creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학전문석사 학위 연구보고서

클로로메탄 정제공정 내 수분제거 공정 공정모사 및 최적화 연구

2019 년 2월

서울대학교 공학전문대학원

응용공학과 응용공학전공

한 동 균

클로로메탄 정제공정 내 수분제거 공정 공정모사 및 최적화 연구

지도 교수 이 종 민

이 프로젝트 리포트를 공학전문석사 학위
연구보고서로 제출함
2018년 11월

서울대학교 공학전문대학원
응용공학과 응용공학전공
한 동 균

한동균의 공학전문석사 학위 연구보고서를 인준함
2018년 11월

위 원 장 _____ (인)

위 원 이 종 민 (인)

위 원 _____ (인)

국문초록

클로로메탄(Chloromethanes) 내 수분제거 공정은 메틸 클로라이드(Methyl chloride, CH_3Cl)와 염소(Chlorine, Cl_2)의 반응 후 제품을 정제하는 과정에서 필수적으로 유입되는 수분을 제거하는 공정이다. 클로로메탄 정제 공정 전반적 공정에서 비교적 유틸리티 사용량이 적어서 설비에 대한 명확한 운전원리를 고려하지 않고 상시 운전 되고 있었으나, 개선을 위해서는 해당 설비의 원리 및 현상 파악이 우선 진행된 후 가능하므로 해당 설비의 정확한 모사가 필요로 하였다.

본 연구에서는 현재 기준으로 운전되는 공정 모사를 Aspen社의 Aspen plus V10을 사용하였으며, 유체의 특성을 감안하여 NRTL-RK모델식을 적용하여 실시하였다. 정상 모사의 진행 후 증류탑의 내부 Hydraulic 분석을 진행하여 현재 처리량 대비 약 23% 수준의 생산량 증대에도 설비의 추가투자 없이 운전이 가능함을 확인할 수 있었다.

추가적으로 희박상태에서의 활동도 계수를 추정할 수 있었으며, 또한 증류탑 상부의 액-액 분리기 운전에 대한 현상 파악을 통해 고전전 방식의 중력 침강식 액-액분리기 개선가능성을 제시함과 동시에 추가적 유틸리티 절감 가능성을 제안할 수 있었다.

주요어 : 공비 증류 , 클로로메탄, 희박상태 활동도 계수.
학 번 : 2017-27898

목 차

제 1 장 서 론 1

제 1 절 연구 배경 1

제 2 절 관련 산업 동향 2

제 2 장 연구 공정 5

제 1 절 연구 공정 5

1. 염화메틸렌/클로로폼 제조공정 5

2. 세척 및 정제 공정 8

제 2 절 Karl Fischer 전량 적정법 11

제 3 장 열역학적 모델 13

제 1 절 NRTL-RK 17

제 2 절 아제오트로픽 증류 (공비증류) 19

제 3 절 Infinite-dilution activity coefficient. 25

제 4 장 실험 (공정 모사) 26

제 1 절 정상상태 모사 26

제 2 절 Process 모사 결과 34

1. Column-1(수분제거 증류탑) internal check 36

2. 추가 공급 초순수 (Feed water) 공급량 변화 40

3. Activity coefficient in Column-1 증류탑 하부 제품 41

제 5 장 결론 44

제 1 절 요약 44

제 2 절 후속연구 45

참 고 문 헌 46

표 목차

[표 1] Recommended property methods for chemical in Aspen. [6] 15
[표 2] Column internal summary. 28
[표 3] 증류탑 design parameters in Aspen plus. 30
[표 4] Column-1 bottom product analysis. 31
[표 5] 공정모사 운전 정보. 33
[표 6] Process model comparable. 35
[표 7] Calculated activity coefficient in Column-1 하부 제품 (물 함유량 30 ppm). 41

그림 목차

[그림 1] 클로로메탄 생산 공정 개략도.....6
[그림 2] Water removal process in chloromethanes process..10
[그림 3] 전량적정법, 용적적정법 개략도.....11
[그림 4] Property method 대분류.....13
[그림 5] Recommended property methods guideline in Aspen. [7].....16
[그림 6] Two column distillation system in binary heterogeneous azeotrope. 21
[그림 7] Distillation to dry organic that is partially miscible with water.....22
[그림 8-1] y-x diagram for 염화메틸렌/물. 23
[그림 8-2] y-x diagram for 클로로폼/물.....24
[그림 9] Column-1 internal tray geometry.....29
[그림 10] Column-1 bottom product analysis result trend (Chloromethanes 내 물 함유량). 31
[그림 11] Activity coefficient estimation in Aspen plus.....32
[그림 12] 증류탑 internal hydraulic condition in Stage 1,2(Packed).....37
[그림 13] 증류탑 internal hydraulic condition in stage 3(tray). 38
[그림 14] 증류탑 internal hydraulic of vapor flow in each stage. 39
[그림 15] 증류탑 internal hydraulic of liquid flow in each stage. 39

[그림 16] 수분공급량 변화에 따른 물층(water phase)부피 변화. 40
[그림 17] activity coefficient in Column-1 bottom liquid product (물-염화메틸렌). 42
[그림 18] activity coefficient in Column-1 bottom liquid product (물- 클로로폼).....43

제 1 장 서 론

제 1 절 연구 배경

석유 화학 공장과 같은 장치산업은 주로 많은 에너지를 사용하는 설비가 많다. 화학 공장에서 에너지의 절감은 지속적인 발전과 제품 경쟁력 확보를 통한 생존을 위하여 필수적이다. 본 연구의 공정은 염화메틸렌(Methylene Chloride, CH_2Cl_2), 클로로폼(Chloroform, $CHCl_3$)를 생산하는 공정이며, 1991년 도쿠야마에 의해 설계되어 현재까지 운전되고 있다. 생산 공정에서 가장 에너지를 많이 사용하는 제품분리, 정제 설비의 경우 많은 연구와 데이터가 축적된 편이다. 그러나 상대적으로 에너지 사용량이 적어 등한시되어왔던 제품분리/정제설비의 전 단계인 수분제거 공정의 경우 스팀과 초순수 등 유틸리티 등의 절감을 위한 공정 개선을 위한 검토과정에서, 실제 운전과 최초 설계 당시의 운전예상치와 많은 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 개선을 위하여 운전에 대한 명확한 이해와 데이터가 기반이 되어야 하지만, 관련 정보가 제한적이었으며, 설곗값과 실제 운전간 발생하는 값들의 많은 오차는 기존 정보의 신뢰성을 보증할 수 없었다. 기초 자료 없이 주요하게 수분제거 공정에서 분리를 위해 오히려 물을 공급하는 이유와 설계치와 현저하게 스팀사용량이 발생하는 이유 등을 알지 못하는 상태에서 시행착오 방식 등으로 개선을 진행하는 것은 단순 제품불량의 초래 외에도 전체 공정, 설비의 안전성을 위협할 수 있는 등, 많은 위험성을 가지고 있다. 따라서 운전방식의 변화 등 개선을 위해서는 관련 기초자료 확보가 필수적이라 판단하였다.

공정에 활용가능한 데이터화를 위하여 수분제거 공정을 컴퓨터를 활용한 정상상태 모사를 진행하고, 현 상태 운전에 대한 연구 및 정상상태 모사에 있어 가장 정확한 수준의 예측을 가능하도록 하는

열역학적 모델의 선정 후 해석하는 방법을 선정하여 연구를 수행하였다. 이러한 공정 모사를 바탕으로 실제 운전과 제품의 분석 수치를 기반으로 일치화 시키는 작업을 추가로 진행하고 개선할 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 설치되어 있는 증류탑의 물리적 데이터를 바탕으로 현재 설비의 운전 수준과 최대 처리용량을 검증하는 순서로 진행하였다.

연구 결과의 수치해석과 결괏값은 설비의 운전의 명확한 운전방안의 이해 및 설비 성능의 한계점을 파악하고 공정의 유틸리티 사용 절감 등과 같은 추가적인 최적화를 찾아가는 발판이 되는 정보를 제시하는 데 의의가 있다. 또한 이러한 데이터의 정립은 운영간 노하우를 확립하고 정보를 패키지화 한다면 장치를 통한 제품만이 아닌 설비운영 노하우 자체를 초기 설계 라이선스처럼 상품으로 가치를 가지는 기회가 될 것이다.

제 2 절 관련 산업 동향

본 생산공정에 가장 많은 영향을 끼치게 되는 것은 염화불화탄소 (Chlorofluorocarbon, CFCs)규제에 관한 몬트리올 의정서 및 온실가스 배출감소를 위한 기후변화협약이다

유엔환경계획 국제기구 (UNEP)에서는 CFCs화합물에 의한 오존층파괴를 막기 위해 1987년 9월에 CFCs화합물의 생산 및 사용을 규제하기로 하는 몬트리올 의정서를 채택하였다. 이 의정서는 1989년 1월부터 발효됨과 동시에 가입하지 않은 국가에 대한 제재수단으로는 CFCs 대체품 및 신기술의 이전금지와 CFCs가 사용된 모든 제품의 수출입 금지 조치 등 강력한 압박을 단행하였다. 몬트리올 의정서상의 규제 현황은 1차 규제의 경우, 프레온가스를 포함한 할론가스 등 특정물질의 경우 1998년부터 단계적으로 감축하여 2010년부터 신규 생산 및 수입의 전면금지가 주 내용이며, 2차 규제의 경우 수소 염화불화탄소 (HCFCs)에 대하여, 2013년부터 규제가 시작되며 해당

기준은 2009~2010년도 평균, 생산 소비량을 기준으로 하여 단계적으로 감축하여 2030년에 전량 폐지함이 주요 내용이다.

추가로 1989년 4월에는 헬싱키에서 기존 채택된 의정서 내용의 강화를 통해 20세기 내 CFCs를 전면적으로 폐기할 것을 선언하였다. 이후 1990년 6월 영국의 런던에서의 유엔환경계획 국제기구 회의에서 CFCs 폐기 일정을 1995년까지 CFC 50% 1997년까지는 85% 2000년에 전폐하기로 하였다. 또한 기존의 규제되는 CFCs이외에 10품목의 CFC, 메틸 클로로폼과 사염화탄소를 추가하여 규제하기로 하고 새로 규제되는 CFC는 기존의 규제 CFCs와 같은 일정으로 감축하여 메틸 클로로폼은 2000년까지 70% 감축하고 사염화탄소의 경우, 2000년까지 사용을 전면 금지키로 하였다. [1]

우리나라의 경우는 1992년 5월 27일부터 몬트리올 의정서 가입국이 되었으며, 「오존층 파괴물질에 관한 몬트리올 의정서」와 「오존층 보호를 위한 비엔나 협약」의 원활한 시행을 위하여 1991년 1월 14일 “오존층 보호를 위한 특정 물질의 제조 규제 등에 관한 법률”을 제정하였으며 이 법률은 특정물질의 제조 및 사용 등을 규제, 대체물질의 개발과 이용 촉진, 특정물질의 배출 억제와 사용 합리화 등의 효율적 추진 등이 법률 제정의 주요 목적이었다. 위 법률은 92년 1월 1일부터 시행되어 현재 2018년 9월 18일 최종 개정을 거쳐서 규제가 강화되고 있다. [2]

추가로 본 공정의 제품인 염화메틸렌, 클로로폼, 사염화탄소에 영향을 주는 협약으로 전 지구적인 환경오염을 유발하는 지구 온난화의 피해를 막기 위한 기후변화협약이 있다. 이 협약은 1994년 3월 21일 발효되어 온실가스[①] 배출억제를 통해 대기오염방지를 위한 국가 간의 협약이며, 주요 협약으로는 1990년 11월 제네바 회의 (선진국들의 온실가스 배출을 2000년까지 현재 수준 유지), 1997년 교토 회의

[①] 이산화탄소와 메탄, 아산화질소 3종 이외에 대체 프레온가스인 HFCs, PFCs의 6종

(선진국 38개국의 2008년부터 이산화탄소, 메탄 등의 온실가스 배출량을 90년도 대비 5.2% 감축)가 있다. [1]

클로로메탄은 직접적 규제대상은 아니지만, 클로로메탄을 주원료로 하는 HCFs의 규제로 인하여[②] 생산가능량의 감소로 원료의 수요가 감소가 되어 해당 제품으로의 생산/소비량이 영향을 받는 경우이다. 이러한 규제와 함께 용매로써의 클로로폼, 재활용/재사용 기술의 향상은 결과적으로 염화메틸렌을 제외한 클로로폼, 사염화탄소 등의 수요가 감소하는 현상으로 이어졌다. 이에 따라 염화메틸렌, 클로로폼, 사염화탄소를 생산하는 업체에서는 염화메틸렌 생산 최대화 운전으로 최초 설계대비 생산비를 달리하여 운전하는 추세이다.

