HWAHAK KONGHAK Vol. 40, No. 5, October, 2002, pp. 565-571

반응증류를 이용한 p-톨루엔 슬폰산 제조

김주형 · 임채용 · 한명완† · 김범식*

충남대학교 화학공학과
*한국화학연구원 화학공정 연구센터
(2002년 5월 22일 접수, 2002년 8월 7일 채택)

Preparation of p-Toluene Sulfonic acid Using Reactive Distillation

Joohyoung Kim, Chaeyong Lim, Myungwan Han† and Beom-Sik Kim*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
**Chemical Process and Engineering Center, KRICT, Daejeon 305-600, Korea*
(Received 22 May 2002; accepted 7 August 2002)

요 약

톨루엔 슬폰산은 톨루엔과 황산을 이용하여 슬폰화 반응을 통하여 얻어진다. 이 반응은 화학 평형에 의해 제한을 받는다. 이를 극복하기 위해 산업계에서는 과량의 황산을 사용함으로써 반응 수율을 높이고 있다. 그러나 이 과량의 황산은 환경문제를 야기시킨다. 본 연구에서는 반응증류를 이용하여 반응 수율을 증가시킴과 동시에 순수한 p-TSA를 얻는 공정에 대한 연구를 행하였다. 우선 반응 kinetics와 화학 반응 평형에 대한 연구를 하고 반응 기구를 제안하였으며 이를 바탕으로 모델링 및 모사, 기초실험을 행하여 톨루엔 슬폰산 제조의 반응 증류 적용을 검토하였다.

Abstract – The sulfonation of toluene to produce p-toluene sulfonic acid (p-TSA) is strongly limited by chemical equilibrium. Therefore, in chemical process industry, excess sulfonic acid is used in order to increase the reaction yield. However, this causes an environmental problem. We propose a new process using reactive distillation to increase the reaction yield and get pure p-TSA. The first step was to study the reaction kinetics and chemical equilibrium. In this work, we explored the feasibility of using a reactive distillation column for the preparation of p-TSA based on the simulation of the new column and kinetic data obtained by experiments.

Key words: Reactive, Distillation, Sulfonation, Toluene, Toluene Sulfonic Acid

1. 서 론

반응증류는 화학 반응과 증류를 동시에 수행하는 것으로 종래의 화학반응-분리의 일반적인 공정구조에 대한 유망한 대안으로 부상하고 있다. 화학반응과 증류를 한 공정단위 내에서 동시에 수행하여 장치 및 조업비용을 대폭 줄일 수 있으며 화학평형에 의해 반응전환에 제한이 되는 경우 특별히 유리하다. 현재 반응증류를 이용한 상업적인 공정 개발로는 MTBE, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 나이론 66, 에틸렌 글리콜의 생산 등을 들 수 있다[3-8]. 최근의 반응증류에 대한 연구 결과들은 Doherty와 Malone에 의해 잘 요약되었다[9].

톨루엔 슬폰산을 포함한 방향족 화합물은 의약, 농약, 안료, 합성세제, 표면 활성제등의 정밀화학 분야에서 중요한 출발물질 또는 중간체 화합물로서 사용된다. 톨루엔 슬폰산은 다음의 과정을 거쳐 얻을 수 있다.

$$CH_3C_6H_5 + H_2SO_4 \leftrightarrow CH_3C_6H_4SO_3H + H_2O \quad (1)$$

톨루엔 슬폰산은 생성시 부산물로 물을 형성하고 반응식에 나타난 바와 같이 평형 반응으로 이루어져 있다. 따라서 반응 수율을 높이기 위하여 과량의 황산을 사용하여 반응 평형점을 이동시켜 수율을 증가시키는 회분식 반응기가 산업계에서 사용되고 있다. 그러나 이러한 경우 상당량의 폐 황산이 발생하여 환경문제가 야기된다. 또한 톨루엔 슬폰산을 제조하기 위하여 다음과 같은 반응을 활용할 수 있으나

$$CH_3C_6H_5 + SO_3 \rightarrow CH_3C_6H_4SO_3H \quad (2)$$

이 반응은 매우 격렬하여 반응속도의 조절이 매우 힘들고 따라서 과반응이 일어나 원치 않는 부 생성물이 많아지는 경향이 있다. 이런 단점들을 극복하기 위해 반응 증류기술을 이용하여 반응 평형을 생성물 쪽으로 이동시켜 반응 수율을 획기적으로 증진시키고 동시에 공비증류를 이용하여 물을 연속적으로 제거한다. 즉, 반응과 동시에 증류작업이 이루어져 고순도의 방향족 슬폰산을 한 장치에서 연속 생산할 수 있다. 물과 공비를 형성하는 방향족 탄화수소를 증류탑형 반응기의 탑 중앙으로 주입하고 탑 상부로 황산을 주입하여, 방향족 화합물과 접촉시켜 반응을 시키면서 동시에 증류를 행하여 탑상으로 물이 제거되고 탑저로 고순도의 방향족 슬폰산이 제조될 수 있다. 이와 같은 공정개발을 위해서 본 연구에서는 슬폰화 반응의 반응 매개변수들에 대하여 표준액

