

제 2 장 반응증류공정의 해석과 모사화

1. 서론

반응증류는 한 개의 장치 즉 증류탑 내에서 반응과 증류를 동시에 수행하는 방법으로 여러 장점을 가지고 있다. 가역반응인 화학반응에서 평형에 의한 전환율 한계를 극복함과 동시에 통상적인 증류공정에서 발생하는 공비혼합물 형성을 피할 수 있는 매우 효율적인 반응 및 분리방법이 반응증류이다. 전환율 향상과 함께 선택도가 높아져 고순도 제품을 얻을 수 있으며, 공정의 단순화에 의해 공정의 제어성과 조작성이 향상되고 장치비 및 운전비를 현저히 줄일 수 있다.

반응증류방법이 1920년대 균일계촉매에 의한 에스테르화반응에 제시되었고 많은 공정에 적용이 가능함^(1,2)에도 불구하고 1980년대 이르러서야 공업적으로 MTBE 제조공정 등에 사용된 것은 반응증류공정의 해석과 적용이 어렵고 공정설계기술이 아직 확립되지 못하였기 때문이다. 그러나 최근 반응증류방법에 대한 열역학적 해석과 모델링에 관한 연구가 활발하고 공업화를 위한 촉매개발과 설계방법이 제시되고 있으며 PRO/II, ASPEN PLUS, HYSIS 등의 상용 simulator에 반응증류공정을 계산할 수 있는 기능이 추가됨으로써 점차 기술이 확립되어 가고 있다.

본문에서는 반응증류방법의 열역학적 해석과 이를 적용한 화학공정의 구성방법을 검토하고 공정모사화를 위한 모델링과 상용 simulator 사용에 대해 기술하고자 한다.

2. 반응증류 공정해석

반응증류공정에서는 반응평형과 기액평형이 동시에 진행되므로 이를 함께 고려한 공정의 열역학적 해석이 필요하다.

2.1 화학반응평형(Chemical equilibrium)

다음과 같은 일반적인 단위화학반응을 고려하자. 여기서 ν_i 는 성분 i 의 화학양론계수이다.



가역반응이고 이상혼합물을 가정하면 화학평형은 다음식으로 표시된다.

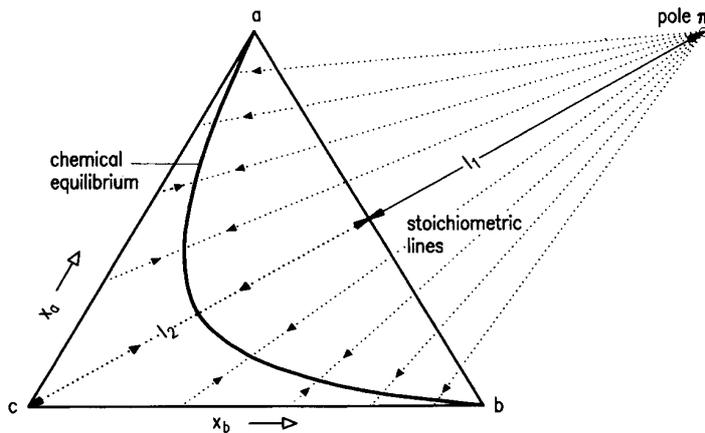
$$K_R = \frac{x_p^{\nu_p} \cdot x_q^{\nu_q} \cdot \dots}{x_a^{\nu_a} \cdot x_b^{\nu_b} \cdot \dots} = \prod x_i^{\nu_i}$$

반응평형상수 K_R 는 온도의 함수이고 반응증류탑에서 반응혼합물은 항상 비점 상태에 있으므로 이 값은 증류탑의 운전압력에 영향을 받는다. 비이상혼합물이 되면 위의 식에서

농도를 활동도계수 γ_i 로 수정하여 평형식은 다음식으로 표시된다.

$$K_R = \frac{x_b^{\nu_b} \cdot x_a^{\nu_a} \cdot \dots}{x_a^{\nu_a} \cdot x_b^{\nu_b} \cdot \dots} \cdot \frac{\gamma_b^{\nu_b} \cdot \gamma_a^{\nu_a} \cdot \dots}{\gamma_a^{\nu_a} \cdot \gamma_b^{\nu_b} \cdot \dots} = \prod x_i^{\nu_i}$$

a, b, c 세 개 성분사이의 반응을 $a + b \leftrightarrow c$ 의 단위반응($K_R = 8$)으로 표시할 수 있으면 반응평형곡선은 그림 1과 같이 나타난다. 여기서 a, b, c 는 비점순서로 표시된 각 성분들이다.



[그림 2-1] 화학반응평형과 화학양론선(Stoichiometric lines)

2.2 화학양론선(Stoichiometric lines)

반응생성물의 반응 후, 조성비를 계산하기 위한 화학반응양론(stoichiometry)은 다음식으로 표시된다.

$$x_i = \frac{x_{i0} \cdot (\nu_k - \nu_i x_k) + \nu_i \cdot (x_k - x_{k0})}{\nu_k - \nu_i x_{k0}} \quad \text{with } \nu_t = \sum \nu_i$$

여기서 k 는 기준성분이다. 위식은 그림 1의 triangular diagram에서 점선으로 표시되며 화살표는 화학반응에 의한 반응물의 전환방향이다. 모든 화학양론선(stoichiometric line)은 다음식으로 표시되는 pole π 로부터 나타낼 수 있다.

$$l_i = l_2 \frac{n_b}{n_e - n_p} \quad \text{or} \quad x_{in} = \frac{\nu_i}{\nu_t}$$

길이 l_2 는 초기 당량반응조성(여기서 $x_a, x_b = 0.5$)과 비가역 반응의 생성물(여기서 pure c) 사이의 거리이다. n_e 와 n_p 는 반응물과 생성물 각각의 몰수이다. 반응물수의 변화가 없는 equimolar 반응(즉 $a + b \leftrightarrow 2c$)에서 l_1 은 무한대가 되며 화학양론선(stoichiometric line)들은 평행선이 된다. 반응은 반응물로부터 평형까지 화학양론선(stoichiometric line)에 표시된 화살표 방향으로 진행된다.

