

물/유기용매 분리를 위한 증류-투과증발막 혼성공정의 최적화

양정인 · 한명완[†]

충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2017년 9월 13일 접수, 2017년 10월 9일 수정본 접수, 2017년 10월 16일 채택)

Optimization of Distillation-Pervaporation Membrane Hybrid Process for Separation of Water/Organic Solvent Mixtures

Jeongin Yang and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-Gu, Daejeon 34134, Korea
(Received 13 September 2017; Received in revised form 9 October 2017; accepted 16 October 2017)

요 약

공비점이 존재하거나 상대휘발도 차이가 적은 2성분 혼합물은 단일 증류탑으로 분리하기 어렵다. 이때 혼합물에서 분리가 어려운 영역을 투과증발막을 사용하여 분리하면 효율적인 공정을 설계할 수 있다. 본 연구에서는 물-유기용매 혼합물을 분리하기 위한 증류-투과증발막 혼성공정을 제시하고, 물-초산 혼합물과 물-에탄올 혼합물의 분리공정을 각각 모사하였다. 증류탑 상부 흐름이 친수성 막을 통과하여 물을 높은 순도로 분리하는 공정을 모사하였다. 실험과 문헌에서 얻은 친수성 막의 투과도를 토대로 막 모델을 만들어 막 면적을 계산하였다. 제시한 공정의 최적화를 위해, 목적함수를 연간 총 비용으로 정하고 주요 설계 변수들을 최적화 변수로 하여 최적화 문제를 구성하였다. 또한, 혼성공정의 각 최적화 변수의 변화에 따른 목적함수 값의 변화 추세를 나타내고 최적화 변수를 최적점에 가까운 값으로 쉽게 추측할 수 있는 방법을 제안하였다.

Abstract – Separating a mixture having an azeotrope or low relative volatility with single distillation column is difficult. Separating water-acetic acid mixture and water-ethanol mixture with a distillation column consumes a lot of energy. Pervaporation membrane can be used to separate the mixture in the concentration region where separation is difficult with distillation. We simulated a distillation-membrane hybrid process where membrane is located on the head of the distillation column for efficient separation of water-acetic acid and water-ethanol mixture. Permeability data were obtained from experiments and literature. We formulated an optimization problem for the process with total annual cost (TAC) as an objective function and major design variables as optimization variables. Major optimization variable affecting TAC of the hybrid process was shown to be distillate concentration. We also suggested a simplified optimization procedure to get a close-to-optimal solution.

Key words: Pervaporation membrane, Distillation, Hybrid process, Water-organic solvent mixture separation, Optimization

1. 서 론

증류는 전 세계의 화학공정에서 가장 많이 사용되는 분리공정 중 하나다. 증류가 널리 사용되는 이유는 단순함, 낮은 장치비, 그리고 안정성에 있다. 하지만 증류탑의 단점은 가장 주요한 분리공정임에도 불구하고 에너지를 많이 소모한다는 점이다. 투과막 분리는 증류가 가진 문제를 해결하기 위한 대안으로 많은 연구가 진행되었다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

예를 들어 혼합물이 공비점을 가지거나, 기체-액체 평형에서 상대 휘발도 차이가 적은 것과 같은 열역학적 특성 때문에 분별증류가 어려운 부분에서 투과막 분리가 주로 연구되었다. 투과증발막 (pervaporation membrane)은 장치비와 유틸리티 비용이 적고, 친환경적이며 안전하다는 장점이 있다. 하지만 장치비용과 운전비용의 측면에서, 투과증발막은 증류와의 혼성공정으로 사용할 경우 가장 효율적이다[1-6].

초산은 카르복실산으로, 여러 공정에서 사용되는 물질이다. 초산은 주로 메탄올의 카르보닐화 반응에 의해 생성된다. 이 반응에서, 생성되는 초산과 물을 증류 공정으로 분리하기 위해 많은 에너지가 소모된다. 또한 많은 증류탑 단수가 필요하고, 이 때문에 장치비용이

증가하게 된다. 초산과 물은 공비를 형성하지 않지만, 상대휘발도 차이가 매우 적기 때문이다. Fig. 1(a)에 물과 초산의 기액 상평형도와 투과증발막을 사용하였을 때의 잔류액과 투과액의 상평형도를 나타내었다. 기액 상평형도에 나타난 바와 같이 물의 농도가 높은 영역일수록 분리구동력이 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 영역의 분리를 투과증발 막을 사용하여 분리구동력을 증가시킬 수 있다. 이로서 물-초산 혼합물의 분리에서 에너지를 크게 절감할 수 있다.

에탄올(ethanol) 또는 에틸알코올(ethylalcohol)은 무색의 가연성 화합물로 알코올의 한 종류이며, 술의 주성분이다. Fig. 1(b)에 물과 에탄올의 기액 상평형도와 투과증발막을 사용하였을 때의 잔류액과 투과액의 상평형도를 나타내었다. 물과 에탄올은 공비를 형성하기 때문에 단일 증류탑으로는 에탄올 농도 92 wt% 이상으로 분리할 수 없다. 따라서 에탄올을 고순도로 정제하기 위해 pressure swing distillation이나 흡수탑 등을 사용해야 한다. 하지만 에너지가 많이 소모되거나 추가적인 분리장치가 필요한 단점이 존재한다. 물-에탄올을 분리 증류-투과증발막 혼성공정은, 물-초산 분리 증류-투과증발막 혼성공정보다 더욱 보편적이며 많이 연구되었다. 물-에탄올 분

리공정에서 공비점이 존재하는 영역을 친수성 막으로 분리하여 에너지와 장치비용을 절감할 수 있음을 보인 논문들이 있다. Lipnizki[1]등은, 특히 물-에탄올 분리 증류-투과증발막 혼성공정은 여러 경우에서 에너지 절감 가능성이 있는 것을 발표하였다.

Lu[8]등은 silicalite를 채운 polydimethylsiloxane 막을 통한 물-초산 분리를 연구하였다. Hong[9]등은 3-aminopropyltrimethoxy와 polydimethylsiloxane를 가교반응하여 막을 만들었고, Bai[10]등은 poly(etherimide)와 polydimethylsiloxane를 가교반응한 막을 연구하였다. 하지만 현재까지의 연구에서 소수성 막은 높은 선택도를 얻기 힘들거나, 넓은 면적으로 제작하기 어렵다는 현실적인 제한요소가 존재한다[6]. 기존의 막 분리 연구에서는 이와 같이 주로 투과증발막의 원료에 따른 막의 성능에 관해 많은 연구가 진행되었다. 하지만 투과증발막과 증류의 혼성공정을 모사하고, 더 나아가 이를 최적화 하는 것에 대한 연구는 많지 않다. Servel[6]등은 에너지 효율이 높은 물-초산 혼합물 분리를 위한 여러 가지 투과증발막/증류 혼성 공정에 대하여 연구하였다. Huang[7] 등은 증류와 기체 투과막을 이용하여 물-초산 혼합물과 물-에탄올을 분리할 수 있는 저에너지 분리공정들을 제시하였다.

본 연구에서는 증류만으로 분리가 어려운 물-초산 혼합물과 물-에탄올 혼합물을 분리하는 증류-막 혼성공정을 제시하였다. 투과증발막은 친수성 막을 사용하였고, 문헌과 실험을 통하여 얻은 투과도와 선택도, 투과 유량 등의 자료를 사용하여 공정을 모사하였다. 연간 총 비용을 목적함수로 정하고, 주요 설계 변수들을 최적화 변수로 하고 제한요소를 설정하여 최적화 문제를 구성하였다. 최적화 계산을 위해 VBA (Excel Visual Basic for Application)와 Matlab을 사용하였고, 최적화 기법으로 Genetic algorithm 방법을 사용하였다. 물-초산 혼합물과 물-에탄올 혼합물에 대하여 최적화를 진행하였고, 혼성공정의 각 최적화 변수의 변화에 따른 목적함수 값의 민감도를 분석하였다. 또한 최적점에 가까운 최적화 변수 값들을 쉽게 얻을 수 있는 최적화 방법을 제안하였다.

2. 공정모사

2-1. 열역학 모델

2-1-1. 물-초산 분리공정 열역학 모델

물-초산 혼합물의 분리 공정을 모사하기 위해, Wilson 모델식을 사용하여 물-초산 혼합물의 Vapor-Liquid Equilibrium (VLE)을 표현하였다. Wilson 모델은 특히 물-알코올 혼합계와 같은 높은 비이상성을 지닌 모델에 주로 사용된다[11]. 보다 정확한 기-액 거동을 표현하기 위해, Aspen plus의 NIST Thermo data engine에서 물-초산계의 기-액 평형 실험 데이터를 적용하여 회귀 계산하였다. 계산된 Wilson parameter를 Table 1에 나타내었다.