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

을 만들어 LC를 이용하여 분석한 후 검량선을 작성하고 반응 실험을 행하여 이 실험 결과를 바탕으로 반응모델을 구성하고 속도상수와 평형 상수들을 구하였다. 또한 이렇게 얻어진 반응모델을 바탕으로 반응증류탑 모델을 구성, 모사를 행하여 본 반응 증류 공정 적용의 타당성을 검토하였다.

2. 공정 설명

종래의 슬폰산 제조 방법과 제조 장치는 일반적으로 회분식 반응기에 톨루엔을 넣고 과량의 황산을 투입하여 반응이 일어나도록 함으로써 톨루엔 슬폰산을 얻는다. 이 경우 전기한 반응은 가역 반응이기 때문에 생성된 물에 의해서 반응이 지장을 받음으로써 수율이 낮아지는 것이 큰 단점으로 지적되었다. 또 이를 극복하기 위해 황산을 과량으로 공급하게 되고 이 경우 제품 중에 황산이 과량 존재하게 됨에 따라 황산의 처리가 큰 문제로 발생되었다. 따라서 본 연구에서 제안된 공정은 물과 공비를 형성하는 톨루엔과 필요량의 황산을 연속 공급하여 황산과 톨루엔이 접촉하여 p-톨루엔 슬폰산을 제조할 수 있도록 하였다. 이에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 탑정에서 나오는 기체는 톨루엔과 물이 공비를 이루므로 톨루엔과 물의 혼합물이며 응축하여 상분리기에서 물을 제거하는 것이 가능하다. 상분리기 상부의 톨루엔은 다시 반응탑으로 환류 시키게 된다. 탑 하부에 정제 영역을 두어 생성된 p-톨루엔 슬폰산을 고순도로 정제한다. 따라서 본 시스템은 반응증류와 함께 공비증류가 일어나는 복합 공정이다. 여기서 공비증류의 entrainer는 반응물인 톨루엔으로 반응영역에서 물을 제거해내는 역할을 행하게 된다. 기존의 공정들은 반응영역에서 물을 효율적으로 제거하는 데 어려운 점이 있으나 이 공정은 이와 같은 점들이 해결이 되었다고 할 수 있다.

반응증류 공정의 개발은 일반적으로 다음의 단계들을 거친다. 우선 반응증류가 가능한 계인지를 알아본다. 즉, 다음의 반응증류가 성립될 수 있는 일반적인 경계조건들을 만족하는지 알아본다.

1. 반응이 일어날 수 있는 조업영역과 증류가 일어날 수 있는 조업 영역이 중첩되어야 한다. 이는 탑의 압력을 변화시켜, 조업 온도 영역을 변화시키는 것이 가능하다. 이때는 계의 압력 경계 조건에 제한을 받는다. 본 반응에서는 문제가 없으나 장치 조작 가능 영역도 함께 검토되어야 한다.

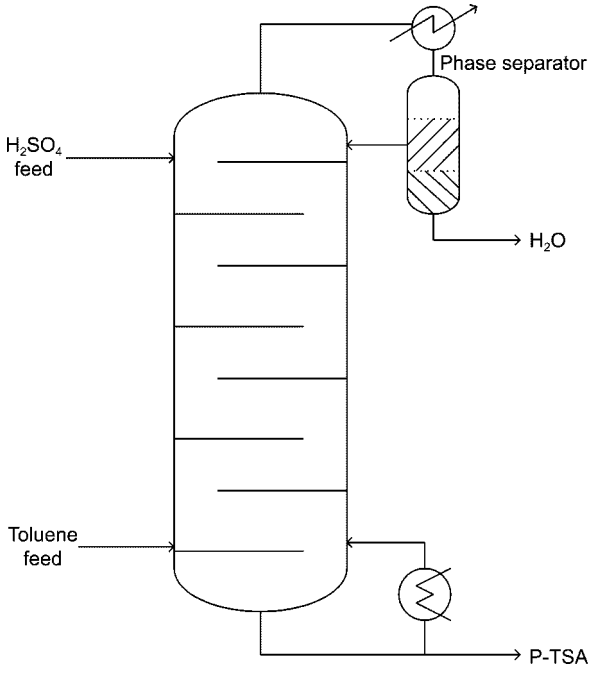

Fig. 1. Schematic diagram of the proposed process.

