

테레프탈산과 에틸렌 글리콜로부터 올리고머 제조를 위한 환형 반응기 모델

정성일[†] · 소순용 · 이굴섭^{*} · 최영찬^{*}

한남대학교 화공고분자공학부

^{*}효성섬유연구소

(2000년 12월 2일 접수, 2001년 7월 9일 채택)

A Loop Reactor Models in the Continuous Process for the Oligomer Formation from Terephthalic Acid and Ethylene Glycol

Seong Ihl Cheong[†], Soon Yong Sho, Kyool Seop Lee^{*} and Young Chan Choi^{*}

Dept. of Chemical and Polymer Engineering, Hannam University, Daejeon 306-010, Korea

^{*}R & D Center for Fiber & Textile, Hyosung Co., Anyang, Korea

(Received 2 December 2000; accepted 9 July 2001)

요 약

PET제조를 위한 테레프탈산과 에틸렌 글리콜간의 직접 에스테르화 반응을 위한 환형 반응기 모델을 개발하였고 실제공정으로부터 얻은 운전자료에 의해 타당성을 입증하였다. 여러 설계 및 운전 변수 즉 환류비, 열교환기와 반응기의 체류시간비, 원료유입속도 및 반응온도가 에스테르화 반응물, 중합도, DEG농도 및 응축물 유출속도 등에 미치는 영향을 살펴보았다. 총 체류시간에 대한 반응기의 체류시간비가 크고 환류비가 낮을 경우 에스테르화 반응물 및 중합도가 향상되고 DEG함량은 감소하였다. 에스테르화 반응물 및 중합도를 높이기 위해서는 환류비와 체류시간비를 동시에 고려해야 한다. 열교환기로 유입되는 반응액의 온도를 낮추면 중합도와 에스테르화 반응물은 크게 영향을 받지 않으나 DEG함량은 크게 감소함을 알 수 있었다. 원료 유입속도가 감소하면 반응성이 향상됨을 보였다. 반응온도가 커질수록 DEG함량은 증가하나 에스테르화 반응물은 임의의 온도에서 최대값을 가짐을 알 수 있었다. 이 반응기 모델은 실제공장 운전자료로부터 개발되었기 때문에 현장에서 공정개선 및 환형 반응기 설계에 응용되어질 것으로 기대된다.

Abstract – A loop reactor model in the continuous process for the oligomer formation from terephthalic acid and ethylene glycol was proposed and verified by commercial plant data. The effect of various design and operating parameters, e.g., recycle ratio, residence time ratio of heat exchange to main reactor, feed mole ratio, and feed flow rate, reaction temperature on the degree of esterification, degree of polymerization, DEG concentration, and condensate flow rate was investigated. It was investigated that in case of large residence time ratio of reactor to total loop reactor system and low reflux ratio, both the degree of esterification and degree of polymerization were enhanced whereas the concentration of DEG decreased. Both residence time ratio and reflux ratio should be considered together to maximize the degree of esterification and polymerization. In case the feed temperature of reaction mixture to heat exchange was decreasing, both the degree of esterification reaction and degree of polymerization were slightly affected whereas the concentration of DEG decreased greatly. The reactor performance was enhanced as the feed flow rate decreased. DEG concentration increased with reaction temperature whereas the degree of esterification had maximum point at some reaction temperature. It was expected that the loop reactor model can be applied to the reactor design and process development of real plant since the model was developed based on the real plant data.

Key words: Loop Reactor, Oligomer Formation, PET Synthesis, Modeling, Simulation

1. 서 론

합성섬유, 필름, 포장용기 등의 원료로 널리 쓰이는 Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 Dimethyl terephthalate(DMT) 혹은 Terephthalic

acid(TPA)와 Ethylene glycol(EG)로부터 제조된 단량체로부터 축중합 반응에 의하여 생산된다. 단량체 제조공정은 DMT와 EG를 촉매 하에서 에스테르 교환반응에 의하여 얻거나, TPA와 EG를 직접 에스테르화 반응에 의하여 얻는다. 이렇게 얻어진 단량체로부터 다단계 혼합형 반응기에서 중합도가 약 30정도 되는 올리고머를 얻는다. 최종단계에서는 부반응 물질인 EG를 신속히 제거하기 위해 특수하게 제작된 반응기에서 중합도가 100정도 되는 제품을 얻는다. TPA에 의한 단량체

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: suho@eve.hannam.ac.kr

제조공정은 온도 240-280 °C 근처에서 직접 에스테르화 반응과 축중합 반응이 동시에 진행된다. 피상 반응기에서 TPA와 EG만을 사용하여 반응을 진행시킬 경우 TPA의 EG에 대한 용해도가 낮아 반응초기에 반응물이 slurry상으로 존재하게 되어 반응시간이 매우 길게 된다[1]. 그러나 중합도가 5-10정도의 과량의 올리고머에는 TPA가 완전히 용해되어 균일상으로 존재한다고 알려져 있다[2]. 연속 반응기 혹은 환류형 반응기를 사용할 경우 TPA는 중합도가 5-10정도인 과량의 올리고머에 쉽게 용해되므로 균일상에서 반응이 진행되어 반응속도도 빨라지고 반응물의 품질을 균일하게 유지할 수 있다. 이러한 이유로 TPA에 의한 단량체 제조공정은 연속 반응기 혹은 혼합형 반응기를 복수로 설치하는 환류형 반응기를 사용한다[3-8]. Yamada 등[9, 10]은 연속 공정으로 이루어진 공장에서의 분석자료를 기초로 여러 가지 반응속도상수를 구하였다. 여기서 얻어진 자료를 이용하여 Yamada 등[3, 4]은 2개가 연속 설치된 혼합형 반응기에서 환류시킬 경우의 수학적 모델 제안을 하였으며, 또 이 모델을 이용하여 두 개의 혼합형 반응기에서 환류비가 반응성에 미치는 효과를 모사실험을 통하여 관찰하였다.

