

TAME 공정의 HYSYS 설계

정수영, 강현욱, 김영한*
 동아대학교 화학공학과
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

HYSYS Design of TAME Process

Su Young Jung, Hyun Woog Kang, Young Han Kim*
 Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

1. 서론

석유화학공정에서 대량의 에너지를 사용하는 증류공정에 반응기를 결합한 형태인 반응 증류탑은 공정의 건설비를 줄일 수 있게 한 것은 물론이고, 다성분 시스템의 여러 가지 평형 상 제약조건 (공비점)을 극복할 수 있도록 시스템을 설계할 수 있는 이점이 있다. 동시에 에너지 사용량을 절감할 수 있어 제품의 생산원가를 저렴하게 한다. 이러한 반응 증류공정의 상용화는 1860대 솔베이 공정에서 소다회를 생산할 때부터 시작하여 현재는 매우 다양한 공정에서 상용화 하고 있고, 또 새로운 공정의 개발을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다 [1].

석유화학 공정에서의 C₄ 유분은 용도가 많지 않아 처리에 어려움을 겪었으나 자동차용 휘발유의 첨가제로서의 용도가 개발되어 MTBE(methyl tert-butyl ether), ETBE(ethyl tert-butyl ether)등을 제조하는 원료로 사용하고 있으며 유사한 공정으로 TAME(tert-amyl methyl ether)를 제조하여 첨가제로 사용한다. 이들 공정은 모두 반응증류탑을 사용하는 대표적인 공정이며 이들의 설계와 제어에 많은 연구를 하여오고 있다. TAME은 2M1B(2-methyl-1-butene)과 2M2B(2-methyl-2-butene)을 메탄올과 산촉매 하에서 반응시켜 생산한 제품이며 2M1B, 2M2B, TAME 사이는 3각의 평형반응을 일으킨다[2]. 반응증류탑을 이용한 TAME공정의 설계에 관한 연구[3]와 제어를 위한 공정의 특성해석연구[4] 등이 발표된 바 있다. 반응증류탑의 설계는 증류탑의 설계에 반응이 부가된 형태로 기존의 증류탑 설계에서 사용하는 조성곡선에 반응에 의한 조성의 변화를 첨가하여 설계하거나 상 평형에서 얻어진 잔류농도곡선에 반응평형곡선을 추가하여 설계하는 방식이 있다. 또, 이러한 평형관계를 사용하지 않고 단지 TAC(total annual cost)를 최소화하는 수학적 프로그래밍 방법을 사용하는 설계방식이 있다. 그러나 증류탑의 수학적 모델과 화학반응의 모델은 근본적으로 다른 형태를 가지고 있기 때문에 이들을 동시에 고려한 수학적 모델의 구성에 어려운 문제가 생긴다. 특히 상업용 설계 프로그램인 HYSYS를 사용하면 여러 가지 설계조건을 변경하면서 반복 계산을 쉽게 할 수 있는 이점이 있지만 증류단의 내부에 반응을 추가하여 계산하여야 하기 때문에 많은 어려움이 따른다.

본 연구에서는 반응증류탑의 설계를 보다 쉽게 할 수 있는 HYSYS를 활용한 TAME공정의 설계를 하고자 한다. HYSYS를 사용하면 증류탑의 설계는 쉽게 할 수 있으나 증류단에 반응을 추가하는 일이 간단하지 않아 HYSYS를 사용한 실제공정의 설계에서의 문제점을 해결하고 실제 설계의 결과를 제시하여 반응증류탑의 설계에 도움을 줄 수 있는 설계지침을 조사하고자 한다.

2. 화학 반응

TAME의 생산은 다음의 2개의 반응에 의해 이루어지고 2가지 원료 사이에도 평형반응이 일어난다.

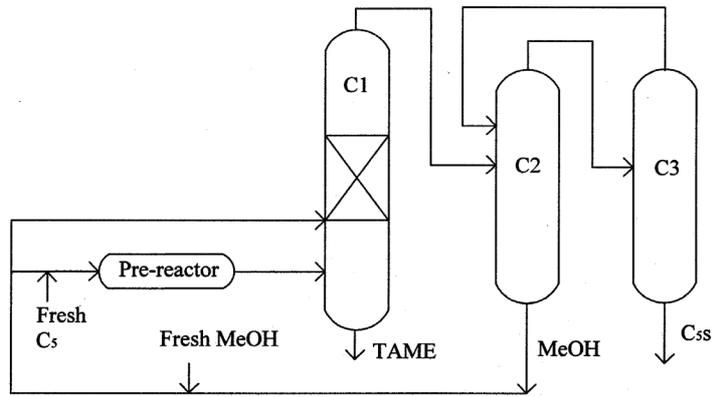


Figure 1. A schematic diagram of a TAME process.