2. 또한 반응속도와 증류속도의 비가 적정 값이 되어야 한다. 예를 들어 반응속도가 너무 느리면 반응이 일어나는 체류시간을 제공하기 위해 탑단의 크기가 지나치게 커져야 하는 단점을 가지게 되어 현장 적용에 문제점을 갖게 된다. 위 경계 조건들을 기본적으로 만족되었다면 반응 온도 영역, 증류 영역, 반응 속도들에 대한 검토가 이루어져야 한다. 다음으로 반응증류 장치 설계를 위하여 반응 속도 표현식 및 상평형 데이터를 실험을 통하여 혹은 문헌조사를 통하여 구하여야 한다. 이를 바탕으로 공정 모사를 하여 공정 설계 및 조업조건을 최적화시킨다. 이후로 pilot test를 거쳐 반응 공정을 공장 규모로 scale-up하게 된다.

3. Kinetic data 획득 실험

3-1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용된 시약은 Junsei사 제품인 톨루엔, 벤젠, 황산을 사용하였으며, p-톨루엔 슬폰산은 Aldrich Chem.사 제품을 사용하였고 메탄올은 J.T.Baker사 제품인 HPLC(고성능 액체 크로마토그래피)용을 이용하였다. 여기서 벤젠은 검량선을 구하는데 내부 표준물질로 사용했다. 분석기기는 Gilson Liquid Chromatograph를 이용하였고 칼럼은 Phenomenx ULTRACARB 5μ ODS이며 검출기는 Ultraviolet(UV) Absorbance Detector를 이용하였다. 또한 UV 파장은 254 nm로 고정하였다. 이동상으로 사용된 메탄올과 물의 유속은 1.05 ml/min, 0.45 ml/min로 하였다. 시료의 주입량은 5 μl sample loop를 이용하여 일정하게 주입하여 분석을 행하였다.

3-2. 실험 방법 및 장치

톨루엔은 친전자성 치환 반응인 슬폰화 반응을 일으킨다. 톨루엔은 황산에 불용성이지만 슬폰산은 황산에 쉽게 용해한다. 반응의 완결은 탄화수소층이 없어짐을 보고 알 수 있다. 톨루엔의 슬폰화 반응은 100-200 °C에서 일어나며, p-톨루엔 슬폰산을 주 생성물로 형성하며 소량의 ortho-, meta- 이성질체들을 수반하는 것으로 알려져 있다[1]. 본 연구에서 반응 초기 물, 황산, 톨루엔 농도를 알고 반응이 평형에 도달한 후 톨루엔 농도를 측정함으로써 전환율, p-TSA(톨루엔 슬폰산)양과 평형상수를 구할 수 있다. 정량하는 성분이 순물질(톨루엔, A) 일정량에 내부 표준물질(벤젠, I)의 일정량을 Table 1에 나타난 몰수비로 표준액을 조제하고 그 일정량을 LC에 주입한다. 마찬가지로 정량하는 성분이 순물질(p-톨루엔 슬폰산, R) 일정량에 내부 표준물질(벤젠, I)의 일정량을 Table 2에 나타난 몰비로하여 표준액을 조제하고 일정량을 LC로 분석한다. 여기서 얻은 데이터를 가지고 검량선을 작성한 것은 Fig. 2와 3에 나타나있다. 실험장치는 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4는 반응속도 및 평형 데이터를 구하기 위한 실험장치로서 15 ml vial을 하나의 반응기로 생각하여 이를 항온조에서 반응 조건에 따라 일정온도로 반응시켰다. 이 결과를 LC를 이용하여 분석하였다. 반응물은 톨루엔(A_0)과 황산(B_0)을 (0.04 mol, 0.06 mol), (0.04 mol, 0.05 mol), (0.04 mol, 0.04 mol), (0.05 mol, 0.04 mol), (0.06 mol, 0.04 mol)의 몰비로 계산하여 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C 반응 온도에서 1시간동안 반응시켰다. 여기서 반응시간 1시간은 반응평형에 도달하는 데 충분한 시간이 되어서 결정된 것이다. 이 실험은 각각의 온도에 따른 몰비로 실험하였다. 여기서 반응 온도는 PID 온도 조절기를 사용하여 일정하게 유지시켰다. 반응 종료 시 냉각 보관된 메탄올을 일정량 투입하여 반응을 종료시키려 하였다. 시료의 전체 질량(W_T)을 측정하여 그 중에서 일정량의 시료를 취하였고 W_T에는 미반응 된 톨루엔이 존재하게 되므로 sample에 존재하는 톨루엔의 양을 구하면 W_T에 존재하는 톨루엔의 양을 구할 수 있다. Sample 0.2 g에 표준 시료(벤젠, W_I) 0.05 g를 섞어서 LC분석을 한다. LC분석을 통

