

## 에틸아세테이트 반응증류 공정의 최적화

이성규 · 한명완<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과

(2001년 7월 2일 접수, 2001년 10월 12일 채택)

## Optimization of the Ethyl Acetate Reactive Distillation Process

Sungkyu Lee and Myungwan Han<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received 2 July 2001; accepted 12 October 2001)

## 요 약

본 연구에서는 아세트산(acetic acid)과 에탄올(ethanol)이 반응하여 에틸아세테이트(ethyl acetate)와 물(water)을 생성하는 에스테르화반응(esterification)에 대해 세 종류의 증류구조에 대하여 설계 및 조업 변수의 최적성을 조사하였다. 설계 및 조업 변수로 탑상제품 유속(distillate rate), 공급단의 위치, 환류비, 액체 holdup 등이 제품의 순도와 전환율과 같은 반응증류탑 성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 이와 같은 설계 및 조업변수는 반응의 유형, 원료공급의 형태 및 증류구조에 따라 그 미치는 영향이 다르게 나타났다. 즉  $A+B=C+D$ 와 같은 반응 형태에서 반응물의 상대휘발도가 인접하지 않은 경우, 즉 상대휘발도 순에서 반응물들 사이에 제품이 끼여있는 경우, 단일 공급인 경우에 전환율은 탑상제품 유속에 대해서는 최적점이 없고, 환류비에 대해 최적점을 보여주었다. 분할 공급인 경우에는 탑상제품 유속과 환류비에 대해 최적점을 보여주었다. 반면에 반응물의 상대휘발도가 인접한 경우에는 최적점이 없는 것으로 나타났다. 또한 반응물이 분할 공급된 경우, 다른 구조들에 비해 이와 같은 변수들의 변화에 대해 덜 민감한 것을 볼 수 있었다. 광범위한 모사를 통하여 최종목표인 고순도 제품과 높은 전환율을 얻기 위한 최적조업조건과 반응증류 구조에 대한 지침을 제시하였다.

**Abstract** – In this study, we have searched optimized design and operating conditions of three reactive distillation structure for the esterification of acetic acid with ethanol to produce ethyl acetate and water. Effects of the distillate rate, feed location of the reactants, reflux ratio, and liquid holdup as design and operation variables on the performance of the reactive distillation were examined. Design and operation variables like these had different effects on the performance according to reaction type, feed location of the reactant, and distillation configuration. In the reaction type of  $A+B=C+D$ , when the reactants were not adjacent to middle components in relative volatility, conversion had an optimum point for distillate rate and reflux ratio. However, there was no optimum point in conversion when reactants were adjacent middle components. When the reactant was fed by split mode, the performance was less sensitive to the change of these variables than the other schemes. We here present guidelines for the optimum operating condition and the best scheme for the reactive distillation process.

**Key words:** Reactive Distillation, Esterification, Optimization, Single Feed, Split Feed, Complex Distillation Process

## 1. 서 론

최근 화학공업분야에서는 화학 반응을 일으키는 혼합물의 증류가 널리 사용되고 있다. 원하는 생성물이 어떤 복합반응의 중간 생성물이거나, 가역반응이 일어나서 생성물을 연속적으로 제거해야만 높은 전환율을 얻을 수 있다면 반응에 의해 생성되는 물질들을 증류에 의해 분리해냄으로써 하나의 장치에서 반응과 증류의 두 가지 조작을 동시에 수행하면 자본비용과 운전비용을 현저히 낮출 수 있게 된다[1]. 따라서, 반응증류가 전통적인 반응 및 분리공정을 대체하기 위해 최근에 많은 관

심을 받고 있다[2, 3].

반응 증류는 비점이 비슷한 혼합물의 분리에 유용하게 쓰일 수 있다. 이 경우 혼합물의 구성 성분들의 비점이 서로 비슷하여 증류로 분리하기 어렵기 때문에 제3의 물질을 첨가하여 혼합물의 일부 성분과 반응시켜 비점의 차가 큰 생성물을 만들어 증류에 의한 분리가 용이하다. 따라서, 높은 전환율과 고순도 제품을 얻기 위한 반응증류 구조(scheme)의 발전이 현재 중요한 과제로 제시되고 있다[4]. Bock 등[5]의 연구에 의하면, 반응탑에 회수탑을 연결함으로써 전환율이 증가하고, 고순도 제품을 얻을 수 있었다. 그리고, 공정을 최적화하는 것은 어떤 목적 함수와 그에 따른 제약조건들을 가지고 이 목적 함수를 극대화하는 최적의 조업조건을 찾는 것이다.

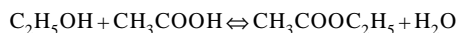
본 연구에서는 아세트산(acetic acid, 이하 AA로 약함)과 에탄올

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: mwhan@cnu.ac.kr

(ethanol, 이하 ETOH로 약함)이 반응하여 에틸아세테이트(ethyl acetate, 이하 EA로 약함)와 물(water, 이하 H<sub>2</sub>O로 약함)을 생성하는 에스테르화(esterification) 반응이 일어나는 단일 반응 증류탑에서의 단일 공급과 분할공급인 경우와 다른 하나의 증류탑을 연결한 복합증류공정(complex distillation process) 모사를 시행하여, 여러 가지 변수들의 영향을 살펴 보았으며, 최종목표인 고순도 제품과 높은 전환율을 얻기 위하여 최적화 문제를 구성하였으며 이를 바탕으로 최적조업조건을 구하였다. 공정의 모사는 정상상태 공정 프로그램인 ASPEN PLUS(Version 10.1)를 사용하여 모사하였다.

## 2. 반응 공정

에스테르화 반응식(esterification)은 다음과 같다[6-9].



$$k_1 = 4.85 \times 10^2 \exp(-14300/RT) \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 1.23 \times 10^2 \exp(-14300/RT) \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

여기서 R은 기체상수(1.987 cal/mol K), T는 절대온도(K),  $k_1$ 과  $k_2$ 는 반응속도상수, C는 조성농도(gmol/l)이다. 이때 반응속도는 다음과 같이 주어진다.

$$r = k_1 C_{AA} C_{ETOH} - k_2 C_{EA} C_{H_2O}$$

이때 EA가 가장 저비점이고, 다음 ETOH, H<sub>2</sub>O, AA순이므로 탑상으로부터 주로 EA와 ETOH이, 탑저로 H<sub>2</sub>O와 AA가 생성된다.

Bock 등[7]은 이 반응에서 각 성분들의 양론계수는 같고, 또한 모든 성분들의 반응 속도는 같기 때문에 정반응과 역반응은 2차라고 하였다. 또한, Ismail 등[10]도 마찬가지로 에스테르화 반응은 흡열, 2차 가역반응이고 주로 액상에서 일어난다고 하였다.

## 3. 모 사

### 3-1. 공정 모사

에스테르화 반응에 대하여, 세 가지 형태의 증류공정을 선택하고, 이들 공정들의 성능을 비교 평가하였다. 여기에서 탑상제품 유속(distillate rate, 이하 D로 약함), 공급단, 환류비, holdup의 영향에 따른 제품의 순도와 전환율에 대해 알아보았다.