[②] HCFs 40종(염화불화탄소)의 경우, '15년부터 10 % 감축을 시작으로 '25년 67.5 %. '30년 97.5 %, '40년 전폐를 목표로 점차 감축일정을 설정하였다.
(자료 : 산업통산자원부 2016년 '17년도 특정물질 제조.수입 및 판매계획 확정 자료 발췌)

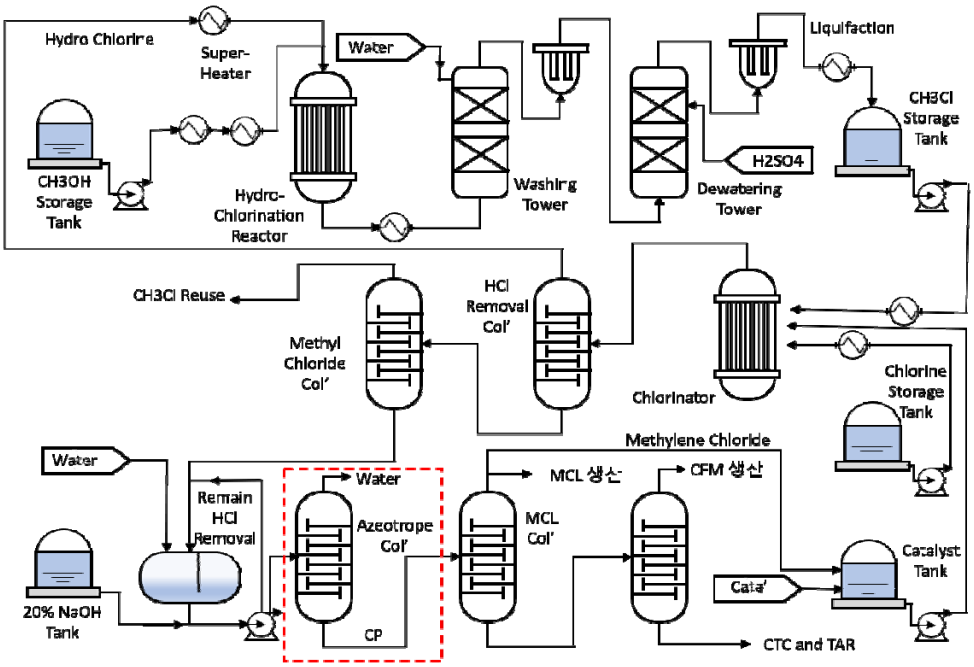
제 2 장 연구 공정

제 1 절 연구 공정

1. 염화메틸렌/클로로폼 제조공정

염화메틸렌의 제조공법은 메탄의 염소화를 통해 만들어지기도 하나 제조과정에서 독성의 포스겐이 함께 제조되는 단점이 있다. 이 공법은 보통 400-450도에서 수행된다. 이 반응은 자유라디칼 연쇄반응이다. 1.7의 CH_4/Cl_2 공급비에서 전형적인 생성물 분포는 염화메탄 (58.755), 염화메틸렌 (29.3%), 클로로폼 (9.7%) 그리고 사염화탄소 (2.3%)이다.

염소화 반응은 약 95kJ/mol(HCl)의 높은 열을 발생한다. 처음단계는 Cl-Cl결합의 분열 (결합에너지 = +584.2kJ)이며, 반응은 심한 발열 반응이며, 반응속도가 매우 빨라 전통적인 열전달 방법으로는 온도조절이 어렵다. 반응혼합물의 열용량에 의해 조업에 적절한 범위의 반응온도를 조절할 수 있도록, 일반적으로 상당히 과량의 메탄을 사용하거나, 사염화탄소를 재순환시킨다. 생성된 가스는 냉각되고, 염화수소를 제거하기 위해 물로 세척하며, 가성소다 용액에 흡수시키고, 냉각하여 염화메탄들을 액화시킨다. 전환되지 않은 메탄은 재순환하며, 염화메탄들은 증류에 의해 분리된다. 생성물 분포는 염소에 대한 메탄의 양을 변화시킴으로써 어느정도 조절될 수 있다. 더 많은 염소가 치환될 생성물의 수율을 증가시키기 위해서, 염화메틸, 염화메틸렌, 클로로폼이 반응단계에 재 순환될 수 있다.



[그림 1] 클로로메탄 생산 공정 개략도

메탄올을 이용한 염화메틸렌, 클로로폼의 생산공정이 실제 주요 공법이며, 본 연구 보고서 역시 이 공법을 사용한다. 이는 메탄올을 원료로 원료인 염화메탄(Methyl Chloride, CH_3Cl)과 염소가 촉매下에서 Chlorination 반응으로 생성되며, 이때, 부산물인 사염화탄소와 염화수소가 생성된다. [그림1]에 개략적 도식도를 표시하였다.

반응의 메커니즘은 염소 라디칼과 기폭제로 작용하는 촉매로 인함이다. 열에 의한 촉매의 분해는 자유 라디칼을 형성하고 자유 라디칼은 염소에 영향을 미쳐 반응을 시작하게 된다. 그렇게 되면 염소가 라디칼을 형성하게 되면서 염화메탄의 Chlorination화를 진행시키는 것이다.

이후 정제 및 분리되어 생성되는 제품인 염화메틸렌은 시장성이 광범위하고 다양하다. 용도는 페인트 제거제 (40~50%), 및, 그리스제거, 아세트산 셀룰로오스 등의 용매, 커피의 디카페인화, 폴리우레탄폼의 발포제, 파라핀의 추출 등 솔벤트/추출 용제로 사용된다.

기타 용도는 메틸화시약 (Methyating Agent)이고, 또한 가솔린 노킹방지 첨가제로서 사용되는 사메틸납 (Tetramethyl Lead)의 제조시 주 원료, 또한 실리콘수지를 만드는 과정에서 사용되는 메틸실란 (Methylsilane)의 제조의 원료이다.

$CH_3 + Si \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2, CH_3SiCl_3, (CH_3)SiCl$ (2-1)

※ 250~600℃ 촉매 하 반응.

클로로폼의 과거 주요 용도는 불화수소와 반응하여 주로 한 냉각 유체인 Chlorodifluoromethane의 제조로 대부분이 소비되었다.

$CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHClF_2 + 2HCl$ (2-2)

최근에는 Tetrafluoro ethane (TFE)의 전구체로 일본을 중심으로 수요가 이동되고 조금씩 증가되고 있다. 이는 TFE는 Poly-tetrafluoroethylene (PTFE)와 같은 테프론 일라스토머의 원료로 사용된다.

사염화탄소는 기존 오염화안티몬 ($SbCl_5$) 촉매를 사용하고 불화수수와 반응하여 Chlorofluorocarbon제조에 원료로 사용된다.

$CCl_4 + HF \rightarrow CCl_3F + HCl$ (2-3)

$CCl_4 + 2HF \rightarrow CCl_2F_2 + 2HCl$ (2-4)

형성된 혼합물은 Trichlorofluoromethane (FREON-11)과 Dichlorodifluoromethane (FREON-12)으로 이루어져 있다. 이들 화합물은 에어로졸과 냉매로서 사용된다. [3] 1장에서 언급한 것과 같이 CFC는 오존층을 파괴하기 때문에, 이들 화합물의 생산이 매우 감소되고 있고 특히 사염화탄소의 경우, 추가적인 정제를 하지 않고 소각처리를

진행하는 추세이다.

또한 오존층에 영향을 주지 않는 CFC대체 물질을 찾기 위한 연구가 많이 수행되고 있다. 이들 가운데 FREON-11 대체물질로 HCFC-123 ($HCCl_2CF_3$)를 그리고 FREON-12 대체물질로 HCFC-22 ($CHClF_2$)를 에어컨, 냉동, 에어로졸, 폼(foam)에 사용한다. 이들 화합물은 오존 감소값이 1인 Freon-11에 비해 오존층을 훨씬 덜 감소시킨다. Freon-11에 배교하여 HCFC-123과 HCFC-22의 오존 감소값은 각각 0.02와 0.052를 나타낸다. [2]

2. 세척 및 정제 공정

메탄올, 염화메탄을 이용한 대량생산 반응으로 나오는 가스와 액체에는 미정제 클로로메탄 (Crude Chloromethanes)이 포함되어 있고 또한 부산물인 염화수소(HCl)와 미반응 염화메탄, 그리고 극미량의 미반응 염소 (Cl_2)가 포함되어 있다. 반응기 후공정에서 증류탑을 통한 회수공정을 통해 미반응 염화메탄을 회수, 순환하여 재사용하며, 부산물 염화수소를 제거하는 증류탑을 운용한다. 분리된 염화수소는 본공정의 원료인 염화메탄을 합성하는 Hydro-Chlorination공정의 원료로 사용된다.

염화메탄과 부산물 염화수소가 제거된 미정제 클로로메탄에는 제거되지 않은 미량의 염화수소가 남아있으며, 이는 차후 제품의 산도(acidity)에 영향을 준다. 이를 제거하기 위해 물을 이용한 염화수소의 추출 및 20% 가성소다와의 중화를 통해 잔여하는 염화수소를 제거한다. 해당 공정으로 인해 HCl은 전량 제거되지만 본 공정으로 인하여 미량의 수분이 녹은 상태로 후단 정제공정으로 보내지며, 수분을 제거하지 않을 경우, 염화메틸렌, 클로로폼, 사염화탄소등의 가수분해등을 유도하여 설비의 부식을 발생시키기 때문에 수분제거 공정이 필요하다. 아래의

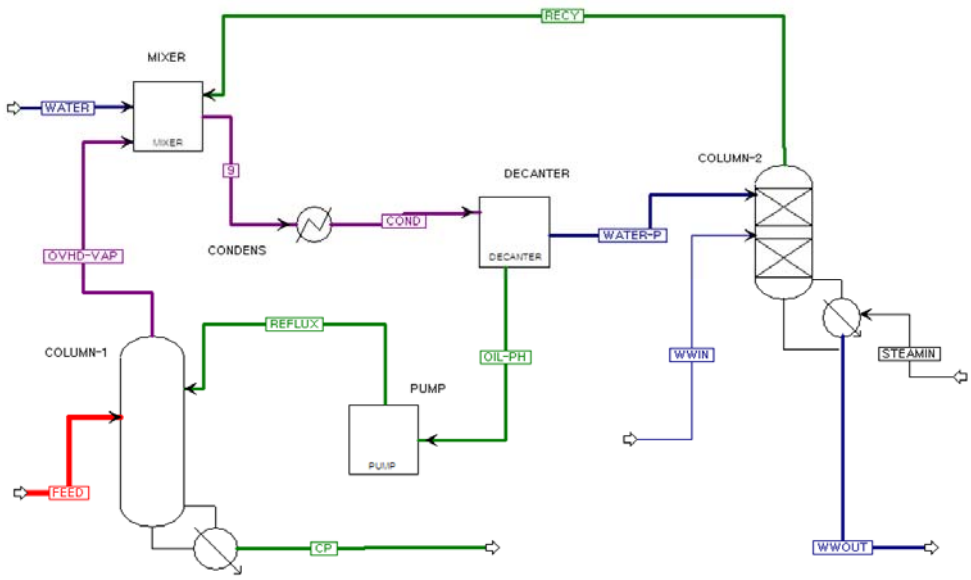
반응식 (2-5)은 특정 분위기에서 수분과 사염화탄소가 만나서 포스겐과 염산이 만들어지는 반응을 나타내었다. [4]

$$CCl_4 + H_2O \rightarrow COCl_2 + 2HCl \qquad (2-5)$$

미정제 클로로메탄은 수분제거 공정을 거쳐 수분을 50 ppm이하로 제거한 뒤 염화메틸렌, 클로로폼으로 각각 분리하는 정제 공정으로 공급된다. 본 연구보고서의 범위는 상기 공정 내 수분을 제거하는 공정의 모사를 진행하고, 최적화하는데 있다.