환류형 반응기의 일종인 환형 반응기는 환류가 필요한 공정 혹은 반응열이 큰 반응에서 효과적으로 반응열을 제거하기 위해 사용된다. 환형 반응기는 반응열을 신속히 제거하여 주는 열교환기와 반응이 진행되는 혼합형 반응기가 고리형식으로 연결된 구조를 갖는다. 원료는 TPA의 용해도를 높여주기 위해 환류된 과량의 올리고머와 섞어 주고, 혼합된 용액은 열교환기를 통하여 흘러보내어 반응기에서 물과 EG를 제거하면서 반응을 진행시킨다. 반응기로부터 생성된 올리고머의 일부는 다음 공정으로 가고 일부는 환류시켜 원료와 혼합하여 열교환기로 보내어 진다. 환류되는 과량의 올리고머에 의해 TPA가 쉽게 용해되는 성질을 이용하고자 TPA에 의한 올리고머 제조공정에 환형 반응기가 사용되고 있지만 이에 관해 알려진 바는 미미한 실정이다.

TPA를 원료로 하는 연속 공정에서는 축중합 반응에 의해 생성된 EG가 에스테르화 반응의 원료로 사용되므로 원료로 투입되는 TPA와 EG의 물비를 최적화 하는 것이 중요하다. EG를 적게 사용할 경우 slurry 상태의 원료를 이송하는데 문제가 있을 수 있고, 많이 사용할 경우 미반응 EG를 종류 제거하기 위해 에너지를 많이 소비하여야 한다. 또 올리고머 제조공정에서 주반응뿐 아니라 여러 가지 부반응이 동시에 진행되고 이때 생성된 부반응물질은 다음공정에 영향을 주거나 최종제품에 포함되므로 부반응을 최소화하는 것이 매우 중요하다. 섬유의 염색성 및 용융온도에 영향을 주는 diethylene glycol(DEG)기는 대부분이 올리고머 제조공정에서 생성되는 것으로 알려져 있다[11].

본 연구에서는 환형 반응기에서 주반응 및 부반응을 고려한 반응기 모델을 개발하여 현장 데이터를 통하여 검증하고 운전조건에 따른 반응성을 살펴보았다. 특히 환류비, 총 체류시간에 대한 반응기의 체류시간비, 원료유입속도, EG와 TPA의 물비, 열교환기의 온도 등이 중합도, 에스테르화 반응률, DEG농도 등에 미치는 영향을 관찰하였다.

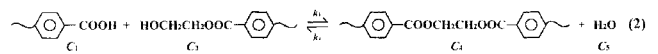
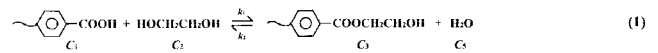
2. 반응기 모델 개발

2-1. 반응 메카니즘

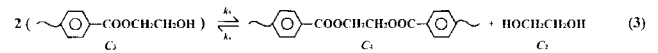
이 연구에서 고려된 반응을 Fig. 1에 보였다[9]. (1), (2)는 주반응인 에스테르화 반응, (3)은 축중합 반응, (4)-(9)는 DEG를 생성시키는 여러 가지 부반응들이다. 각 반응의 반응속도상수는 다음과 같다[7].

$$\begin{aligned} k_1 &= (3.75 \times 10^{-4} [\text{Sb}] + 1.0) \times 1.5657 \times 10^9 \text{EXP}(-19640/\text{RT}) \\ k_2 &= (4.75 \times 10^{-4} [\text{Sb}] + 1.0) \times 1.5515 \times 10^8 \text{EXP}(-18140/\text{RT}) \\ k_3 &= (6.25 \times 10^{-4} [\text{Sb}] + 1.0) \times 3.5165 \times 10^9 \text{EXP}(-22310/\text{RT}) \\ k_4 &= (4.50 \times 10^{-4} [\text{Sb}] + 1.0) \times 6.7640 \times 10^7 \text{EXP}(-18380/\text{RT}) \\ k_5 &= (3.50 \times 10^{-4} [\text{Sb}] + 1.0) \times 7.7069 \text{EXP}(-2810/\text{RT}) \end{aligned}$$

Esterification Reactions



Polycondensation Reactions



Side Reactions Leading to the Formation of Diethylene Glycol (DEG) in the Oligomer

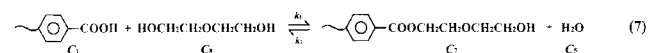
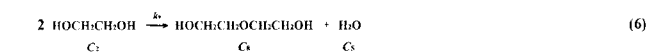
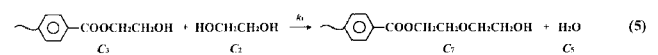
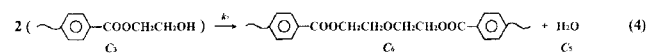


Fig. 1. Reaction scheme for direct esterification.

$$\begin{aligned} k_6 &= (1.75 \times 10^{-4} [\text{Sb}] + 1.0) \times 6.2595 \times 10^6 \text{EXP}(-14960/\text{RT}) \\ k_7 &= (3.75 \times 10^{-4} [\text{Sb}] + 1.0) \times 2.0583 \times 10^{15} \text{EXP}(-42520/\text{RT}) \\ k_8 &= 2k_7 \\ k_9 &= 4k_7 \end{aligned}$$

여기서 [Sb]는 TPA 1 ton당 Sb이온농도, T는 절대온도, R은 기체상수 (1.987 cal /K/gmol)이다. Fig. 1에서 고려된 반응의 반응속도식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} R_1 &= k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_5 \\ R_2 &= k_3 C_1 C_3 - k_4 C_4 C_5 \\ R_3 &= k_5 C_3^2 - k_6 C_2 C_4 \\ R_4 &= k_7 C_2^2 \\ R_5 &= k_8 C_2 C_3 \\ R_6 &= k_1 C_2^2 \\ R_7 &= k_1 C_1 C_8 - k_2 C_5 C_7 \end{aligned}$$

C_1 - C_8 은 각 성분의 농도이다.