#### 3-1-1. 단일 증류탑의 단일 공급

본 연구에서는 우선 전통적인 반응 증류탑에서 단일 공급(single feed)에 대해 모사를 하였다. Fig. 1(a)는 전통적인 반응 증류탑에 원료를 단일 공급하는 방식이다.

#### 3-1-2. 단일 증류탑의 분할 공급

Fig. 1(b)는 전통적인 반응 증류탑에 원료를 분할 공급한 경우이다. 이때 한 공급물은 AA만을 포함한 공급물이고, 다른 하나는 ETOH와 H<sub>2</sub>O를 포함한 공급물이다.

#### 3-1-3. 복합 증류탑

또 다른 하나는 Fig. 1(c)에 나타난 것과 같이 기존의 반응 증류탑에 다른 하나의 증류탑을 연결한 것이다. 즉, 첫 번째 탑(이하 B1로 약함)에서 나온 sidedraw(stream2, 이하 S2로 약함)를 두 번째 탑(이하 B2로 약함)의 공급물로 들어가고, B2의 탑저 부근에서 나온 흐름은 순환되어 B1로 공급된다. 이와 같은 복합 증류탑은 에스테르화 반응의 부생성물인 물을 효율적으로 제거하여 반응증류 성능을 높일 수 있는지를 조사하고자 하였다. B2의 단수는 10단으로 하였다. 각 증류구조의 모사조건은 Table 1에 나타내었다.

세 종류의 증류구조 모두 첫 번째 탑의 단수는 탑상으로부터 응축기

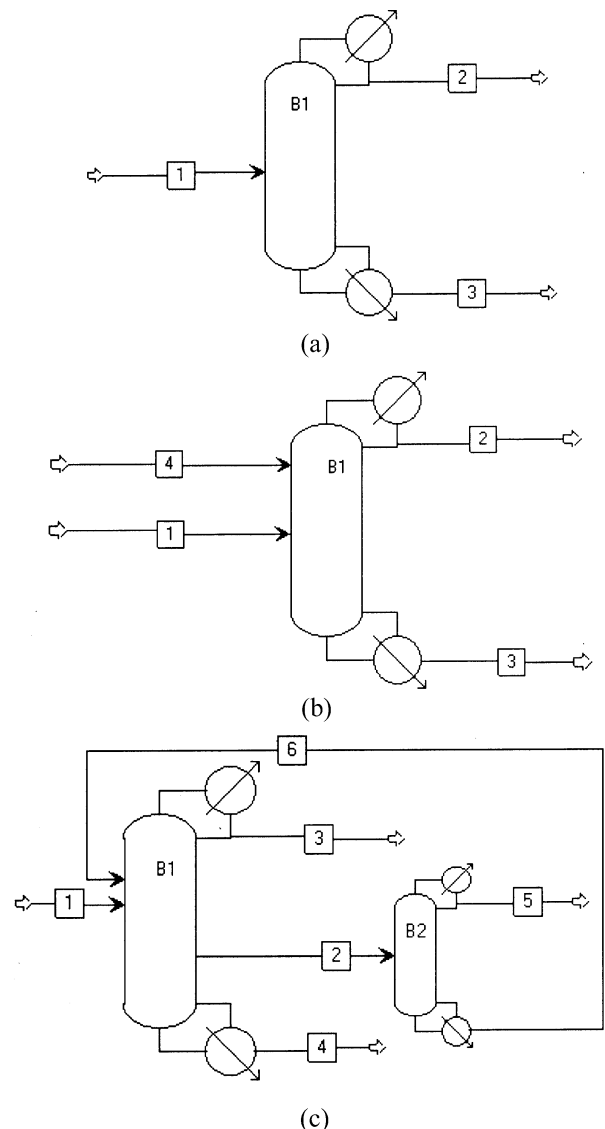


Fig. 1. Reactive distillation flowsheet: (a) single feed; (b) split feed; (c) complex column.

를 1단으로, 재비기를 15단으로 하였다. 공정 모사는 ASPEN PLUS를 사용하였으며 사용된 모델은 라울의 법칙을 이용한 SYSOP0이다. 이때 사용된 가정들은 다음과 같다.

- 기/액 평형
- 기체 holdup 무시
- 각 단으로 들어오고 나가는 기체와 액체는 완전 혼합
- 반응은 모든 단에서 일어난다
- 반응에 의한 열 효과(heat effect) 무시
- 외부로의 열 손실(heat losses) 무시

### 3-2. 결과 및 고찰

#### 3-2-1. 탑상제품 유속의 변화

단일 증류탑에서 단일 공급을 할 경우, Fig. 2에 나타났듯이 탑상제품 유속(D)이 증가할수록 H<sub>2</sub>O가 전 영역에 걸쳐 지배적이게 된다. 즉 D의 증가에 따라 H<sub>2</sub>O 농도 프로필이 탑 하부에서 상부로 이동하게 된다. 따라서 직접적으로 탑상제품에서의 H<sub>2</sub>O의 농도가 증가할 뿐 아니라, 반

Table 1. Ethyl acetate column simulation input

13 trays including the reboiler and a total condenser	
Reflux ratio	10
Pressure(feed, column)	1 atm
Feed temperature	351 K
Single feed, Complex column	
Feed rate	0.1076 mol/min
Feed composition(AA/ETOH/H <sub>2</sub> O/EA)	0.4963/0.4808/0.0229/0.0
Split feed	
Feed 1 rate(AA)	0.0534 mol/min
Feed 2 rate(ETOH/H <sub>2</sub> O)	0.0517/0.0025 mol/min
Holdup(reflux drum/reactive plate/reboiler)	0.4/0.4/1 m <sup>3</sup>
Feed stage(single/split/complex)	8/2, 8(14), 8(feed), 4(recycle feed)

