

TFE/HFP 증류 분리 공정 : Aspen 분석

송인호, 이영진, 전현수, 이용택*, 한명완, 이해련¹, 박인준¹, 이수복¹
 충남대학교 화학공학과, 한국화학연구원¹
 (ytlee@cnu.ac.kr*)

Separation process for Tetrafluoroethylene(TFE) and Hexafluoropropylene(HFP) by distillation : ASPEN PLUS analysis

Inho Song, Youngjin Lee, Hyunsoo Jeon, Yongtaek Lee*, Myungwan Han, Hye Ryeon Lee¹,
 In Jun Park¹, Soo-Book Lee¹
 Department of Chemical Eng. Chungnam National University,
¹Korea Research Institute of Chemical Technology
 (ytlee@cnu.ac.kr*)

서론

상업화 과불소알콜 제조 공정은 열분해에 의한 TFE/HFP 혼합가스 제조 공정, 텔로머라이제이션 공정, 알콜화 공정으로 이루어져 있으며, 이중 열분해 공정과 텔로머라이제이션 공정이 전체 에너지 소비 및 제조 원가의 80%를 차지하며, 혼합가스 제조 공정에서 생산된 TFE에는 부산물인 HFP가 약 10~20% 함유되어 있지만 이를 분리하지 않고 텔로머라이제이션 공정의 원료로 사용하고 있다. 부산물이 HFP는 inert gas이기 때문에 후속 증류 공정에서 비말동반을 일으켜 반응 및 분리 공정 등을 불안하게 하고, 최종적으로는 대기 중으로 배출된다. 이로 인하여 에너지 손실, 제조원가 상승, 대기 오염문제를 야기하고 있다. 따라서 에너지 효율 향상, 원가절감 및 생산성 향상, 공정 안정화를 위해서 혼합가스 중에서 HFP를 회수하는 증류 분리기술 개발이 필요하다.

본 연구에서는 부산물인 HFP를 회수하는 증류 분리 공정을 ASPEN PLUS를 이용하여 전산모사를 수행하여 분리 공정의 기초 설계자료를 제공하고자 하였다. 이렇게 분리된 HFP는 디스플레이, 전자, 컴퓨터, 화학, 환경 및 에너지 등 다양한 산업에 활용되고 있는 고기능, 고부가가치 불소계 계면기능재료의 기본원료로 사용될 수 있다[1,2].

전산모사

본 연구에서는 TFE/HFP 혼합물을 탑상부로 TFE성분을 증류탑 하부로 HFP를 회수하는 증류공정을 ASPEN PLUS를 이용하여 모사하였다. TFE/HFP 증류탑을 모사하는 과정은 다음과 같다.

첫째, 증류탑에 주입되는 원료에 대한 성분, 공급유속 및 기타 물리, 화학적 특성을 결정한다. 둘째, 분리하고자 하는 성분들의 제품 내 규격을 정한다. 셋째, 응축기의 타입을 결정한다. 넷째, 증류탑을 모사하기 위한 열역학 모델식을 결정한다. 다섯째, 분리에 필요한 최소 이론단수 및 최소 환류비를 결정한다. 여섯째, 최적화 방법을 통한 최적의 이론단수를 정한다[3].

원료에 대한 공급유속 및 물성은 Table 1과 같으며, 분리성분의 제품 규격은 TFE는 탑상부에서 99.8% 회수하고, HFP는 탑하부에서 99.8% 회수를 목적으로 하였다.

Table 1. Feedstock conditions.

Variable	Conditions	
Mass flow (kg/hr)	TFE	41.7
	HFP	4.6
	Total	46.3
Pressure (atm)	13.09	
Temperature (°C)	-10	

공정모사에 완전 응축기(total condenser)와 부분 응축기(partial condenser) 두가지 종류의 응축기를 각각 사용하여 증류 분리 결과를 얻고자 하였다.