2-2. 반응기 모델

TPA의 EG에 대한 용해도는 크지 않아 TPA와 EG만으로 반응시킬 경우 반응이 느리게 진행되는 문제점이 있다. 그러나 과량의 올리고머와 혼합할 경우 대부분의 TPA가 용해되어 균일한 액상을 유지할 수 있어 반응속도가 빨라지게 된다. 이러한 성질을 이용하여 반응이 어느 정도 진행된 올리고머를 환류시켜 원료를 충분히 용해시킬 수 있도록 하는 환형 반응기가 사용된다. 본 연구에서 고려된 환형 반응기의 구조를 Fig. 2에 보였다. 반응물의 온도를 신속히 조절할 수 있는 열교환기와 주요 반응을 진행시키는 혼합형 반응기가 고리형식으로 연결된 구조를 갖는다. EG와 TPA가 slurry상태로 혼합된 원료는 열교환기의 밑부분에서 환류된 올리고머와 섞여서 열교환기로 투입된다. 반응물은

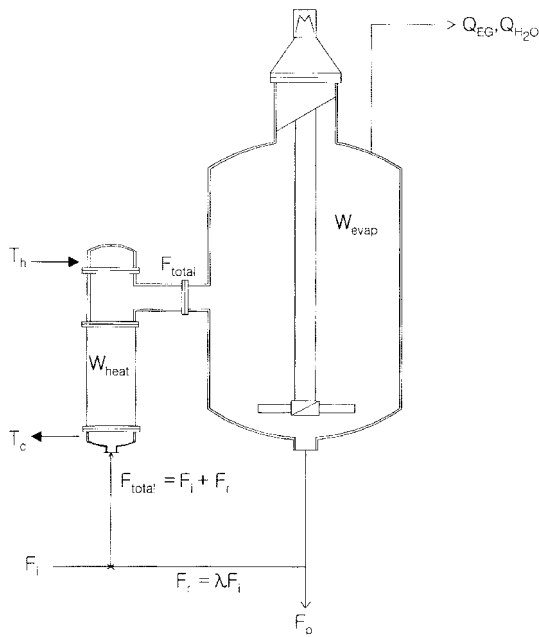


Fig. 2. Schematic diagram of loop reactor system.

관다발 속을 흐르며 반응이 진행되면서 열교환이 일어난다. 열교환기를 빠져 나온 반응물은 혼합형 반응기로 들어가며 반응에서 생성된 물은 충전탑을 통하여 제거함으로써 반응을 더욱 진행시킨다. 반응기 출구로 나온 반응물의 일부는 다음 공정으로 가고, 나머지는 환류되어 원료와 혼합되어 열교환기로 들어간다.

원료인 TPA와 EG의 slurry는 반응기로부터 환류된 올리고머에 빠르게 용해되어 균일상을 나타내므로 열교환기에서의 반응물은 액상으로 가정한다. 열교환기는 관형 반응기로 가정하면 다음과 같은 물질수지식을 얻을 수 있다.

$$C_1 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{1p}}{dt} = -R_1 - R_2 - R_7$$

$$C_2 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{2p}}{dt} = -R_1 + R_3 - R_5 - 2 \times R_6$$

$$C_3 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{3p}}{dt} = R_1 - R_2 - 2 \times R_3 - 2 \times R_4 - R_5$$

$$C_4 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{4p}}{dt} = R_2 + R_3$$

$$C_5 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{5p}}{dt} = R_1 + R_2 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7$$

$$C_6 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{6p}}{dt} = R_4$$

$$C_7 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{7p}}{dt} = R_5 + R_7$$

$$C_8 \text{ 물질수지: } \frac{dC_{8p}}{dt} = R_6 - R_7$$

환류된 반응물과 TPA/EG slurry상태의 원료가 혼합되어 열교환기로 유입된다. F_i 는 TPA/EG slurry 유입속도(kg/hr), F_r 는 반응기로부터 환류되는 올리고머의 유입속도(kg/hr)로 한다. 환류비(λ)는 F_r 를 F_i 로 나눈 값으로 정의한다. C_{1r} - C_{8r} 은 반응기로부터 환류되는 올리고머 각 성분의 무게농도(mol/kg), C_{1r} - C_{8r} 은 TPA/EG slurry상태의 원료 각 성분의 무게농도(mol/kg)라 하면 열교환기에서의 초기농도는 다음과 같다.

$$C_{kp} = \frac{F_i C_{ki} + F_r C_{kr}}{F_i + F_r} = \frac{C_{ki} + \lambda C_{kr}}{(1 + \lambda)} \quad (k=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)$$

$$\lambda = \frac{F_r}{F_i}$$

초기에 환류된 올리고머의 조성은 알 수 없으므로 임의의 추정값을 사용하고 나중에 반응기로부터 얻어진 값으로 새롭게 사용한다. 이 과정을 되풀이하여 환류된 올리고머의 조성변화가 없을 때 계산을 끝낸다.

열교환기에서 나온 반응물은 반응기로 들어간다. 반응기에서 반응기 압력(P)은 물과 EG의 부분압으로 이루어지고 충전탑을 통하여 제거되는 응축물의 총 유출속도를 $Q(\text{kg/hr})$, 반응액의 총 무게를 $W(\text{kg})$ 라 하고, 원료유입속도(F_i)와 환류된 올리고머의 유입속도(F_r)를 합한 속도를 F_f 라 하면 반응기에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\text{총괄수지식: } F_f - F_o - Q = 0$$

$$C_1 \text{ 물질수지: } F_f C_{1p} - F_o C_{1r} + W(-R_1 - R_2 - R_7) = 0$$

$$C_2 \text{ 물질수지: } F_f C_{2p} - F_o C_{2r} - y_{EG} Q + W(-R_1 + R_3 - R_5 - 2R_6) = 0$$

$$C_3 \text{ 물질수지: } F_f C_{3p} - F_o C_{3r} + W(R_1 - R_2 - 2R_3 - 2R_4 - R_5) = 0$$

$$C_4 \text{ 물질수지: } F_f C_{4p} - F_o C_{4r} + W(R_2 + R_3) = 0$$

$$C_5 \text{ 물질수지: } F_f C_{5p} - F_o C_{5r} - y_{H_2O} Q + W(R_1 + R_2 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7) = 0$$

$$C_6 \text{ 물질수지: } F_f C_{6p} - F_o C_{6r} + W R_4 = 0$$

$$C_7 \text{ 물질수지: } F_f C_{7p} - F_o C_{7r} + W(R_5 + R_7) = 0$$

$$C_8 \text{ 물질수지: } F_f C_{8p} - F_o C_{8r} + W(R_6 - R_7) = 0$$

y_{H_2O} , y_{EG} 는 기액평형에 Raoult의 법칙을 적용하여 다음의 식으로부터 구할 수 있다.