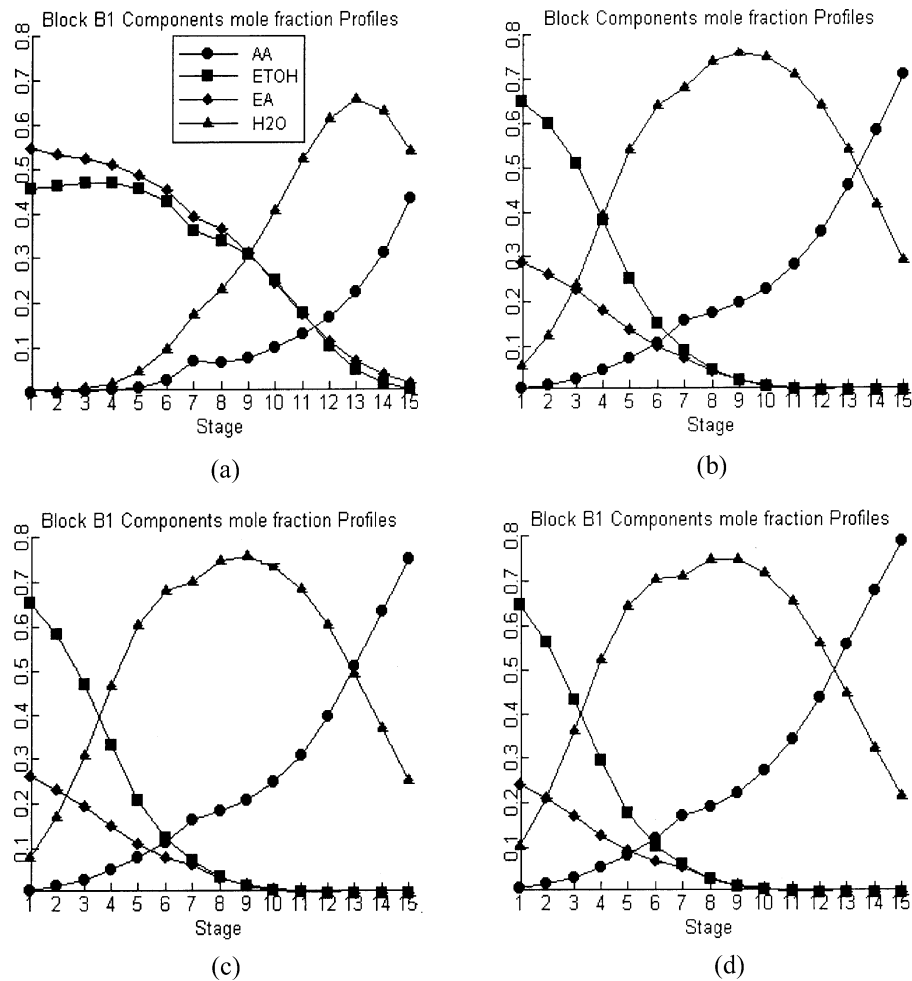


Fig. 2. Mole fraction profiles with different distillate rate(single feed, single column): (a)  $D=0.00665(\text{lbmol/hr})$ ; (b)  $D=0.0073(\text{lbmol/hr})$ ; (c)  $D=0.0075(\text{lbmol/hr})$ ; (d)  $D=0.0077(\text{lbmol/hr})$ .

응영역에서 물의 농도 증가에 따른 역반응 증가로 인해 전환율이 감소한다. 즉 단일공급의 경우, D의 증가에 따라 반응 및 분리 효과가 모두 감소하는 것을 알 수 있다.

분할 공급인 경우에는 단일 공급의 경우와는 달리, Fig. 3에 나타난 바와 같이 D의 증가에 따라 H<sub>2</sub>O가 전영역에서 지배적으로 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 오히려 ETOH가 탑 상부쪽으로 이동함으로써 탑 하부로 배출되는 ETOH량이 줄고 반응영역에서 ETOH가 보다 지배적으로 되어 정반응이 강화되는 것을 볼 수 있다. 그렇지만 탑상제품에 같

이 배출되는 ETOH량은 증가하게 된다. 따라서 D의 증가는 전환율의 증가를 가져오나 탑상제품의 순도는 떨어진다. 또한 D의 지나친 증가는 ETOH의 탑내 체류량의 감소를 가져와 전환율도 감소하게 된다. 즉 전환율은 D의 변화에 대해 최적점을 갖는다. 이와 같은 경향은 Fig. 4에서 찾아볼 수 있다.

두 공급 방법에 따른 차이는 단일 공급의 경우 두 반응물이 같이 공급되고 탑내에서 이 반응물은 서로 분리되어 ETOH는 탑상 쪽으로, AA는 탑저쪽으로 이동하게 되므로 원료단 근처에서 두 반응물의 농도가

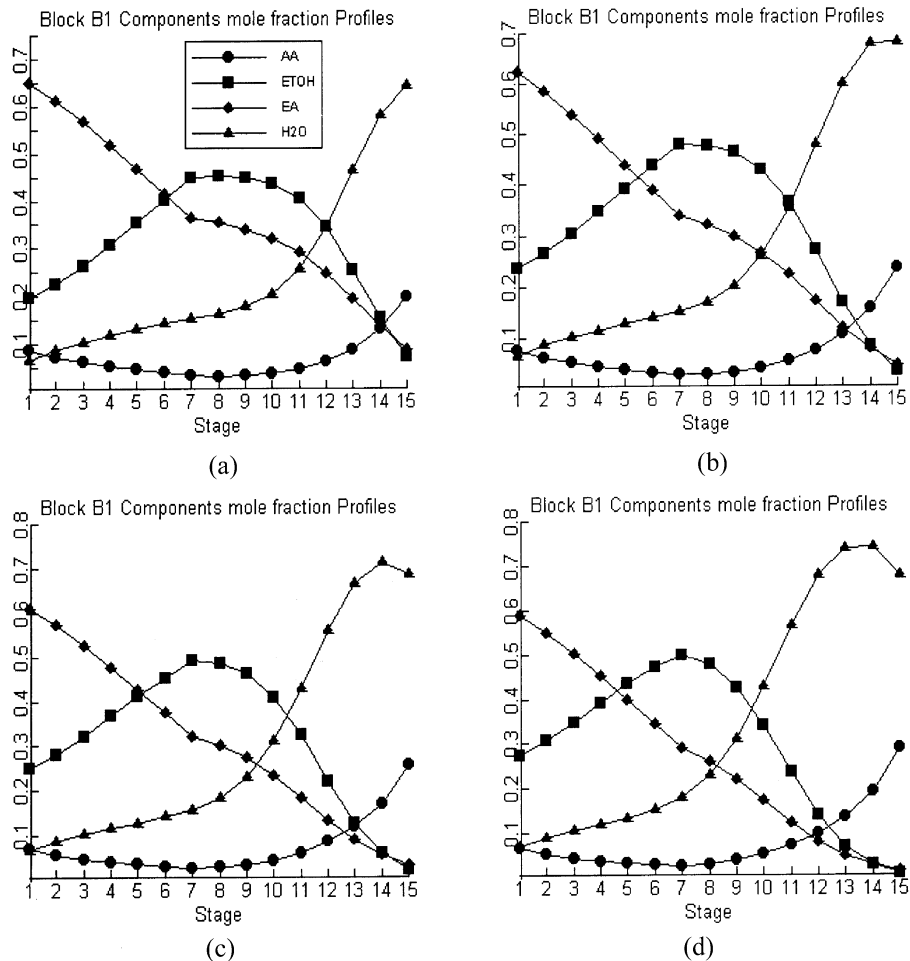


Fig. 3. Mole fraction profiles with different distillate rate(split feed, single column): (a)  $D=0.00665(\text{lbmol/hr})$ ; (b)  $D=0.0073(\text{lbmol/hr})$ ; (c)  $D=0.0075(\text{lbmol/hr})$ ; (d)  $D=0.0077(\text{lbmol/hr})$ .

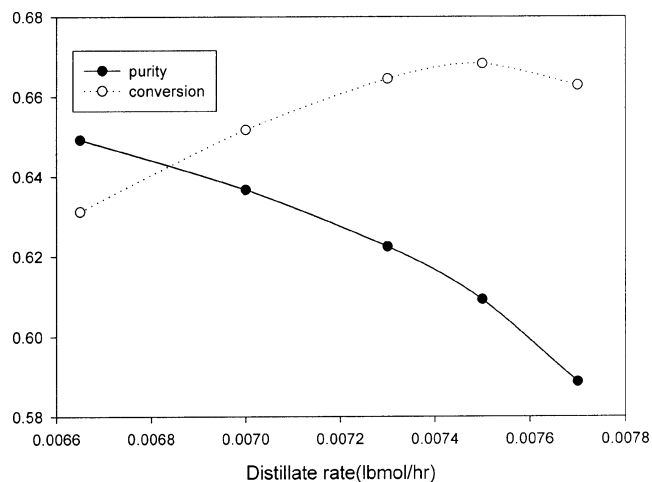


Fig. 4. Effect of distillate rate on the product EA purity and the reaction conversion(split feed).