2.3 증류선(Distillation lines) 혹은 비반응증류선(Non-Reactive distillation lines)

반응이 없는 통상적인 증류탑 내에서 기-액 평형조성을 표시하는 적합한 형태가 잔사 곡선(residue curve) 혹은 증류선(distillation line)이다. 증류선은 전환류(total reflux) 조건에서 기-액 평형을 이루고 있는 각단들의 조성으로 표시되며 또한 다음과 같은 일반식으로 표시된다.

$$x_{i1} \rightarrow y_{i1}^* = x_{i2} \rightarrow y_{i2}^* = x_{i3} \rightarrow y_{i3}^* = x_{i4} \rightarrow \dots$$

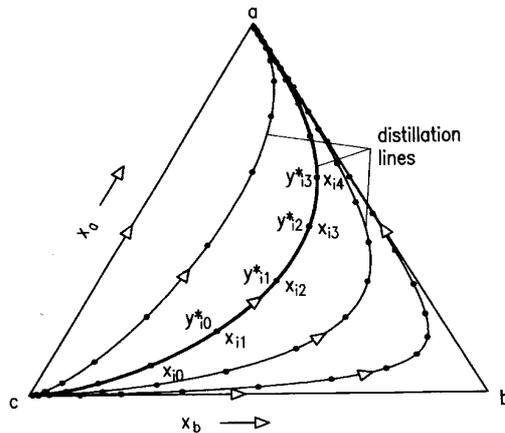
어떤 액상 농도 $x_{i,l}$ 에서 시작할 때, 평형 기상조성($y_{i,l}^*$)은 기-액 사이의 열역학 평형상수로부터 계산된다. 이 기상이 응축된 액상의 조성은 기상조성과 같으므로 그 조성은 $x_{i,2} = y_{i,l}^*$ 가 된다. 이와 같은 방법으로 증류선을 그림 2와 같이 그릴 수 있다. 화살표는 비점이 낮아지는 방향을 표시하고 있다. 증류선은 환류비가 매우 클 때의 증류탑내의 조성변화를 나타내므로 공정해석에 매우 유용하다. 이상혼합물 삼성분계(ideal ternary mixture)의 경우 증류선은 다음식으로 표시 된다.

$$x_{an} = \alpha_{ac}^n \cdot x_{ao} / N ; x_{bn} = \alpha_{bc}^n \cdot x_{bo} / N$$

$$\text{with } N = 1 + (\alpha_{ac}^n - 1) \cdot x_{ao} + (\alpha_{bc}^n - 1) \cdot x_{bo}$$

여기서 n 은 자연수 혹은 실수로 표시되는 평형단을 의미하며 N 은 전체단수이다.

그림 2는 상대휘발도가 각각 $\alpha_{ac}=3$, $\alpha_{bc}=2$ 인 삼성분계 이상혼합물(ideal ternary mixture)의 증류선이다. 모든 증류선들은 가장 비점이 높은 c 에서 시작하여 가장 비점이 낮은 a 에서 끝난다.



[그림 2-2] 증류선(Distillation lines)

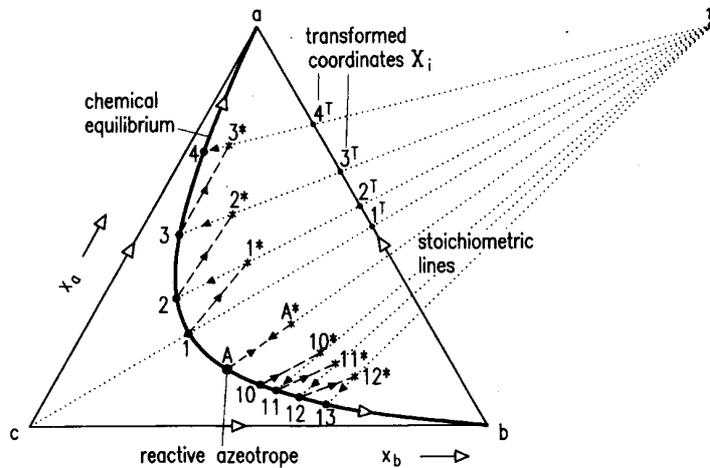
2.4 반응증류선(Reactive distillation lines)

반응증류 시스템에서는 화학반응이 기액평형과 겹쳐지게 된다. 증류탑내의 각 단에서 반응증류선(Reactive distillation line)은 다음식으로 표시된다.

$$x_{i1} \rightarrow y_{i1}^* = x_{i1}^* \rightarrow x_{i2} \rightarrow y_{i2}^* = x_{i2}^* \rightarrow x_{i3} \rightarrow \dots$$