2-1-2. 물-에탄올 분리공정 열역학 모델

물-에탄올 혼합물의 분리공정을 모사하기 위해, UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) 모델식을 사용하여 물-에탄올 혼합물의

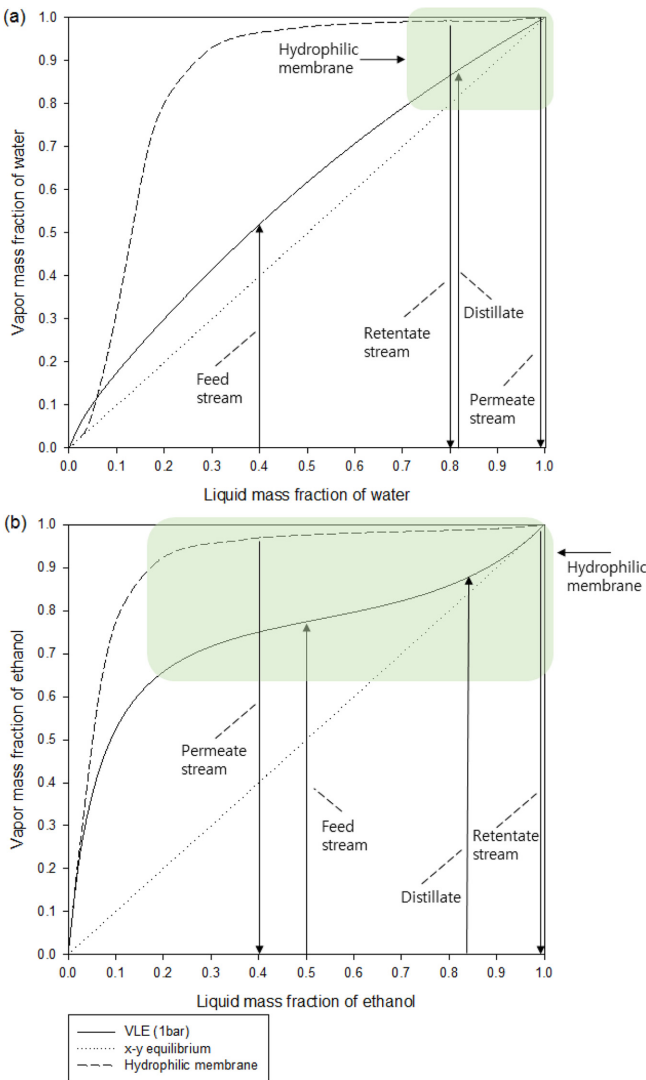


Fig. 1. Vapor-liquid equilibrium graph of membrane-distillation hybrid process: (a)water-acetic acid separation, (b) water-ethanol separation.

Table 1. Binary parameters regressed using NIST thermo engine data (1: water, 2: acetic acid)

A_{12}	A_{21}
0.2069	-0.6698

Table 2. Component parameters used for calculation of activity coefficients and vapor pressure (1: water, 2: ethanol)

Component	r	q	A ₁₂	A ₂₁
Water	0.95	1.4	319.8115	-6.5974
Ethanol	2.1055	1.972		

VLE를 표현하였다[12,13]. UNIQUAC 모델은 상평형을 표현하는데 사용되는 활동도계수 모델이다. 이 모델은 소위 격자 모델이며 통계적 열역학에서 상호 작용하는 분자 표면의 1차 근사값으로부터 유도되었다. 그러나 이 모델은 2상 액체 혼합물에 대하여 열역학적으로 완전히 일치하지는 않는다[14]. 이 접근법에서, 하나의 중심 분자 주위의 국부 농도는 다른 유형의 분자 주위의 국부 조성과는 무관하다고 가정하였다. 물과 에탄올에 대한 UNIQUAC parameter 와, 물 표면적 q, van der Waals 부피 r을 Table 2에 나타내었다.

2-2. 증류탑 모델

2-2-1. 증류-투과증발막 혼성 물-초산 분리공정 모델

물-초산 혼합물을 분리하기 위한 증류-투과증발막 혼성 증류탑의 개략도를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 친수성 투과증발막을 탑상흐름과 연결하여 물을 고순도로 투과한다. 이때 진공펌프를 사용해 압력차를 이용하여 물을 투과하여 흘려보낸다. 투과증발막의 온도를 유지하기 위해 응축기, 냉각기와 열통합을 하여 투과증발막을 가열할 에너지 비용이 없다고 가정하였다. 증류탑은 RADFRAC 모델을 사용하였다. x_D와 x_{B2}를 원하는 값으로 얻기 위하여, Aspen plus의 design spec. 기능을 이용하였다. design spec. 기능은 목표로 하는 공정변수의 종류와 값을 설정하고, 그 변수에 종속되는 입력변수의 종류와 범위를 설정하여 입력변수의 범위 내에서 반복 계산하여 원하는 공정변수의 목표 값과 그때의 입력변수 값을 얻는 기능이다.

2-2-2. 증류-투과증발막 혼성 물-에탄올 분리공정 모델

물-에탄올 혼합물을 분리하기 위한 증류-투과증발막 혼성 증류탑의

개략도를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 물-에탄올 분리모델은 물-초산 분리모델과 달리 물이 탑저로 분리되어 흘러나가기므로, 탑상 흐름이 친수성 투과증발막을 통과하여 적은 양의 물이 제거되어 증류탑으로 환류되고, 잔유물 흐름으로 에탄올이 높은 순도로 제거된다. 다른 조건은 물-초산 분리공정 모델과 동일하게 설정하였다.

2-3. 막분리 모델

투과증발막이 적용된 혼성공정을 Aspen plus를 이용하여 모사하였다. 그러나 Aspen plus에는 투과증발막 모듈이 없기 때문에, 직접 데이터를 입력하여 User model로 막 모듈을 만들고, Excel subroutine을 이용하여 직접 막 면적과 투과유량 등을 계산하였다. 고분자 막을 통한 유체의 투과는 용액 확산 메커니즘이다. 초산과 물의 액체 혼합물을 분리하기 위해 투과증발이 사용되는데, 이 혼합물에서 물이 친수성 막을 통해 확산되도록 하고, 하류에서 압력을 낮추어 증발시킨 후, 진공 펌프로 제거한다. 막의 상류와 하류 사이의 압력차에 의한 확산 구동력을 분압차(γ_ix_iP'₁-y_iP₂)로 나타낼 수 있다. 2성분 혼합물에서 임의의 조성 i의 홀러스 J_i는 확산 구동력과 투과도 Q_i에 대한 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다[15].

$$J_A = Q_A(\gamma_A x_A P'_A - y_A P_2) \tag{1}$$

$$J_B = Q_B[\gamma_B(1-x_A)P'_B - (1-y_A)P_2] \tag{2}$$

두 성분의 홀러스 비로 투과 흐름에서 성분 A의 분율을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_A = \frac{J_A}{J_A + J_B} \tag{3}$$

기체 투과가 아닌 투과증발 막에 대한 압력비는, 절대 압력비 R = $\frac{P_1}{P_2}$ 에 활동도계수와 증기압을 포함하여 수정된 R_A와 R_B로 다음 식과 같이 나타낸다.

$$R_A = \frac{P_2}{\gamma_A P'_A} \tag{4}$$

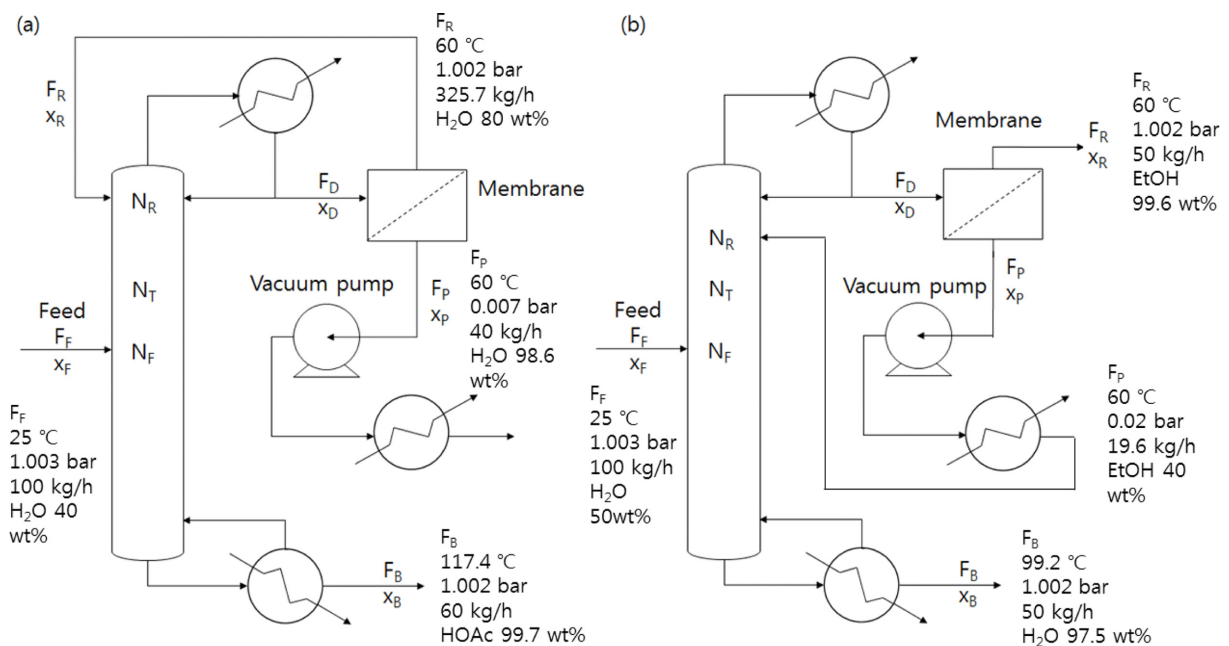


Fig. 2. Schematic diagrams for: (a) water-acetic acid separation process, (b) water-ethanol separation process.