이들 반응의 메카니즘과 반응속도는 Rihko 등[2]에 의해 연구되었으나 이를 간단히 한 다음과 같은 간이형 속도식은 Al-Arfaj와 Luyben의 연구[6]에서 사용되어 본 연구에서 이 자료를 사용하였다.

$$R_1 = A_{11} e^{-E_{11}/RT} x_{2MB} x_{MeOH} - A_{12} e^{-E_{12}/RT} x_{TAME} \quad (4)$$

$$R_2 = A_{21} e^{-E_{21}/RT} x_{2MB} x_{MeOH} - A_{22} e^{-E_{22}/RT} x_{TAME} \quad (5)$$

$$R_3 = A_{31} e^{-E_{31}/RT} x_{2MB} - A_{32} e^{-E_{32}/RT} x_{2MB} \quad (6)$$

여기서 반응속도 R의 단위는 $kmol\ s^{-1}\ kg^{-1}$ 이며 기체상수 R의 단위는 $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ 를 사용하였다. 문헌에서 계산한 반응열은 실험에서 얻은 정반응 활성화 에너지와 역반응 활성화 에너지의 차이로 계산하였으나 촉매반응의 메카니즘이 간단히 반응식(1)-(3)과 같이 표시되지 않음에도 반응 메카니즘을 간단하다고 가정하고 활성화 에너지를 구하였기 때문에 이를 바탕으로 계산한 반응열은 반응물질의 생성열과 생성물의 생성열의 차이로 계산한 반응열과는 큰 차이를 보인다. HYSYS의 계산에서는 생성열로부터 계산한 값을 사용하기 때문에 활성화 에너지를 보정한 값으로 사용하였다.

3. 반응단의 설계

TAME의 전체 제조공정을 그림 1에 도시하였다. 여기서 C1으로 표시된 탑이 본 연구의 반응증류탑이고 탑 C2와 탑 C3는 공비혼합물을 분리하는 증류탑이다. 반응증류탑 C1에서 필요한 반응을 전부 얻을 수 없으므로 예비반응기를 사용하여 1차 반응된 반응물을 다시 반응증류탑에서 2차 반응과 분리를 하는 구조를 가지고 있다. 반응증류탑을 사용하지 않으면 반응기와 2기의 증류탑을 사용하여야 하고 증류탑은 공비혼합물을 분리하기 위하여 공비제를 사용하여야 하는 어려움이 있기 때문에 반응증류탑을 사용하는 것이 설비비와 운전경비를 절감하는 공정을 얻을 수 있다.

	Value
N_T	33
N_S	10
N_R	4
N_{Rxn}	19
N_{F1}	6
N_{F2}	11
$D(kmol/h)$	1040
$B(kmol/h)$	254.6
$R(kmol/h)$	4160
$Q_r(GJ/h)$	125.2
$P(bar)$	4
$D_c(m)$	1.5

Table 1. Structural and operational variables in the reactive distillation column.

반응 증류탑의 구조와 운전조건은 표 1에 나열한 바와 같다. 표 1에 제시한 자료를 바탕으로 통상의 증류탑을 간단히 설계할 수 있으나 반응이 일어나는 반응단의 경우는 반응속도 자료를 추가하여야 하는데 이를 위해서는 HYSYS에서 설계하는 반응단의 구조를 분석할 필요가 있다.

4. 결과 및 고찰

표 2에 제시된 자료를 바탕으로 반응증류탑을 구성하고 규격에 맞는 원료가 공급될 때 제시된 제품이 얻어지도록 운전변수를 조절하여 기본 증류탑의 구조와 운전조건을 구하였다. 본 계산에는 HYSYS를 사용하였으며 그림 2에 HYSYS 공정도와 운전변수표를 제시하였다. 이를 바탕으로 설계된 증류탑의 설계변경에 관한 가능성을 소요경비의 감소 가능성을 기준으로 조사하였다.