Table 1. Toluene/Benzene mole ratio

	Standard material(I) M_I(Benzene, mol)	Pure material of component(A) M_A(Toluene, mol)	Standard material(I) W_I(Benzene, g)	Pure material of component(A) W_A(Toluene, g)
1	0.01	0.09	0.7811	8.2926
2	0.02	0.08	1.5622	7.3712
3	0.03	0.07	2.3433	6.4498
4	0.04	0.06	3.1244	5.5284
5	0.05	0.05	3.9055	4.6070
6	0.06	0.04	4.6866	3.6856
7	0.07	0.03	5.4677	2.7642
8	0.08	0.02	6.2488	1.8428
9	0.09	0.01	7.0299	0.9214

Table 2. p-TSA/Benzene mole ratio

	Standard material(I) M_I(Benzene, mol)	Pure material of component(R) M_R(p-TSA, mol)	Standard material(I) W_I(Benzene, g)	Pure material of component(R) W_R(p-TSA, g)
1	0.001	0.009	0.07811	1.71198
2	0.002	0.008	0.15622	1.52176
3	0.003	0.007	0.23433	1.33154
4	0.005	0.005	0.39055	0.95110
5	0.007	0.003	0.54677	0.57066
6	0.008	0.002	0.62488	0.38044
7	0.009	0.001	0.70299	0.19022

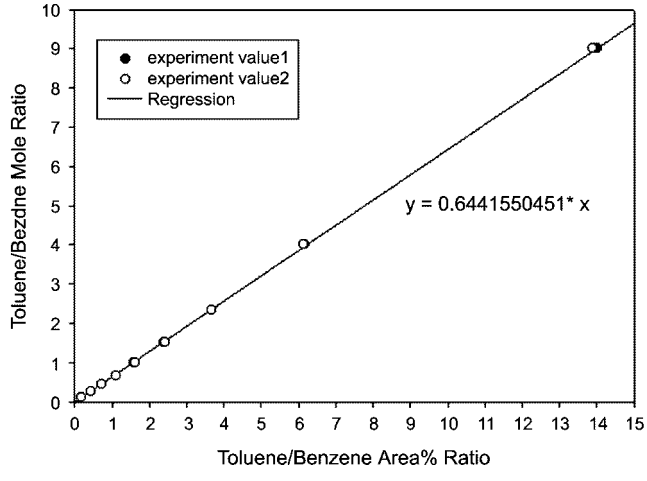

Fig. 2. Toluene/Benzene relative calibration curve.

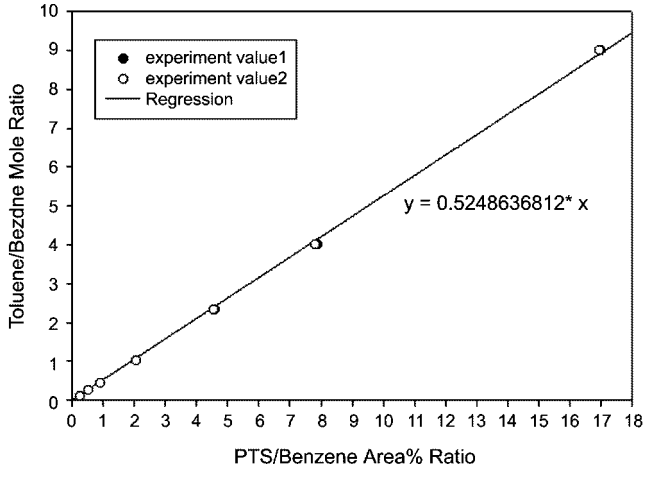

Fig. 3. p-TSA/Benzene relative calibration curve.