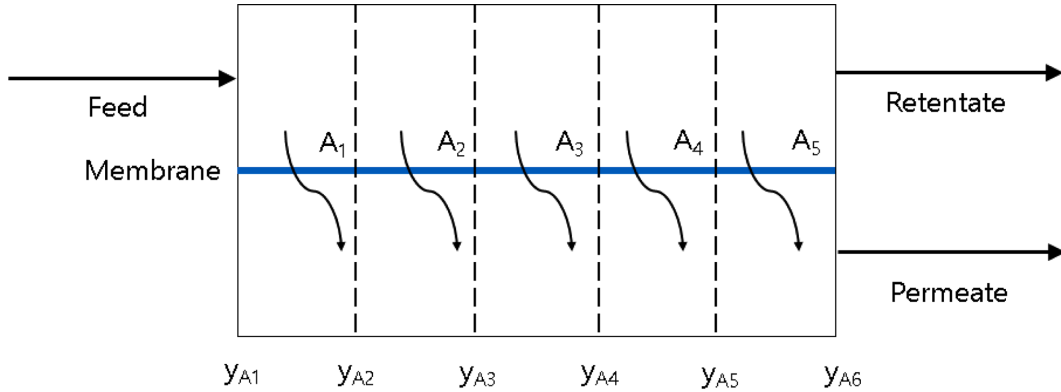


Fig. 3. Schematic diagram of hydrophilic membrane module.

$$R_B = \frac{P_2}{\gamma_B P'_B} \quad (5)$$

또한 선택도는 다음과 같이 활동도계수와 증기압, 투과도로 나타낸다.

$$\alpha = \frac{Q_A \gamma_A P'_A}{Q_B \gamma_B P'_B} \quad (6)$$

식 1-6에서, y_A 의 2차식을 얻을 수 있다. 실험을 통해 얻은 막의 투과도 Q_i 값을 사용하여, y_A 의 값을 얻을 수 있다.

$$a(y_A)^2 + by_A + c = 0 \quad (7)$$

$$a = \alpha R_A - R_B \quad (8)$$

$$b = R_B + x - 1 - \alpha(R_A + x) \quad (9)$$

$$c = \alpha x \quad (10)$$

막 면적은 투과도와 분리구동력에 의해 다음 식과 같이 계산하였다. 또한, 계산상의 오차를 줄이기 위해 구동력과 투과되는 물의 농도를 막의 처음 부분과 끝부분의 평균값으로 계산하였다.

$$A \cong \frac{V_{out} y_{Ave}}{Q_A (\gamma_{AX} P'_A - y_A P_2)_{ave}} \quad (11)$$

또한 보다 정확한 막 면적값을 구하기 위해, 전체 막 범위를 Fig. 3과 같이 다섯 부분으로 나누어 각각 막 면적을 계산한 뒤, 그 값을 더하여 전체 막 면적값을 구하였다.

3. 투과증발막 데이터

물-초산 분리공정에서 투과증발막의 면적과 선택도, 투과도, 홀력스등을 구하기 위해 실제 투과증발막 실험을 통해 얻은 PVDF코팅 친수성 평막 실험 데이터를 사용하였다. Table 3은 유입흐름 농

Table 3. Experimental results of PVDF coated pervaporation membrane for water-acetic acid separation

Mass fraction of acetic acid	Pressure	Permeability (10^{-4} g/m ² Pah)	Separation coefficient
0.05	1 bar	126	14744
0.1	1 bar	205	14103
0.15	1 bar	238	18523
0.2	1 bar	136	10440

도에 따른 투과증발막의 투과도 결과이다. 투과도값으로 홀력스 값을 구한 뒤, 유입흐름 농도에 대한 홀력스 값을 회귀계산하여 다음과 같이 원료 농도와 홀력스에 대한 방정식을 만들었다[15].

$$J_A = -1.8016x_A^2 + 3.4599x + 1.656 \quad (12)$$

$$J_B = 0.0451x_A - 0.0411 \quad (13)$$

이 방정식을 이용하여 유입 흐름 농도에 따른 막면적과 투과흐름 농도를 계산하였다. 하지만 실험에 사용된 투과막의 x_D 가 0.8 이하 일 때 선택도가 0에 도달하기 때문에, x_D 의 최소 범위를 0.8로 제한요소로서 두었다.

물-에탄올 분리공정에서는 투과증발막의 실험데이터를 구하지 못하여 Win 등[15]의 문헌에서 연구한 polyvinyl alcohol (PVA) 기반 polyacrylo nitrile (PAN) 투과막의 홀력스를 회귀계산하여 다음과 같이 원료 농도와 홀력스에 대한 방정식을 만들고, 이 방정식을 이용하여 유입 흐름 농도에 따른 막면적과 투과흐름 농도를 계산하였다.

$$J_A = 2222.7x_A^2 + 414.16x - 50.772 \quad (14)$$

$$J_B = 30.738x_A^2 + 6.6545x + 0.781 \quad (15)$$

4. 최적화 문제의 구성

최적화 문제의 목적함수로 연간 총비용(TAC, Total Annual Cost)을 사용하였다. 목적함수를 이루는 변수는 증류탑 총 단수, 증류탑의 직경, 재비기의 열량, 재비기의 온도, 응축기의 열량, 응축기의 온도, 막 면적, 투과흐름 유량, 투과흐름 압력이었다. 연간 총비용을 계산하기 위한 식은 부록[17]에 나타내었다.

목적함수인 연간 총비용의 최적값을 구하기 위해 공정의 최적화 변수를 증류탑 전체 단수, 원료단, 환류단, 증류탑 직경, 탑상의 저비점 물질 질량 비율로 설정하였다. 하지만 모사 결과 모든 경우에서 증류탑 직경은 다른 변수의 변화에도 일정한 값을 유지하였기에, 최적화 변수에서 제외하였다. 제안된 최적화 문제는 다음과 같이 구성하였다.

물-초산 분리계의 경우:

$$\text{Minimize: TAC } (x_D, N_B, N_P, N_R) \quad (16)$$

Subject to: $x_B \geq 0.997$
 $x_P \geq 0.986$
 $x_D \geq 0.8$

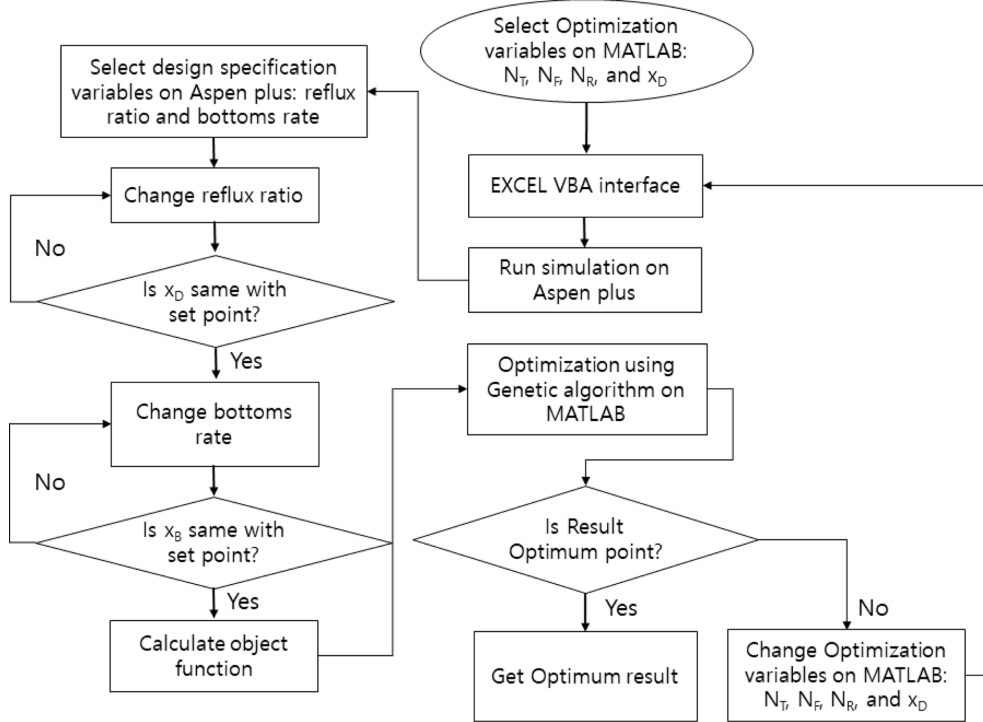


Fig. 4. Optimization procedure.

물-에탄올 분리계의 경우:

$$\begin{aligned} \text{Minimize: } & \text{TAC}(x_D, N_T, N_F, N_R) \\ \text{Subject to: } & x_B \geq 0.975 \\ & x_R \geq 0.996 \\ & x_D \leq 0.956 \end{aligned} \quad (17)$$

목적함수인 연간 총비용을 최소로 하기 위해 최적화 변수 증류탑 전체 단수, 원료단, 환류단, 증류탑 직경, 탑상의 저비점 물질 질량 분율의 최적점을 계산하였다. 제한요소를 각 공정에 대해 탑저의 고비점 물질 질량분율, 막으로부터 분리되어 고순도로 제거되는 저비점 물질의 질량분율, 탑상의 저비점 물질 질량분율로 하였다. 이 때, 탑상의 물의 농도 제한요소는 사용된 막의 선택도 한계에 의해 정해진 것이고, 탑상의 에탄올 농도 제한요소는 물과 에탄올의 공비에 의해 정해진 것이다. Matlab에서 Aspen plus모델의 최적화 변수와 출력변수들을 지정하기 위해, Excel의 Visual basic 기능을 사용하였다. 최적화 절차는 Fig. 4의 순서에 따라 진행하였다.

5. 결과 및 고찰

5-1. 증류-투과증발막 혼성공정 모델 최적화 결과

두 혼성공정의 최적화 결과를 Table 4에 나타내었다. 물-초산 분리공정의 연간 총비용의 최적값은 \$ 25036.6/year 이었다. 이때의 최적화변수는 각각 증류탑 전체 단수 (N_T) 14단, 원료단(N_F) 7단, 환류단(N_R) 2단, 탑상제품 농도(x_D) 0.82였다. 물-에탄올 분리공정의 연간 총비용의 최적값은 \$ 8221.8/year 이었다. 이때의 최적화변수는 각각 전체단수(N_T) 6단, 원료단(N_F) 3단, 환류단(N_R) 4단, 탑상제품농도(x_D) 0.828이었다.