수분제거타워(이후 Column-1)은 미정제 클로로메탄내 염화수소를 제거하고 중화한 뒤 이후 설비인 액-액 분리기 (Gravity Decanter)에서 하부의 유기물층(Oil phase) [③] 로 분리된 미정제 클로로메탄 내 미량의 수분을 (1000 ppm 이하) 탑 상부로 공급하여 수분을 제거하는 타워이다. 또한 액-액 분리기 에서의 상부의 물층(Water Phase)는 Chloromethanes Stripper (이후 Column-2)로 보내져 처리되며, 분리된 상부의 가스를 응축시켜(클로로메탄 Vapor)회수한다. Column-1은 최초 설계 시, 대기압 운전되도록 설계되었으며, 공급 유틸리티(Cooling Water 등) 및 증류탑 상부 가스응축기 열교환수준에 따라서 미압의 (0.0~0.4kg/cm^{2}G) 가압 운전으로 된다. Column-1의 물을 포함한 증류탑 상부 가스상(OVHD Vapor)은 응축기를 통해 열교환 후 응축되어지고, 이 과정에서 타워에서 제거되는 수분과 원활한 상분리를 위해 공급되는 과량의 수분이 함께 응축기전으로 공급된 후 액-액 분리기에서 유기물층은 Column-1으로 재순환되고, 물층은 Column-2로 공급되어 처리된다. 해당 공정은 [그림1]의 그림 내, 붉은색 점선으로 표기된 부분이며, 상세 공정은 아래 [그림 2] 항목과 같다.

[③] 클로로메탄을 포함한 유기물층 (Oil Phase)는 물층(Water Phase)보다 비중이 높아 하부로 분리된다.

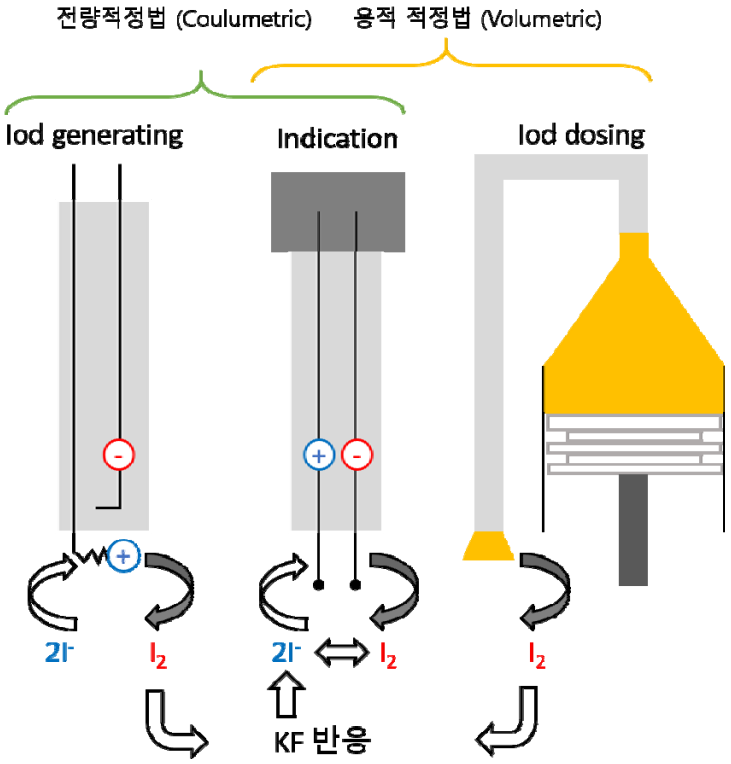


[그림 2] Water removal process in chloromethanes process.

Column-1의 하부에는 수분이 제거된 (50 ppm 이하) 클로로메탄은 후단 정제 증류탑에서 비등점에 따라 각각 염화메틸렌, 클로로폼으로 정제되고 잔여 사염화탄소는 소각하여 제거되는 이후 공정으로 이송된다.

제 2 절 Karl Fischer 전량 적정법

Karl Fischer 전량 적정법 (coulometric method)은 용매속에 포함된 수분량을 측정하는 방법 중의 하나로, 일반적 범위수분을 측정하는 용량적정법(Volumetric method)에 비하여 미량 수분측정에 유리한 방법으로, 전극에서 발생되는 전류량을 이용하여 측정하는 방법이다.



[그림 3] 전량적정법, 용적적정법 개략도.

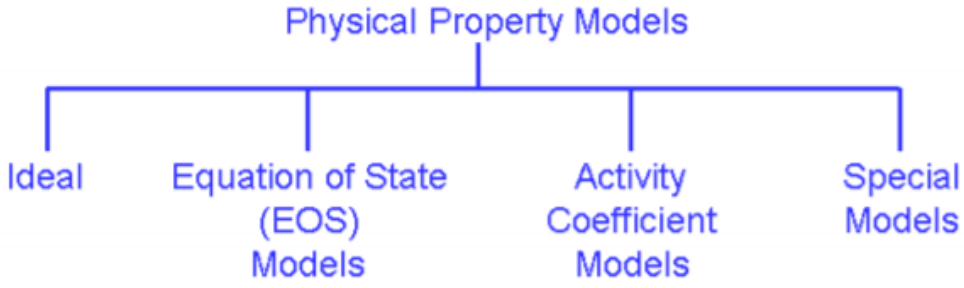
본 연구보고서에서 유기물내 수분량을 측정하는 설비는, Coulometric KF titration로 하였으며, 설비의 설정은 Generating

electrode(전류를 흘려주는 전극)을 400mA로하여 1초당 약 0.23mg의 수분을 측정해내고, 흘려준 전류량과 시간을 통해 기기가 자체적으로 수분 함유량을 보여주도록 하였다.

전기량적정법은 ppm range에서의 수분을 측정하는데 유리하므로, 본실험에서 Coulmn-1 BT 클로로메탄 및 액-액 분리기하부 유기물층등 유기물내의 ppm 단위 수분을 측정하는데 사용하였다.

제 3 장 열역학적 모델

상용화된 공정 모사 프로그램을 사용함에 있어서 가장 중요한 것은 올바른 상평형/열역학적 모델선정이다. 최적의 열역학적 모델의 선정이 핵심이면서 적절한 열역학 모델의 선정을 하여야 실제 공정조건과 가장 유사한 모사가 가능해진다. 또한 이후 다양한 운전변화 사례 검토 시, 실제와의 오차를 최소화할 수 있다. 모사하고자 하는 공정의 구성요소와 운전 압력 등을 고려하지 않고 임의로 열역학 모델식을 선정하게 되면 전혀 다른 결과의 물성치를 제공하게 되는 오류를 범하게 된다.



[그림 4] Property method 대분류.

열역학적 모델은 위 [그림4] 와 같이 크게 4가지로 나뉜다. 위에서 언급한 것과 같이, 모델은 모사하고자 하는 공정의 온도, 압력, 물성의 조성 등에 따라 선정하는 것이 일반적이며, 아래[그림 5]와 같이 기본적인 가이드를 기초로 모델을 선정하는 방법이 있다.

이상기체방정식을 따르는 혼합물은 거의 없으며, 실제 공정을 모사함에 있어서 공정 조건이 매우 낮은 압력에서 기-액 평형 (Vapor-liquid equilibrium-VLE)인 조건과 같은 경우는 주로

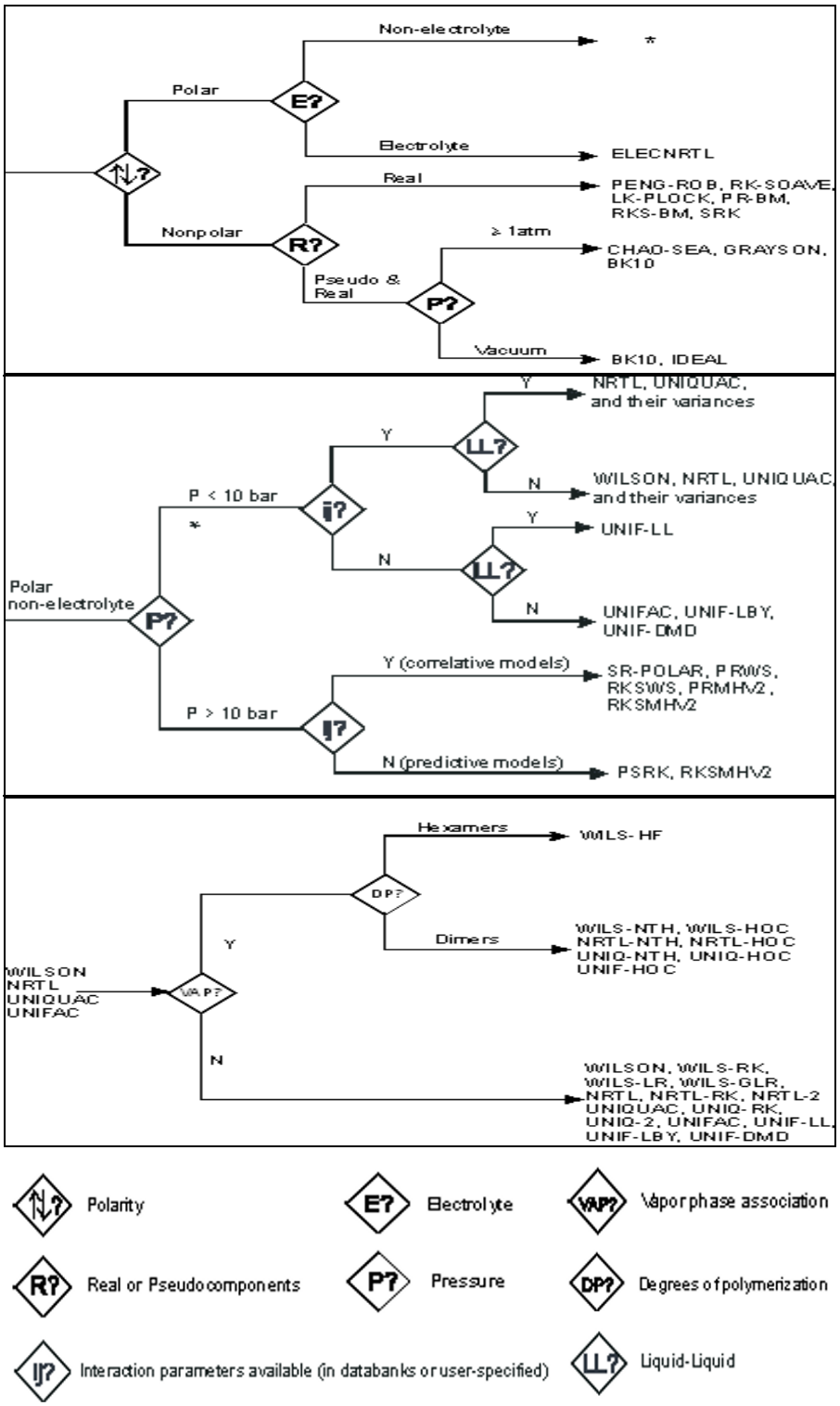
Equation of state (EOS)모델을 사용하게 되며, EOS모델의 주요한 모델에는 Peng-Robinson과 Soave가 수정한 Redlich-Kwong모델이 있다. 그리고 액-액 평형(LLE)을 이루는 모델에는 주로 G^E 모델 (또는 Activity coefficient model)이 사용되며 Activity coefficient model의 주요 모델에는 NRTL 과 UNIQUAC이 있다. 그 외 산, 염기의 해리와 같이 전해질을 포함한 모델, 아민, 스팀, 고체 거동등을 취급하는 모델에서 더 나은 접근성을 보이는 Special 모델로 나뉜다. EOS 모델과 활동도 계수 모델 등에는 각각 장/단점이 존재하는데, EOS 모델의 경우 액-액 분리 등과 같은 거동을 정확하게 표현하지 못하며, G^E 모델의 경우는 LLE의 압력에 따른 영향을 효과적으로 표현하지 못한다. 그러므로, EOS- G^E 모델 이 클로로메탄의 수분제거 공정에 적합할 것으로 판단하였다.

본 연구보고서에서는 상기의 이유로 공정 모사를 활동도 계수 모델 중 NRTL-RK모델을 선정하였다. NRTL 모델은 액체상의 fugacity 등과 같은 물리적 성질을 계산하는데 사용되며, 비이상성을 가지고 있는 액체혼합물에서 사용되는데 적절하기 때문이다.