그 순서는 그림 3과 같이 나타낼 수 있다. 출발점 1은 반응평형선상에 있다. 액상조성 $x_{i,1}$ 과 기-액 평형을 이루는 기상의 조성은 $y_{i,1}^*$ 이 되며 1* 점으로 표시하였다. 이 기체가 응축하여 액상(조성 $x_{i,1}^* = y_{i,1}^*$)이 되며 화학반응에 의해 $x_{i,2}$ (point 2)로 전환된다. 전환 방향은 1* 점을 지나는 화학양론선(stoichiometric line)에 의해 결정된다. 이러한 순서를 계속하여 적용하면 각 단의 조성들이 표시되며 1 점에서 시작된 반응증류선(reactive distillation line)은 비점이 가장 낮은 a 성분까지 이어진다. 삼성분계에 있어서 반응증류선은 화학평형선(chemical equilibrium line)과 일치하게 된다. 동일한 적용을 다른 시작점, 예로 10 점에서 시작하면 중간 비점물질인 b 성분까지 이어지게 된다. 그 이유는 기-액 평형의 기울기 차이에 의한 것이다.

화학평형선상에 있는 어떤 특별한 지점 A와 같이 기-액평형선과 화학양론선이 일치하는 경우에는 매우 특별한 현상이 발생한다. 이 경우에는 액상과 평형을 이루는 기상의 조성(A*)을 응축시켜 반응평형을 이루게 되면 다시 처음의 액상의 조성으로 돌아오게 되므로 액상의 조성이 변화하지 않게 된다. 이러한 특별한 조성의 경우, 반응공비(reactive azeotrope)가 나타나게 된다.



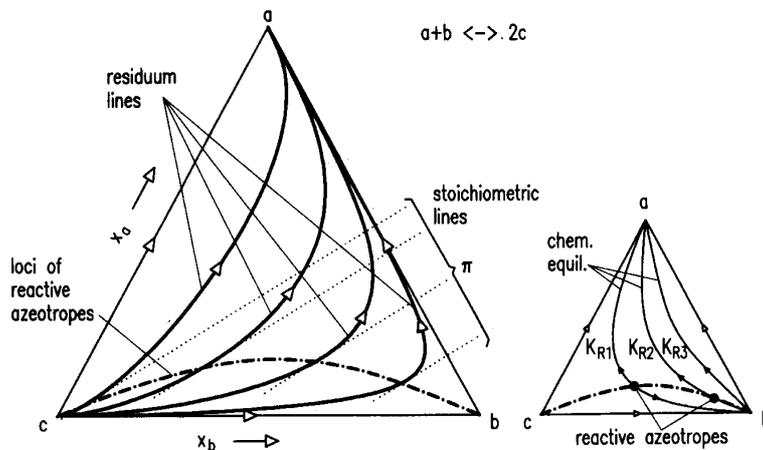
[그림 2-3] 반응증류선 및 반응공비

2.5 반응공비(Reactive azeotrope)

반응공비의 형성조건은 액상의 조성으로 평형을 이루는 기상을 응축시킨 후 반응시켰을 때, 반응 후 조성이 초기 액상과 같아지는 경우이다. 즉 증류에 의한 분리효과가 반응에 의해 보상되어 액상의 조성변화가 나타나지 않는 것이다. 이러한 조건의 형성여부는 증류선과 화학양론선으로부터 점검할 수 있다.

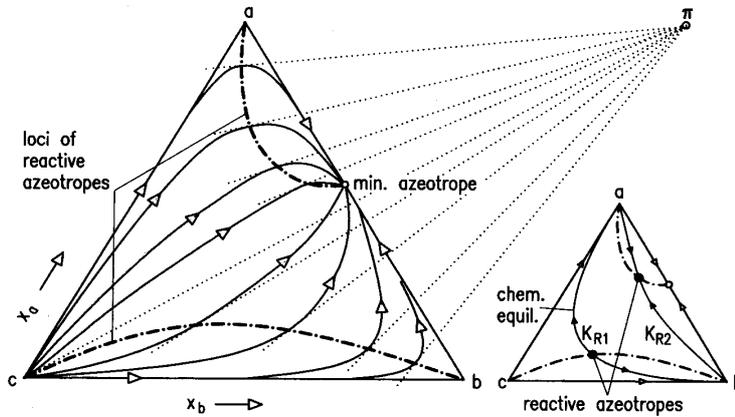
그림 4는 equimolar 반응, 즉 $a + b \leftrightarrow 2c$ 반응에 있어서 ideal ternary mixture의 반

응증류선 그림으로 화학양론선은 $a-b$ 선에 직각인 평행선으로 나타난다. 증류선의 접선과 화학양론선이 일치되는 지점들이 반응공비를 형성하게 되고 이점들을 연결한 궤적 (loci of reactive azeotrope - dashed dotted line)을 그림 4에서 볼 수 있다. 반응공비점은 반응평형에 의존한다. 평형상수 K_R 이 클 때에는 반응공비점이 c -corner에 형성되며 K_R 값이 작아지면 b -corner로 이동하게 된다. 반응공비는 비반응공비와 달리 성분들이 ideal mixture일 때에도 형성될 수 있으며 평형상수가 큰 경우에도 나타날 수 있다는 것이다.