Table 4. Optimization results of the hybrid processes

	Water-acetic acid separation process	Water-ethanol separation process
Total annual cost (\$/year)	25036.6	8221.849
Capital cost (\$)	176269.3	57941.25
Operation cost (\$)	7349.6	2427.724
Energy consumption (btu/h)	1605035	346905.9
Capital cost of distillation column (\$)	110377.9	50251.41
Capital cost of membrane module (\$)	65891.4	7689.843

5-2. 최적화 변수에 대한 목적함수의 경향성 분석

Fig. 5에 물-초산 분리공정에서 증류탑 x_D 변화에 의한 여러 가지 결과 값들의 변화를 나타내었다. Fig. 5(a)는 목적함수인 연간 총비용, (b)는 전체 공정의 장치비, (c)는 증류탑만의 장치비, (d)는 막 모듈의 장치비, (e)는 전체 공정의 운전비용이다. x_D 변화에 대해 각각의 결과 값의 경향을 알아보기 위하여, 물 질량분율 0.81부터 0.91까지 11개 조건에서의 결과 값을 계산하였다. Fig. 5(c)에서 증류탑의 장치비는 x_D 이 증가함에 따라 증가하는 추세를 보인다. 하지만 x_D 0.81 지점에서 증류탑의 환류비가 급격히 감소하여 투과막으로 주입되는 탑상 흐름의 양이 증가하고, 이에 따라 잔유물 흐름의 유량이 급격히 증가한다. 이에 따라 증류탑의 전체 환류량이 증가하여 재비기와 응축기의 열량이 증가하여 연간 총비용이 증가하는 결과를 나타낸다. Fig. 5(d)에서 막모듈의 장치비는 x_D 이 증가함에 따라 감소하는 추세를 보인다. 이는 x_D 가 적을수록 필요한 투과막의 면적이 작아지기 때문이다. 증류탑의 장치비와 막의 장치비의 총합인 총 장치비의 최적값은 Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 탑상농도 0.88에서 최적이 된다. 그러나 연간 총비용은 Fig. 5(e)의 운전비용과 같이 탑상농도 x_D 0.82에서 최적값을 나타냈다. 이는 탑상 물농도 변화에 따른 장치비용의 증감보다, 운전비용의 증감이 연간 총비용

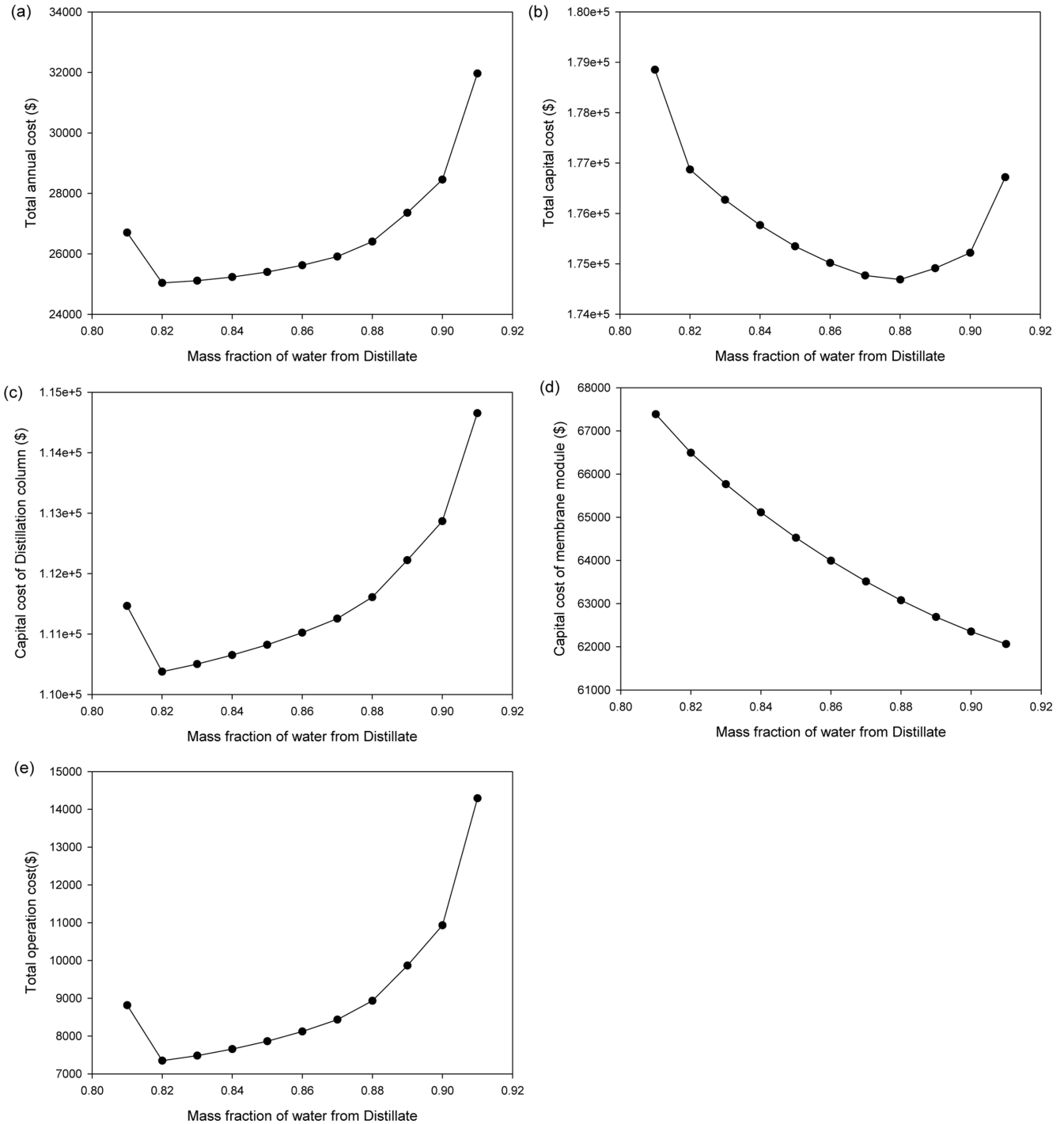


Fig. 5. Effect of distillate concentration of water-acetic acid separation process on: (a) total annual cost, (b) total capital cost, (c) capital cost of distillation column, (d) capital cost of membrane module, (e) total operation cost.

에 미치는 영향이 크기 때문이다. 따라서 x_D 0.82에서 최적 연간 총 비용 값이 형성되었다.

Fig. 6은 물-초산 분리공정에서 최적화 변수 N_B , N_F , N_R 의 변화에 대한 연간 총비용의 변화 그래프이다. Fig 7(a)에서, 최적 연간 총비용 값을 갖는 N_T 는 14단이다. N_T 가 12단일 경우를 제외하면 연간 총비용이 큰 차이를 보이지 않는다. N_T 는 x_D 에 비해 연간 총비용에 큰 영향을 미치지 않는 최적화변수이다. Fig 7(b)에서, N_F 가 7단일 경우 모든 결과 값이 최적으로 나타났다. 하지만 N_F 변화에 따른 결

과값의 변화가 크지 않다. 즉, N_F 는 민감하지 않은 최적화 변수라 볼 수 있다. Fig. 7(c)에서, N_R 2단에서 모든 결과 값이 최적값을 보인다. 또한, N_F 의 경우와 마찬가지로 결과값의 변화가 크지 않다. 즉, 최적화 변수 N_B , N_F , N_R 은 x_D 에 비해 연간 총비용에 큰 영향을 주지 않는다.

Fig. 7은 물-에탄올 분리공정에서 증류탑 x_D 변화에 대한 결과값의 변화 그래프이다. Fig. 7(a)는 목적함수인 연간 총비용, (b)는 전체 공정의 장치비, (c)는 증류탑만의 장치비, (d)는 막 모듈의 장치비,

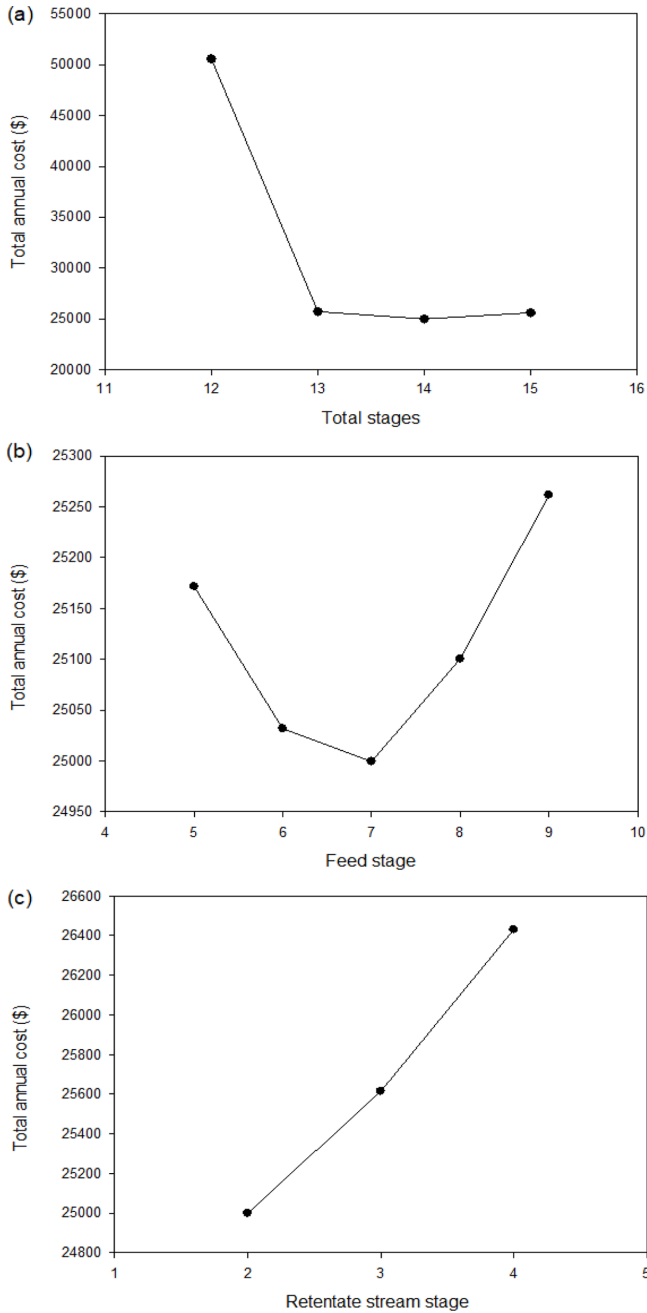


Fig. 6. Effect of optimization variables for capital cost: (a) total stages, (b) feed stage, (c) retentate stage.