$$P = x_{EG} P_{EG}^{sat} + x_{H_2O} P_{H_2O}^{sat}$$

$$x_{EG} = \frac{C_{2r}}{(C_{2r} + C_{5r} + C_{8r}) + 0.5(C_{1r} + C_{3r} + C_{7r})}$$

$$x_{H_2O} = \frac{C_{5r}}{(C_{2r} + C_{5r} + C_{8r}) + 0.5(C_{1r} + C_{3r} + C_{7r})}$$

$$\text{Log } P_{EG}^{sat} = 7.8808 - 1957/(T - 120.65)$$

$$\text{Log } P_{H_2O}^{sat} = 7.9668 - 1668/(T - 45.15)$$

$$y_{EG} = x_{EG} P_{EG}^{sat} / P$$

$$y_{H_2O} = x_{H_2O} P_{H_2O}^{sat} / P$$

P는 반응기 압력, x_{EG} 와 x_{H_2O} 는 액상에서 EG와 물의 몰분율이다.

위의 식을 풀어 얻어진 반응물의 농도(C_{1r} - C_{8r})는 열교환기로 들어가는 올리고머의 새로운 입력값으로 사용된다.

2-3. 반응기 모델 최적화

반응모델을 개발하기 위하여 작성된 흐름도를 Fig. 3에 보았다. 프로그램은 크게 2개의 순환사이클을 갖는 구조로 되어 있다. 내부의 순환사이클에서는 주어진 운전조건에서 반응기 물질수지식을 계산하여 최종제품인 올리고머와 응축물의 유출속도 및 농도를 계산한다. 처음 계산시 올리고머의 농도는 모르므로 임의로 가정하여 열교환기에서의 물질수지식을 계산하였고, 이를 이용하여 반응기에서의 물질수지식을 계산하여 올리고머의 농도를 계산하였다. 여기서 얻어진 성분농도와 처음 가정된 값과 비교하여 그 차이가 크면 새로운 값을 초기값으로 하여 다시 열교환기 및 반응기에서의 물질수지식을 차례로 계산하였다. 이 과정을 반응기의 올리고머 농도값이 이전 값과 새로 계산되어 얻어진 값의 오차가 무시할 만할 때까지 되풀이하였다. 외부의 순환사이클에서는 주어진 운전조건에서 얻어진 분석결과와 반응기 모델로부터 얻어진 계산결과를 비교하여 정해진 최적함수를 최소화하는 조절변수를 찾아냈다. 최적화를 위해 사용된 목적함수는 올리고머의 산가와 DEG

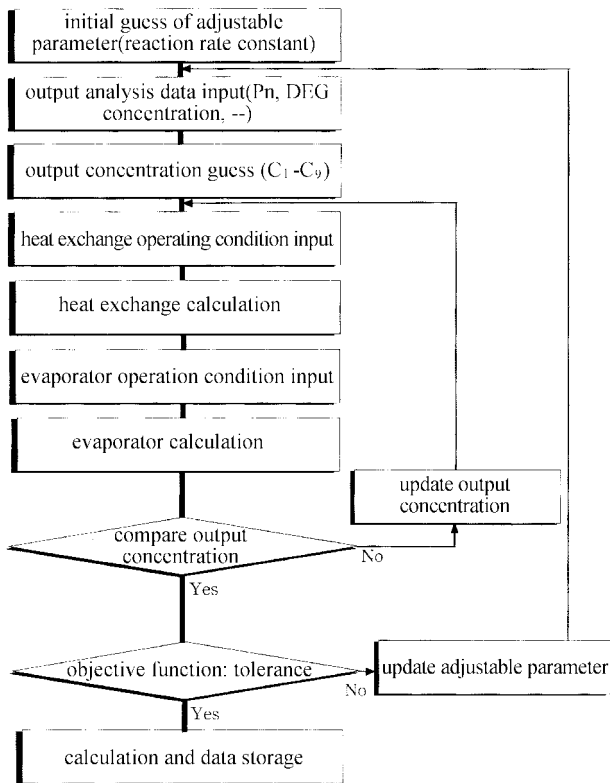


Fig. 3. Flowchart of loop reactor system.

무게분율, 유출수 및 EG양에 관한 운전자료와 모델과의 상대오차의 제곱의 합으로 하였다. 반응속도상수는 문헌에 따라 5배까지 차이가 있고[5, 9], 같은 촉매일 경우에도 농도에 따라 달라지므로 Yamada[5]의 속도식의 배수를 조절변수로 하였다. 실제 PET 제조공정으로부터 얻은 공장 운전 및 분석자료를 이용하여 최적화한 결과 Yamada의 속도상수 값 $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ 에 다음과 같은 상수값($k_1=1.7, k_2=1.0, k_3=1.0, k_4=1.0, k_5=4.5, k_6=1.4, k_7=0.4$)을 곱하였을 때 목적함수를 최소화 하였다.

$$F_n = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{AV(\text{data}) - AV(\text{model})}{AV(\text{data})} \right)^2 + \left(\frac{DEG(\text{data}) - DEG(\text{model})}{DEG(\text{data})} \right)^2 + \left(\frac{Q_{EG}(\text{data}) - Q_{EG}(\text{model})}{Q_{EG}(\text{data})} \right)^2 + \left(\frac{Q_{H_2O}(\text{data}) - Q_{H_2O}(\text{model})}{Q_{H_2O}(\text{data})} \right)^2$$

2-4. 올리고머 물성 결정

올리고머의 구조를 Fig. 4에 나타내었다. 올리고머 말단기중 카르복실기 당량분율을 α , 카르복실기와 DEG기를 제외한 하이드록시기 당량분율을 β , 주사슬에서 에틸기 물분율을 f 라 정의하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