또한 액상의 비이상성을 예측하기 위해서는 Binary interaction parameter 가 필요하며 이러한 내용은 LLE-ASPEN binary data bank의 내용을 참조하였으며, 본 공정에서 액-액평형은 가장 중요한 점 중의 하나이다. 그에 반해 가스상의 경우 비이상성의 정도가 미비하기에 기상의 fugacity 계산은 Redlich-Kwong 방정식을 사용하여 물리적 성질을 계산한다. 이러한 방식으로 두가지 상태방정식을 적용하여 기액 상평형을 추산하는 접근 방법을 two model approach라고 한다. 특히 클로로메탄과 물은 대기압에서 액체 단일 상이 아닌 부분혼합계를 가지는 액체혼합물이 되므로 단순 상태방정식 모델보다 잘 추산할 수 있다. [5]

[표 1] Recommended property methods for chemical in Aspen. [6]

Application	Recommended property methods
Azeotropic separations Alcohol separation	WILSON, NRTL, UNIQUAC and their variants
Carboxylic acids Acetic acid plant	WILS-HOC, NRTL-HOC, UNIQ-HOC
Phenol plant	WILSON, NRTL, UNIQUAC and their variants
Liquid phase reactions Esterification	WILSON, NRTL, UNIQUAC and their variants
Ammonia plant	PENG-ROB, RK-SOAVE
Fluorochemicals	WILS-HF
Inorganic Chemicals Caustic Acids Phosphoric acid Sulphuric acid Nitric acid Hydrochloric acid	ELECNRTL
Hydrofluoric acid	ENRTL-HF



[그림 5] Recommended property methods guideline in Aspen. [7].

제 1 절 NRTL-RK

Aspen plus V10에서 제공되는 NRTL-RK식은 액상에서 NRTL을, 기상에서 Redlich-Kwong (RK)식을 적용하여 모사하는 방식이다. NRTL식은 다성분계의 상평형을 각각의 이성분계에 대하여 G_{ij}, G_{ji}와 α_{ij} 3개의 상호작용 매개변수로 추산할 수 있으며, 두개의 매개변수를 가지는 Wilson식에 대비해 물-클로로메탄과 같이 부분혼합(Partial miscibility)를 가지는 용액에도 적용할 수 있어 액-액 상분리를 추산할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 매개변수가 3개이면, 국소해를 찾게 될 가능성이 있기 때문에, 세번째 매개변수에 대하여 기/액 평형의 경우 0.3을, 액/액 평형계의 경우 0.2를 사용한다. 또한 추가적인 매개변수는 상기 언급한 것과 같이 limited miscibility range를 예측할 수 있으나 매개변수간 의존성이 없기 때문에 더 많은 실험 데이터가 필요하다.

N성분계의 i 성분의 Activity coefficient는 아래의 다음식으로 구해진다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{N} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^{N} G_{lj} x_l} + \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{N} G_{li} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^{N} x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^{N} G_{li} x_l} \right) \right] \quad (3-1)$$

$$\tau_{ji} \equiv \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (g_{ji} = g_{ij}) \quad (3-2)$$

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

($g_{ij} = g_{ji}$), ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) 가 NRTL 식의 매개변수이면서 α_{ij} 라는 보정항적인 매개변수가 첨가된 것이 특징이다. [8]

여기에서 기상의 압력을 계산하기 위한 Redlich-Kwong(RK) 식 Van-der-Waals equation의 attractive pressure term에

Temperature dependence와 size parameter를 첨가하여 보완된 상태방정식이다. 그래서 두 물질간의 상호인력항을 온도의 루트에 반비례하는 함수로 표현하여 전체적 함수의 형태로 식을 변형하한 것이 Redlich-Kwong 상태 방정식(1949)이다.

제 2 절 아제오트로픽 증류 (공비증류)

공비점(azeotropic point)는 기액평형곡선 또는 XY선도라 불리는 2성분계의 기액평형선도에서 평형곡선과 y = x의 직선과의 교점을 말하며 이는 특정 조성에서 이슬점 곡선과 기포점 곡선이 동일하여 해당 조성에서는 끓는 액체와 증기와 정확히 동일한 조성으로 생성하게 되는 점과 동일한 의미를 가진다. 해당 조성의 유체는 증발에 따라 그 조성이 변화하지 않으며 이러한 지점에서는 단순 증류에 의해 분리가 되지 않는다.

일반적인 Liquid 혼합물은 물질간 상대 휘발도 차이를 이용하는 일반적 증류 공정을 이용해 분리한다. 그러나 혼합물의 끓는점이 비슷하거나 공비점을 형성하는 공비혼합물의 경우 일반적인 증류공정을 통해서는 각각의 물질을 고순도 분리하는 것이 불가능하게 된다. 또한 상대휘발도가 1에 근접하게 될수록 증류탑의 비용이 기하급수적으로 증가하게 된다. 이러한 경우 일반적 증류 공정이 아닌 특수한 분리 증류공정을 이용할 수 있다. 특수한 분리 공정에는 공비 증류, 압력변환 증류(PSD) 추출증류, 등이 있다.

공비 증류는 공 액체 혼합물 (Entrainer)라 불리는 임의의 보조 물질의 첨가에 의해 공비 혼합물의 그들의 순수한 성분으로 분리하기 위한 임의의 성분을 추가하여 공비형성을 제거하거나 다른 이원 공비 또는 증류보다 낮은 최소온도/최소압력 공비물을 형성, 또는 액-액 분리기와 조합된 증류등을 말한다.

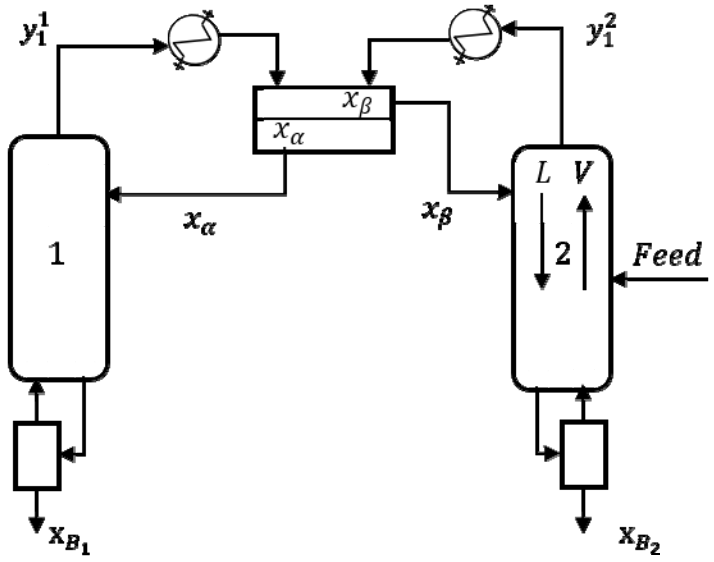
예를 들어 에탄올(ethanol)과 물의 분리공정의 경우, 멤브레인, 흡착과 같은 다른 분리 방법을 제외하고 단순 증류 분리만을 논할경우, 단순 증류를 통해서는 0.8943 mole fraction 이상의 순도를 가질 수 없게 된다.

공비증류는 추출 증류와 비교될 수 있다. 추출 증류는 용매를

첨가한 다음 추출해서 증류하는 방법을 말한다. 첨가되는 용매는 구성성분들의 기-액 평형을 변형시켜 분리가 잘 되게 한다. 또한 첨가된 용매는 분리될 성분들보다 주로 낮은 휘발성을 가진다. 다시 말해 상대적으로 높은 끓는점을 가진 용매가 단순 증류법으로 분리되기 어려운 혼합물에 추가되어 사용된다. 다시 말해 용매의 첨가가 혼합물의 평형을 이동시키고 분리를 쉽게 만든다.

본 공정에서 물과 염화메틸렌, 클로로폼, 사염화탄소의 혼합물에서 물을 분리하는 공정으로, 염화메틸렌, 클로로폼, 사염화탄소를 단일 유기화합물로 가정할 경우, Binary heterogeneous azeotropes로 해석할 수 있다.

염화메틸렌, 클로로폼, 사염화탄소의 추가적인 증류가 이루어지기 전의 혼합물(미정제 클로로메탄)을 하나의 제품, 물 또한 제품(Product)라고 가정할 경우, Binary heterogeneous azeotrope로 볼 수 있으며, 이와 유사한 Two column distillation system은 [그림6]와 같이 표기할 수 있다.



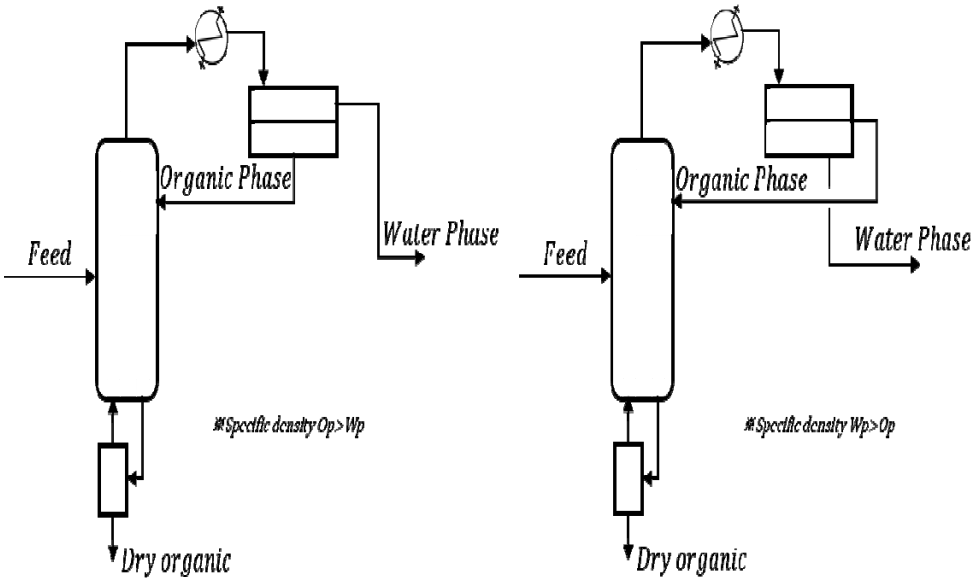
[그림 6] Two column distillation system in binary heterogeneous azeotrope.

[그림6]은 공비점을 가지는 두개의 혼합물의 분리를 위한 두개 증류탑 시스템을 표기하였다. (T-1, T-2)
T- 1은 스트리핑 증류탑으로 액-액 분리기에서의 x_α 성분을 증류하는 증류탑이다. B 물질이 휘발성이 더 강하므로, T-1의 하부에서는 거의 순수한 A(X_{bot1} ~0)을 얻을 수 있으며, 증류탑 상부에서 발생하는 기상(OVHD Vapor) (y_1^1)는 응축되고 다시 액-액 분리기로 들어가게 된다. 액-액 분리기에서 x_α 성분의 경우 T- 1로, x_β는 T-2로 Reflux 된다.

메인 증류탑인 T-2의 경우 B물질이 상대적으로 휘발도가 낮다 그러므로 이 증류탑의 하부에서는 거의 순수한 B(X_{bot2} ~1.0)을 얻으며, 탑 상부에서는 A물질이 많아지면서 응축되어 액-액 분리기로 보내지며 분리되어 순환된다. 그러므로 이 시스템에서 액-액 분리기는 필수적임을 알 수 있었다. [9]

앞서 설명한 것과 같이 미량의 물이 포함된 클로로메탄의 경우 단일 상(single phase)를 형성한다. 다시 말해 작은 양의 물은 클로로메탄 내에 녹아들 수 있다. 물의 양이 증가하면 두개의 상이 형성될 것이다. 유기물질에 녹아 있는 물은 상대적으로 쉽게 제거된다.