제일 높고 따라서 이 영역에서 주로 반응이 일어나게 된다. 각 물질들은 탑상에서부터 EA, ETOH, H<sub>2</sub>O, AA 순으로 분포하게 되며, D가 증가하는 경우, 각 농도 프로필이 탑상 쪽으로 이동하며 따라서 원료단 근처에서의 반응물 농도가 감소하여 전환율이 떨어지게 된다. 그러나 분

할 공급의 경우 탑의 거의 전 영역에서 반응이 일어남에 따라 D가 증가하여도 생성된 H<sub>2</sub>O가 증류탑 하부에 머무르게 된다. 두 경우의 반응 프로필을 Fig. 5에 나타내었다.

제품의 순도와 전환율을 증가시키기 위해서 반응 증류탑에 다른 하나의 증류탑(sidetripper)을 연결하는 복합증류구조를 생각해 볼 수 있다. 이 경우에도 예상되는 바와 같이 D의 증가에 따라 제품 EA의 순도가 감소하나 재순환된 원료와 새 원료가 분할되어 공급되므로 전환율은 증가하다가 감소하는, 즉 최대점을 갖는 것으로 나타났다. Fig. 6, 7에서 보듯이 복합 증류탑은 단일 공급과 분할 공급의 중간적인 경향을 보여준다. Fig. 8은 각 증류구조에서 탑상제품 유속 증가에 따른 각 성분의 탑상제품량의 변이를 나타내었다.

### 3-2-2. 원료 공급단의 선정

공급단의 적절한 선정은 반응영역에서 반응물의 농도가 높게 유지되도록 하는 관점에서 이루어져야 한다. 반응물이 시스템에서 가장 휘발성이 큰 성분이면 반응물은 반응영역의 탑저 부근으로 공급되어야 한다. 높은 상대 휘발도는 반응물이 증류탑 상부쪽으로 이동하도록 하고 따라서 반응영역에서 반응물의 농도가 높아지는 효과가 있다. 마찬가지로 제품이 반응물에 비해 휘발성이 크면 반응물은 반응영역의 탑상 부근으로 공급되어야 한다. 반응물들의 휘발도가 매우 다른 경우에는 반응영역에서 반응물의 화학양론비가 유지되도록 추가적인 공급이 요구된다. 즉 반응 공급물을 분할 공급하여 원료 공급물의 흐름은 반응영역에서 반응물의 농도가 최대가 되도록 반응영역에 직접 공급이 되어야 한다[11].

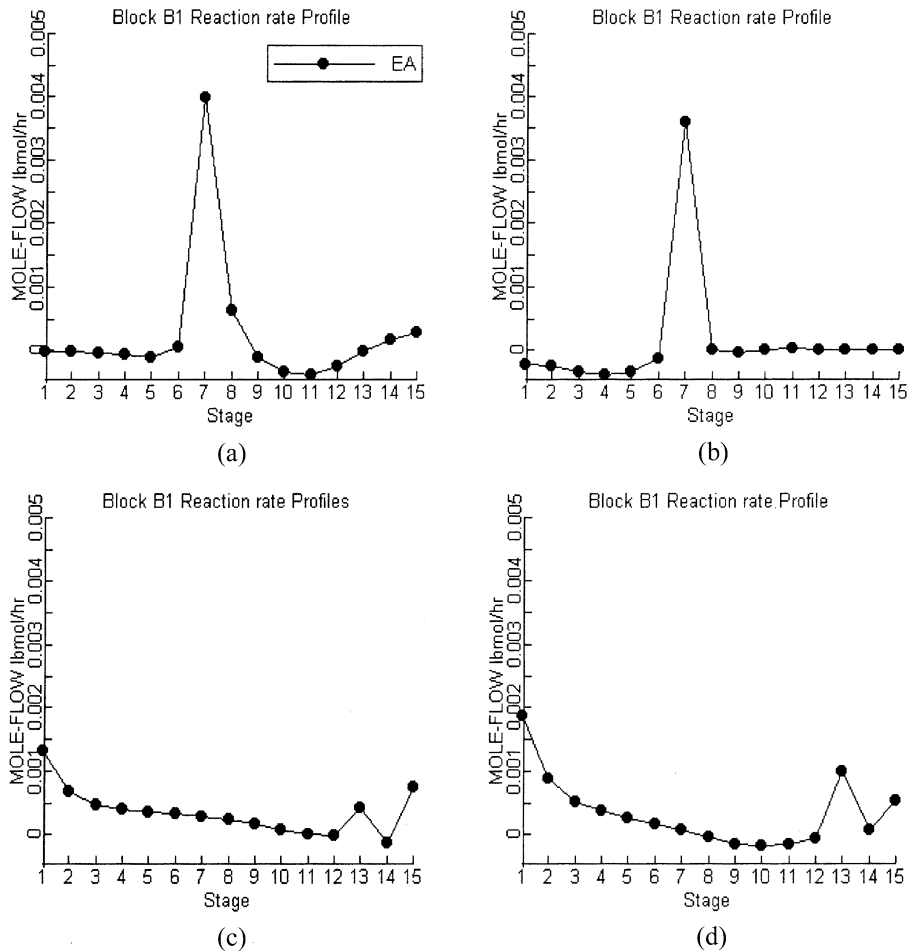


Fig. 5. Reaction rate profile(split feed): (a)  $D=0.00665$  lbmol/hr(single feed); (b)  $D=0.0075$  lbmol/hr(single feed); (c)  $D=0.00665$  lbmol/hr(split feed); (d)  $D=0.0075$  lbmol/hr(split feed).

반응물들의 휘발도가 매우 다르기 때문에 단일 공급의 경우는 대상 시스템에서 반응영역의 반응물의 화학양론비를 맞출 수 없기 때문에 분할 공급이 사용되어야 한다. 분할 공급의 경우 성분들의 농도 프로필을 보면 저비점인 ETOH는 탑상 부근에서, 고비점인 AA는 탑저 부근에서 우세하다. 따라서 정반응이 우세하게 하기 위해 ETOH를 탑저로, AA를 탑상으로 공급하였을 경우, 탑 전체에서 고루 반응이 진행이 되어 제품 EA의 농도가 72.3%, 전환율은 70.3%로 단일 공급에 비해 증가하였다. Fig. 9는 공급단의 변화에 따른 각 성분들의 농도 프로필을 나타내었다. 분할 공급이 탑전체에 걸쳐 고르게 반응이 진행이 되도록 하며 특히 반응물중 ETOH가 증류탑 하단으로 공급된 경우 가장 좋은 성능을 보임을 알 수 있다.