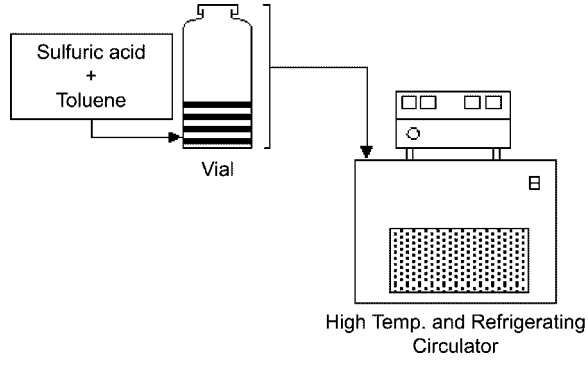

Fig. 4 Experimental apparatus for the determination of kinetic data

하여 얻은 면적비로부터 몰비를 구하고 sample에 녹아 있는 표준 시료의 양(W_I)과 비교하여 톨루엔(A)의 양을 구한다. 따라서 W_T에 녹아 있는 톨루엔(A)의 양을 알 수 있으므로 W_T에 녹아있는 양을 처음 투입된 톨루엔(A)에서 빼면 나머지는 모두 전환된 것이다.

Fig. 5는 500 ml 반응기, 가열 교반기, 온도 조절기, 칼럼, 응축기, 항온조, 열전쌍으로 구성된 회분식 반응증류 시스템이다. 이 반회분식 반응증류시스템을 이용하여 실제로 반응증류와 공비증류가 일어나는지를 실험을 통하여 테스트하였다.

3-3. 속도 상수 및 평형상수 계산

시료(톨루엔+황산+메탄올)를 만든 후 LC로 분석하여 피이크의 면적을 알아내고, 시료의 면적비(A_I/A_A)를 구한다. 속도 상수 실험은 반응시간 1, 3, 5, 10, 15분 동안 반응 온도 30, 50, 70, 90 °C에서 각각 행하였다. LC 분석 면적비를 Relative Calibration Curve에서 구한 관계식에 대입하여 시료의 몰비(톨루엔 몰수(M_A)/벤젠 몰수(M_I))를 얻을 수 있게 되고, 시료에 들어있는 톨루엔의 양을 계산한다. 시료에 녹아있는 톨루엔의 양은 M_A=몰수비×(M_I/M_{WT})로 알 수가 있다. 소비된 톨루엔(A_1)은 초기 톨루엔(A_0)에서 남아있는 톨루엔($A_0-A_1=A_2$)을 뺀 것과 같다.

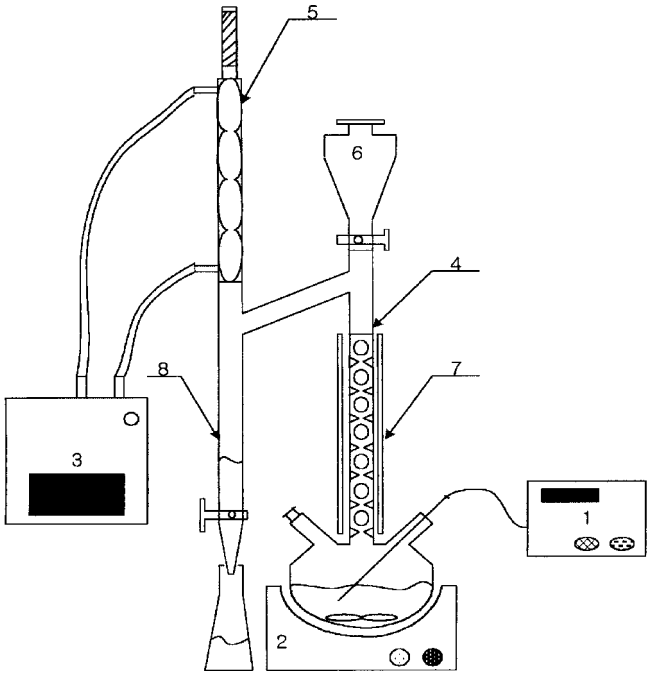

Fig. 5. Reactive semibatch distillation system.

1. PID controller
2. Hot plate
3. Circulator
4. Ball column
5. Condenser
6. Funnel
7. Insulator
8. Phase separator

따라서 마찬가지 방식으로 반응이 평형에 도달 할 정도로 반응시간이 경과한 후에 다음의 평형상수 식을 이용, 평형상수를 계산할 수 있다.

$$K_X = \frac{(R_0 + A_1)(S_0 + A_1)}{(A_2)(B_0 - A_1)} \tag{7}$$

여기서, R_0, S_0, B_0는 반응초기의 톨루엔 슬폰산, 물, 황산의 농도이다.