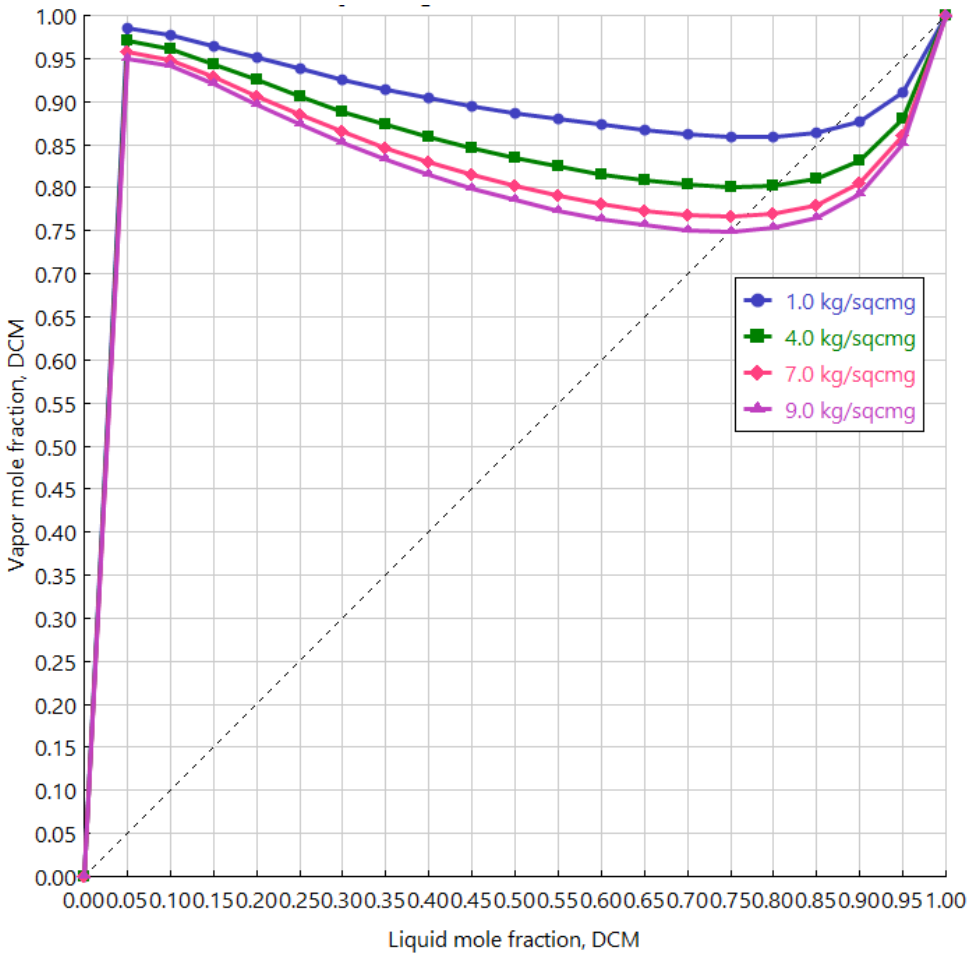
물에 혼합된 미량의 클로로메탄들을 무시한다면, 본 공정은 [그림7]과 같이 부분 혼합 시스템으로 해석하는 것이 모사 측면에서 편리하다. 그러나 폐수 처리를 위한 Column-2(Chloromethanes Stripper)는 필수적이므로 본 연구 보고서에서는 함께 공정 모사를 진행하였다.



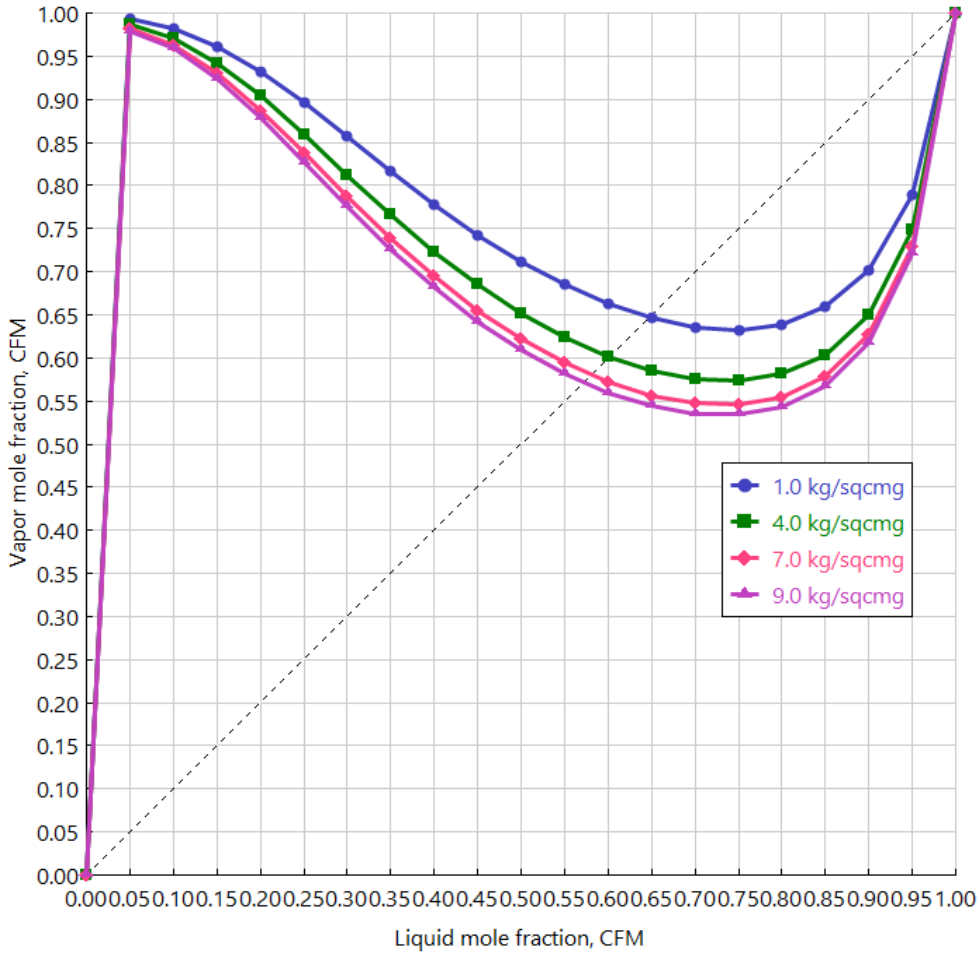
[그림 7] Distillation to dry organic that is partially miscible with water.

염화메틸렌 (CH_2Cl_2)와 물의 경우 상압~9kg/cm^{2}G의 압력변화에 따른 Vapor liquid equilibriums을 확인하기 위해 Aspen plus 내 property binary analysis를 통해 보면 아래 [그림8-1],

[그림8-2] 와 같이 전체 입력된 압력 범위에서 Azeotrope point가 발견되므로, 단순 증류를 통한 분리는 불가하고, 압력변환증류(PSD)공정을 활용하거나 앞서 설명된 Binary heterogeneous azeotropes system과 마찬가지로 두개의 증류탑, 액-액 분리기의 추가적인 장치가 함께 해야 함을 확인 할 수 있었다.



[그림 8-1] y-x diagram for 염화메틸렌/물.



[그림 9-2] y-x diagram for 클로로폼/물.

제 3 절 Infinite-dilution activity coefficient.

무한희석시 활동도 계수(Infinite-dilution activity coefficient)는 Azeotropic 증류와 액-액 분리등에서 양적, 질적인 분석과 예측을 가능하게 해주는 중요한 열역학적 성질로 희석용액의 성질이다. 고순도 분리, 공비 증류, 특수화학물 분리 등과 같은 다양하고 고순도를 요구하는 공정에서 유용하게 사용될 수 있는 인자이다. NRTL을 포함한 활동도 모델은 높은 정확도로 기액평형식을 추산할 수는 있으나 용매입장에서는 고순도, 용질 입장에서는 무한히 낮은 농도의 - 다른 용매분자들에 의해 둘러 쌓인 형태일 때의 활동도계수의 설정은 중요하다. 무한희석 활동도계수를 정확히 알 수 있다면, 비이상성의 극한을 대변할 수 있으므로 공비점의 존재유무와 상호용해도를 만족스러운 정확도로 예측이 가능하게 된다.

무한희석 활동도계수의 정확한 추정을 통해 가질수 있는 주요 이점은 1)이성분계, 다성분계의 기액 평형 데이터의 추정 2)공비, 상호용해도 예측 정확도 증가 3)추출공정에서의 용매선택과 용액의 열역학적 모델개발시 중요 역할 4)비이상성성의 극한 대변함 등이 있다. [10]

무한 희석시의 활동도 계수의 측정은 직접적인 실험결과에 의존하지 않는 측정 및 추정방법등이 연구되어 왔으나 실험한 데이터를 기반으로 하지 않고 혼합물의 열역학적 성질의 예측은 완전한 방법의 개발이 미흡하며 또한 아주 복잡한 문제이다. 직접적인 측정법에는 Head space gas chromatography를 이용한 방법, Ebulliometers를 이용한 방법 등이 있으나 본 연구에서는 무한희석 활동도계수를 NRTL-RK모델로 모사한 뒤 탑저물의 순도를 이용하여 계수를 예측하는 방식을 사용하여 외삽 하여 간단히 γ^{∞}을 추정하는 방식을 사용하였다.

제 4 장 실험 (공정 모사)

공정모사의 진행은 다음과 같이 두 단계로 나누어 진행하였다. 첫 번째로 본 공정을 모사함에 있어서 NRTL-RK모델을 적용하여 모사 시, 실제 공정과 가장 유사한 수치로 예측될 수 있도록 하였다. 또한 이 과정에서 선정된 활동도 계수 모델에서의 희박상태 신뢰 보정을 위하여 실제 공정에서의 분석과 가장 흡사한 수준이 될 수 있도록 무한 희석시 활동도 계수값을 조절해 나가면서 공정에 맞추는 작업을 진행하였다. 두 번째는 위의 설정을 바탕으로 만들어진 공정 모사를 바탕으로 Column-1의 증류탑 internal hydraulic을 계산하였다.

제 1 절 정상상태 모사

염화메틸렌/클로로폼 생산 비율은 원료인 염화메탄과 염소의 공급 비율에 따라 달라지게 되며, 1장에서 언급한 것과 같이 시장상황에 따라서 염화메틸렌 최대 수율 운전을 하거나 클로로폼 최대 수율 운전을 진행하게 된다. 본 실험에서는 최초의 설계치에 따라 생산되는 운전과 설계정도로 전체적인 정상상태를 모사한 뒤 현재 상태의 원료 공급 비율로 생산되는 물성에 맞춰 다시 모사하여 상황을 비교하고, 운전조건의 추가적인 변화가 필요한지 파악하는 방식으로 진행하였다. 염화메틸렌/클로로폼/사염화탄소의 정확한 공급량은 대략적으로 기입하였으며 설계상, 공정운전상 포함 되어있는 수분의 량을 추가적으로 기입하였다. 또한 공정최적화를 위해서는 증류탑 가격과 증기 등 유틸리티 사용량을 포함한 상세한 비용의 산출과 비교가 필요하나, 본 연구에서는 현재 설비에 대한 추가적 투자를 제한한 상태로 공정을 살펴보았다.

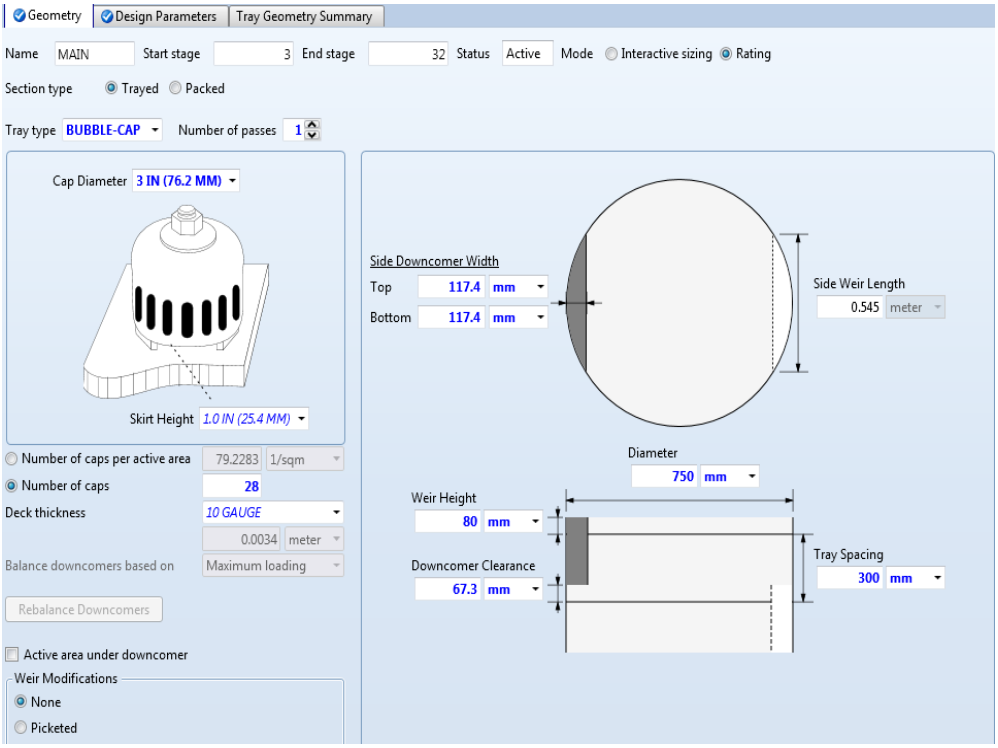
수분제거 공정 모사를 위한 도구는 Aspen plus V10을 사용하였다. 정상상태 모사 및 최적화를 진행 전 현재 공정과 차이점을 분석하고 개선방향을 찾아 나가기 위해서 필수적인 과정이다.
증류탑은 Radfrac을 사용하였다. Radfrac을 선정한 이유는 아래와 같다.