### 3-2-3. 환류비의 영향

반응 증류탑에서 환류는 분리를 강화시킬 뿐만 아니라 반응영역에서 전환되지 않은 반응물을 재순환시켜 반응이 활성화되도록 한다. 그러나 환류비의 증가에 의한 몇 가지의 역효과가 보고되어 있다[12]. 즉

- 일부 제품의 농도 증가에 따른 반응영역에서의 정반응의 감소
- 전체 체류시간의 감소
- 각 단의 온도 감소
- 재비기의 열소모량 증가

단일 공급의 경우에 환류비의 변화에 따른 제품 EA의 순도와 전환율

은 최대값이 존재하였다. 즉, 환류비가 5와 6 사이에서 전환율과 순도 및 생산량이 가장 높게 나타났다. 환류비가 낮은 경우는 분리가 잘 안 되고, 환류비가 큰 경우는 분리가 잘 되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 반응의 경우는 오히려 분리가 잘 안되는 경우가 보다 전환율이 높은 것으로 나타났다. 이는 환류비가 높아 분리가 잘 될수록 탑내의 각 성분이 서로 격리되어 반응이 잘 일어나지 않는 것으로 사료된다. 즉, 본 대상계에서는 반응물인 탑내의 농도 프로필에서 볼 수 있듯이 ETOH와 AA사이에  $H_2O$ 가 존재하는 데 환류비가 높을수록 이  $H_2O$ 가 ETOH와 AA사이에 고농도로 위치하여 반응이 저해되기 때문이다. ETOH는 환류비가 높아짐에 따라 탑내의 농도가 높아지나 대상 반응물질인 AA가 탑저로 몰리게 되어, ETOH의 농도가 높은 영역은 AA의 농도가 낮고 AA의 농도가 높은 영역은 ETOH의 농도가 낮게 됨에 따라 반응속도가 떨어지게 된다. 높은 환류비는 분리를 강화시켜 생성된 EA가 탑상으로 많이 배출되게 하나, 반응의 경우는 반응물질간의 접촉을 저해하여 반응생성속도를 떨어뜨림을 알 수 있다. 이와 같이 두 반응 물질이 상대 휘발도 순에서 중비점 물질로 인접하지 않으면 환류비는 최적환류비를 갖는다.

반응물질이 서로 인접한 중간 비점을 가지고 있는 경우는 환류비 증가에 따라 반응 효과와 분리 효과가 동시에 증가함에 따라 제품의 순도 및 전환율이 증가한다[11]. 이러한 시스템의 예로는 메탄올( $CH_3OH$ )과 이소부텐( $[CH_3)_2C=CH_2]$ 이 반응하여 methyl tert-butyl ether( $[CH_3)COCH_3]$ )를 생성하는 반응 증류이다[13, 14]. 마찬가지로 환류비가 낮은 경우와

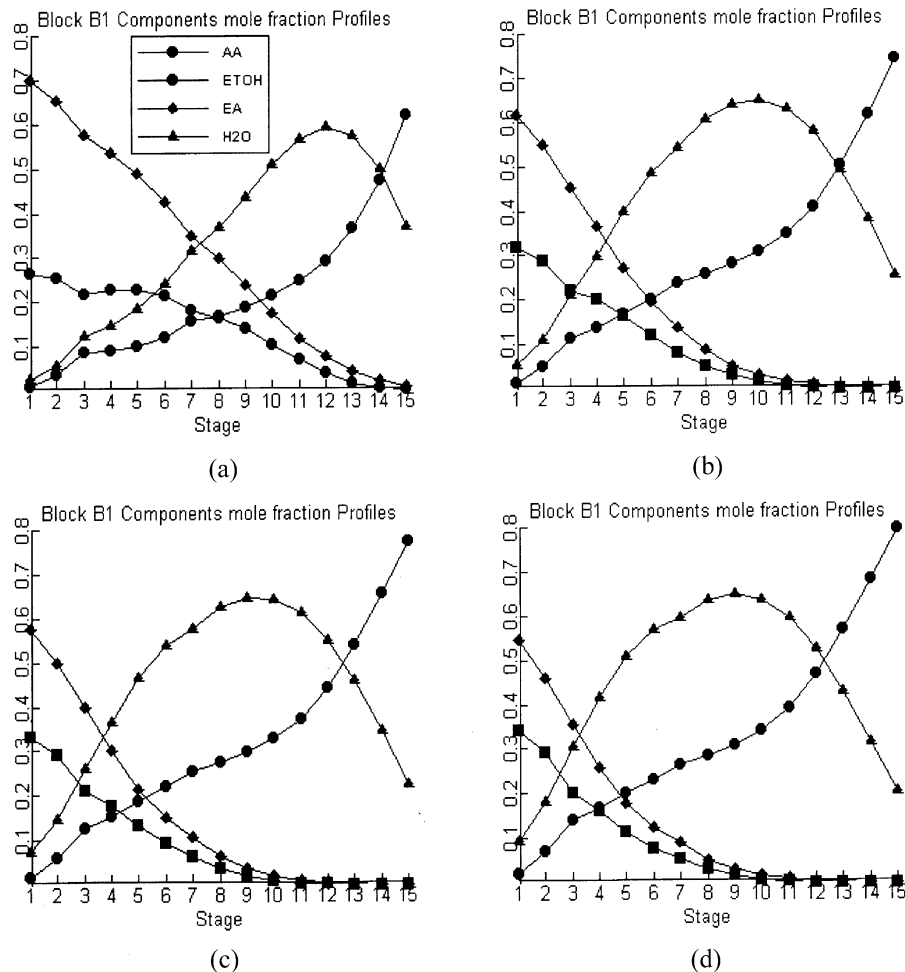


Fig. 6. Mole fraction profiles with different distillate rates(complex column): (a)  $D=0.00665(\text{lbmol/hr})$ ; (b)  $D=0.0073(\text{lbmol/hr})$ ; (c)  $D=0.0075(\text{lbmol/hr})$ ; (d)  $D=0.0077(\text{lbmol/hr})$ .

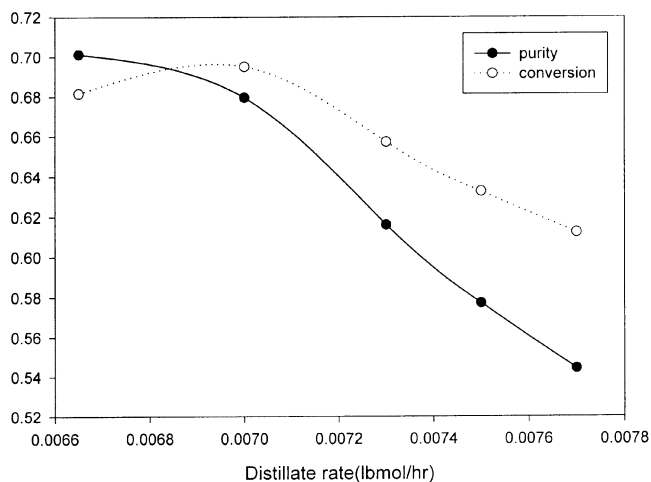


Fig. 7. Effect of distillate rate on the product EA purity and the reaction conversion(complex column).

