

에틸아세테이트 반응증류 공정의 평형단 모델에 의한 정상상태 결과 검토

김철홍, 최영재, 정성택
인하대학교 화학공학과

Study on Steady-State Performance of Reactive Distillation for Synthesis of Ethyl Acetate
Based on Equilibrium Stage Model

Chul Hong Kim, Young Jae Choi, Sung Taik Chung
Department of Chemical Engineering, Inha University

서론

반응증류의 여러 가지 이점 때문에 Doherty 등 여러 연구자들[1-6]이 에테르화, 에스테르화 등 많은 합성반응을 대상으로 평형단 및 비평형단 모델을 사용하여 정상상태 및 동적 거동의 모사와 최적화 연구를 수행하여 왔다. 특히 ethyl acetate 합성에 대한 연구는 오래 전부터 이루어 졌으나 Feed 의 조건, 반응속도, 증류탑의 제원 등 각기 다르고 이에 따라 모델수립에 사용된 식들이 다르고 많은 경우 불분명하며 그 결과가 서로 상이하여 각 연구자들의 결과를 비교 검토하기가 어렵고 또한 재생하기가 어려움을 발견하였다. 이에 본 연구는 각 연구자들의 대상 시스템을 참고로 가장 보편적인 경우를 선정하여 평형단 모델과 응축기 및 단의 hydraulics 를 포함한 전체모델을 재 수립하고 정상상태에서의 조작특성을 고찰하였다.

본론

아래의 모델(단의 모델만 기술)은 응축기와 재비기에서는 반응이 일어나지 않는 경우로서, 각 단에서의 액 및 증기의 몰 체류량을 분리하고 단의 Murphree 효율을 반영하고, 파라메타들을 포함하는 응축기 및 단에서의 압력강하와 액체유속에 대한 식들로 구성되어 있다.

$$\frac{dM_{i,1}}{dt} = F_1 Z f_{i,1} + V_2 y_{i,2} + L_0 x_{Condenser_out} - V_1 y_{i,1} - L_1 x_{i,1} + R_{i,1} \quad (1)$$

$$\frac{dM_{i,j}}{dt} = F_j Z f_{i,j} + V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{j-1} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j} + R_{i,j} \quad (2)$$

$$\frac{dE_1}{dt} = F_1 H f_1 + V_2 H_2^V + L_0 H_{condenser_out}^L - V_1 H_1^V - L_1 H_1^L + Q_1 \quad (3)$$

$$\frac{dE_j}{dt} = F_j H f_j + V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L - V_j H_{j+1}^V - L_j H_j^L + Q_j \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,j} = 1 \quad \sum_{i=1}^{NC} y_{i,j} = 1 \quad (5)$$

$$M_{i,j} = M_j^L x_{i,j} + M_j^V y_{i,j} \quad (6) \quad E_j = M_j^L H_j^L + M_j^V H_j^V - P_j V_{Tray} \quad (7)$$

$$V_{Tray} = M_j^L v_j^L + M_j^V v_j^V \quad (8) \quad V_{Tray} = \text{Tray net area} * \text{Plate spacing} \quad (9)$$

$$Y_{i,j} \Phi_j^V(T_j, P_j, y_j) = x_{i,j} \Phi_j^L(T_j, P_j, x_j) \quad (10) \quad y_{i,j} = y_{i,j+1} (1 - Ef_{i,j}) + Y_{i,j} Ef_{i,j} \quad (11)$$

$$r_1 = k_1 C_1 C_2 - \frac{k_1}{K_c} C_3 C_4 \quad (12) \quad k_1 = 1000 (4.195 C_k + 0.08815) \exp\left(-\frac{6500.1}{T}\right) \quad (13)$$

$$K_c = 1000(7.558 - 0.012T) \quad (14) \quad R_{i,j} = Z_j v_i r_{i,j} \quad (15)$$

$$Z_j = \text{Height}_{\text{Clear liquid}} \text{Area}_{\text{plate}} \quad (16) \quad \text{Height}_{\text{Clear liquid}} = \frac{M_j^L v_j^L}{\text{Area}_{\text{plate}}} \quad (17)$$

$$L(j) = \frac{1.84 \times \text{length}_{\text{weir}} \times \left(\frac{\text{Height}_{\text{Clear liquid}} - \beta \text{Height}_{\text{weir}}}{\beta}\right)^{3/2}}{v_j^L} \quad (18)$$

$$V_{j+1} = \frac{\text{Total_Area}_{\text{hole}}}{v_j^L} \sqrt{\frac{P_{j+1} - P_j - g \rho_j^L \text{Height}_{\text{clear liquid}}}{\alpha \rho_j^V}} \quad (19)$$

반응속도는 촉매(황산)를 사용하지 않는 경우의 1000 배를 가정하였고, 활동도 계수는 NRTL 모델을 사용하여 구하였다. 이들 식으로부터 각 단에서의 물체류량, 부피체류량, 맑은 액높이를 계산하여 실제 조작에 적합한지를 확인하고, 증기의 물유속은 에너지수지식으로부터 계산하고 탑내의 압력분포를 계산하도록 하였다. 계산은 gPROMS 와 Multiflash 프로그램을 사용하여 Table 1 과 2 에 주어진 조건에서 동적모사로부터 정상상태에 이를 때 까지 계산하여 정상상태에서의 공정특성을 구하였다.