3-4. Kinetic data 획득

반응 액으로부터 시료를 취하면 시료 중에는 황산, 물, 톨루엔, 톨루엔 슬폰산이 존재하게 된다. LC를 통하여 분석이 가능한 물질은 톨루엔과 톨루엔 슬폰산이다. GC의 TCD를 사용하는 경우 단지 톨루엔만을 분석할 수가 있었다. Fig. 2, 3에 relative calibration curve는 톨루엔/벤젠의 몰수 비와 톨루엔/벤젠 면적 비, p-TSA/벤젠의 몰수 비와 p-TSA/벤젠 면적 비로 각각 나타낸 것으로 Regression 식을 만들고, 차후에 면적 비로부터 몰수 비를 구하는데 이용할 수 있다.

실험 결과를 바탕으로 다음과 같은 반응식을 구성, 제안하였다.

$$CH_3C_6H_5(A) + H_2SO_4(B) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} p-TSA(R') + H_2O(S) \tag{8}$$

$$H_2SO_4(B) + H_2O(S) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\Leftrightarrow}} H_2SO_4 \cdot H_2O(BS) \tag{9}$$

$$p-TSA(R') + H_2O(S) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\Leftrightarrow}} p-TSA \cdot H_2O(R'S) \tag{10}$$

톨루엔의 슬폰화 반응은 가역반응으로 황산과 생성물인 p-TSA이 물과 수화물을 형성하면 이 수화물들은 반응에서 제외되는 것으로 가정하였다. 이와 같이 가정함으로써 과량의 황산을 사용함에 따른 평형점

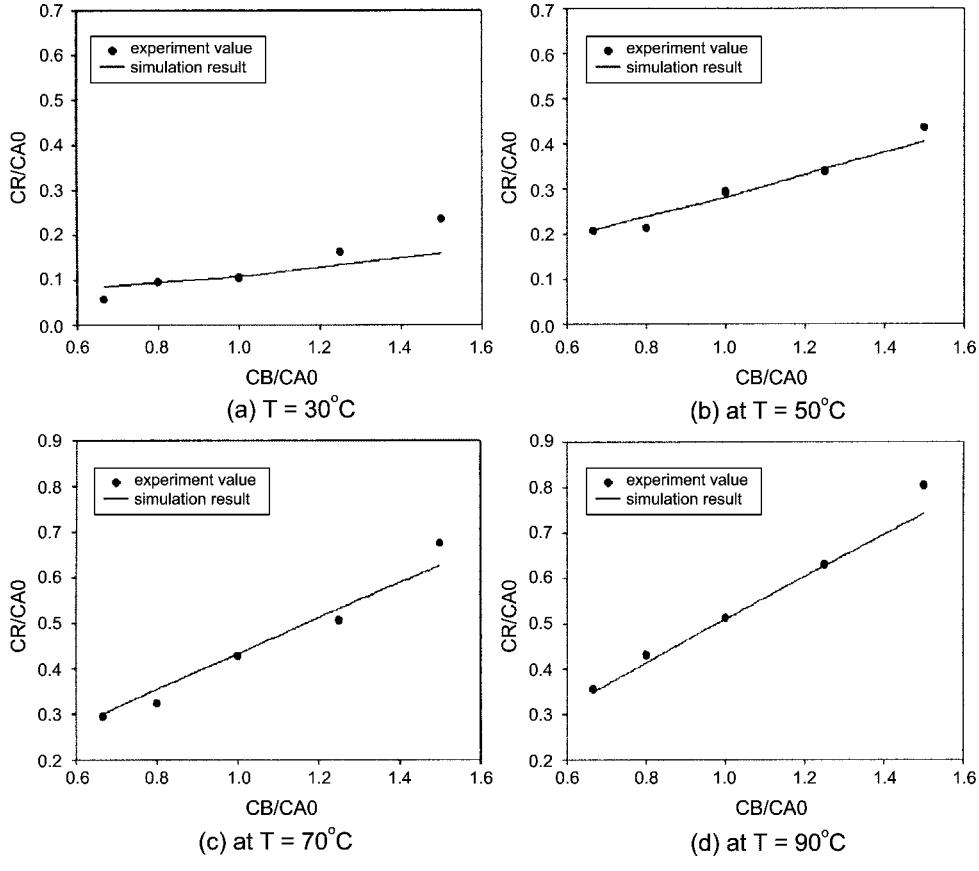

Fig. 6. Experimenal and simulation results for the determination of equilibrium constant.