큰 경우를 비교하였다. 이 경우에는 환류비가 클수록 반응 전환율과 순도가 증가하였다. 즉, 최적 환류비는 존재하지 않음을 알 수 있다.

분할 공급의 경우 환류비의 변화에 대한 제품 EA의 순도와 전환율을

알아보았다. 이 경우에도 단일 공급인 경우와 마찬가지로 순도와 전환율에 최적점이 존재함을 알 수 있다. Fig. 10은 낮은 환류비와 높은 환류비의 경우에 탑내의 농도 프로파일과 반응생성 속도프로파일을 나타낸 것이다. 앞서 단일 공급에서 언급된 바와 같이 환류비가 낮은 경우 분리가 잘 안되어 제품 순도가 낮고, 환류비가 큰 경우에는 반응물들이 서로 격리되어 역반응이 일어나 반응 생성 속도가 낮아진다. 그러나 분할 공급인 경우에는 환류비에 따른 반응물 격리 현상이 크지 않아 단일 공급에 비해 최적점 이후 제품의 순도, 전환율, 제품량 모두가 완만한 감소 현상을 보인다. 즉, 분할 공급인 경우가 환류비에 대해 EA 순도와 전환율이 덜 민감하였다. Fig. 11에 탑상제품의 순도와 전환율에 대한 환류비의 영향을 나타내었다. 복합 증류공정의 경우에도 새로운 원료와 재순환된 원료가 분할 공급되는 것이기 때문에 마찬가지로 최적점을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

### 3-2-4. Holdup의 영향

단일 공급과 분할 공급인 경우의 holdup의 변화에 따른 제품 EA의 순도와 전환율을 알아보았다. 이 경우 모두 holdup이 증가할수록 순도와 전환율은 증가하였다. Bock[5] 등에 의하면, 에스테르화 반응과 같은 느린 반응에서는 체류시간이 증가함에 따라, 즉, holdup이 클수록 이와 같은 느린 반응의 전환율을 증가시키는데 가능하다고 지적하였다. 이 결과로부터 알 수 있듯이 본 대상계에서는 holdup이 증가할수록 제품의 순도와 전환율 모두 증가함을 알 수 있다. 즉, 최적값은 존재하지 않는다.

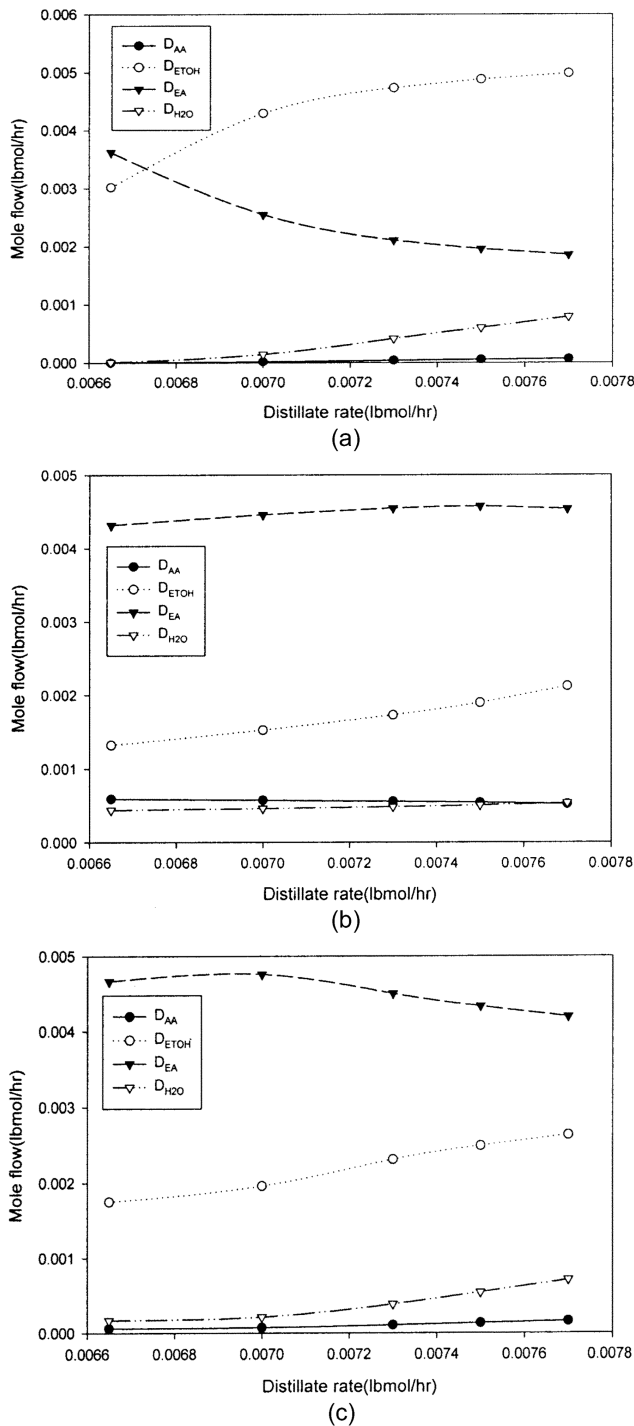


Fig. 8. Production rate for distillate rate variation: (a) single feed; (b) split feed; (c) complex column.

#### 4. 최적화 문제의 구성

일반적인 증류공정에서는 단수의 증가 또는 환류비를 증가시켜서 제품의 순도 및 생산량을 증가시킬 수 있다. 그러나, 반응증류의 경우 앞에서 언급된 바와 같이 전환율이나 순도에 대해 여러 변수들이 최적점을 가지므로 이러한 변수들에 대해 EA 탑상제품량을 목적함수로 하여 최적화 문제를 구성하였다.

최적화 알고리즘으로 ASPEN PLUS에 내장된 SQP(Successive Quadratic

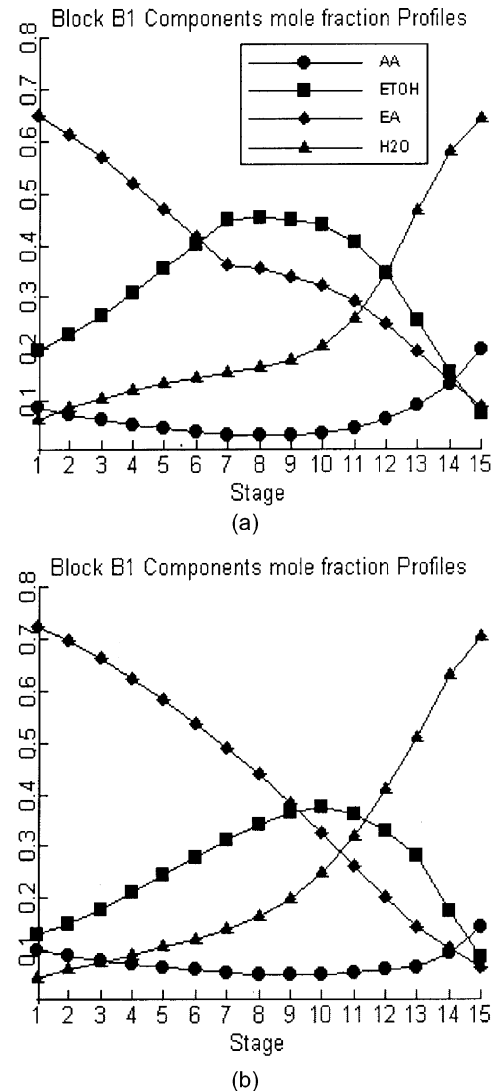


Fig. 9. Mole fraction profiles with different feed stage(split feed, single column): (a) NF<sub>ETOH</sub>=8; (b) NF<sub>ETOH</sub>=14.