[그림 2-4] $a + b \leftrightarrow 2c$ 반응에서 반응증류선과 반응공비

살펴본 바와 같이 반응식이 변화하면 화학양론선이 바뀌므로 반응공비의 형성여부를 다시 판단하여야 한다. 또한 성분들이 비반응 공비혼합물(non-reactive azeotrope)을 형성하는 경우에는 반응증류의 해석이 더욱 복잡해진다. $a-b$ 성분이 비반응 저비점 공비를 형성하는 $a-b-c$ ternary system에 있어서 단위반응 $a + b \leftrightarrow c$ 반응식을 고려하면 반응증류선은 그림 5와 같이 나타난다. 모든 증류선들은 가장 비점이 높은 c 성분 코너에서 시작하여 저비점 공비점(minimum azeotrope)에서 끝나게 된다. 잔사곡선 혹은 비반응 증류선의 접선과 화학양론선과 일치하는 지점을 연결하면 반응증류를 형성하는 궤적선 (dashed dotted line)이 두 곳에서 나타나는 것을 알 수 있다. 평형상수 K_R 이 클 경우와 작을 경우에는 1개의 반응공비점이 나타나며 중간값의 경우에는 2개의 반응공비점이 나타날 수도 있다. 이외에 여러 경우에 대하여 그리고 4성분계에 대한 공비증류의 해석과 공비증류선 그림을 문헌⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾에서 확인할 수 있다.



[그림 2-5] $a + b \leftrightarrow c$ 반응 및 a-b 저비점 공비를 형성하는 삼성분계에서 반응공비

3. 반응증류 공정구성

반응증류선의 작성과 이해가 반응증류 공정설계의 기초이며 설계순서는 통상적인 증류공정의 설계순서와 같다고 할 수 있다. 이를 위해서 우선 다음을 확인하여야 한다.

- (1) 가능한 생성물(feasible products)의 조성
- (2) 물질수지
- (3) 비반응 및 반응공비(non-reactive and reactive azeotrope), 증류한계선(distillation border line) 혹은 증류한계영역(distillation border area)에 의한 분리한계

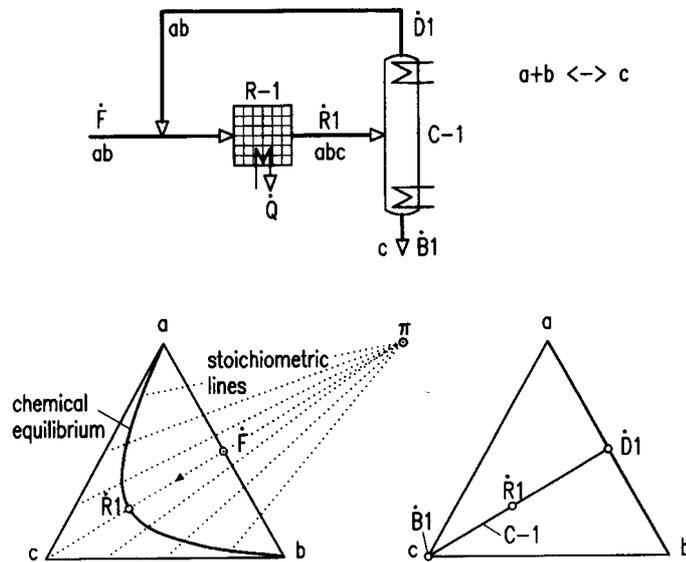
가능한 생성물(feasible products)는 증류선에 의해 결정된다. 가장 순수한 조성은 증류선의 시작점 혹은 종점이 되며 반응증류공정에서도 적용된다. 통상적인 비반응 증류공정에서는 물질수지가 그림에서 직선으로 표시되며 원료 F, distillate D, bottom B는 일직선상에 놓인다. 그러나 반응증류공정에서는 이러한 원리가 적용되지 않게 되며 화학양론 선을 변화(transformation) 시켜야 직선상에 나타낼 수 있게 된다.

분리한계는 공비(azeotrope)의 형성, 증류한계선(distillation border line) 혹은 증류한계영역(distillation border area)에 의해 결정된다. 반응증류공정에 의해 비반응 증류공정에서 나타나는 분리한계를 없앨 수 있는 장점이 있으나 ideal mixture의 경우에도 반응공비(reactive azeotrope)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다.

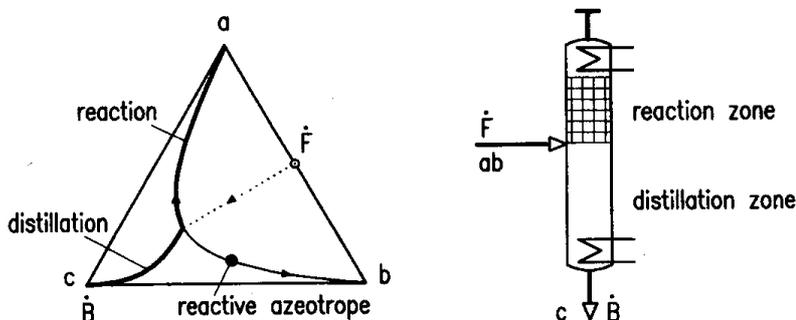
반응증류공정은 증류탑 내에서 비반응영역(non-reactive section)과 반응영역(reactive section)을 조합함으로써 더욱 효율화시킬 수 있다. 통상적인 증류공정에서 발생하는 증류의 분리한계를 반응영역에서 넘어설 수 있으며 반대로 반응공비가 형성되는 경우에는 통상적인 증류 즉 비반응영역을 사용함으로써 이를 극복할 수 있다.