1) Radfac은 Extractive 또는 Azeotropic distillation에 적합하다
2) 2상 및 3상 시스템 나아가 비이상적 거동을 보이는 액상이 존재할 때 aspen 내에서 가장 적합하다.
3) 모사 후 증류탑의 sizing 및 rating이 용이하다.

설계기준 공정 모사를 진행하였을 때, 증류탑 하부 제품의 수분량은 극명하게 Trace로 나타났으며, 설계 기준 대비 1/4의 스팀공급으로도 원하는 순도가 만들어짐을 확인할 수 있었다. 또한 설계기준 모사를 하는 과정에서 증류탑의 물리적 성질(트레이, 패킹 종류등의 정보)등을 아래 [표 2]와 같이 기입하였다. 입력값은 Column-1 제작 시 사용한 도면을 참고하여 기입하였다.

[표 2] Column internal summary.

Column-1	Top stage	Main stage
Start stage	1	3
End stage	2	32
Diameter(m)	0.6	0,75
Section height(m)	0.6	9
Internal type	Packed	Trayed
Tray type	TELLERETTE	Bubble cap
Section pressure drop (bar)	0.00248	0.28110
% approach to flood	66.95	57.49
Limiting stage	2	32



[그림 10] Column-1 internal tray geometry.

그 후 현재상태의 모사를 진행함에 있어, 현재 운전되는 수치를 바탕으로 데이터의 값을 맞춰 나가는 방식을 사용하였다.

1) Column tray/packing rating - Aspen hydraulic analysis- Column-1, Column-2 실제 운전간 수집된 증류탑내 온도 및 압력 및 설치된 증류탑 정보입력. 해당 정보는 아래 [표 3]은 증류탑 internal hydraulic의 계산을 위하여 입력한 사항을 요약하여 항목을 정리하였다.

[표 3] 증류탑 design parameters in Aspen plus.

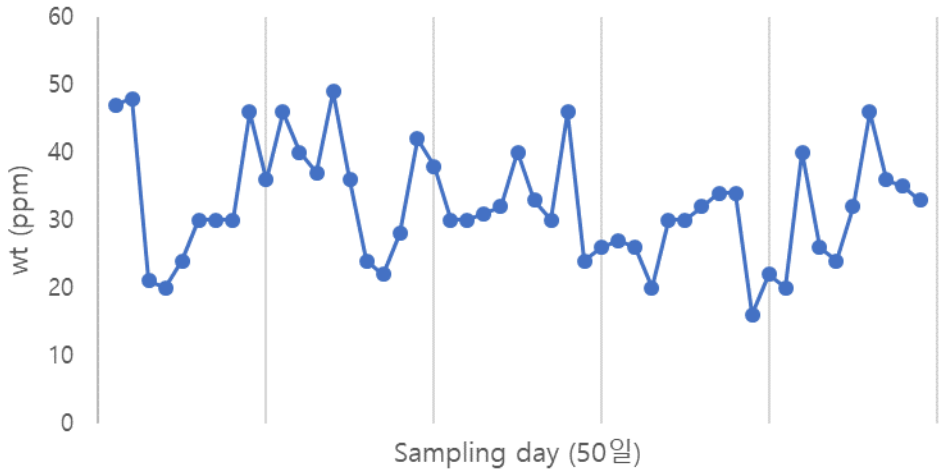
Property	Value	Unit
% Jet Flood and downcomer choke fold for design	80	
Minimum downcomer area/ total tray area	0.1	
Maximum acceptable pressure drop	0.025	Bar
Maximum % jet flood	100	
Maximum % downcomer backup	100	
Maximum % liquid entrainment	10	
Minimum weir loading	4.47098	cm/hr·meter
Maximum weir loading	28.7653	cm/hr·meter
Warning status (% to limit)	10	
System foaming factor	1	
Aeration factor multiplier	1	
Over design factor	1	
Jet flood method	Glitsch6	
Maximum downcomer loading method	Glitsch	

2) 증류탑 온도 분포도를 고려하여 증류탑 내 tray 효율 현실화.

3) 현재 운전 기준을 바탕으로 무한 희석 활동도 계수 값 추정을 위하여 Column-1 하부 제품의 수분량 분석을 진행하였다. 분석방법은 전량적정법을 이용하였으며, 총 50일간 50회 분석을 진행하였다. 분석결과는 [표 4] 와 [그림 10]와 같다. 분석을 통해 최초 모사에서 나오는 수분량 (trace)의 보정을 위해 희박상태 활동도계수의 보정을 진행하였다.

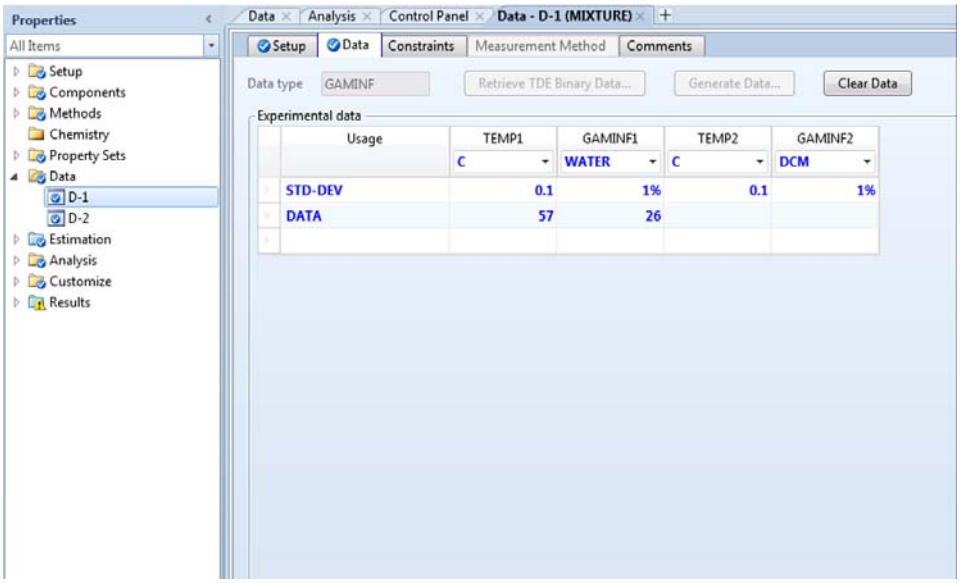
[표 4] Column-1 bottom product analysis.

표준편차	평균	최대값	최소값	분석횟수	Cp	Cpk
8.359	32.18	49	16	50	0.7107	0.7107



[그림 11] Column-1 bottom product analysis result trend (Chloromethanes 내 물 함유량).

- 증류탑 공급 스팀량, Reflux rate, bottom product의 운전 범위 (수분 함유량-50 ppm이하).
- Aspen properties의 “Data tap”의 “GAMINF”값을 증류탑 하부의 온도와 근사값을 [그림 11]과 같이 넣고 값 추정을 진행하였다.



[그림 12] Activity coefficient estimation in Aspen plus.

4) 액-액 분리기 efficiency 반영

- Column-1 Reflux 내 수분량 분석치를 반영한 중력 침강식 액-액 분리기 효율 검증.

- 정상상태에서는 이상적으로 액-액 분리가 완전하게 일어나게 되지만 실제 공정에서 완벽한 상 분리/가 일어날 수 없다. 또한 화학공장에서 일반적으로 사용하는 중력 침강식 액-액

분리기의 경우, 비용과 분리효율을 감안하여 설치되었기에 공정 모사시 실제 분석치를 기준으로 효율의 보정이 필수적이다. [11] 동일한 수준의 유기물층이 나오기 위한 액-액분리기의 효율 보정값은 70% 임을 확인할 수 있었다.

[표 5] 공정모사 운전 정보.

Option	Value		
	최초설계치	실제 운전	추가 모사 120%
공급 온도 (℃)	40	40	40
압력(kg/cm^{2}G)	2	2	2
유량 ※ H_2O 1,000 ppm 동일	8258 kg/hr	8800 kg/hr	10560 kg/hr
제품 생산 비율 (염화메틸렌 : 클로로폼 : 사염화탄소)	0.455 : 0.455 : 0.091	0.569 : 0.379 : 0.052	0.569 : 0.379 : 0.052
모사 목적	Design기준 확인	희박상태 활동도계수의 추정 증류탑 internal Rating	증류탑 rating 및 최대 허용 용량 확인

제 2 절 Process 모사 결과

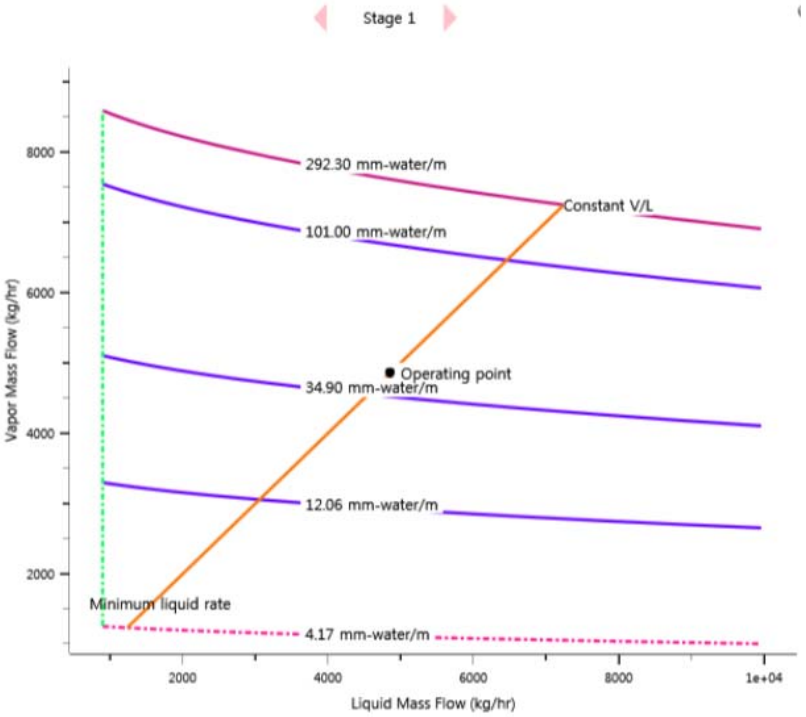
공정모사를 통해 타워의 차압은 0.3 bar의 차압이 걸리는 것을 파악하였으며, 현재수준의 제품순도 운전 대비 제품순도 기준운전 최적화는 약 4.7% 정도의 여유율 (distillate rate)가 있음을 파악할 수 있었다. 이는 최적운전을 통해 공급 유틸리티의 절감이 해당수준만큼 절감될 수 있음을 의미한다. 또한 Reflux의 온도가 공정모사 결과 실제 운전과 비교하여, 상대적으로 낮은 수준으로 운전되고 있음을 파악할 수 있었으며, 이를 통해 상부 응축기공급 냉각수 물량의 조절을 통해 추가적인 유틸리티 절감이 가능할 것으로 예측된다. 실제 운전 대비 Column-2의 경우는 유의미한 개선가능한 결과값을 나타내지 않았다. 실제운전과 공정모사의 결과는 아래 [표 6]와 같다.

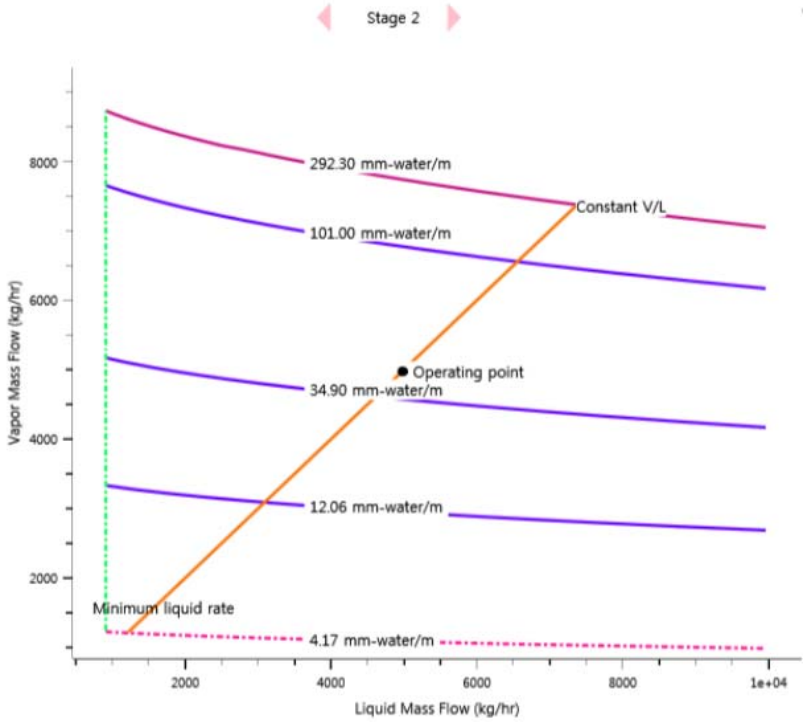
[표 6] Process model comparable.