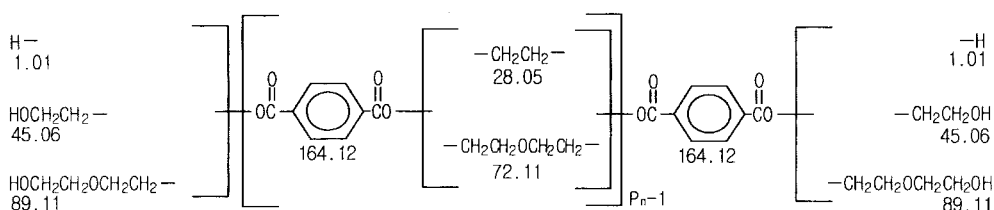


Fig. 4. The structure of the oligomer.

$$\alpha = \frac{C_{1r}}{C_{1r} + C_{3r} + C_{7r}}$$

$$\beta = \frac{C_{3r}}{C_{1r} + C_{3r} + C_{7r}}$$

$$f = \frac{C_{4r}}{C_{4r} + C_{6r}}$$

올리고머 샘플을 채취하여 카르복실기(AV), 하이드록시기(OHV), 비누화값(SV)을 측정하면 분자량(M_n), 에스테르화 반응물(Es)을 다음 식으로부터 구할 수 있다[11].

$$M_n = \frac{2000}{AV + OHV}$$

$$SV = \frac{2000P_n}{M_n}$$

$$Es = \frac{(SV - AV)}{SV}$$

이 식으로부터 중합도, DEG 무게분율(W_{DEG})은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$P_n = \frac{M_n - 2\{\alpha + 45.1\beta + 89.1(1 - \alpha - \beta)\} - 164.1}{164.1 + 28.2f + 72.1(1 - f)} + 1$$

$$W_{DEG} = (C_{6r} + C_{7r} + C_{8r}) \times 0.106$$

3. 결과 및 토론

공장운전자료를 기초로 $T=280^\circ\text{C}$, $P=820\text{ mmHg}$, EG/TPA 몰비=1.8, 촉매(Sb_2O_3)농도=300 ppm, 유입속도=20,000 kg/hr, 총 체류시간=2.7 hr을 표준 운전 조건으로 정하였다.

Fig. 5에서 총 체류시간에 대한 반응기의 체류시간비를 0.8로 고정시키고 여러 가지 EG/TPA 몰비에서 환류비를 증가시키면서 에스테르화 반응물, 중합도, DEG함량을 살펴보았다. EG와 TPA의 몰비는 TPA의 유입속도는 고정하고 TPA에 대한 EG의 몰비를 1.6, 1.8, 2.0로 증가시켰다. 환류비가 증가할수록 에스테르화 반응물은 약간 증가하다 감소하는 경향을 보이고, 중합도는 증가하다 어느 정도 커지면 점점 일정한 값으로 수렴하였다. 환류비가 커지면 체류시간이 감소하여 반응시간은 줄어든다. 유입액에 환류올리고머의 양이 많아지면 카르복실기농도와 EG농도가 감소하여 에스테르화 정반응속도를 감소시키는 효과를 나타내고 하이드록시기농도는 증가하게 되어 에스테르화 정반응속도를 증가시키는 효과를 나타낸다. 에스테르화 반응물은 이러한 여러 효과가 서로 상쇄되어 몰비에 관계없이 환류비가 20-30 근처에서 극대값을 가진다. 또 환류비가 커져 하이드록시기농도가 증가하고 EG농도가 감소하면 축중합 반응이 더욱 유리하게 진행되어 중합도는 서서히 증가한다. 한편 DEG함량은 환류비가 증가할수록 감소함을 보이고 있다. DEG함량을 살펴보면 DEG함량은 순수하게 DEG로 존재하는 자유형 DEG와 사슬에 붙어있는 사슬형 DEG로 구분된다. 자유형 DEG농도는

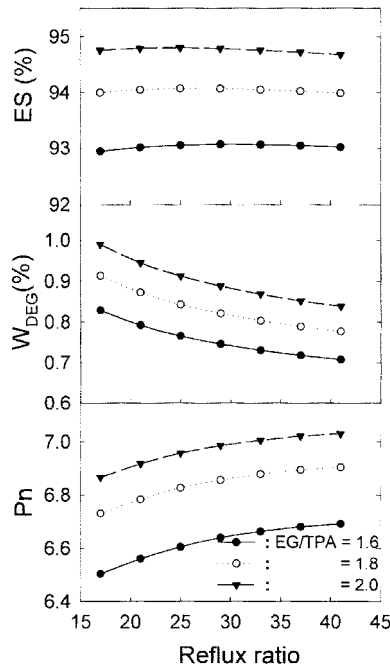


Fig. 5. The effect of reflux ratio on the degree of esterification, DEG concentration, and degree of polymerization at various EG/TPA mole ratio.

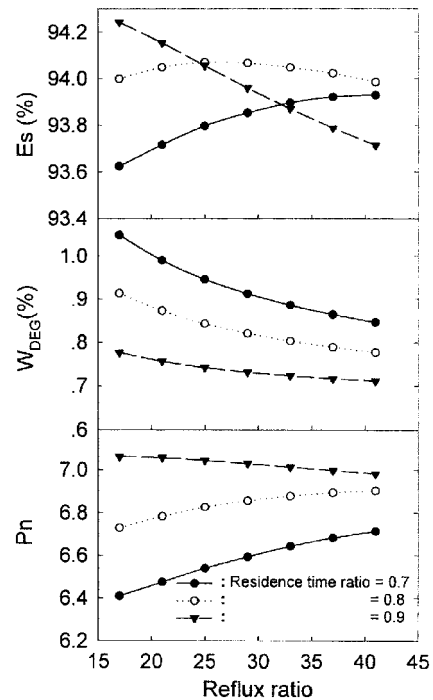


Fig. 6. The effect of reflux ratio on the degree of esterification, DEG concentration, and degree of polymerization at various residence time ratio.