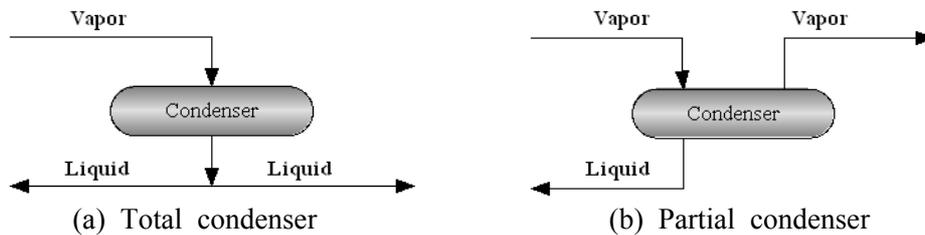


Fig. 1. A class of condenser.

완전 응축기는 환류와 액체 제품을 얻는 가장 간단한 응축기로 탑에서 나오는 모든 증기를 응축시켜서 환류와 제품을 공급하는 것이고, 부분 응축기는 원료 중 끓는점이 매우 낮은 성분이 있어서 냉매를 사용해서 냉각시킬 때 운전압력을 아무리 높여도 완전응축할 수 없을 경우에 사용된다. 열역학 모델식으로는 탄화수소계열에 대한 액체의 밀도 추산이 좀 더 정확한 Peng-Robinson 상태방정식을 선정하였다[4]. 단순 전산 모사 방법(shortcut simulation, DSTWU and DISTIL modeling)과 정밀 전산 모사 방법(rigorous simulation, RadFrac modeling)을 통해 전산모사를 실시하였다.

결과 및 토론

응축기의 형태에 따른 환류드럼의 운전압력을 결정하기 위해서 탑상부 제품의 각 성분의 유량을 초기 가정하기 위해서 탑상부로 TFE를 99.8% 회수하므로 41.6 kg/hr, HFP는 0.0092 kg/hr을 회수한다고 가정하고 ASPEN PLUS의 플래쉬(flash)를 통해서 혼합물의 이슬점 압력을 구할 수 있었고, 환류드럼의 운전압력을 결정할 수 있었다. 그 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Top stage/condenser operating condition.

Variable	Conditions
Distillate to feed ratio (mol)	0.9298
Condenser operating temperature (°C)	-10
Dew Pressure at -10°C (atm)	13.09

DSTWU을 통해서 TFE/HFP 분리에 필요한 증류탑의 최소 이론단수 및 최소 환류비를 ASPEN PLUS를 이용해서 구한 결과 완전 응축기를 사용한 증류탑의 최소 이론단수는 10.61단, 최소 환류비는 0.5123이었다. 부분 응축기를 사용한 증류탑의 최소 이론단수는

9.61단, 최소 환류비는 0.5031임을 알 수 있었고, 증류탑의 운전조건은 최소 이론단수와 최적 환류비에서 결정되므로 환류비에 변화에 따른 반복계산을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