3.1 $a + b \leftrightarrow c$ 단위반응

가역반응에서 반응물(a, b)이 모두 생성물(c)로 전환 될 수 없으므로 반응기의 배출물은 ternary mixture를 형성하며 이것들을 생성물과 미반응물로 분리하여야 한다. 각 성분의 비점 순서가 $a < b < c$ 일 때, 그림 6-a는 통상적인 공정구성으로 반응과 분리를 연속적으로 구성한 것이다. 반응당량조성의 반응물 F 가 반응기 R-1에서 반응하여 R1으로 배출된다. R1에는 생성물 c 뿐만 아니라 미반응물 a 및 b 가 포함되어 있으므로 C-1 증류탑에서 a, b 가 주성분인 D1 distillate와 c 가 주성분인 B1 bottom으로 분리된다. D1은 반응기로 순환시켜 반응물로 재사용한다.



[그림 2-6a] 반응-증류 연속공정($a + b \leftrightarrow c$ 반응)



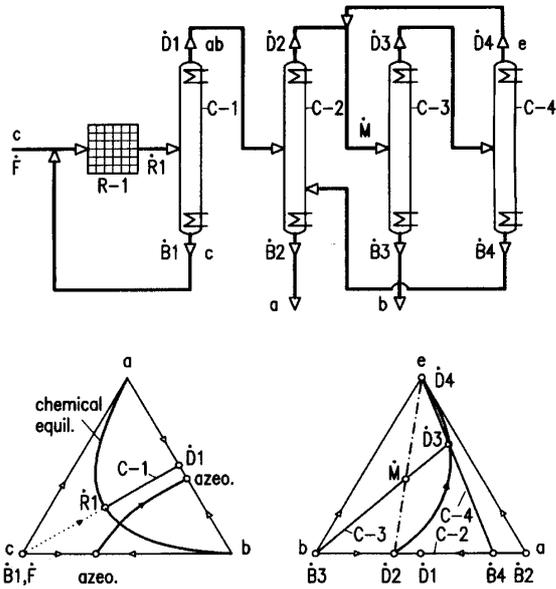
[그림 2-6b] 반응증류공정($a + b \leftrightarrow c$ 반응)

그림 6-b는 증류탑에서 반응과 증류가 동시에 일어나는 공정구성을 보여주고 있다. 저비점 반응물 a , b 는 촉매층으로 구성된 증류탑의 상부로 이동하여 반응이 진행된다. 고비점 생성물 c 는 촉매층이 없는 증류탑의 하부로 이동하며 a , b 성분과 분리되어 제품으로 정제된다. 반응증류탑 내의 농도분포곡선은 그림 6-b의 triangular diagram에 굵은 선을 따라 변화한다. 즉 탑 상부의 촉매층 반응영역에서 액상의 농도는 반응평형선상에 놓이게 되며 촉매층이 없는 탑 하부의 비반응영역에서는 통상적인 증류선에 따른다. 각 종말점은 원료 F와 일직선상에 놓이지 않는다.

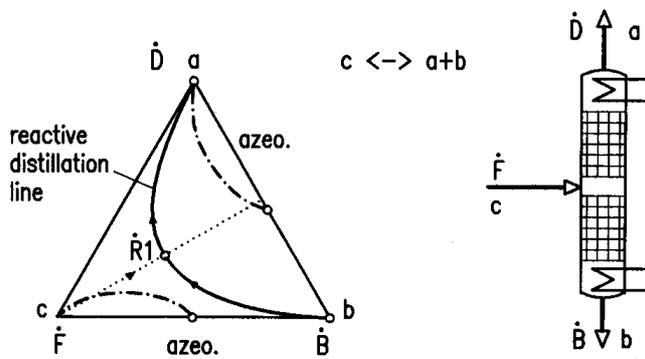
이러한 반응증류공정에서의 장점은 매우 효율적인 내부 순환을 이용함으로써 증류탑에서 반응기로 순환시켜야 할 외부 순환이 없다는 것이다. 특히 발열반응인 경우, 반응열을 자동적으로 증류에 사용한다는 것이다.

3-2. $c \leftrightarrow a + b$ 분해반응

각 성분의 비점 순서가 $a < b < c$ 이고 생성물 a , b 를 완전히 분리시켜야 하는 공정을 구성하자. 여기서 $a-b$ 및 $b-c$ 가 각각 저비점공비를 형성하여 증류에 의한 분리한계가 있는 경우 반응증류공정의 장점은 더욱 커지게 된다. 통상적인 공정(그림 7-a)에서는 반응기 R-1에서 반응평형에 도달하게 된다. 세 개의 성분을 포함하고 있는 반응생성혼합물은 C-1 증류탑에서 D1(a , b 혼합물)과 B1(고비점 c 성분)으로 분리되고 B1은 반응기로 순환된다. D1은 C-2 증류탑에서 a 가 탑저제품으로 분리되며 탑상제품인 D2는 $a-b$ 저비점공비조성을 가지게 된다. D2에서 b 성분을 분리하기 위해 entrainer e (D4)와 함께 C-3 증류탑에 공급하여 이것을 탑저제품인 B3(b 성분)과 탑상제품인 D3로 분리한다. 최종적으로 D3는 탑정으로 D4인 entrainer e 와 B4인 a , b 혼합물로 분리된다. B4를 C-2 증류탑에 순환시킴으로써 전체공정이 구성된다.