사슬형 DEG농도에 비해 100배 이상으로 작아 DEG함량의 대부분은 사슬형 DEG의 영향이고 사슬형 DEG의 경우 대부분 Fig. 1의 (4)의 정반응에 의해 생성된다. 이 반응의 반응속도상수는 주반응의 반응속도상수에 비해 10배 이상 작고 하이드록시기농도 변화는 환류비 변화에 비해 작음을 관찰할 수 있었다. 따라서 DEG함량 변화는 주로 체류시간에 의한 효과에 의해 좌우되며, 환류비가 클수록 체류시간이 감소하고 따라서 생성량이 줄어들어 DEG함량은 감소하게 된다. 또 EG를 추가로 유입시키면서 EG/TPA 몰비를 크게 하면 에스테르화 반응물, 중합도, DEG함량은 크게 증가하였다. 이는 몰비가 증가할 경우 순수한 원료의 유입량이 늘어나 EG의 농도가 증가하여 반응속도가 증가하기 때문이다.

두 개의 반응기를 이용한 환류계에서 반응시스템 전체에서의 체류시간은 일정하더라도 열교환기와 반응기의 크기에 따라 체류시간이 달라지고 반응성이 달라지므로 체류시간비에 따른 변화가 중요한 설계변수가 된다. Fig. 6에서는 EG/TPA 몰비를 1.8로 고정하고 총 체류시간에 대한 반응기의 체류시간비가 0.7, 0.8, 0.9일 때 환류비를 증가시키면서 에스테르화 반응물, 중합도, DEG함량을 살펴보았다. Fig. 5에서 관찰한 바와 같이 체류시간비가 0.8일 경우 에스테르화 반응물은 환류비에 크게 변하지 않으며 적절한 환류비에서(20-30근처) 극대값을 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 체류시간비가 작을 경우 환류비가 커질수록 에스테르화 반응물은 증가하고, 체류시간비가 클 경우 환류비가 커질수록 에스테르화 반응물은 감소하는 경향을 보이고 있다. 반응기가 작아 체류시간이 적을 경우 환류비가 커서 반응이 진행된 반응물의 유입액이 많을 경우 반응이 잘 진행되고, 반응기가 커서 체류시간이 클 경우 환류비가 작아서 순수한 원료인 TPA와 EG가 많아 반응이 잘 진행됨을 보이고 있다. 따라서 에스테르화 반응물을 극대화 하기 위해서는 주어진 운전조건에서 반응기 크기와 환류비를 동시에 고려해야 함을 알 수 있다. 주목할 만한 것은 반응기에서의 체류시간비가 클수록 DEG함량은 오히려 감소함을 보이고 있다. DEG생성반응은 Fig. 1의 (4)의 정반응에 의해 진행된다. 반응기의 체류시간비가 변화하더라

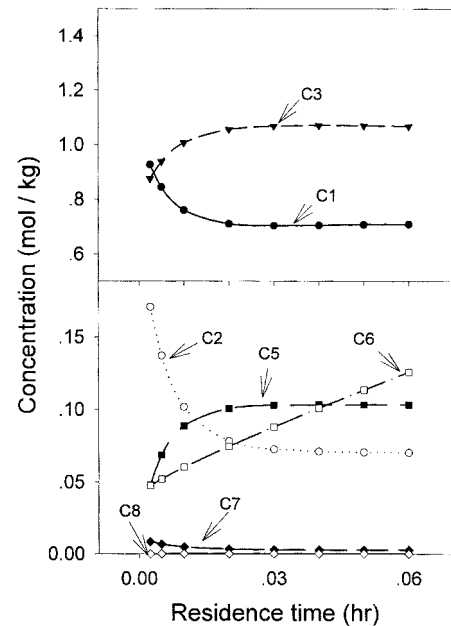


Fig. 7. Profiles of component concentration with residence time at heat exchange.

도 총 체류시간은 변화하지 않으므로 체류시간에 의한 변화는 무시할 수 있다. 이 반응은 하이드록시기 농도에 의해 영향을 받는데 같은 환류비에서 반응기에서의 체류시간비가 클수록 하이드록시기 농도는 작게 나타나고, 하이드록시기 농도가 줄면 정반응속도가 줄어들게 되어 DEG함량이 감소함을 보인다. 따라서 DEG함량을 줄이기 위해서는 유입 EG/TPA의 몰비를 낮추거나 반응기에서 체류시간비를 크게 하여 반응을 신속히 진행시켜 하이드록시기의 농도를 줄이는 것이 중요함을

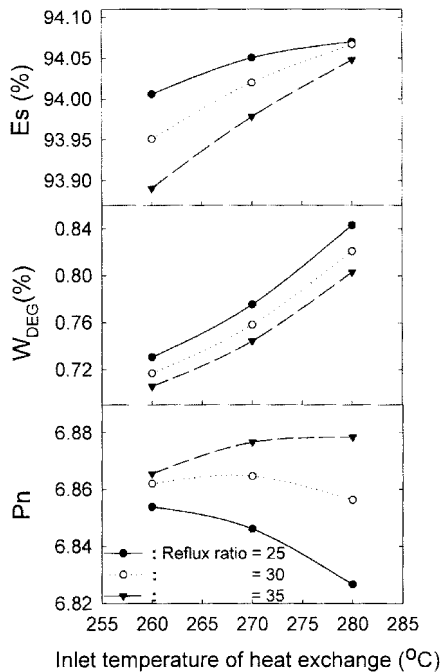


Fig. 8. The effect of inlet temperature of heat exchange on the degree of esterification, DEG concentration, and degree of polymerization at various reflux ratio.

알 수 있다.

Fig. 7에서는 열교환기의 크기가 반응성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 반응기의 크기는 일정하게 유지한 채 열교환기의 크기만을 변화시키면서 열교환기의 출구에서 각 성분의 농도를 측정하였다. 열교환기에서의 체류시간이 0.03 hr 지나면 C_1 - C_5 의 농도가 크게 변하지 않음을 관찰할 수 있었다. DEG 생성 주요반응은 비가역반응인데 주어진 운전조건에서 반응속도가 크지 않아 주반응에 크게 영향을 주지 않는다. 그러나 에스테르화 반응 및 축중합 반응은 가역반응이므로 휘발성 생성물인 EG와 물을 제거하지 않으면 일정한 시간이 지나면 평형상태에 도달하게 되어 더 이상 반응은 진행되지 않는다. 따라서 열교환기에서의 체류시간은 정반응이 충분히 진행될 정도를 유지하면 충분하고, 이와 함께 유입물과 환류액과의 혼합 및 열교환이 충분히 이루어지도록 고려해야 한다.