결과 및 고찰

계산하여 얻은 결과를 그림 1 부터 10 까지 도시하였다. 모든 결과는 다른 연구자들의 것과 같은 경향을 보이나, 탑정 및 탑저에서의 ethyl acetate 조성이 다소 낮게 나타나며 이에 대한 이유는 분명하지가 않다. 원료인 acetic acid, ethyl alcohol 과 생성물인 ethyl acetate 와 물의 혼합물은 2 성분 혹은 3 성분 공비혼합물을 이루기 때문에 ethyl acetate 의 탑정 순도가 공비조성(ethanol 과 2 성분 경우 54%) 보다 높아야하고 또한 달성되는 전환율이 평형전환율(66%) 보다 높아야 반응증류를 할 이유가 기본적으로 성립된다. 계산된 전환율은 단일 feed 의 경우는 52%, 2 개 feed 의 경우에는 75%까지 이를 수 있음을 보여주었다. 위와 같은 결과는 특히 단의 hydraulics 에 따라 가장 달라졌으며 따라서 여러 연구자들의 결과가 상이하게 나타나는 가장 큰 원인은 단의 hydraulics 때문임을 밝힐 수 있었다.

반응증류의 경우에는 단일 공급단보다는 다수 공급단인 경우가 전환율이 높으나 공급단의 위치 뿐 아니라 feed 의 조성이 큰 영향을 미치므로 조성에 따라 공급단의

최적위치를 정하는 것이 중요하며, 본 연구와 같은 계산만이 아니라 모든 경우를 통합하는 일반화된 설계방법론이 절실히 요구된다.

Table 1 증류탑의 제원

총 단 수 (응축기, 재비기 포함)	17
Column diameter	0.53 m
Plate spacing	0.34 m
Column area	0.22 m ²
Downcomer area	0.022 m ²
Tray area	0.2 m ²
Tray net area	0.225
Weir height	0.05 m
Weir Length	0.457m
Holes Area	0.034 m ²

Table 2 증류탑 운전조건

단일 공급단	
F = 1.076mol/s	
x ₁ = 0.4962 x ₂ = 0.4808 x ₃ = 0 x ₄ = 0.0229	
T = 364.8K P = 101300Pa	
2 개 공급단	
4 단	11 단
F = 0.538mol/s	F = 0.538mol/s
x ₁ = 0.4962	x ₁ = 0.4962
x ₂ = 0.4808	x ₂ = 0.4808
x ₃ = 0	x ₃ = 0
x ₄ = 0.0229	x ₄ = 0.0229
T = 364.8K P = 101300Pa	
탑정압력	101300 Pa
탑저제품유속	0.5519 mol/s
재비기 가열속도	90000 J/s