(e)는 전체 공정의 운전비용이다. x_D 변화에 대해 각각의 결과값의 경향을 알아보기 위하여, 에탄올 질량분율을 0.81부터 0.87까지 8개 조건에서의 결과값을 계산하였다. x_D 가 증가할수록 공정의 장치비와 에너지 소모량은 증가한다. 이는 x_D 증가에 따른 재비기와 응축기의 열량 증가로 인한 결과이다. Fig. 7(d)에서, x_D 가 증가할수록 막 투과유량이 감소하여 진공펌프 장치비가 감소하고, 그에 따라 막 모듈 장치비는 감소한다. 이에 따라 x_D 0.828 지점에서 최적 전체 공정의 운전비용이 형성된다. 물-에탄올 분리 공정과 마찬가지로, x_D 의 변화에 따른 전체 장치비의 변화에 비해 운전비의 변화가 연간 총비용에 더 큰 영향을 미치기 때문에, 연간 총비용의 최적값도 x_D 0.828에서 형성함을 알 수 있다. 물-에탄올 분리공정이 물-초산 분

리공정보다 더 높은 농도에서 최적 x_D 값을 나타내는 이유는, 물-초산 분리공정보다 증류탑 장치비용이 현저하게 적고, 이에 따라 막 모듈 장치비 및 운전비용이 연간 총비용에 미치는 영향이 크기 때문이다. 즉, x_D 가 증가함에 따라 막 모듈 장치비에 가장 큰 영향을 주는 진공펌프의 장치비용과 운전비용이 감소하기 때문에 더 높은 x_D 농도에서 최적 값을 나타낸다.

Fig. 8은 물-에탄올 분리공정에서 최적화 변수 N_T , N_F , N_R 의 변화에 대한 연간 총비용의 변화 그래프이다. Fig. 8(a)에서, 최적 연간 총비용 값을 갖는 N_T 는 6단이다. 이 역시 물-초산 공정과 마찬가지로 N_T 가 5단일 경우를 제외하면 연간 총비용이 큰 차이를 보이지 않는다. Fig. 8(b)에서, N_F 가 3단일 경우 모든 결과값이 최적으로 나타났다. 하지만 N_F 변화에 따른 결과값의 변화가 크지 않다. N_F 는 결과값에 큰 영향을 주지 않는, 즉 민감하지 않은 최적화 변수이다. Fig. 8(c)에서, N_R 이 4단에서 모든 결과값이 최적값을 보인다. 또한, N_F 의 경우와 마찬가지로 결과값의 변화가 크지 않다. N_R 역시 민감하지 않은 최적화 변수이다. 두 공정에서 최적화 변수 N_T , N_F , N_R 은 x_D 에 비해 연간 총비용에 큰 영향을 미치지 않는 최적화변수이다.

5-3. 원료 농도 변화에 대한 최적점 변화

Fig. 9, 10은 물-초산 분리공정과 물-에탄올 분리공정에서 원료 농도 변화에 대한 x_D 의 최적값 변화(a), 연간 총비용의 최적값 변화(b), N_T , N_F , N_R 의 최적값 변화(c)이다. 원료 농도 변화에 대한 세 값의 경향성을 확인하기 위해, 원료농도를 각각 초산 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7 wt%로 하여 최적화 계산을 하였다. 두 공정 모두, 탑상으로 분리되는 성분이 원료에 많이 함유되어있을수록, 즉 물-초산 분리공정은 물의 농도가, 물-에탄올 분리 공정은 에탄올의 농도가 높을수록 최적 x_D 의 농도가 상승하였다. 또한 재비기와 응축기의 열량 증가로 인해 연간 총비용이 증가하는 공통점을 보였다. Fig. 9, 10(c)에서, 원료의 초산과 에탄올 농도가 변화함에 따라 물-초산 공정의 최적 원료 유입단 위치만 최적점이 미세하게 변화하였고, N_T 와 N_R 은 변하지 않았다. Fig. 11, 12의 원료 농도변화에 따른 물-초산 분리공정과 물-에탄올 분리공정의 증류탑 농도조성과 Fig. 9, 10(c)를 확인하였을 때, N_T 와 N_R 의 최적점은 해당 흐름의 농도와 가장 유사한 영역에서 형성함을 알 수 있다. 즉, N_T 와 N_R 은 최적화 계산을 하지 않고 증류탑의 농도조성을 확인함으로써 최적 위치를 선택할 수 있다.

5-4. 탑상농도 x_D 의 변화에 대한 연간 총비용의 경향성

Fig. 13과 14는 각각 물-초산 분리공정과 물-에탄올 분리공정에서 x_D 의 변화에 따른 연간 총비용, 증류탑의 연간 총비용, 막 모듈의 연간 총비용을 나타낸 그래프이다. 물-초산 분리공정에서 x_D 가 0.81의 경우엔 환류량이 매우 많아지기 때문에 증류탑의 연간 총비용이 높다. 이 점을 제외하면, 두 공정에서 x_D 가 증가할수록 증류탑의 연간 총비용은 증가하고 막 모듈의 연간 총비용은 감소한다는 공통점이 있다.

물-초산 분리공정은 x_D 의 변화에 따른 막 모듈의 연간 총비용 변화보다 증류탑의 연간 총비용 변화가 크기 때문에, 연간 총비용과 증류탑 연간 총비용의 최적값 x_D 가 같다. 이는 물-초산 혼합물의 상대휘발도 차이가 적어 분리가 어려운 혼합물이고, 물의 기화열이 유기용액에 비해 약 6배나 더 높기 때문에 물을 기화하여 제거하는 물-초산 분리공정의 증류탑 장치비와 운전비용이 높기 때문이다. 또한 사용된 막이 친수성 막이고 탑상에서 막을 통하여 제거해야

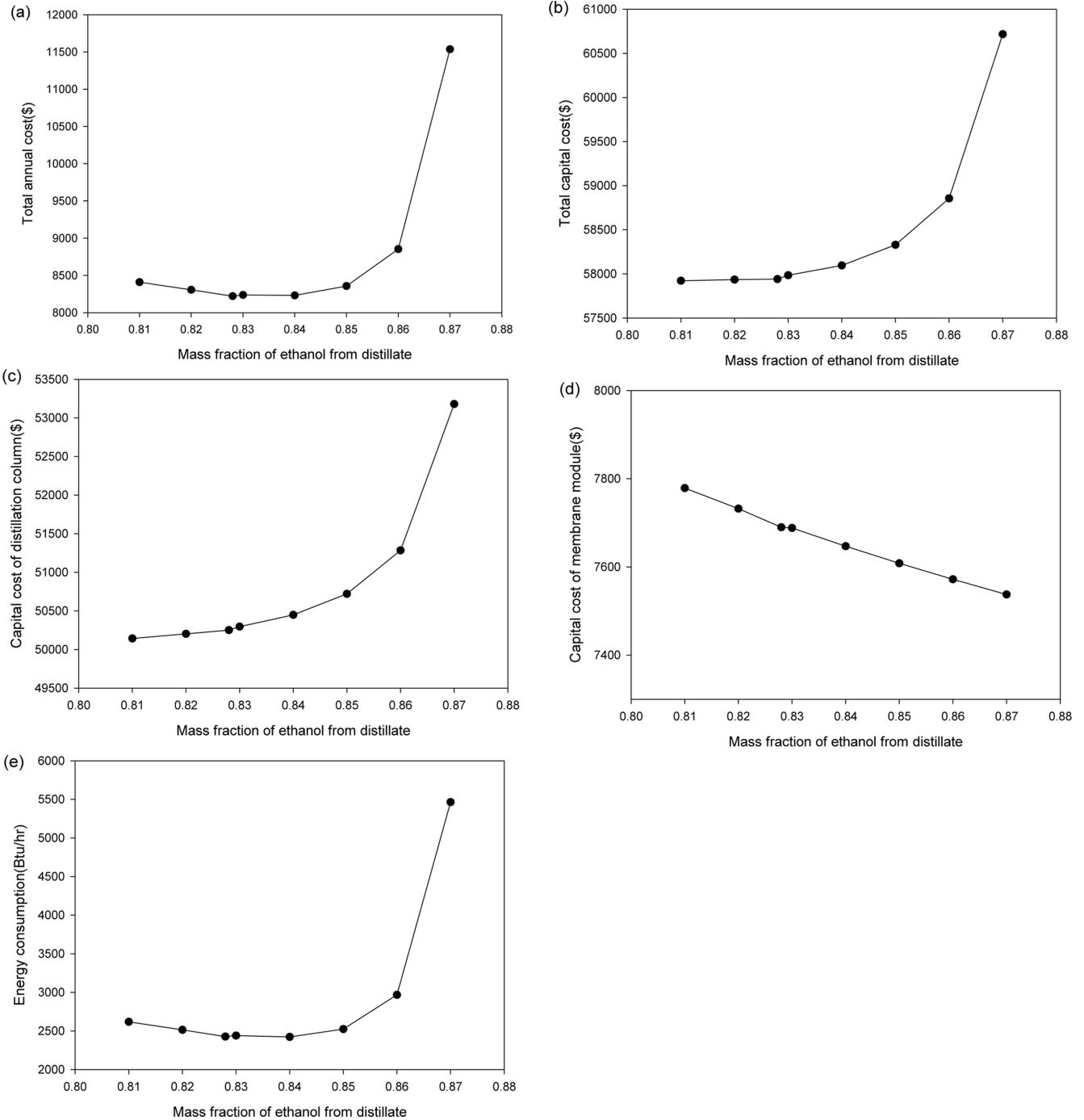


Fig. 7. Effect of distillate concentration of ethanol separation process: (a) total annual cost, (b) total capital cost, (c) capital cost of distillation column, (d) capital cost of membrane module, (e) total operation cost.

하는 물의 양은 거의 일정하기 때문에 x_D 의 변화에 따른 막 면적의 변화는 크지 않다.

반면, 물-에탄올 분리공정의 경우 x_D 의 변화에 따른 증류탑의 연간 총비용과 막 모듈의 연간 총비용의 증감 정도가 비슷하다. 따라서 두 연간 총비용의 경향성에 따라 x_D 0.828에서 최적 연간 총비용 값이 나타난다. 증류탑 연간 총비용 계산에 필요한 주요 변수는 증류탑의 총 단수와 재비기, 응축기의 열량이다. 특히 재비기와 응축기의 열량은 x_D 의 값에 의해 결정된다. 막 모듈의 연간 총비용 계산에 필요한 주요 변수는 막의 면적과 진공펌프로 주입되는 유체의

유량이다. 이 두 변수 역시 막으로 주입되는 흐름의 농도, 즉 x_D 의 변화에 따라 값이 변화한다. 즉, 최적 연간 총비용을 결정하는 가장 중요한 변수는 x_D 라 할 수 있다.

