		0.41	0.85

않았으며 운전조건 또한 변하지 않았다. Table 6에 있는 최적 운전 조건은 최적화 작업 결과 Table 3에 있는 개별 변수들 중에서 최적화에 영향을 미친 변수들에 대한 최적 운전조건을 정리한 것이다.

EO 회수 공정구역은 에틸렌과 산소의 반응으로 생성된 EO를 회수하기 위한 공정으로 EO 흡수탑과 EO 탈거탑, Quench bleed 탈거탑과 Quench bleed flasher, Residual 흡수탑의 다섯 개의 서로 연결된 증류탑이 공정을 구성하고 있다. 앞선 민감도 조사에서 선정된 대상변수들을 조절하여 공정에 사용되는 에너지 소모를 줄이는 최적화 작업을 수행하였으며, EO 탈거탑의 증부로 주입되는 들어오는 흐름의 공급단위의 위치를 8단에서 25단으로, Quench bleed flasher로 들어오는 14K-steam의 공급단수를 8단에서 1단으로 설계 수정하였다. Fig. 10은 EO 회수 공정구역의 공정흐름도이고 Table 7은 EO 회수 공정구역의 최적화 결과이다.

EO 회수 공정구역의 최적화를 수행한 결과 15% 증설된 공정에서 사용되는 전체 에너지 소모량이 228.207 Gcal/hr에서 219.756 Gcal/hr로 약 3.7% 정도의 에너지 절감효과가 발생하는 것을 확인하였다. Table 8은 EO 회수 공정구역의 최적화를 수행하기 전의 운전조건과 최적화를 수행한 후 바뀌게 된 각 장치의 운전조건이다. Table 8 역시 Table 4에 제시되었던 개별 변수들 중에서 모든 변수를 복합적으로 적용하여 최적화 작업을 수행했을 때 최적화에 영향을 미친 변수들에 대한 최적 운전조건을 정리한 것이다.

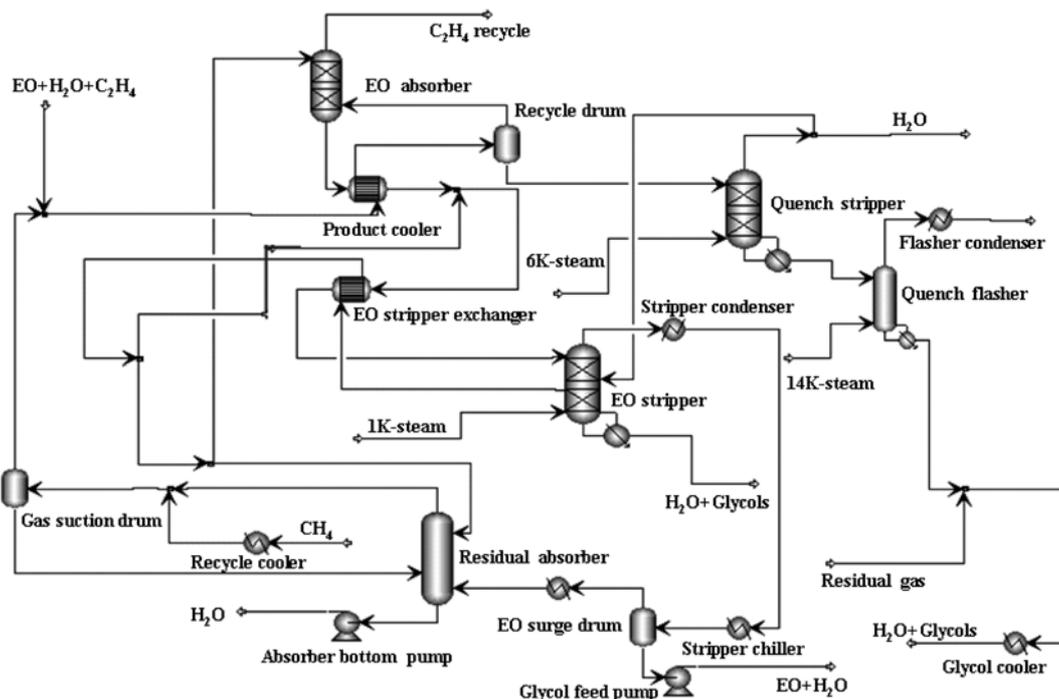
**Table 7. Result of the EO recovery section optimization**

Duty (Gcal/hr)	Base case	Optimization
Variable	Initial value	Final value
Recycle drum	4.611	1.771
EO stripper reboiler	39.83	38.634
Quench stripper reboiler	1.136	0.947
Quench flasher	10.5	10.4
Product cooler	15.518	12.845
EO stripper exchanger	133.345	132.049
Stripper condenser	14.648	14.69
EO surge drum	3.502	3.496
EG feed pump	0.061	0.061
Gas suction drum	0.388	0.388
Absorber bottom pump	0.9	0.706
Stripper chiller	3.702	3.702
Recycle cooler	0.066	0.066
Total duty	228.207	219.755