Column		Value			
		Column -1		Column-2	
		실제 운전	공정 모사	실제 운전	공정 모사
운전압력 (bar G)		0.29	0.29	0	0
증류탑 Pressure drop (bar)		측정불가	0.3	측정불가	0.1
증류탑 형태, 단수		2단 packing + 30단 tray 독립tower	2단 packing + 30단 tray 일체	2단 Packing tower	HETP반영 15단
응축기 타입		Total	Total	none	none
Reflux feed		3.4 m^3/hr	3.31 m^3/hr ※ From L-L Decanter	none	none
제품 순도 (타워 하부)		H_2O 50 ppm 미만 ※ 실제 약 32 ppm	H_2O 50 ppm 미만	Chloro-methanes : trace	Chloro-methanes : trace
온도	FEED	30	40	80	100
	OVHD Vapor	47.2	48	100.3	98
	BTM	56.9	59	101.3	100
	Reflux	27.7	51	none	none

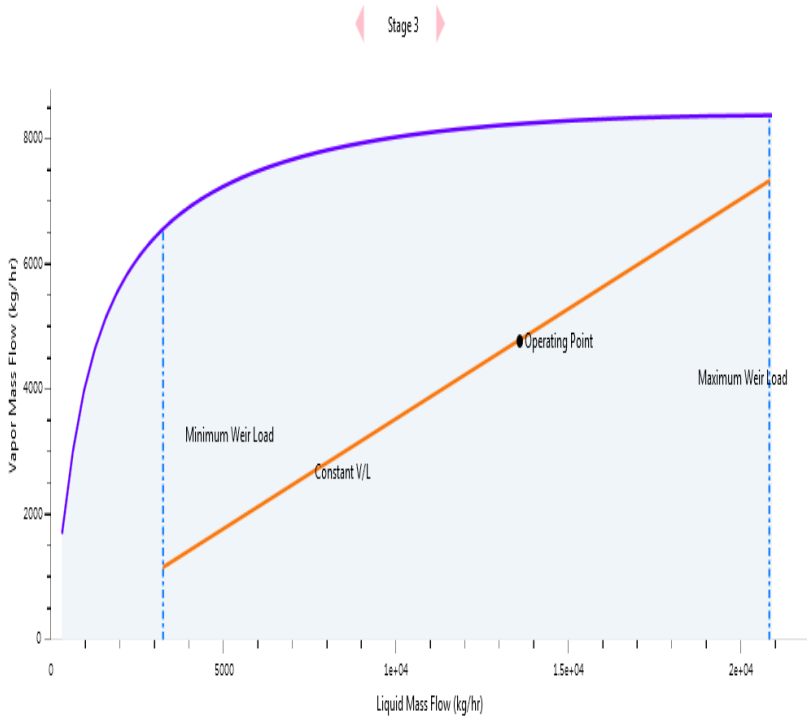
1. Column-1(수분제거 증류탑) internal check

현재 공정 모사 시 Total Pressure drop은 약 0.2835bar, max flood는 약 66%로 매우 양호한 수준을 보였으며, 운전상에 문제가 없음을 확인 할 수 있었으며,120% 공급 운전시 역시 증류탑 운전이 설비 변경없이 가능함을 확인하였다. 추가적으로 차후 시장변화에 따른 생산량 증대를 감안한 증류탑 최대 rating 진행 시, 현재 수준 대비 최대 23% 증대시까지 증류탑 internal 개조 없이 운전이 가능한 것으로 확인되었다. 이때의 Flooding은 80% 이다. 해당 부하가 걸리는 구역은 증류탑 최하부단, 32단이었다. [그림12], [그림,13]에 타워의 Hydraulic 조건을 도식화하여 표기하였다.

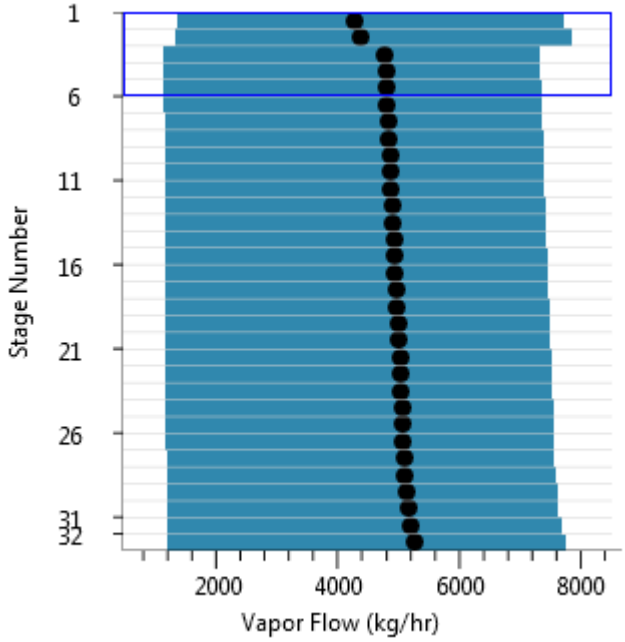




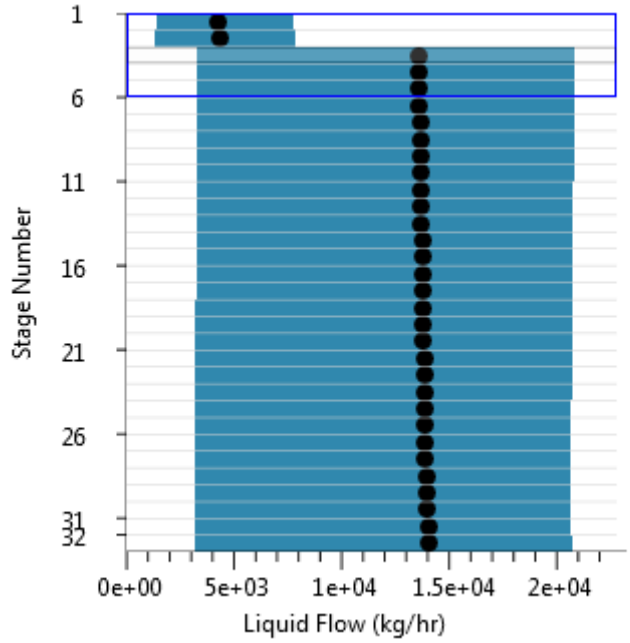
[그림 13] 증류탑 internal hydraulic condition in Stage 1,2(Packed).



[그림 14] 증류탑 internal hydraulic condition in stage 3(tray).



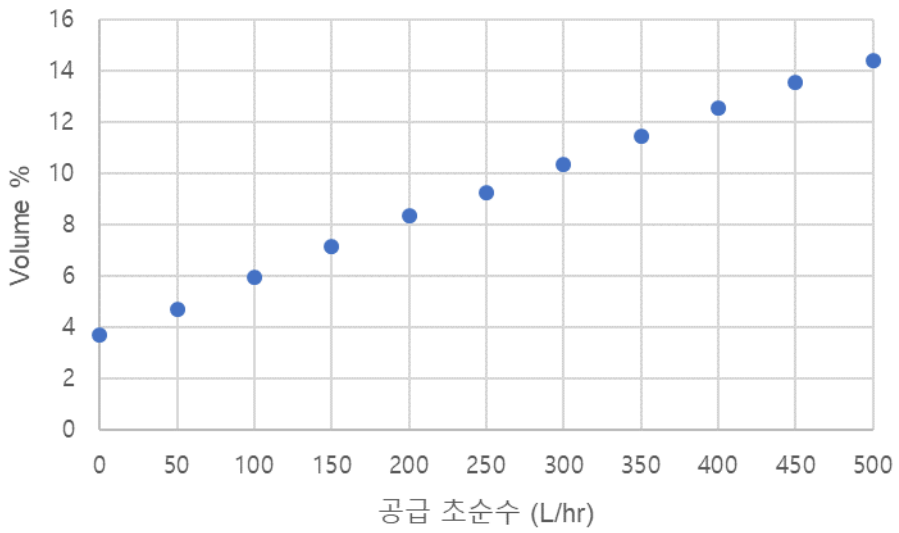
[그림 15] 증류탑 internal hydraulic of vapor flow in each stage.



[그림 16] 증류탑 internal hydraulic of liquid flow in each stage.

2. 추가 공급 초순수 (Feed water) 공급량 변화

정상상태 모사 뒤 Column-1 상부로 공급되는 초순수 물량을 변화를 주며 현상을 파악하였다. 0 kg/hr에서 설계기준(운전기준)인 시간당 510 kg/hr까지 50 kg/hr씩 변화시키며 가며 액-액 분리기에서 나눠지는 부피비율 변화를 확인하였다. 이를 통해 공급되는 물 공급의 이유를 파악할 수 있었다.



[그림 17] 수분공급량 변화에 따른 물층(water phase)부피 변화.

정상 모사 결과 증류탑 상부에서 공급되는 수분의 경우, 설계기준 운전시 부피비율 15% 수준에서의 분리 운전에서 수분량을 0~510 kg/hr까지 변화시킴에 따라 두 액상의 부피비율은 [그림16]과 같이 변화함을 파악할 수 있었다. 액-액 분리기에서 물층(Water phase)의 경우 공급 물량 0 kg/hr에서 4% 수준까지 낮아짐을 확인하였다. 이는 단순 중력 침강식 액-액 분리기에서 유기물과 물을 분리하기 위해서는

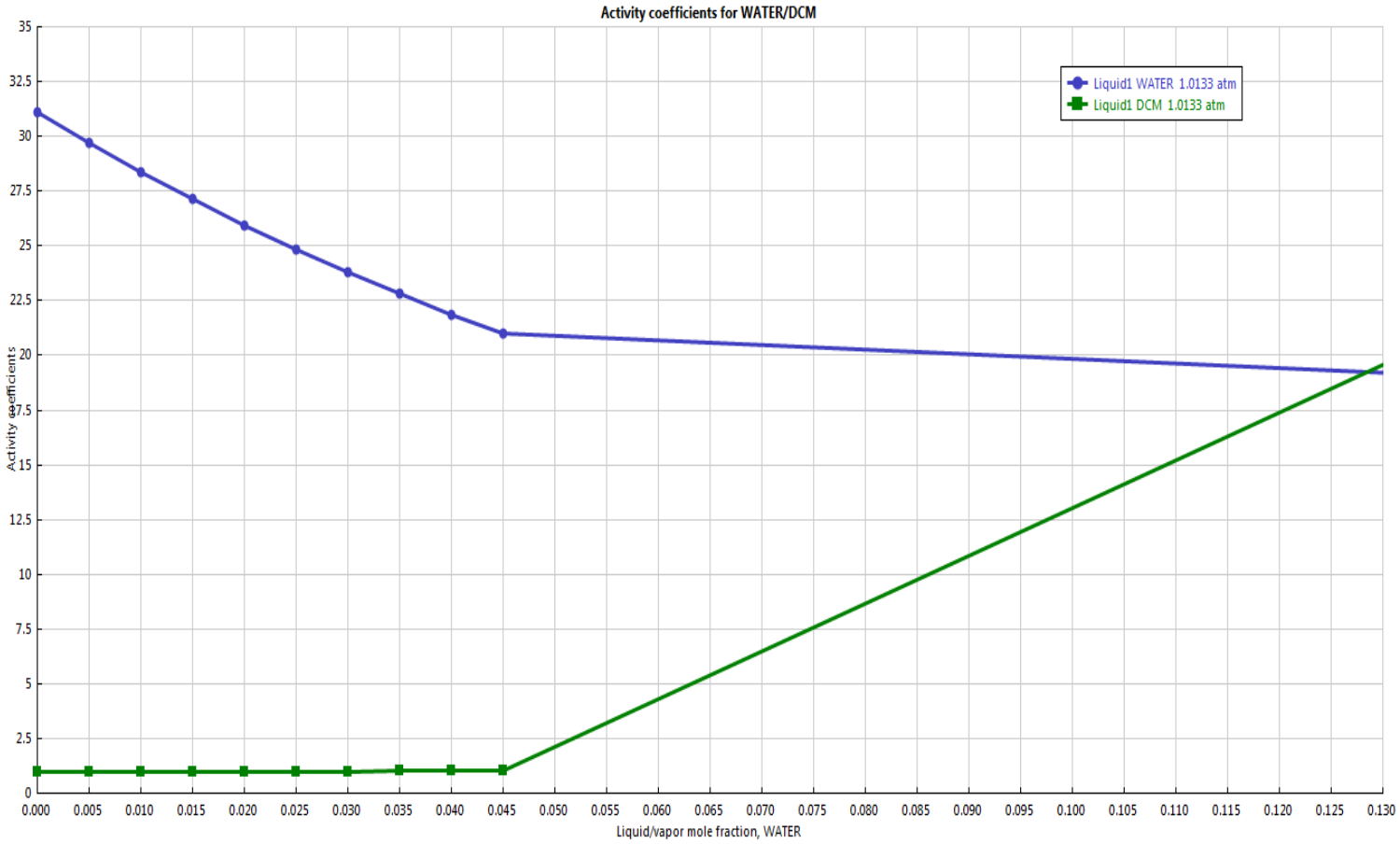
사이즈가 매우 크거나, 후단공정의 압력변화 등이 없어 액면의 상태가 균일한 상태를 유지할지 않는다면, 유기물층에 액상이 혼입되어 후단공정에 부하를 증대시킬 수 있을 것이라고 해석할 수 있었다. 그러나 해당 수분의 양과 Column-1의 운전에는 유의미한 차이가 발생하지 않았다. 수분량의 증가에 따라 Column-2로 넘어가는 물층에 포함된 소량의 클로로메탄의 양은 무시할 수준이었으며(물량의 약 2.5%미만의 클로로메탄이 Column-2이며, 이 양은 Column-1로 들어가는 클로로메탄의 약 0.16% 수준) 액-액 분리기에서 Reflux되는 유기물층 하부를 통해 물층내 유기물이 혼입될 가능성은 상대적으로 낮기 때문이다.