Table 5, 6은 x_D 의 변화에 따른 각 공정의 열 흐름과 유량 정보이다. Table 5의 물-초산 분리공정에서, x_D 가 증가할수록 F_D 는 감소하지만, 오히려 환류비가 증가하여 증류탑으로 주입되는 총 유량이 증가한다. 이로 인하여 증류탑의 장치비용에 큰 영향을 주는 Q_C 와 Q_R 이 크게 증가한다. 따라서 x_D 가 증가하여 막 모듈의 연간 총비용이 감소하는 것 보다, 증류탑의 연간 총비용이 증가하는 것이 전체

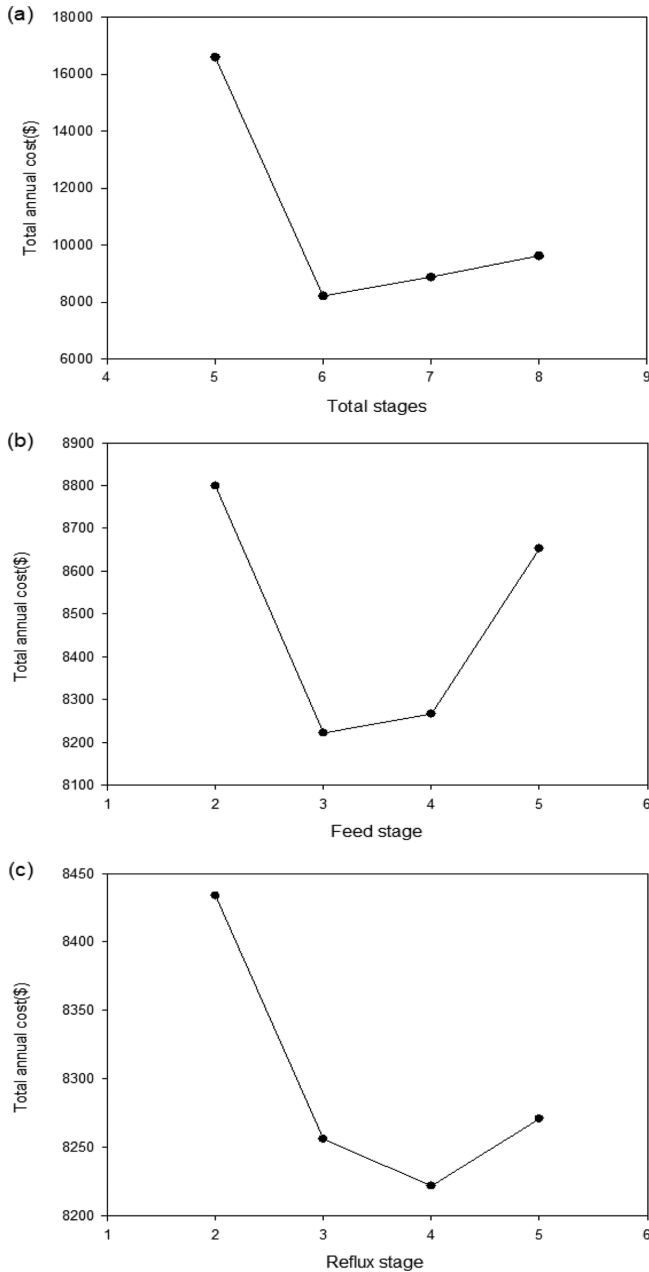


Fig. 8. Effect of optimization variables for capital cost: (a) total stages, (b) feed stage, (c) reflux stage.

연간 총비용에 더욱 큰 영향을 주므로 연간 총비용은 증류탑 연간 총비용이 최적점을 갖는 x_D 에서 최적점을 갖는다.

Table 6의 물-에탄올 분리공정 역시 같은 이유로 x_D 의 증가에 대해 물-초산 분리공정과 같은 연간 총비용 경향성을 나타낸다. 하지만 물-초산 분리공정보다 기본적인 증류탑 연간 총비용이 적고, x_D 의 변화에 따른 증류탑 연간 총비용 변화 폭이 물-초산 분리 공정보다 적다. 따라서 막 모듈 연간 총비용의 영향이 초산-물 분리공정에 비해 크게 나타나고 이에 따라 최적점 x_D 는 보다 큰 값인 0.828로 나타난다. x_D 농도가 낮아질수록 막으로부터 증류탑으로 환류시켜야 할 물의 양도 증가하므로 막면적이 증가하고, 진공 펌프의 소요 에너지도 증가하게 된다. 따라서 보다 높은 x_D 에서 최적점을 갖게 된다.

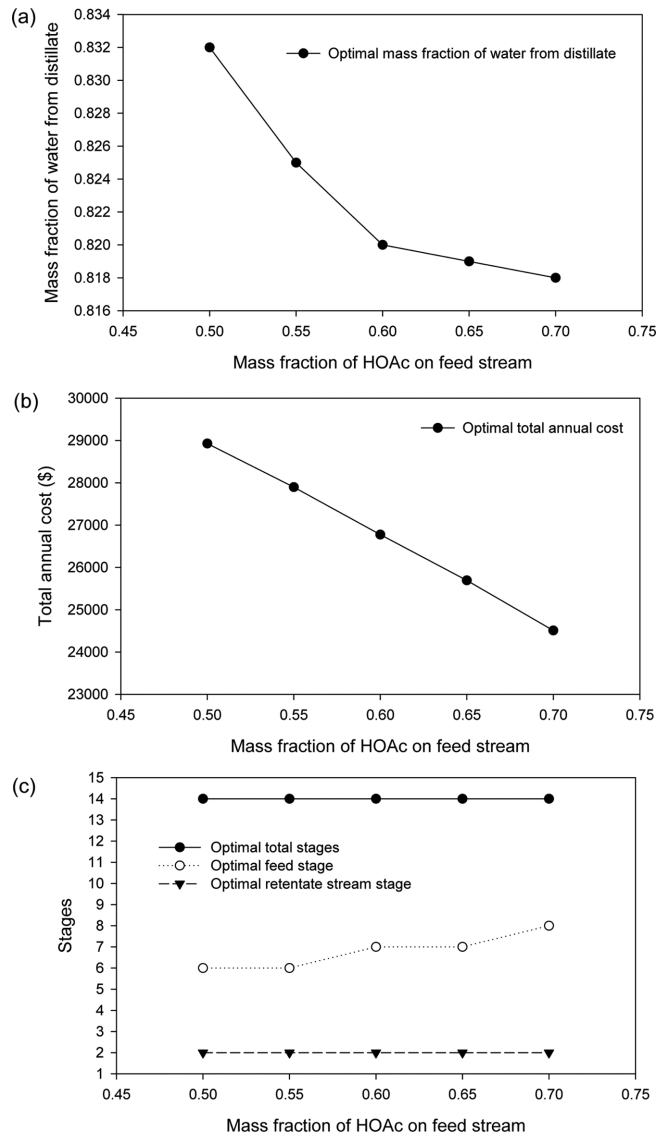


Fig. 9. Variation of optimum point of water-acetic acid separation process with change in feed concentration : (a) distillate concentration, (b) total annual cost, (c) number of total stages, feed stage, and recycled stage.

5-5. 최적화 절차의 단순화

이상에서 살펴본 바와 같이 x_D 가 가장 중요한 최적화 변수이다. 그 밖의 변수들인 N_F 와 N_R 의 최적 위치는 공급되는 유체의 농도와 가장 비슷한 농도를 갖는 증류탑의 단으로 나타났다. 이는 Fig. 11, 12의 조성 그래프에서 확인할 수 있다. 최적화 계산 후 최적화 변수의 경향성을 분석하였다. 이로부터 증류-막 혼성공정에서 최적화 변수의 최적값을 간단하게 예측하는 simplified optimization procedure를 Fig. 15와 같이 제시하였다. 이 방법은 Aspen plus와 MATLAB 프로그램을 연동하여 최적화 계산을 실행할 때 민감하지 않은 최적화 변수의 최적점을 예상하고 변수 범위를 축소하는 방법이다. 먼저 해당 물질의 VLE선도를 통해 x_D 의 최적점을 예상하고 범위를 설정한다. 이후 McCabe-Thiele Diagram을 작도하여 증류탑의 총 단 수 범위를 구하고, Aspen plus로 모사한 뒤 증류탑 내부의 농도조성을 확인하여 공급되는 유체의 농도와 유사한 조성을 갖는 단으로 최적 원료 주입단과 환류 주입단의 위치를 정한다. 이와 같은 방법

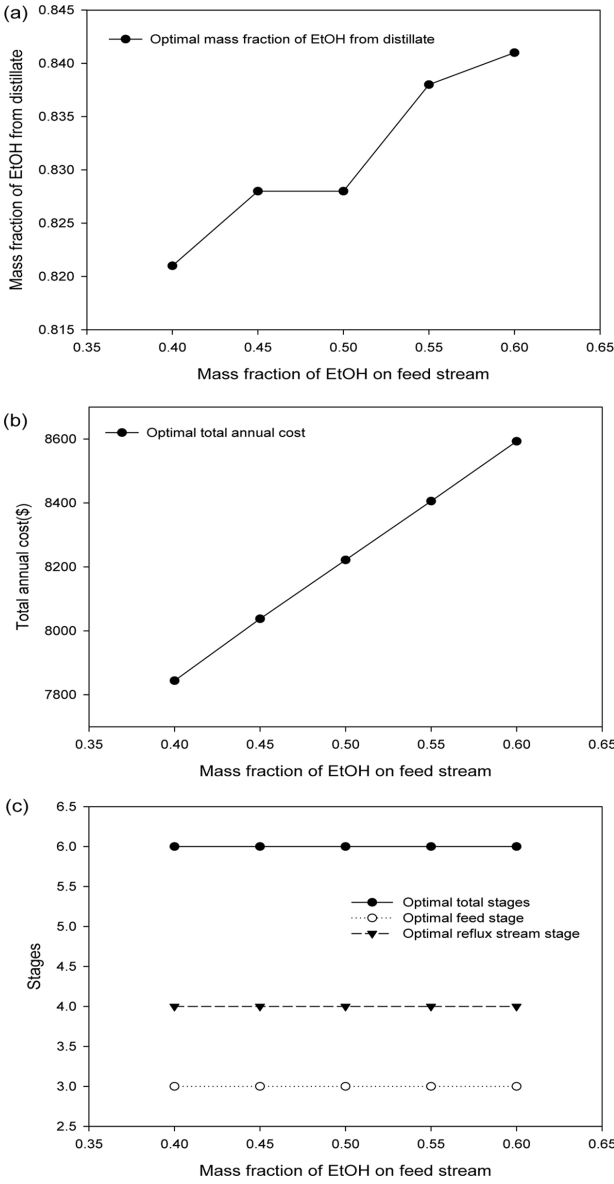


Fig. 10. Variation of optimum point of water-ethanol separation process with change in feed concentration: (a) distillate concentration, (b) total annual cost, (c) number of total stages, feed stage, and recycled stage.