Programming)와 Complex 방법을 사용하였다. SQP 방법은 준-뉴턴(quasi-Newton) 비선형 프로그램 알고리즘이고, 찢김 흐름(tear stream)과 등식·부등식 제약조건을 수렴할 수 있고, 단지 몇 번의 반복법에 의해 수렴한다. Complex 방법은 시작점을 가능한 영역에 무작위로 분산시켜 최적점을 구할 수 있도록 수정된 방법을 사용한다. 이 경우에는 수렴하는데 많은 반복계산이 필요하지만, 오랜 기간동안 대부분의 최적화 응용분야에 널리 사용되고 있고, 최적 수렴에 대한 믿음만한 방법을 제공한다[15, 16].

#### 4-1. 단일 증류탑의 단일 공급

이 경우에 목적함수를 탑상으로 나오는 제품 EA의 제품량(D<sub>EA</sub>)으로 하였다. 그리고, 최적화 변수로는 환류비(RR)와 탑상제품유속(D)을 변화시켰다. 즉, 최적화 문제를 다음과 같이 구성하였다.

$$\begin{aligned} &\text{Maximize} && D_{EA} \\ &\text{Subject to} && 2 \leq RR \leq 15 \\ & && 0.00665 \leq D \leq 0.0077 \end{aligned}$$

이때, 공급물의 위치와 전체 탑의 단수는 일정하게 유지시켰다.

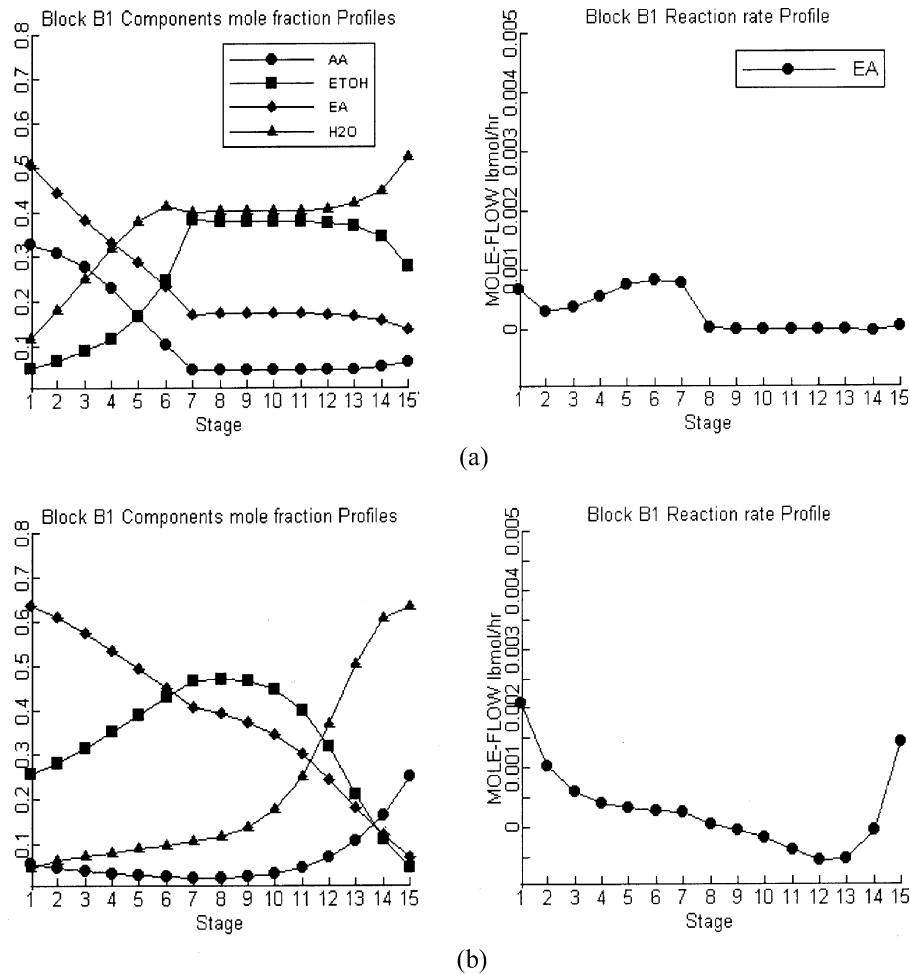


Fig. 10. Comparison of low reflux ratio and high reflux ratio(split feed, single column): (a) low reflux ratio; (b) high reflux ratio.

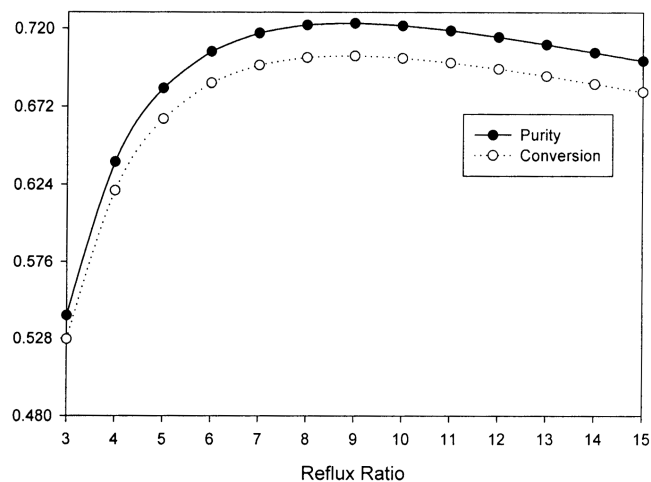


Fig. 11. Effect of reflux ratio on the product EA purity and the reaction conversion(split feed).

#### 4-2. 단일 증류탑의 분할 공급

단일 공급일 경우와 같은 목적 함수, 최적화변수, 최적화 방법으로 모사하였다.

$$\begin{aligned} &\text{Maximize} && D_{EA} \\ &\text{Subject to} && 3 \leq RR \leq 15 \\ &&& 0.00665 \leq D \leq 0.0077 \end{aligned}$$

#### 4-3. 결과 및 고찰

단일 공급과 분할 공급에 대해 최적화법을 적용하여 모사한 결과를 Table 2에 나타내었다. 단일 공급인 경우, SQP방법을 이용한 경우에는 환류비 5.41, 탑상제품량 0.00666 lbmol/hr일 때 EA의 탑상제품량은 0.00375895 lbmol/hr, Complex방법을 이용한 경우에는 환류비 5.0, 탑상제품량 0.006662 lbmol/hr일 때 0.00375748 lbmol/hr로 나타났다. 분할 공급인 경우, SQP방법을 이용한 경우에는 환류비 6.7, 탑상제품량 0.0077 lbmol/hr일 때 0.00473267 lbmol/hr, Complex방법을 이용한 경우에는 환류비 6.05, 탑상제품량 0.0077 lbmol/hr일 때 0.00471603 lbmol/hr가 나왔다. 여러 초기점을 설정하고 최적화를 행하였을 때, 단일 공급과 분할 공급의 모든 경우에 SQP방법을 사용하는 것이 Complex방법을 사용하는 것보다 최적점을 잘 구할 수 있음을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