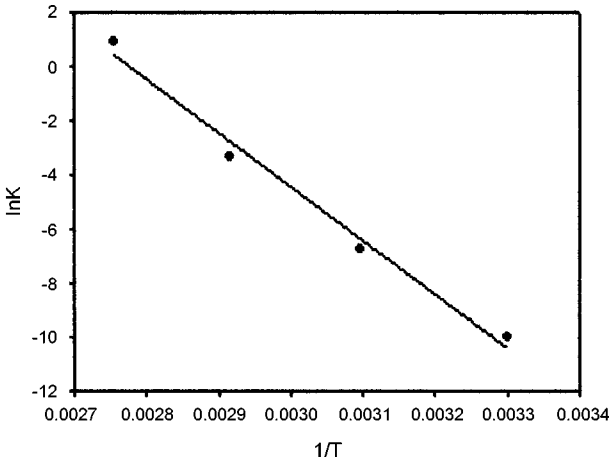

Fig. 7. Equilibrium constant with reaction temperatures.

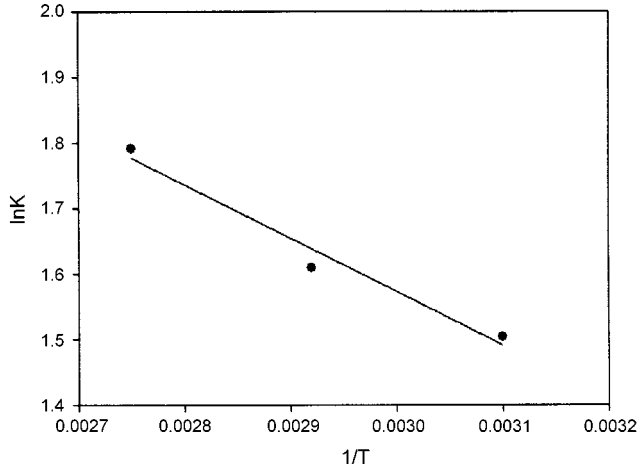

Fig. 9. Arrhenius plot for kinetic constants.

이동을 설명할 수 있다.

Fig. 6은 반응 온도 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C에서 황산/톨루엔 몰수비가 0.6667, 0.8, 1.0, 1.25, 1.5인 농도변화에 대한 p-TSA/톨루엔 실험값과 제안된 모델로 모사한 결과 값을 보여주고 있다. 이상에서 제안된 모델이 황산 사용량에 따른 p-TSA 생성 수율을 잘 예측할 수 있음을 볼 수 있다. Fig. 7은 온도 303 K, 323 K, 343 K, 363 K에서 얻어진 실험값과 모사 결과에서 얻어진 평형상수 값 2.5, 0.035, 0.0012, 0.000045를 토대로 lnK값을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 속도 상수를 구하기 위하여 얻은 데이터를 가지고 도시한 것으로 황산/톨루엔 몰비를 1로 하여 반응 온도 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C에서 반응 시간 1, 3, 5, 10, 15분에 대한 p-TSA/톨루엔 실험값과 제안된 모델 모사한 결과 값을 나타내고 있다. Fig. 9는 반응 온도 323 K, 343 K, 363 K와 반응 시간 1, 3, 5, 10, 15분에서 얻어진 실험값과 모사 결과로 얻어낸 속도 상수 값 6, 5, 4.5를 토대로 ln k값을 구할 수 있었다.

모델식 (8), (9), (10)을 근거로 속도 상수식을 구하여 모사프로그램을 이용한 모사 결과와 실험에 의한 결과를 Fig. 6에 나타내었고 Fig. 7에서 평형 상수에 대한 온도의 영향을 Arrhenius식 ($k=k_o\exp(-E/RT)$)을 사용하여 살펴보았다. 이때 평형상수 곡선에서 k_o=4.482, E=1072.12(cal/mol)이었다. 또한 반응속도 상수 역시 Arrhenius 식 형태를 취하여 매개변수의 값들을 구하였다(Fig. 8, 9). 이때 k_o=59.39, E=1165.35(cal/mol)