[그림 2-7a] 반응-증류 연속공정($c \leftrightarrow a + b$ 분해반응)



[그림 2-7b] 반응증류공정($c \leftrightarrow a + b$ 분해반응)

그림 7-b는 반응증류공정을 보여준다. 증류탑이 모두 반응영역이며 반응증류탑 내부의 조성은 반응평형곡선을 따르게 된다. 한개의 반응증류탑에서 원료 c 는 완전히 반응하여 원하는 생성물 b 와 c 로 순수하게 분리할 수 있다.

4. 반응증류 공정모사

반응증류공정의 모사화를 위한 모델링에서 발생하는 문제는 전술한 바와 같이 반응과 기-액 물질전달을 동시에 표현하여야 하는 것이다. 즉, 기상과 액상 사이의 물질전달과 기-액평형, 촉매작용, 반응속도 및 반응평형이 모두 고려되어야만 반응증류공정을 정확히 모사화 할 수 있다.

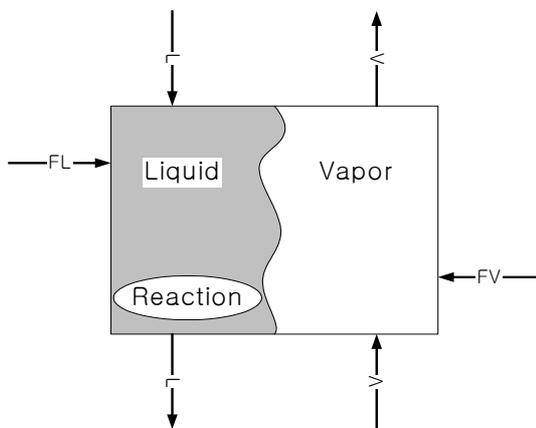
반응증류공정 모델링에서는 일반적으로 다음과 같은 가정을 사용한다.

- (1) 반응은 액상에서만 일어난다.
- (2) 액상에서의 반응속도는 기상과 액상사이의 물질전달속도보다 빠르다.
- (3) 촉매(균일 및 불균일) 없이는 반응이 일어나지 않는다.
- (4) 반응은 가역반응이다.

반응증류공정을 모사하는 방법에는 크게 두가지 모델을 사용한다. 하나는 평형단(Equilibrium stage - EQ stage) 모델이며 또 하나는 비평형단(Non-equilibrium stage - NEQ stage) 모델이다. 이 가운데 EQ stage 모델은 일반적인 증류탑 모델에서 반응을 고려한 형태로 각단에서의 기상과 액상이 서로 평형에 도달했다는 가정하에서 모델을 전개한 것이다. NEQ stage 모델은 기상과 액상의 평형은 단지 두 유체 사이의 접촉부분에서만 일어나고 나머지 부분으로는 일정한 속도의 물질전달이 일어나는 것을 가정한 모델이다.

4-1. 평형단(EQ stage) 모델

평형단 모델은 각단에서 나오는 기상과 액상이 서로 평형 상태에 있다고 가정하고 각단에서의 관계식은 MESH 식으로 구성된다. 다음 그림 8은 한 개의 평형단에서 기상과 액상의 흐름과 반응에 대한 도식적 그림이다. 이러한 모델을 모든 단에 확대 적용을 하면 전체 탑에 대한 모델식을 얻을 수 있다.



[그림 2-8] 반응증류탑의 평형단 모델

MESH식의 물질수지식(M)은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dU_j}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - V_j - L_j + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^c \nu_{i,m} R_{m,j} \epsilon_j$$

이 식을 각각의 구성물질에 대한 식으로 나타내면

$$\frac{dU_j x_{i,j}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} + F_j z_{i,j} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j} + \sum_{m=1}^r \nu_{i,m} R_{m,j} \epsilon_j$$

여기서 ν_i 는 화학양론계수이며 ϵ 는 반응부피, i 는 구성물질, j 는 단수를 의미한다. 각단의 물질수지식에서 side stream이 있는 경우에는 윗식을 약간 수정해서 사용하면 된다. MESH식의 기액평형식(E)는 다음식으로 표시된다.

$$y_{i,j} = k_{i,j} x_{i,j}$$

또한 Summation 식(S)는 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j} = 1, \sum_{i=1}^c y_{i,j} = 1$$

MESH식의 Enthalpy 수지식(H)은 다음과 같다.

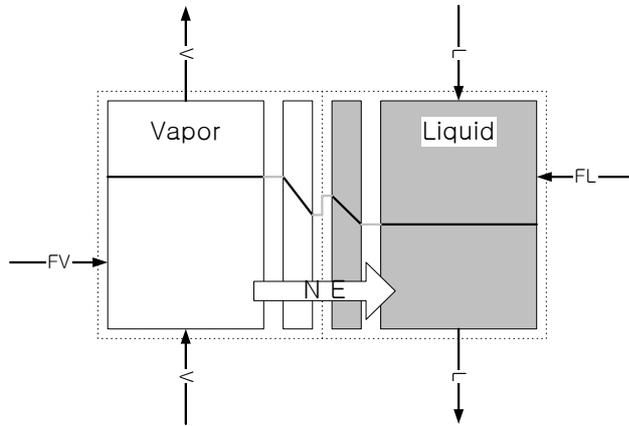
$$\frac{dU_j H_j}{dt} = V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + F_j H_j^F - V_j H_j^V - L_j H_j^L - Q_j$$

정상상태 모사를 하기 위해서는 MESH식들의 왼쪽 미분항을 모두 0으로 하면 된다. 풀이방법은 통상적인 증류탑에서의 풀이 방법을 이용할 수 있다. 1990년대 초반 부터는 현재 Aspen Plus에서 사용되고 있는 Inside-out 알고리즘인 RADFRAC을 이용하여 정상상태의 반응분리 공정의 모사화에 많이 사용하였다.