Single Feed

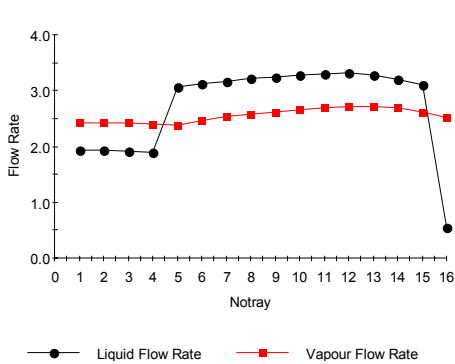


Fig.1. Liquid and vapour flow rate

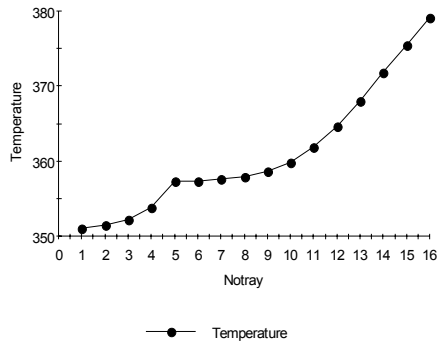


Fig.2. Temperature profile

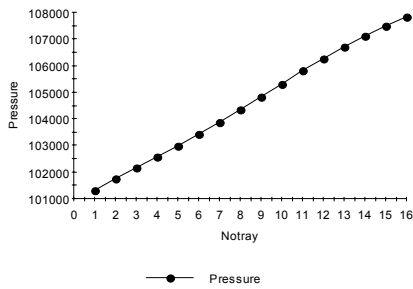


Fig.3. Pressure profile

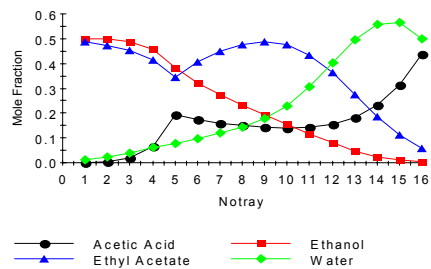


Fig.4. Liquid stream composition

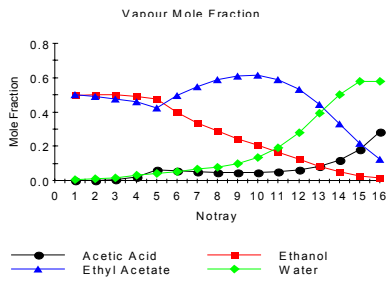


Fig.5. Vapour stream composition

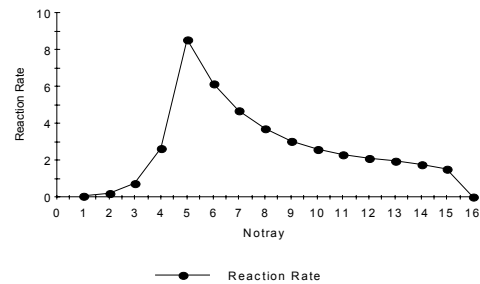


Fig.6. Overall reaction rate

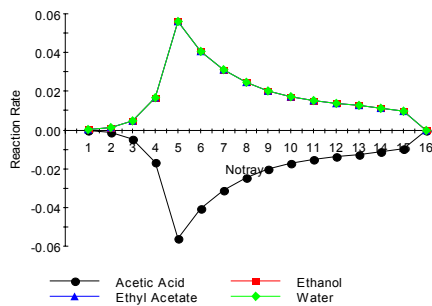


Fig.7. Component reaction rate

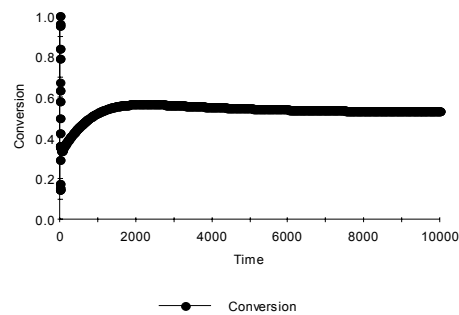


Fig.8. Conversion

Two Feeds

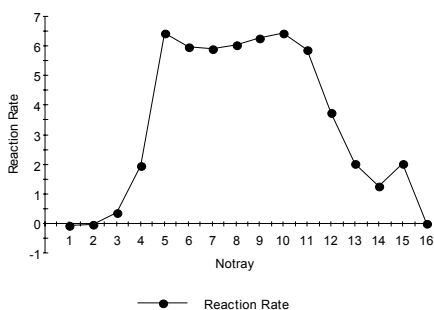


Fig.9. Overall reaction rate

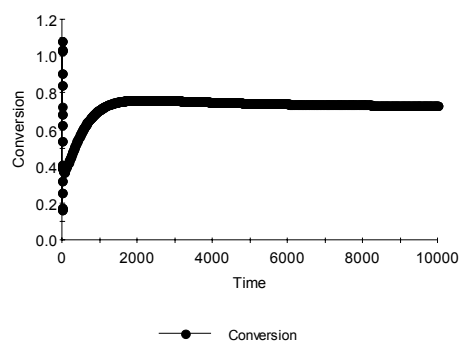


Fig.10. Conversion

참고문헌

1. Buzad, G. and Doherty, M. F., Computers & Chem. Eng. 12, 395-408 (1995).
2. Okansinski, M. J. and Doherty, M. F., Ind. Eng. Chem. Res., 37, 2821-2834 (1998).
3. Kenig, E. Y., Bader, H., Gorak, A., Besling, B., Adrian, T. and Schoenmakers, H., Chem. Eng. Sci. 56, 6185-6193 (2001).
4. Alejski, K., Chem. Eng. Sci., 51(18), 4237-4252 (1996).
5. Vora, N. and Doudidis, P., Ind. Eng. Chem. Res. 40, 834-849 (2001).
6. Lee, J. H. and Dudukovic, M. P., Computers & Chem. Eng., 23, 159-172 (1998).