**Table 8. Operating condition of the optimized EO recovery section**

Variable	Units	Previous value	Final value
EO stripper middle feed stage		8	25
Quench stripper bottom feed stage		8	1
Recycle pump pressure	BAR	16.12	6.2
EO absorber operating pressure	BAR	15.5	16.4
EO stripper operating pressure	BAR	1.8	1.9
Quench stripper operating pressure	BAR	1.34	0.3
Residual absorber operating pressure	BAR	1.39	0.4

CO<sub>2</sub> 제거 공정구역과 EO 회수 공정구역에 대해서 민감한 변수들을 조절하여 최적화 작업을 수행한 결과 두 공정구역의 에너지 소모량은 336.471 Gcal/hr에서 311.375 Gcal/hr로 약 7.5%의 에너지 절감효과를 얻었다.



**Fig. 10. Process flow diagram of the EO recovery section.**

## 5. 결 론

본 연구에서는 최근 공장 증설 및 에너지 문제에 대한 관심이 높아진 MEG 생산 공정에 대한 공정모사와 최적화 작업을 수행하였다.

정확한 공정 모사를 위하여 고온, 고압에서 운전되는 대상 공정에 참여하는 비이상성이 강한 물질들의 상거동을 문헌상의 기/액 평형 데이터와 각 성분들의 작용기를 분석하여 구한 NRTL-RK 파라미터들을 이용하여 예측하였으며, 이를 이용하여 구한 MEG 생산 공정의 정상상태 모사결과가 실제 공정의 운전결과와 거의 일치하는 것을 확인하였다.

MEG 생산 공정에서 특히 에너지 소모량이 큰 CO<sub>2</sub> 제거 공정구역과 EO 회수 공정구역에 대하여 최적화를 수행하기 위하여 각 공정구역의 증류탑과 그 주변 장치에 대해서 민감도 조사를 수행하였다. 공정에 사용되는 에너지에 민감한 조절변수를 선정하고 이를 조절하여 최적화 연구를 수행한 결과, CO<sub>2</sub> 제거 공정구역과 EO 회수 공정구역에 대해서 각각 약 15.4%와 3.7%의 에너지 절감 효과를 얻었으며 이때의 최적 운전 조건을 찾아내었다.

본 연구의 결과로 얻어진 MEG 생산 공정에 참여하는 성분들의 상평형에 대한 열역학 정보와 전체 공정을 부분 공정으로 분할 통합하고 각 공정별로 제안된 에너지 절약을 위한 다양한 최적화 기법은 다른 화학 공장의 경우에도 유용하게 응용될 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. Peters, M. S., Timmerhaus, K. D. and West, R. E., *Plant design and Economics for Chemical Engineers*, 5th ed., McGRAW-HILL, New York, 335-392(2003).
2. Jang, K. S., "Plant-wide Optimization of a TPA Process Using Simulator," M. A Dissertation, Pohang University of Science and Technology, Pohang(2004).
3. Seider, W. D., Seader, J. D. and Lewin, D. R., *Product & Process Design Principles*, 2nd ed., WILEY, New York, 45-48(2004).
4. Takahashi, S., Song, K. Y. and Kobayashi, R., "Experimental Vapor-Liquid Equilibria in the CO<sub>2</sub>-Diethylene Glycol-H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-Triethylene Glycol-H<sub>2</sub>O Systems at Feasible Absorption Temperatures and Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **29**, 23-28 (1984).
5. Fredenslund, A. and Sather, G. A., "Gas-liquid Equilibrium of Oxygen-Carbon Dioxide System," *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 440-443 (1972).
6. Zhang, S., Tsuboi, A., Nakata, H. and Ishikawa, T., "Infinite Dilution Activity Coefficients in Ethylene Glycol and Ethylene Carbonate," *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 167-170(2003).
7. Bae, H. K., Nagahama, K. and Hirata, M., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for The Ethylene-Carbon Dioxide System at High Pressure," *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 25-27(1982).
8. Davalos, J., Anderson, W. R., Phelps, R. E. and Kidnay, A. J., "Liquid-Vapor Equilibria at 250.00 K for Systems Containing Methane, Ethane, and Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 81-84(1976).
9. Spano, J. O., Heck C. K. and Barrick, P. L., "Liquid-Vapor Equilibria of the Hydrogen-Carbon Dioxide System," *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 168-171(1968).
10. Somait, F. A. and Kidnay, A. J., "Liquid-Vapor Equilibria at