반응 증류는 반응과 증류가 동시에 일어남에 따라 반응과 분리, 그리고 혼합의 영향이 복합적으로 작용한다. 본 논문에서는 반응 증류탑의 각 변수들이 각 영향들에 어떻게 작용하며 이에 따라 반응 증류의 성능



**Table 2. Optimization results**

Case of split feed

- SQP method -

Initial values	RR	10	5	13	10
	D	0.0077	0.007	0.0066	0.00665
Results	RR	5.40959908	5.11972336	5.48492934	4.96339496
	D	0.00666	0.00666	0.00666096	0.00666
	D <sub>EA</sub>	0.003758950	0.00375882	0.00375817	0.00375711

-Complex method-

Initial values	RR	10	5	13	10
	D	0.0077	0.007	0.0066	0.00665
Results	RR	5.00489078	4.72771516	3.58946422	3.86670449
	D	0.00666171	0.00666593	0.00677639	0.00668707
	D <sub>EA</sub>	0.00375748	0.00375106	0.00365794	0.00369133

Case of split feed

- SQP method -

Initial values	RR	12	5	13	10
	D	0.00665	0.007	0.0075	0.00665
Results	RR	6.81414221	6.71171123	6.63005406	6.70691057
	D	0.0077	0.0077	0.0077	0.0077
	D <sub>EA</sub>	0.00473257	0.00473267	0.00473239	0.00473266

-Complex method-

Initial values	RR	12	5	13	10
	D	0.00665	0.007	0.0075	0.00665
Results	RR	8.70288793	6.05477103	8.68418157	8.04366997
	D	0.00765058	0.00768741	0.00763417	0.00764489
	D <sub>EA</sub>	0.00465624	0.00471603	0.00465614	0.00468943

이 어떻게 변화하는지를 알아보았다.

탑상제품 유속의 영향을 알아보았다. 단일 공급의 경우 D의 증가에 따라 H<sub>2</sub>O 농도 프로필이 탑 하부에서 상부로 이동하게 된다. 따라서 직접적으로 탑상제품에서의 물의 농도가 증가할 뿐 아니라, 반응영역에서 물의 농도 증가에 따른 역반응 증가로 인해 전환율이 감소한다. 즉, D의 증가에 따라 반응 및 분리 효과가 모두 감소하는 것을 볼 수 있다. 분할 공급인 경우에는 단일 공급의 경우와는 달리, D의 증가에 따라 물이 전영역에서 지배적으로 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 오히려 ETOH가 탑 상부쪽으로 이동함으로써 탑 하부로 배출되는 ETOH량이 줄고 반응영역에서 ETOH가 보다 지배적으로 되어 정반응이 강화되는 것을 볼 수 있다. 그렇지만 탑상제품에 같이 배출되는 ETOH량은 증가하게 된다. 따라서 D의 증가는 전환율의 증가를 가져오나 탑상제품의 순도는 떨어진다. 또한 D의 지나친 증가는 ETOH의 탑내 체류량의 감소를 가져와 전환율도 감소하게 된다. 즉 전환율은 D의 변화에 대해 최적점을 갖는다. 복합증류구조에서는 D의 증가에 따라 제품 EA의 순도가 감소하나 재순환된 원료와 새 원료가 분할되어 공급되므로 전환율은 증가하다가 감소하는, 즉 최대점을 갖는 것으로 나타났다.

환류비의 영향을 보면 일반적인 증류공정에서 환류비가 클수록 순도가 크게 나타나는 경향과는 다르게 우리의 시스템에서는 높은 환류비는 분리를 강화시켜 생성된 EA를 탑상으로 많이 배출되게 하나, 반응

의 경우는 반응물질간의 접촉을 저해하여 반응생성속도를 떨어뜨림을 알 수 있다. 따라서 이와 같이 두 반응 물질이 상대 휘발도 순에서 중비점 물질로 인접하지 않으면 환류비는 최적환류비를 갖는다.

증류구조의 경우 분할 공급이 가장 좋은 성능을 보여주었으며, 복합증류구조의 sidestripper는 본 탑이 최적화 되어 있는 경우 그 영향이 크지 않은 것으로 나타났다.

반응물의 공급단은 세 종류의 반응 증류 구조중 분할 공급이 탑전체에 걸쳐 고르게 반응이 진행이 되도록 하며 특히 반응물중 ETOH가 증류탑 하단으로 공급된 경우 가장 좋은 성능을 보임을 알 수 있다.

에스테르화 반응에 대해서 제품의 순도와 전환율은 탑상제품 유속, 환류비, 그리고 공급단의 위치에 따라 큰 영향을 받는다. 따라서, 이러한 변수들의 최적화로 우리의 최종목표인 고순도 제품과 높은 전환율을 얻기 위한 최적조업조건과 반응증류 구조를 얻을 수 있었다.

## 사용기호

- C : concentration of component [gmol/l]  
 D : distillate rate [lbmol/hr]  
 NF : number of feed stage [-]  
 k : reaction constant [mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]

N : number of stage [-]  
 R : gas constant [cal/mol · K]  
 RR : reflux ratio [-]  
 T : temperature [K]  
 X : mole fraction in a liquid mixture [-]

### 참고문헌

1. Melles, S., Grievink, J. and Schrans, S. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2089 (2000).
2. Lee, J. W., Hauan, S. and Westerberg, A. W.: *AIChE J.*, **46**, 1218(2000).
3. Scenna, N. J., Ruiz, C. A. and Benz, S. J.: *Comput. Chem. Engng.*, **22**, 719(1998).
4. Seader, J. D. and Henley, E. J.: "Separation Process Principles," John Wiley & Sons, Inc., New York(1998).
5. Bock, H., Wozny, G. and Gutsche, B.: *Chem. Eng. Prog.*, **36**, 101(1997).
6. Simandl, J. and Svrcek, W. Y.: *Comput. Chem. Engng.*, **15**, 337(1991).
7. Bock, H., Jimoh, M. and Wozny, G.: *Chem. Eng. Technol.*, **20**, 182(1997).
8. Loperena, R. M. and Ramirez, J. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 378(2000).
9. Balasubramhanya, L. S. and Doyle III, F. J.: *Journal of Process Control*, **10**, 209(2000).
10. Ismail, S. R., Pistikopoulos, E. N. and Papalexandri, K. P.: *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2721(1999).
11. Subawalla, H. and Fair, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3696(1999).
12. Luo, H. P. and Xiao, W. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 403(2001).
13. Nijhuis, S. A., Kerkhof, F. P. J. M. and Mark, A. N. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2767(1993).
14. Jacobs, R. and Krishna, R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1706(1993).
15. Han, M. W., Kim, H. Y. and Park, S. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 517(1992).
16. Aspen Plus User Guide, Version 10.1, Aspen Technology, Inc.