EQ stage 형태 반응분리공정의 동특성을 이해하기 위해서는 Ruiz⁽⁶⁾ 등이 제시한 READYS (REActive Distillation dYnamic Simulator)을 이용하거나 Aspen Plus의 SpeedUp을 이용하여 많은 문제들을 풀이하였다.

4-2. 비평형단(NEQ stage) 모델

NEQ stage 모델은 증류탑 내에서 물질전달속도 및 반응속도를 고려한 rate-based 모델로 구성된다. NEQ stage 모델의 도식적 그림은 그림 9와 같다. 그러나 반응증류 공정의 NEQ stage 모델은 EQ stage 모델처럼 간단히 표현될 수 없다. 일단 반응을 제외한 NEQ stage 모델에 대한 식을 구성하자.



[그림 2-9] 반응증류탑의 비평형단 모델

각 성분의 기상과 액상에 대한 molar 수지식은 다음과 같다.

$$V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - f_{i,j}^V + N_{i,j}^V = 0$$

$$L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{i,j}^L - N_{i,j}^L = 0$$

두 식에서 N 값은 표면의 물질전달 속도이며 molar flux와 총 표면적의 곱으로 값을 계산한다. 기상과 액상의 엔탈피 수지식은 다음과 같다.

$$V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - F_j^V H_j^{VF} + E_j^V + Q_j^V = 0$$

$$L_j H_j^L - L_{j+1} H_{j+1}^L - F_j^L H_j^{LF} + E_j^L + Q_j^L = 0$$

여기서 E 는 두 상의 에너지 전달속도이며 이 값은 두 상에서 서로 같은 값이다. 이 값은 전도와 대류에 의해 발생되며 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$E_j^L = -h_j^L a \frac{\partial T^L}{\partial \eta} + \sum_{i=1}^c N_{i,j}^L H_{i,j}^L$$

기상과 액상의 표면에서는 상평형을 가정한다.

$$y_{i,j} I = k_{i,j} x_{i,j} I$$

마지막으로 기상과 액상에 대한 Summation 식을 고려하면 된다.

반응을 포함하는 반응증류의 경우에 대한 NEQ stage 모델에서는 촉매가 균일계인지 불균일계인지를 정하고 수식을 유도해야만 한다. 균일계인 경우, 액상에 대한 molar 수지식은 다음과 같다.

$$L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{i,j}^L - N_{i,j}^L - \sum_{m=1}^r \nu_{i,m} R_{m,j} \epsilon_j = 0$$

여기서 $R_{m,j}$ 는 j번째 단에서 m 반응의 속도를 의미하고 $\nu_{i,m}$ 은 반응 m 에서 i 물질의 양론 계수, ϵ_j 는 j번째 단의 반응부피를 의미한다. 반응이 빠른 경우에는 반응은 기상과 접촉하고 있는 액상의 접촉면에서만 일어나고 접촉면에서의 연속방정식을 만족시키기 위해

표면의 물질 전달 속도에 대한 효과를 고려하여야만 한다. 비균일계인 경우에는 크게 두 가지로 생각해 볼 수 있는데 촉매에서의 확산과 반응을 전체 반응식에 포함해서 유사 균일계로 가정하는 방법과 촉매에 대한 상세 정보를 바탕으로 아주 상세한 모델을 만드는 방법이 있다.

이러한 방식의 NEQ stage 모델은 증류탑에서 액상이나 기상의 흐름이 일정하다는 가정하에서 만들어진 것이다. 그러나 실제 시스템은 유체의 흐름이 일정하지 않을 것이다. 이러한 경우에는 반응과 물질전달에 영향을 미치게 되고 이러한 것을 고려한 모델이 필요하게 된다. 이러한 모델을 NEQ Cell 모델이라고 한다. 한 개의 단 혹은 충전층을 여러 개의 cell 조각으로 나눈 후 이 각각의 셀을 적절히 연결해서 전체 모델을 구성하면 유체의 흐름이 일정하지 않는 문제점을 해결할 수 있다.

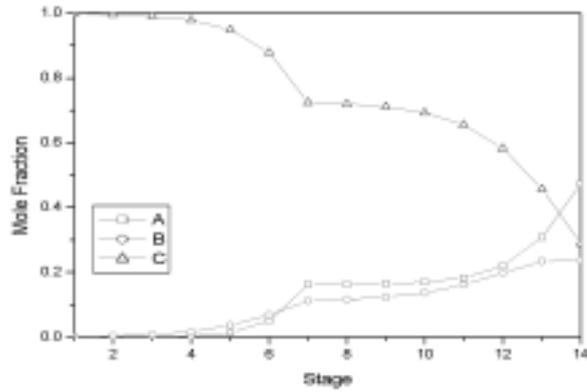
4-3. 모사화 및 HYSIS simulator를 사용한 결과(예)

일반증류공정과 반응증류공정의 차이점을 알아보기 위해 가상의 반응에 대해 모델링을 수행하고 그 결과를 비교해 보았다. 정상상태에서의 해를 구하기 위해 Naphtali-Sandholm의 알고리즘을 이용하였으며 결과를 비교하기 위해 상용모사기, Hysys를 사용하였다. 모델링 및 모사화 알고리즘을 적용한 결과와 상용모사기를 사용한 결과가 유사하였다.