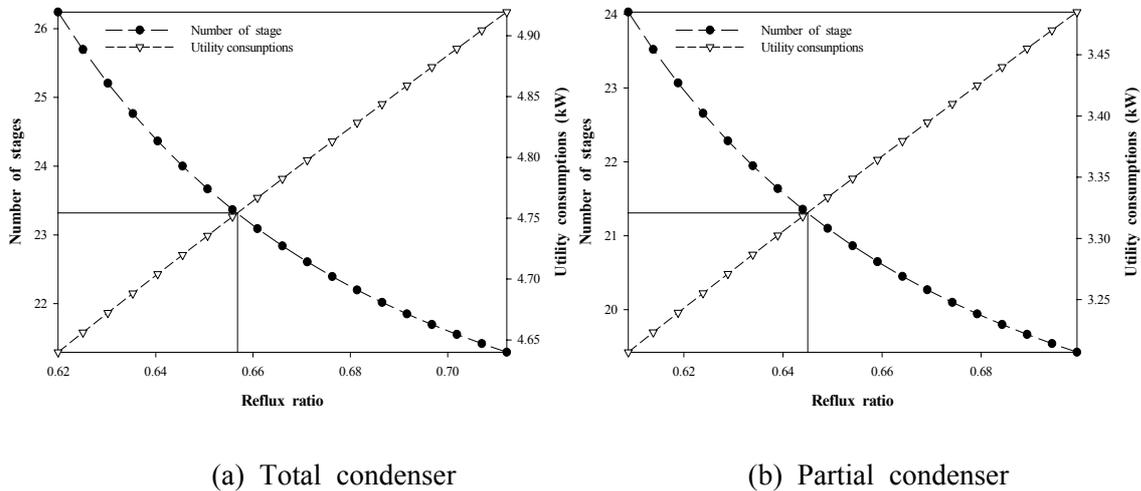


Fig. 2. Number of stages and utility consumptions in terms of a reflux ratio.

Fig. 2에 의하면 환류비가 증가할수록 증류탑의 단수는 감소하지만, 운전에 필요한 열량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 분리에 필요한 단수의 증가는 공장의 초기 투자비용의 증가를 초래하고, 응축기와 재비기의 열량의 증가는 공장의 운전비의 증가를 초래한다. 따라서 최소 환류비와 최소 이론단수 사이의 적정한 중간지점에서 총 투자비를 최소로 하는 최적의 환류비와 이론단수를 구할 수 있었다. Fig. 2의 완전 응축(a)의 경우 최적 환류비는 0.6568이고, 최적 증류탑 이론단수는 24단이고, 부분 응축(b)의 경우 최적 환류비는 0.6448이고, 이때의 최적의 증류탑 이론단수는 22단임을 알 수 있었다. RadFrac을 통해 최적 이론단수에서의 탑상부의 조성을 확인하였으며 Table 3에 DSTWU와 DISTIL 및 RadFrac의 결과를 나타내었다.

Table 3. As comparison with DSTWU, DISTIL and RadFrac.

	Total condenser			Partial condenser		
	DSTWU	DISTIL	RadFrac	DSTWU	DISTIL	RadFrac
Reflux ratio	0.6568	0.6568	0.6478	0.6448	0.6448	0.7018
Number of tray	24	24	24	22	22	22
Feed tray location	12	12	12	10	10	10
Condenser temperature (°C)	-10.02	-10.02	-10.00	-10.00	-10.01	-10.00
Condenser heat duty (W)	-2320	-2319	-2259	-918	-936	-963
Reboiler heat duty (W)	2434	2433	2373	2403	2421	2447
TFE recovery at top stage (%)	99.80	98.81	99.80	99.80	99.81	99.80
HFP recovery at top stage (%)	0.20	0.06	0.20	0.20	0.6	0.20

Table 3을 통해서 RadFrac가 DSTWU보다 환류비가 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한 부분 응축이 완전 응축 보다 최적 이론단수 및 공장의 운전비가 적음을 알 수 있었다.

4. 결론

탑 상부로 TFE를 99.8% 회수하는 TFE/HFP 증류 분리 공정에 대하여 단순 전산 모사 방법과 정밀 전산 모사 방법을 통해서 부분응축의 경우 공정에 유리하다는 것을 확인하였으며, 이를 통해서 부분 응축기를 사용하는 22단 증류탑에 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 TFE/HFP 혼합물이 13.09 atm으로 10단을 통해 유입하면 탑상부로 TFE 99.8%, 탑하부로 HFP 99.8%를 분리할 수 있다.

참고문헌

1. 임세진, 박인준, 문상진, 이수복, "HFPO합성 ; 불소계 계면활성제의 첨가 효과", *Applied Chemistry*, 6(2), 683-686(2002)
2. 하종욱, 박인준, 소원욱, 김정훈, 이수복, "HFPO 유도 불소고분자", *Prospectives of Industrial Chemistry*, 6(2), 1-11(2003)
3. 조정호, 노상균, 고승태, 한원희, 전종기, *Aspen plus를 이용한 화학공정의 모사*, 2nd ed., 멀티정보사, 서울(2001).
4. D. Y. Peng and D. B. Robinson, " A new tow-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64(1976).