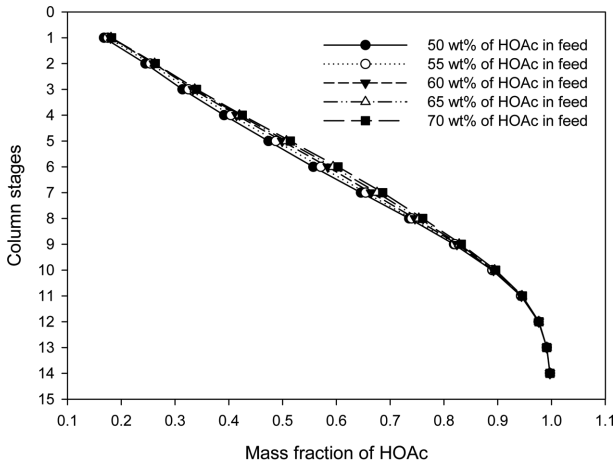


Fig. 11. Column concentration profiles of water-acetic acid separation process for different feed concentrations.

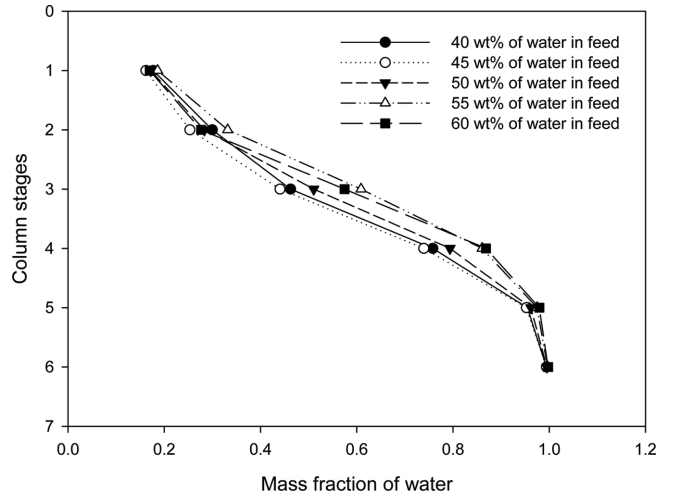


Fig. 12. Column concentration profiles of water-ethanol separation process for different feed concentrations.

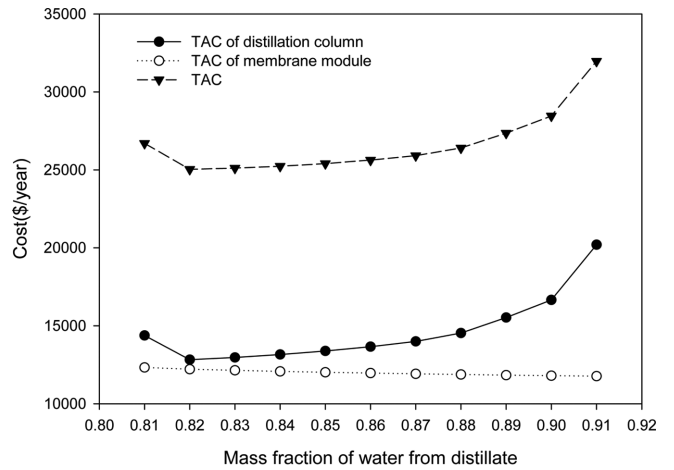


Fig. 13. Variation of total annual cost for water-acetic acid separation hybrid system with distillate concentration.

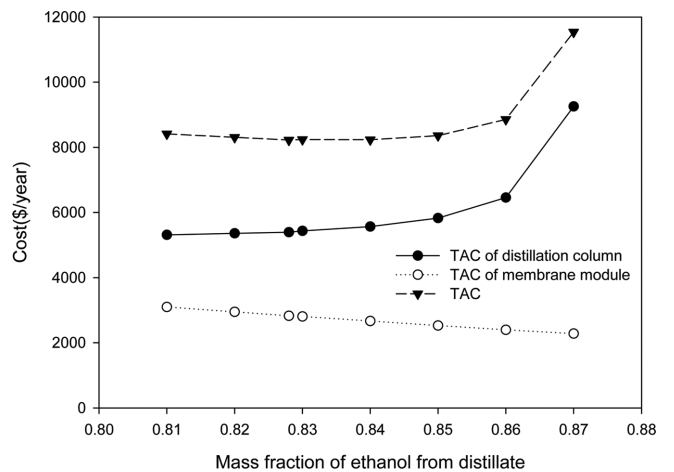


Fig. 14. Variation of total annual cost for water-ethanol separation process with distillate concentration.

을 이용하여, 복잡한 최적화 계산을 하지 않아도 최적화 변수를 최적값과 유사하게 예측할 수 있고, 최적화 계산 시 최적화 변수의 범위를 축소하여 계산을 용이하게 할 수 있다. 단순화된 최적화 절차

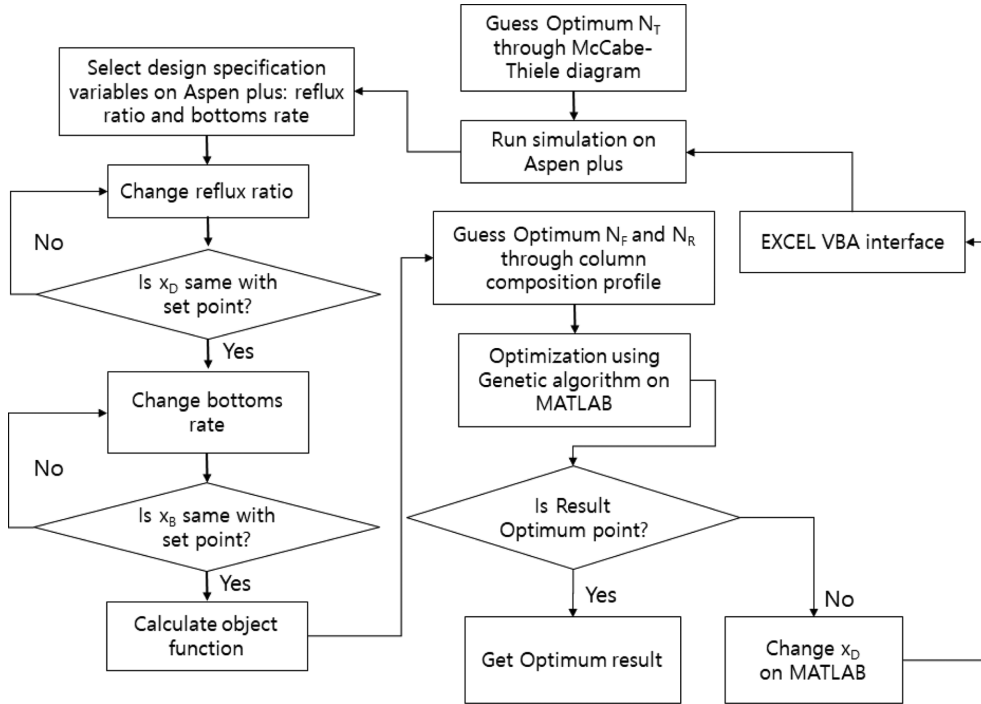


Fig. 15. Simplified optimization procedure.

Table 5. Heat and mass flow chart of water-acetic acid separation process

x_D	0.82	0.85	0.86
F_D (kg/h)	366.10	148.96	124.40
F_R (kg/h)	325.71	108.58	84.02
F_P (kg/h)	40.38	40.39	40.38
R	0.03	2.31	3.33
L (kg/h)	9.21	344.47	413.66
Total reflux rate (F_R+L)(kg/h)	334.92	453.05	497.68
Q_C (Btu/h)	-687,700	-929,593	-1,022,944
Q_R (Btu/h)	750,017	960,190	1,049,948

Table 6. Heat and mass flow chart of water-ethanol separation process

x_D	0.82	0.828	0.86
F_D (kg/h)	71.55	69.45	66.03
F_R (kg/h)	49.87	49.91	49.96
F_P (kg/h)	21.68	19.54	16.07
R	0.55	1.15	7.25
L (kg/h)	39.63	80.11	478.77
Total reflux rate (F_P+L)(kg/h)	61.31	99.66	494.84
Q_C (Btu/h)	-118,147	-155,245	-541,735
Q_R (Btu/h)	130,617	167,502	553,640

Table 7. Comparison of Optimization algorithm and simplified algorithm

	Water-acetic acid separation process		Water-ethanol separation process	
	Optimization	Simplified optimization	Optimization	Simplified optimization
Optimal column total stages	14	14	6	6
Optimal feed stage	7	6	3	3
Optimal reflux stream stage	2	2	4	3
Optimal mass fraction of ethanol from distillate	0.82	0.82	0.828	0.827
Total annual cost (\$)	25036.6	25039.42	8221.849	8257.327

를 사용한 결과를 기존 최적화 결과와 비교하여 Table 7에 나타내었다. 기존의 최적화 방법과 비교하여 목적함수의 값과 최적화변수의 값이 거의 일치하였다.