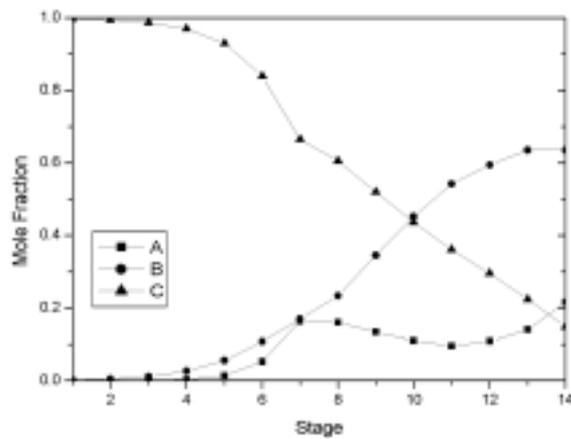
A, B, C 삼성분계에서 $A + B \leftrightarrow 2C$ 가역반응을 가정하였으며 열역학 물성치 계산을 위해서는 NRTL식을 사용하였다. 다음의 반응물 조건과 증류탑 운전조건에서 평형단모델을 사용한 세 성분의 조성변화는 반응이 없는 경우와 반응을 포함한 경우에 대해 각각 그림 10 및 그림 11과 같다.

< 표 2-1 > 모사화에 사용한 증류탑 운전조건

Feed	Tower
Composition: [0.4, 0.2, 0.4]	No. of stage : 15
Feed stage: 7	Total condenser
Temp.: 70 °C	D/P at condenser: 0.1 atm
Press.: 1.5 atm	Condenser Press. : 1 atm
Flowrate: 100 kgmole/hr	Reboiler Press. : 1.3 atm
	Spec: Reflux rate 200 kgmole/hr
	BoilUp rate 225 kgmole/hr
	Reaction stage: 9~11 stage



[그림 2-10] 반응을 포함하지 않은 증류탑 내의 농도분포



[그림 2-11] 반응(9~11단)을 포함한 증류탑 내의 농도분포

비정상상태의 계산⁽⁹⁾도 가능하며 다른 계산 예와 방법은 문헌⁽⁷⁾에서 찾아 볼 수 있다.

Isobutanol과 메탄올로부터 MTBE를 생산하는 공정에 대하여 상용 Simulator를 사용한 반응증류 계산 예는 문헌⁽⁵⁾⁽⁸⁾에서 찾아 볼 수 있다. ASPEN PLUS를 사용한 계산 예⁽⁵⁾에서는 정반응과 역반응의 반응속도식을 각각 사용하였으며 기상과 액상의 활동도계수를 계산하기 위하여 Redlich-Kwong 상태방정식과 UNIQUAC 식을 사용하였다. PRO/II를 사용한 예⁽⁸⁾에서는 MTBE 제조공정에 대해 반응과 증류가 연속적으로 구성된 경우와 반응증류공정을 사용한 경우에 대해 비교하였다.

4. 결론

반응증류공정은 반응과 증류를 한 개의 장치에서 수행함으로써 공정을 단순화하는 것 이외에, 반응전환율과 선택도를 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 반응열을 효과적으로 활용할 수 있고, 일반증류공정에서 형성되는 공비혼합물 생성을 피할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 반응과 증류가 동시에 일어나기에 적합한 운전조건의 제약이 있으며, 증류탑에 적절한 촉매의 선정과 형태가 요구되고 반응증류공정에서만 나타나는 반응공비혼합물(Reactive azeotrope)이 생성될 수 있는 문제점을 가지고 있다. 또한 아직은 공정설계 기술이 일반화 되어 있지 않아 적용이 쉽지 않다.

그러나 최근 상용 Simulator에 반응증류공정을 계산할 수 있는 기능이 추가되고 이를 활용한 계산이 가능하게 되어 설계기술이 발전되고 있으며 최적 제어시스템 구성을 위한 비정상상태 모델링 연구가 진행되고 있으므로 반응증류에 대한 상업적 활용이 점차 높아질 것으로 기대된다.

< 참고문헌 >

- (1) 이성규, 한명완, “반응증류공정의 산업계 응용”, 공업화학전망, 제4권, 제4호 28-37(2001)
- (2) Isao Suzuki, “반응증류의 원리와 적용”, 분리기술(일본), 제30권, 제2호, 28-33(2000)
- (3) Stichlmair, J.G and Fair, J.R., “Distillation Principles and Practice”, Wiley-VCH(1998)
- (4) Okansinski, M.J. and Doherty, M.F., “Thermodynamic Behavior of Reactive Azeotropes”, J. AIChE V43(1997), No. 9, 2227-2238
- (5) Seader, J.D. and Henley, E.J., “Separation Process Principles”, John Wiley & Sons, Inc.(1998)
- (6) Ruiz et. al., “Reactive distillation dynamic simulation”. Chemical Engineering Research and Design, Transactions of the Institution of Chemical Engineers(1995)
- (7) Kenichi Mimura, “반응증류의 계산법과 계산 예”, 분리기술(일본), 제30권, 제2호 49-55(2000)
- (8) PRO/II Simulator - Manuals & Training Problems (2001)
- (9) Monroy-Loperena, Rosendo and Alvarex-Ramirez, Jose, “Output-Feedback Control of Reactive Batch Distillation Columns”, Ind. Eng. Chem. Res. V39, 378-386(2000)