- 270.00 K for Systems Containing Nitrogen, Methane, and Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 301-305(1978).
11. Stryjek, R., Chappellear P. S. and Kobayashi, R., "Low-Temperature Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen-Methane System," *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 334-339(1974).
12. Stryjek, R., Chappellear P. S. and Kobayashi, R., "Low-Temperature Vapor-Liquid Equilibria of Nitrogen-Ethane System," *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 340-343(1974).
13. Anthony, R. G. and McKetta, J. J., "Phase Equilibrium in the Ethylene-Ethane-Water System," *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 21-28 (1967).
14. Helntzt, A. and Streett, W. B., "Phase Equilibria in the H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> System at Temperatures from 92.5 to 280.1 K and Pressures to 560 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 465-469(1982).
15. Tsierkezos, N. G. and Molinou, I. E., "Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 989-993(1998).
16. Wei, M. S. W., Brown, T. S., Kidnay, A. J. and Sloan, E. D., "Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K," *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 726-731(1995).
17. Fredenslund, A., Mollerup, J. and Hall, K. R., "Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Systems C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>," *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 301-304(1976).
18. Bezanhtak, K., Combes, G. B., Dehghani, F. and Foster, N. R., "Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Carbon Dioxide + Methanol, Hydrogen + Methanol, and Hydrogen + Carbon Dioxide at High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 161-168(2002).
19. Wichterle, I. and Kobayashi, R., "Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-Ethane System at Low Temperatures and High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 9-12(1972).
20. Mraw, S. C., Hwang S. C. and Kobayashi, R., "Vapor-Liquid Equilibrium of the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> System at Low Temperatures," *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 135-139(1978).
21. Keshtkar, A., Jalali, F. and Moshfeghian, M., "Development and extension of PSRK/ UNIQUAC model to methane and nitrogen gases," *Fluid Phase Equilibria*, **145**, 225-237(1998).
22. Twu, C. H., Tassone, V., Sim, W. D. and Watanasiri, S., "Advanced Equation of State Method for Modeling TEG-water for Glycol Gas Dehydration," *Fluid Phase Equilibria*, **228-229**, 213-221 (2005).
23. Kang, S. P., Lee, H., Lee, C. S. and Sung, W. M., "Hydrate Phase Equilibria of the Guest Mixtures Containing CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Tetrahydrofuran," *Fluid Phase Equilibria*, **185**, 101-109(2001).
24. Folas, G. K., Bergal, O. J., Solbraa, E., Fredheim, A. O., Kontogeorgis, G. M., Michelsen, M. L. and Stenby, E. H., "High-pressure Vapor-liquid Equilibria of Systems Containing Ethylene Glycol, Water and Methane Experimental Measurements and Modeling," *Fluid Phase Equilibria*, **251**, 52-58(2007).
25. Li, X. S. and Englezos, P., "Vapor-liquid Equilibrium of Systems Containing Alcohols, Water, Carbon Dioxide and Hydrocarbons Using SAFT," *Fluid Phase Equilibria*, **224**, 111-118 (2004).
26. Scifinder Scholar data base.
27. <http://www.thermo.com/research/kdb/hcvle/hcvle.php>.
28. Beaton, C. F. and Hewitt, G. F., *Physical Property Data for the*

- Design Engineer*, Hemisphere Pub. Corp., New York, 338-341 (1989).
29. Melles, S., Grievink, J. and Schrans, S. M., "Optimization of the Conceptual Design of Reactive Distillation Columns," *Chemical Engineering Science*, **55**, 2089-2097(2000).
  30. Bandyopadhyay, S., "Effect of Feed on Optimal Thermodynamic Performance of a Distillation Column," *Chemical Engineering Journal*, **88**, 175-186(2002).
  31. Monroy-Loperena, R., Perez-Cisneros, E. and Alvarez-Ramirez, J., "A Robust PI Control Configuration for a High-purity Ethylene Glycol Reactive Distillation Column," *Chemical Engineering Science*, **55**, 4925-4937(2000).
  32. Soave, G. and Feliu, J. A., "Saving Energy in Distillation Towers by Feed Splitting," *Applied Thermal Engineering*, **22**, 889-896(2002).
  33. Weifeng, H., Su, H., Hu, Y. and Chu, J., "Modeling, Simulation and Optimization of a Whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform," *Chinese J. Chem. Eng.*, **14**(5), 584-591(2006).
  34. Langston, P., Hilal, N., Shingfield, S. and Webb, S., "Simulation and Optimization of Extractive Distillation with Water as Solvent," *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 345-351(2005).
  35. Munoz, R., Monton, J. B., Burguet, M. C. and Torre, J., "Separation of Isobutyl Alcohol and Isobutyl Acetate by Extractive Distillation and Pressure-swing Distillation: Simulation and Optimization," *Separation and Purification Technology*, **50**, 175-183(2006).
  36. Lee, J. C., Yeo, Y. K., Song, K. H. and Kim, I. W., "Operating Strategies and Optimum Feed Tray Locations of the Fractionation Unit of BTX Plants for Energy Conservation," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 428-431(2001).
  37. Neves, F. J. M., Silva, D. C. M. and Oliveira, N. M. C., "A Robust Strategy for Optimizing Complex Distillation Columns," *Computers and Chemical Engineering*, **29**, 1457-1471(2005).
  38. Chang, H. and Li, J. W., "A New Exergy Method for Process Analysis and Optimization," *Chemical Engineering Science*, **60**, 2771-2784(2005).
  39. Barttfeld, M., Aguirreal, P. A. and Grossmann, I. E., "Alternative Representations and Formulations for the Economic Optimization of Multicomponent Distillation Columns," *Computers and Chemical Engineering*, **27**, 363-383(2003).