반응증류탑 내의 액의 조성분포를 정리하여 그림 3에 나타내었다. 원료에 포함된 8종의 화합물 중에 반응에 관여하지 않는 불활성 4종의 C₅는 저비점 혼합물들이고 반응에 관여하는 2종의 C₅는 비점이 각각 31.2 °C, 38.6 °C이며, 메탄올은 64.7 °C, TAME는 86.3 °C이므로 불활성 화합물을 제외하고 원료의 C₅를 1가지 화합물로 보면 3성분의 증류조작 시스템과 유사한 구성을 가진다. 그림 3에 나타나 있지 않지만 불활성 C₅가 저비점 제품, 메탄올이 중간비점, TAME이 고비점 화합물이므로 탑의 중간에서 메탄올이 높은 농도를 보이며 이는 전형적인 3성분 시스템의 증류곡선과 유사한 경향이다.

반응증류탑의 설계에서 촉매비용이 차지하는 비율이 연간 소요 총경비 (설비비 포함)의 반에 해당함을 감안할 때 경비의 최소화를 목표로 하는 반응증류탑의 설계에서 반응단의 수를 줄이는 것이 가장 효과적임을 예상할 수 있다. 이러한 목표를 참고로 본 연구의 기준 설계를 바탕으로 총단수 33단에서 하부 반응단은 11단으로 하고 상부 반응단의 위치를 변화시킬 때 하부제품에서 TAME의 농도변화를 그림 4에 나타내었다. 상부반응단의 위치가 29단일 때가 기준설계이므로 이를 기준으로 보면 반응단의 수가 증가하는 할 때 하부제품의 TAME 농도의 증가가 반응단 수의 감소에 따른 TAME 농도의 감소량보다 적게 나타난다. 이는 반응단 수의 증가에 따른 소요비용의 증가에 비해 제품의 품질향상 효과가 적게 나타남으로 제품의 규격에 여유가 있으면 반응단의 수를 감소하는 것이 상대적으로 경제적임을 알 수 있다. 또, 그림 5에 보는 바와 같이 열공급이 증가됨에 따라 하부제품의 TAME 농도는 오히려

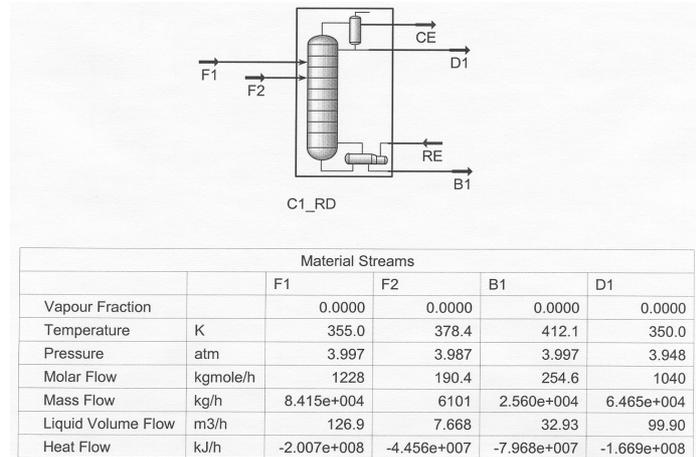


Figure 2. HYSYS process diagram and stream data on the reactive distillation column.

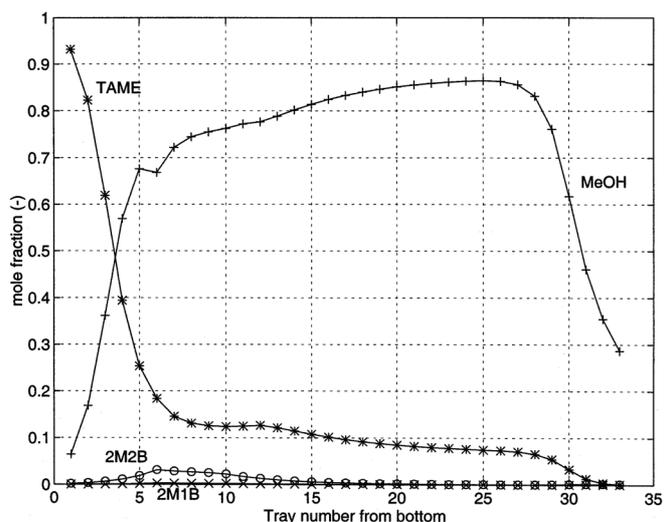


Figure 3. Composition profile in the reactive distillation column.