6. 결 론

본 연구에서는 친수성 막을 사용하여 물/유기용매 혼합물을 분리하는 증류-막 혼성공정에 대한 최적 설계 방법을 제시하였다. 증류-막 혼성공정의 설계에 있어 주요 설계 변수를 최적화 변수로 하여, 혼성공정의 최적화 문제를 구성하였다. 주요 변수는 증류탑의 전체 단수, 원료단, 막 공정으로부터 돌아오는 단, 증류탑의 탑상농도이었다. 목적함수로 연간 총비용(total annual cost)을 사용하였다. Aspen plus 프로그램을 사용하여 공정모사를 하였고, 최적화 계산을 위하여 MATLAB 프로그램을 사용하였다. 최적화 계산은 Genetic algorithm 방법을 사용하였고 Aspen plus와 matlab과의 데이터 전달을 위하여 Excel의 VBA를 사용하였다. 또한 친수성 투과증발 막 모델의 막 면적을 계산하기 위해 user model을 만들어 Excel subroutine을 사용하였다. 물-초산 혼합물과 물-에탄올 혼합물 두 경우에 대하여 혼성공정들을 최적화하였다. 최적화 변수들 중 탑상농도가 목적함수에 가장 큰 영향을 미치는 주요변수로 나타났다. 또한 최적화 결과를 바탕으로 경향성을 분석하여 보다 단순화된 최적설계 방법을 제시하였다.

Nomenclature

γ_i	: Activity coefficient of component i
A_{ij}	: Adjustable parameter of component i and j
x_i	: Liquid mole fraction of component i
y_i	: Vapor mole fraction of component i
F_F	: Feed flow rate [kg/h]
F_D	: Distillate flow rate [kg/h]
F_B	: Bottoms flow rate [kg/h]
F_P	: Permeate flow rate [kg/h]
x_F	: Mass fraction of light component on feed
x_D	: Mass fraction of light component on distillate
x_B	: Mass fraction of heavy component on bottoms flow
x_P	: Mass fraction of water on permeate flow
x_R	: Mass fraction of light component on retentate flow
R	: Reflux ratio
L	: Reflux rate on distillate [kg/h]
N_T	: Total column stages
N_F	: Feed stage
N_R	: Retentate stage
M&S	: Marshall and swift cost index
L_C	: Column length [ft]
D_C	: Column diameter [ft]
A_R	: reboiler heat transfer area [ft ²]
Q_R	: Reboiler heat flow [Btu/h]
ΔT_R	: Changes of reboiler temperature [°C]
A_C	: condenser heat transfer area [ft ²]
Q_C	: Condenser heat flow [Btu/h]
ΔT_C	: Changes of condenser temperature [°C]
U_R	: Overall heat transfer coefficient of reboiler [Btu/ft ² ·h]
U_C	: Overall heat transfer coefficient of condenser [Btu/ft ² ·h]
F_C	: Heat exchange constant
A_M	: Membrane area [m ²]
C_S	: Low pressure steam cost [\$/Btu]
P_p	: Pressure of permeate stream

References

- Lipnizki, F., Field, R. W. and Ten, P.-K., "Pervaporation-Based Hybrid Process: A Review of Process Design, Applications and Economics," *J. Membr. Sci.*, **153**, 183(1999).
- Patel, P. K., Ms. Yamini Patel, "Separation of Ethanol Water by Hybrid Distillation Pervaporation System," *International Journal of Current Research*, **7**(12), 23607-23609(2015).
- Ioannis, K. K., "Optimal Design of Membrane/Distillation Column Hybrid Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1731-1738(2003).
- Leland, M. V. and Franklin, R. A., "Membrane-Assisted Vapor Stripping: Energy Efficient Hybrid Distillation-Vapor Permeation Process for Alcohol-Water Separation," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 1275-1287(2008).
- HoEmmerich, U. and Rautenbach, R., "Design and Optimization of Combined Pervaporation/Distillation Processes for the Production of MTBE," *Journal of Membrane Science*, **146**, 53-64(1998).
- Servel, C., Roizard, D., Favre, E. and Horbez, D., "Improved Energy Efficiency of a Hybrid Pervaporation/Distillation Process for Acetic Acid Production: Identification of Target Membrane Performances by Simulation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 7768-7779(2014).
- Huang, Y., Baker, R. W. and Vane, L. M., "Low-Energy Distillation-Membrane Separation Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 3760-3768(2010).
- Lu, S.-Y., Chiu, C.-P. and Huang, H.-Y., "Pervaporation of Acetic Acid/water Mixtures through Silicalite Filled Polydimethylsiloxane Membranes," *J. Membr. Sci.*, **176**, 159(2000).
- Hong, H., Chen, L., Zhang, Q. and He, F., "The Structure and Pervaporation Properties for Acetic Acid/water of Polydimethylsiloxane Composite Membranes," *Mater. Des.*, **34**, 732(2012).
- Bai, J., Founda, A. E., Matsuura, T. and Hazlett, J. D., "A Study on the Preparation and Performance of Polydimethylsiloxane-coated Polyetherimide Membranes in Pervaporation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 999(1993).
- Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, **86**(2), 127-130(1964).
- Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, **21**(1), 116-128(1975).
- Maurer, G. and Prausnitz, J. M., "On the Derivation and Extension of the UNIQUAC Equation," *Fluid Phase Equilibria*, **2**(2), 91-99(1978).
- Fredenslund, A., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M., "Group-contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures," *AIChE Journal*, **21**(6), 1086-1099(1975).
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriot, P., "Unit Operations of Chemical Engineering," *McGraw-Hill Korea*, 741-778(2005).
- Win, N. N., Bösch, P. and Friedl, A., "Separation of Ethanol-Water Mixture by Pervaporation with Organic Composite Membrane: Modelling of Separation Performance using Model Parameters Derived from Experimental Data," *ASEAN Engineering Journal Part B*, **2**(2), 28-37(2012).
- Lee, H., Li, S. and Chen, C., "Evolutionary Design and Control of the Equilibrium-Limited Ethyl Acetate Process via Reactive Distillation-Pervaporation Hybrid Configuration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 8802-8817(2016).
- Douglas, J. M., "Conceptual Design of Chemical Processes," *McGraw-Hill, New York*, 1988.
- Santoso, A., "Design and Control of Hybrid Distillation-Membrane Systems for Separating Azeotropic Mixtures," *M.S. Thesis, National Taiwan University, Taiwan*, 2010.
- Woods, D. R., "Cost Estimation for the Process Industries," *McMaster University: Hamilton, Ontario, Canada*, 1983.
- Oliveira, T. A., Cocchini, U., Scarpello, J. T. and Livingston, A. G., "Pervaporation Mass Transfer with Liquid Flow in the Transition Regime," *J. Membr. Sci.*, **183**, 119-133(2001).
- Szitkai, Z., Lelkes, Z., Rev, E. and Fonyo, Z., "Optimization of Hybrid Ethanol Dehydration Systems," *Chemical Engineering and Processing*, 631-646(2002).

부 록

본 연구에서, 장치비와 운전비는 Conceptual Design of Chemical Process[18]를 토대로 계산되었으며, 장치비용 상환기간은 10년으로 하였다. M&S 는 1448.3(2010, 1~4분기)으로 적용하였다.

$$L_C[\text{ft}] = 2.3 \times (N_T - 1)$$

$L_C[\text{ft}]$ 는 증류탑의 길이

$$\text{Column cost}[\$] = \frac{\text{M\&S}}{280} \times 101.9 \times D_C^{1.066} \cdot L_C^{0.802} \times (2.18 + 3.67)$$

$D_C[\text{ft}]$ 는 증류탑의 직경, 2 ft

$$\text{Tray cost}[\$] = \frac{\text{M\&S}}{280} \times 4.7 \times D_C^{1.55} \cdot L_C \times (1 + 1.8 + 1.7)$$

$$A_R[\text{ft}^2] = \frac{Q_R}{U_R \Delta T_R}$$

U_R 은 총괄 열전달계수, 250 Btu/ft²·h

$$A_C[\text{ft}^2] = \frac{Q_C}{U_C \Delta T_C}$$

U_C 는 총괄 열전달계수, 150 Btu/ft²·h

$$\text{Heat exchanger cost}[\$] = \frac{\text{M\&S}}{280} \times A^{0.65} (2.29 + F_C)$$

F_C 는 재비기일 때 5.0625, 응축기일 때 3.75

$$\text{Membrane module cost}[\$] = 125550 \times \left(\frac{A_m}{324}\right)^{0.3} \quad [19]$$

$A_m[\text{m}^2]$ 는 막 면적

Vacuum pump cost[\$]

$$= 4200 \times \left(\frac{60 \times F_p \times 8.314 \times 273.15}{3600 \times 101.325}\right)^{0.55} \quad [20]$$

$F_p[\text{kmol/hr}]$ 은 막 투과 유량

Annual cost of vacuum pump

$$= 8150 \times 0.04 \times \left\{ \left(\frac{F_p \times 8.314 \times T}{3600}\right) \left(\frac{k_r}{k_r - 1}\right) \left[\left(\frac{101.3}{P_{op}}\right)^{\left(\frac{k_r - 1}{k_r}\right)} - 1 \right] \right\} \quad [21]$$

$$\text{Annual cost of steam} = \frac{\$C_S}{1000} \times \frac{Q_H}{912} \times 8150$$

$C_S[\$/\text{Btu}]$ 는 Low pressure steam cost (160 °C, 5 barg), $6.568 \times 10^{-6} [\$/\text{Btu}]$ [22]

$$\text{Annual cost of cooling water} = \frac{0.03}{8340} \times \frac{Q_C}{30} \times 8150$$

$$\text{TAC} = \frac{\text{Capital cost}}{10 \text{ years}} + \text{Operation cost}$$