열교환기는 이중관형으로 상단에서 열매가 들어가고 유입액은 하단에서 공급된다. 반응액이 상부로 올라가면서 열교환이 이루어지는데 열매의 온도와 유속을 조절함으로써 반응액의 온도를 원하는 온도로 조절 가능하다. Fig. 8에서는 열교환기에서 반응액의 상부온도를 280 °C로 고정하고 하부온도가 260, 270, 280 °C일 경우 온도변화에 따라 에스테르화 반응물, 중합도, DEG함량을 살펴보았다. 온도가 증가함에 따라 에스테르화 반응물은 서서히 증가하고 중합도는 증가하거나 감소하였다. 열교환기에서는 휘발성물질이 제거되지 않으므로 평형반응이 진행되어 충분한 시간이 경과하면 농도가 일정하게 유지된다. 에스테르화 반응의 정반응 활성화에너지가 역반응 활성화 에너지보다 약간 크므로 반응온도가 커지면 정반응이 더욱 유리하게 진행되므로 에스테르화 반응은 더욱 진행된다. 그러나 축중합 반응은 역반응 활성화에너지가 정반응 활성화에너지보다 훨씬 크므로 반응온도가 커지면 역반응이 유리하게 진행된다. 따라서 에스테르화 반응에 의한 중합도 증가효과를 상쇄시켜 어느 정도 이상 온도가 오르면 중합도의 증가가 둔화되거나 오히려 중합도가 감소하게 된다. DEG 생성반응은 정반응만 존재하고 정반응 활성화 에너지값이 다른 반응에 비해 2배 이상 크므로 반응

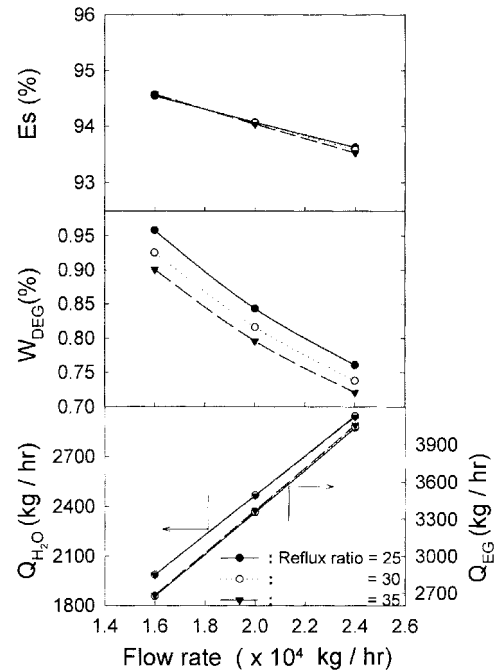


Fig. 9. The effect of feed flow rate on the degree of esterification, DEG concentration, and condensate flow rate at various reflux ratio.

온도에 가장 민감하여 온도가 오르면 반응속도가 크게 증가하게 되어 DEG함량이 크게 증가한다. 열교환기 하단으로 유입되는 유입액의 온도를 낮게 하면 중합도와 에스테르화 반응은 크게 변화하지 않으나 DEG함량은 크게 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 9에서 유입속도를 변화시키면서 에스테르화 반응물, DEG함량, EG 및 물의 유출속도를 살펴본 결과 유입속도가 증가하면 반응기에서의 체류시간이 감소하므로 에스테르화 반응물, 중합도 및 DEG함량 모두 감소하나 유출되는 EG와 물의 양이 크게 증가함을 알 수 있었다. EG 및 물의 유출량이 많아지는 요인은 반응이 진행되어 많아질 수도 있으나 반응물은 감소해도 유입량이 늘어나 많아질 수도 있음을 간과해서는 안 된다.

Fig. 10에서 열교환기와 반응기의 온도를 변화시키면서 에스테르화 반응물, 중합도 및 DEG함량을 살펴본 결과 반응온도가 증가할수록 DEG함량은 증가하나 에스테르화 반응물과 중합도는 임의의 온도에서 극대값을 가졌고 환류비가 커질수록 극대온도는 커짐을 보였다. 이러한 현상은 Fig. 8에서 나타난 현상과 유사하고 동일한 이유로 설명될 수 있다. 반응온도 혹은 열교환기의 온도를 증가시키면 에스테르화 반응물은 커지나 부반응물질인 DEG의 함량도 함께 증가하며, 에스테르화 반응물이 크다고 해서 중합도가 증가함을 의미하지 않음을 알 수 있다. 즉 환류형 반응계에서 에스테르화 반응물 또는 중합도를 고려할 때 반응온도와 환류비를 동시에 살펴봐야 할 것이다.

4. 결 론

공장운전자료를 기초로 환형 반응기에서의 반응기 모델을 개발하였다. 반응기에서 원료인 EG와 TPA의 몰비, 열교환기와 반응기의 체류시간비, 열교환기의 온도변화, 유입속도, 반응온도 등에 따라 환류비를 변화하면서 반응성과 DEG함량 변화를 관찰하였다. 총 체류시간에 대한 반응기의 체류시간비가 0.8일 때 환류비가 증가할수록 에스테르화 반응물은 큰 변화를 보이지 않았으나, 중합도는 증가하다 어느 정도 커지면 점점 일정한 값으로 수렴하였고, DEG함량은 감소하였다. EG/TPA

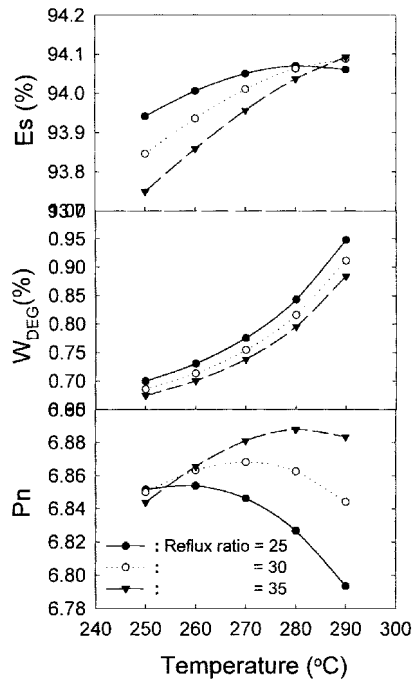


Fig. 10. The effect of reaction temperature on the degree of esterification, DEG concentration, and degree of polymerization at various reflux ratio.