감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 열 공급의 증가가 증기의 유량과 액의 유량의 증가를 가져오고, 액의 유량증가는 반응단에서의 반응물의 체류시간 감소를 가져와서 오히려 생성물의 농도를 저하시키는 결과를 가져온 때문이다. 물론 하부의 비반응단에서의 분리효율은 증가하지만 반응단에서의 전화율 감소효과가 더 크기 때문에 전체적으로 하부제품의 TAME 농도가 저하하는 것이다.

5. 결론

에너지 절약형 증류탑인 반응증류탑은 현장에서 많이 활용하고 있으나 공정의 설계에 많은 어려움을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 화학공정의 설계용 프로그램인 HYSYS를 반응증류탑의 설계에 활용하여 TAME 공정을 설계하였고 이러한 공정의 설계를 통하여 다음과 같은 사항을 제시하였다. 반응증류탑에서 반응단의 수를 증가시키는 것보다 감소할 때 하부제품의 TAME 농도변화가 더 크게 나타나며 비반응단의 수를 증가하여도 제품의 농도를 상승시킬 수 없다. 그러므로 반응단에서 충분한 전화율을 달성할 필요가 있다. 또, 재비기의 공급열량 증가는 반응단에서의 체류시간 감소에 따른 전화율 감소를 가져와서 제품의 농도를 저하시킨다.

감 사

본 연구는 2006년도 에너지관리공단 연구지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sundmacher, K. and Kienle (Eds.), A. *Reactive Distillation: Status and Future Directions*, Wiley-VCH (2003).
2. Rihko, L. K., Kiviranta-Paakkonen, P. K., and Krause, A. O. I., "Kinetic Model for the Etherification of Isoamylenes with Methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 614-621(1997).
3. Subawalla H. and Fair, J. R., "Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3696-3709(1999).
4. Chen, F. R., Huss, R. S., Doherty, M. F. and Malone, M. F., "Multiple Steady States in Reactive Distillation: Kinetic Effects," *Comp. Chem. Eng.*, **26**, 81-93(2002).

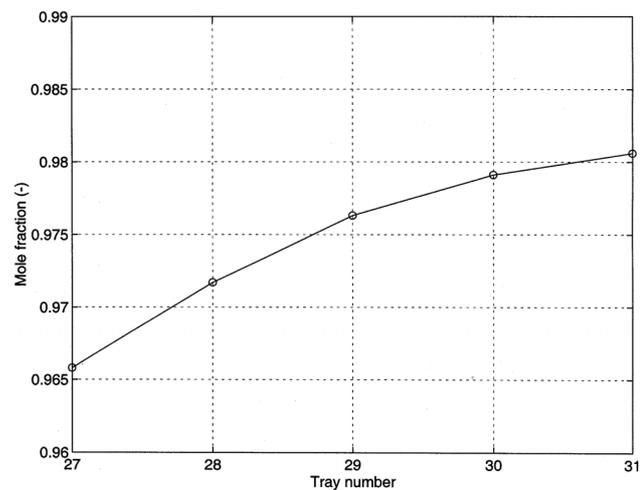


Figure 4. Variation of TAME concentration in bottom product with the change of the highest reactive tray number.

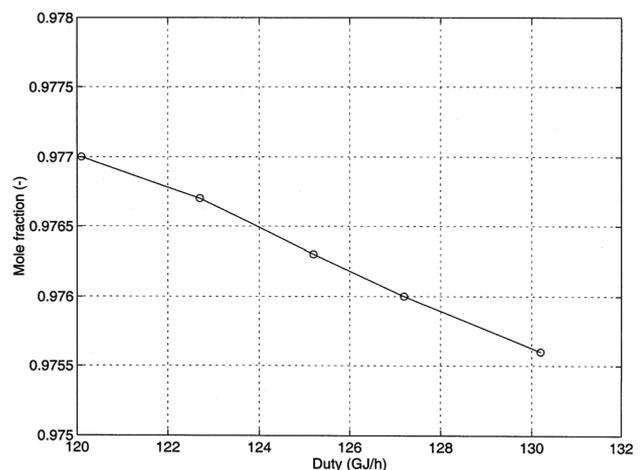


Figure 5. Variation of TAME concentration in bottom product with the change of reboiler heat duty.