3. Activity coefficient in Column-1 증류탑 하부 제품

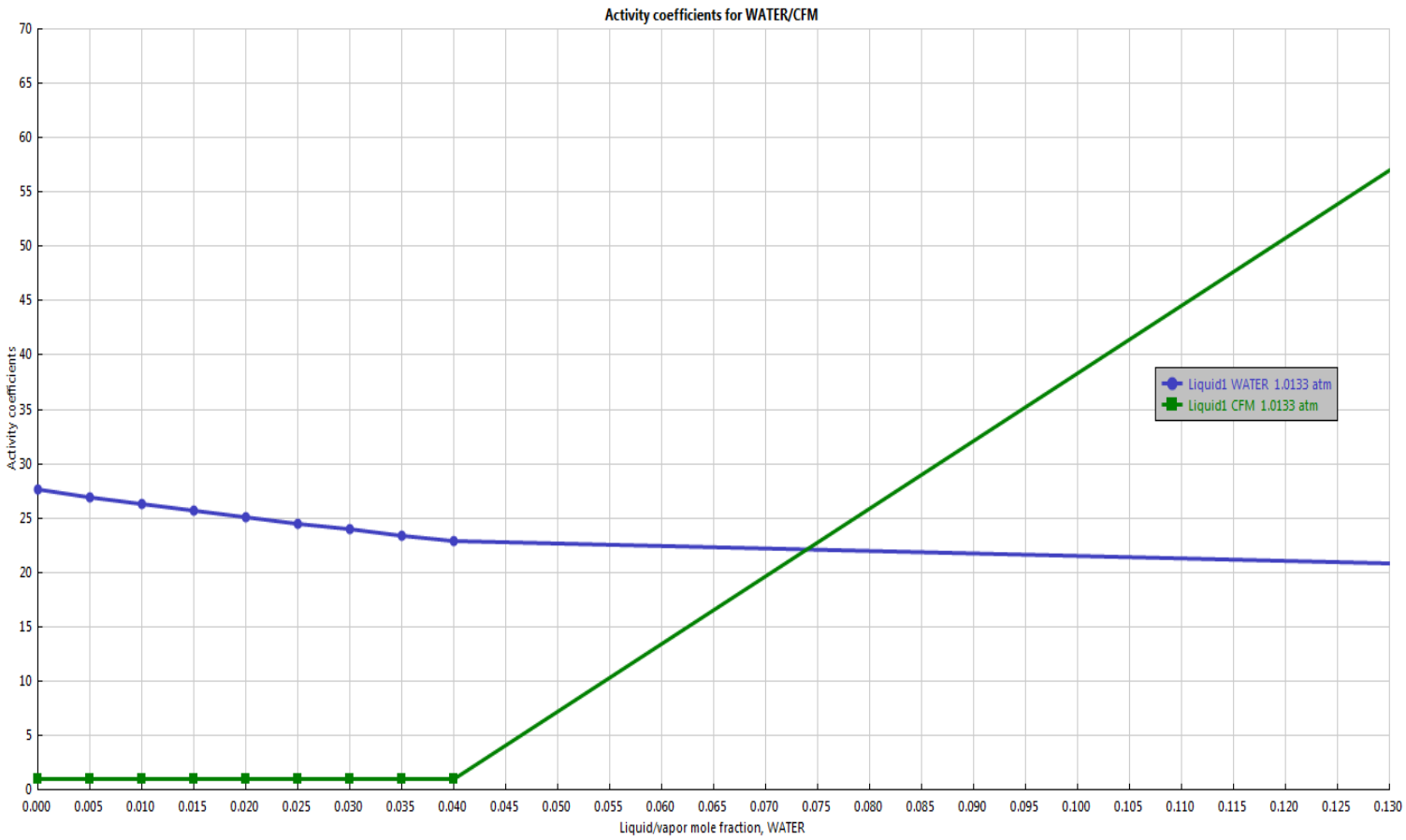
공정 모사를 통해 현재 운전과 일치화 시켰을 때, 증류탑 하부 제품의 액상 활동도 계수 중 물의 활동도계수는 26.6으로 추정된다. 계산된 활동도 계수는 아래 [표 7] 와 같으며, 희박농도에서 염화메틸렌-물, 클로로폼-물의 활동도 계수 변화는 [그림 16], [그림 17]와 같이 변화함을 확인할 수 있다.

[표 7] Calculated activity coefficient in Column-1 하부 제품 (물 함유량 30 ppm).

Component	Calculated activity coefficient
염화메틸렌	1.00298
클로로폼	0.99057
사염화탄소	1.35019
물	26.5704



[그림 18] activity coefficient in Column-1 bottom liquid product (물-염화메틸렌).



[그림 19] activity coefficient in Column-1 bottom liquid product (물- 클로로폼).

제 5 장 결론

제 1 절 요약

본 연구를 통하여 클로로메탄 제조설비 중 상대적으로 관심도가 떨어지는 증류탑에 대하여 연구를 수행하였다. 해당 설비는 클로로메탄 정제 공정 과정에서 분리되지 않은 미량의 염화수소 가스를 20% 가성소다를 사용하여 추출 분리, 중화 후 또다시 수반되는 수분을 제거하는 설비이다. 해당 설비의 현재 상태 분석과 차후 공정의 설비증산 상황등을 고려하여 공정 모사를 진행하였다. 정상상태 공정모사를 진행하는 과정에서 유체특성을 고려하여 비이상성 정도가 높은 액상에서 NRTL모델을, 비이상성 정도가 미비한 기상에서는 RK모델을 혼합하여 사용하는 NRTL-RK모델을 선정하여 사용하였다.

추가적으로 실제 운전과 일치화 될 수 있도록 missing parameter-(물-염화메틸렌 무한희석 화동도계수)을 정의하고 증류탑 및 주변 설비의 분석을 진행하였다. 이 분석의 결과를 통해 운전기준치인 수분 함유량 50 ppm미만 운전에서의 염화메틸렌-물, 클로로폼-물의 무한희석 화동도 계수 는 26.5 임을 확인할 수 있었다. 공정 모사 결과는 실제 공정 데이터와 잘 맞았으며, 공정에 대한 이해도와 해당 공정 모사방법은 차후 생산량 증대와 공급 원료 비율 변화시 유틸리티 사용 전략등을 수립/예측할 경우 좋은 정보를 제공할 것이다.

후속 부대공정인 Column-2(Chloromethane stripper)의 경우, 설계 대비 현재 처리용량이 여유가 있어 특별한 언급은 하지 않았으며, 또한 처리되는 되는 양의 절대치가 상대적으로 낮아 차후에 더 연구하여 최적화 방안을 모색할 수 있을 것으로 판단된다.

제 2 절 후속연구

연구를 진행간 Missing parameter의 추정을 현재 공정 모사로의 Data Fitting에 주안점을 두고 진행하면서, 적절 수준의 값을 찾을 수 있었다. 또한 본 연구보고서는 정상상태(Steady-state)를 기반으로 모사를 진행하였으나 차후 Dynamic simulation으로 발전시켜 나간다면, 운전을 함에 있어서 필수적인 Control valve등의 자동 밸브 설비등의 설계 및 최적 운전연구를 진행할 수 있을 것으로 판단한다.

또한 Decanter의 원활한 운전을 위한 추가적 공급되는 초순수 물의 경우 차후 중력 침강식 타입이 아닌 원심분리형 액-액 분리기등의 설비를 도입한다면, 기존공정에서 추가되고 있는 초순수 물량 약 500 kg/hr에 대하여 사용절감이 이루어 질것이다. 또한 후단 공정인 Chloromethanes Stripper (Column-2)내 공급되는 스팀 사용량도 절감할 수 있을 것이다.

차후 액-액 분리기 분리 효율 증대등은 Dynamic simulation을 통해 액-액 분리기의 적정 사이징(Rating), 분리 효율 등의 검토를 통해 추가적인 운전 효율 향상을 검토할 수 있다면 수평 전개를 통해 다양한 공정에 적용할 수 있는 능력이 배양될 것이다.

참 고 문 헌

1. 김원녕. (1991). 오존층 파괴물질에 관한 몬트리올 의정서의 개요와 CFCs 냉매 (The Outline of Montereol Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer and CFCs Refrigerants). *한국마린엔지니어링학회지*, 15(2), 108-114.

2. 황선희. (1996). CFCs 대체물질의 개발동향. *설비저널*,25(1), 5-27.

3. Sami M, (2000). *석유화학공업*. 조성기. 인터비전

4. Calkins, K. W., & Hawley, R. W. (1959). Corrosion Inhibitors for Carbon Tetrachloride—Water Vapor Atmospheres. *Corrosion*,15(9), 15-17.

5. 박회경, & 조정호. Computer Simulation and Optimization Study on the Pressure-Swing Distillation of 1-propanol-benzene Mixture.

6.Recommanded Property Methods for chemicals. [Aspen plus]. Aspen one

7. Al-Malah, K. I. (2016). *Aspen plus: chemical engineering applications*. John Wiley & Sons.

8. 김태기, 전인철, & 정성택. (2008). Steady-state simulation and energy-saving optimization of monoethylene Glycol Production

Process.*Korean Chemical Engineering Research*,46(5), 903-914

9. Wankat, P. C. (1988). *Separations in chemical engineering: equilibrium staged separations* (pp. 9-34). New York: Elsevier.

10. 한선덕, 오종혁, 황태원, 위영호, & 박소진. (1996). 열역학: Differential Ebulliometry 를 이용한 무한희석시의 활동도계수 측정. *화학공학의 이론과 응용*, 2(1), 757-760.

11. Blumberg, R. (1988). Liquid-liquid extraction. Academic Pr.

Abstract

Steady-state simulation and optimization of water-removal process in chloromethanes distillation process

Dongkyoon Han
Department of Engineering Practice
Graduate School of Engineering Practice
Seoul National University

The water removal column in the chloromethanes production process is the distillation column to remove water from the chlorination reaction and purification process of methyl chloride and chlorine. It has been in This facility was operated without much consideration of the clear operating principle during the operation of the facility because the utility amount was relatively small. Therefore, I have come to conclusion that it is preliminary to understand the principle and output in order to improve the facilities

In this study, Aspen plus V10 was used for the process simulation which is operated as the current standard.

NRTL-RK model was applied because it is considered the characteristics of fluid. The internal hydraulic analysis of the distillation column was carried out after conducting the normal simulation. also it has been confirmed that the operation can be performed without additional investment even if the production amount of the present invention is increased up to 23% approximately.

In addition, the activity coefficient in the infinite diluted state can be estimated, and the possibility of improvement of the gravitational sedimentation type liquid-liquid separator of the high-electric-field type is demonstrated through the development of the operation of the liquid-liquid separator (Decanter) From this study I was able to suggest additional utility savings potential.

Keywords : Azeotrope, Chloromethanes, Infinite dilution activity coefficient
Student Number : 2017-27898