몰비가 증가할수록 에스테르화 반응물, 중합도, DEG함량은 증가하였다. DEG함량을 줄이기 위해서는 유입 EG/TPA의 몰비를 낮추거나 반응기에서 체류시간비를 크게 하여 반응을 신속히 진행시켜 하이드록시기농도를 줄이는 것이 중요함을 알 수 있었다. 열교환기에서는 가역반응이 진행되므로 평형상태에 도달하기 전까지의 체류시간이면 충분하고, 이와 함께 유입물과 환류액과의 혼합 및 열교환이 충분히 이루어지도록 고려해야한다. 열교환기로 유입되는 반응액의 온도를 낮추면 중합도와 에스테르화 반응율은 크게 영향을 받지 않으나 DEG함량은 크게 감소함을 알 수 있었다. 원료유입속도가 커지면 체류시간이 줄어들어 반응도가 떨어졌다. 반응온도가 증가하면 DEG함량은 커지나 반응성은 환류비에 따라 차이가 났다. 따라서 반응성을 살펴 볼 때 체류시간비, 반응온도 및 환류비는 동시에 고려하여야 함을 알 수 있었다. 이 반응기 모델은 실제공장 운전자료를 기초로 개발되었기 때문에 현장에서 공정 개선 및 환형 반응기 설계에 응용되어질 것으로 기대된다.

사용기호

| | |
|--|---|
| AV | : concentration of total carboxyl end groups in the reaction mixture [g mol/kg] |
| C ₁ | : concentration of carboxyl end groups in the reaction mixture [g mol/kg] |
| C ₂ | : concentration of EG in the reaction mixture [g mol/kg] |
| C ₃ | : concentration of hydroxyl end groups in the reaction mixture [g mol/kg] |
| C ₄ | : concentration of diester groups in the reaction mixture [g mol/kg] |
| C ₅ | : concentration of water in the liquid reaction mixture [g mol/kg] |
| C ₆ , C ₇ , and C ₈ | : concentration of free and bound DEG groups in the reaction mixture [g mol/kg] |
| C _{ki} | : concentration of k-th component in the feed [g mol/kg] |
| C _{kp} | : concentration of k-th component in the heat exchange [g mol/kg] |

| | |
|---|---|
| C _{kr} | : concentration of k-th component in the product [g mol/kg] |
| Es | : percentage degree of esterification [%] |
| f | : mole fraction of backbone DEG groups to total DEG groups |
| Fn | : objective function |
| F _i | : input flow rate [kg/hr] |
| F _o | : output flow rate [kg/hr] |
| F _p | : flow rate to the heat exchange [kg/hr] |
| F _r | : recycle flow rate from the product to the heat exchange [kg/hr] |
| k _i | : reaction rate constant of i-th reaction in Fig. 1 [kg/g mol hr K] |
| M _n | : number average molecular weight [g/g mol] |
| MW _{c6} | : molecular weight of C ₆ [g/g mol] |
| MW _{c7} | : molecular weight of C ₇ [g/g mol] |
| MW _{OL} | : molecular weight of oligomer [g/g mol] |
| P | : total pressure [mmHg] |
| P _n | : number average degree of polymerization |
| P _{EG} ^{sat} , P _{H₂O} ^{sat} | : saturated vapor pressure of EG and water [mmHg] |
| Q | : condensate flow rate [kg/hr] |
| Q _{EG} | : EG condensate flow rate [kg/hr] |
| Q _{H₂O} | : water condensate flow rate [kg/hr] |
| R | : gas constant [cal/g mol K] |
| R _i | : reaction rate of i-the reaction in Fig. 1 [g mol/kg hr] |
| Sb | : concentration of antimony ion in the feed [g mol/ton] |
| SV | : saponification value [g mol/kg] |
| T | : reaction temperature [K] |
| W | : total weight of reaction mixture in the main reactor [kg] |
| W _{DEG} | : weight percentage fraction DEG groups in the reaction mixture [%] |
| x _{EG} , x _{H₂O} | : mole fraction of EG and water in the liquid phase |
| y _{EG} , y _{H₂O} | : mole fraction of EG and water in the vapor phase |

그리이스 문자

| | |
|---|--|
| α | : mole fraction of carboxyl end groups to total functional end groups in the product |
| β | : mole fraction of hydroxyl end groups to total functional end groups in the product |
| λ | : reflux ratio defined as F _r /F _i |

참고문헌

- Yamada, T., Imamura, Y. and Makimura, O.: *Polym. Eng. Sci.*, **25**(12), 788(1985).
- Yamada, T.: *Polym. J.*, **24**(1), 43(1992).
- Yamada, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1323(1994).
- Yamada, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1919(1992).
- Reimschuessel, H. K.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 117(1980).
- Ravindranath, K. and Mashelkar, R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 610 (1982).
- Choi, S. M., Choi, Y. C. and Cheong, S. I.: *J. Korean Fiber Soc.*, **34**(8), 524(1997).
- Yamada, T., Imamura, Y. and Makimura, O.: *Polym. Eng. Sci.*, **26**(10), 708(1986).
- Yamada, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1821(1989).
- Hovenkamp, S. G. and Munting, J. P.: *J. Polym. Sci. Pat AI*, **8**, 679 (1970).
- Yamada, T. and Imamura, Y.: *Polym. Eng. Sci.*, **28**(6), 381(1988).