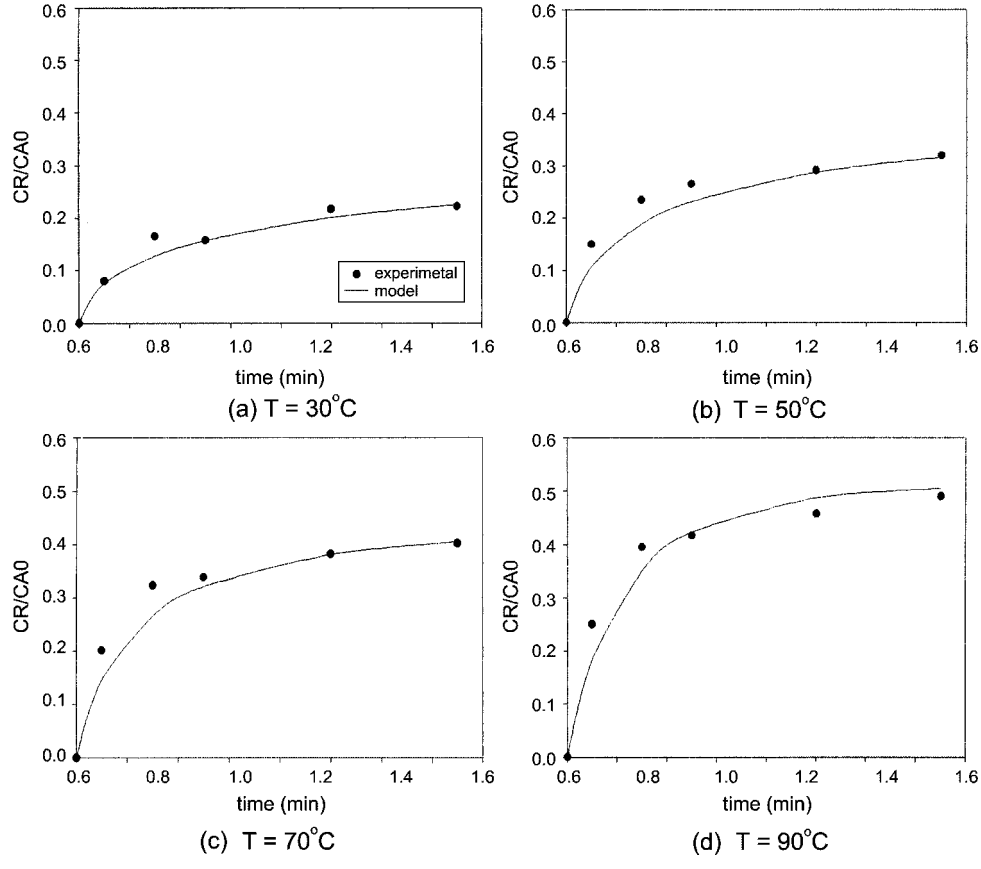

Fig. 8. Experimental and simulation results for the determination of kinetic constants.

로 나타났다. 즉 주 반응속도식은

$$r = k\left[x_A x_B - \frac{1}{K} x_R x_S\right]$$

$$k = 4.751 \exp\left(-\frac{1665.35}{RT}\right)$$

$$K = 4.482 \exp\left(-\frac{1072.12}{RT}\right)$$

로 표현할 수 있다. 여기서 x_A, x_B, x_R, x_S는 톨루엔, 황산, 톨루엔 슬폰산, 물의 농도를 각기 나타낸다. 이때 식 (9), (10)의 속도 상수는 온도와 무관하다고 가정하여 일정값을 사용하였다. 이는 이들 물질의 탈수화 반응 온도가 실험 온도보다 훨씬 높기 때문이다. 식 (9)는 수화 반응이 빠르게 일어나고 평형점은 생성물쪽에 있는 것으로 가정하였다. 즉 물이 생기면 황산과 수화물이 바로 생성되는 것으로 보았다. 이때 반응속도상수는 4, 반응 평형 상수는 12,000으로 가정하였다. 따라서 황산은 반응에 의해 생성된 물에 의하여 슬폰화 반응에 참여하지 못하는 수화물의 형태를 갖게 되기 때문에 슬폰화 반응의 전환율을 높이기 위해서는 과량의 황산이 필요하게 됨을 알 수 있다. 즉 물이 반응영역에서 제거되지 않으면 그 만큼에 해당하는 황산이 더 필요하게 된다. 이것은 현장에서의 실험결과 및 경험과도 일치하는 것이다. 식 (10)은 매우 느린 반응으로 가정하였다. 따라서 식 (10)은 전체반응에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 하여 반응속도 상수 값을 매우 작게 가정하였다. 이렇게 구해진 매개변수들을 바탕으로 한 모사 결과는 Fig. 6과 8에 나타난 바와 같이 실험결과와 질 일치됨을 볼 수 있었다.

4. 반회분식 반응증류 테스트

실제로 반응증류가 가능한 지를 알아보기 위해서는 회분식 반응증류가 유용하다[9]. Fig. 5에 나타난 반회분식 반응증류시스템을 이용하여 반응증류 실험을 행하였다. 반응톨루엔 100 ml를 반응기에 주입하고 탑상에서 황산을 2 ml/min의 속도로 50 ml를 주입하였다. 이때 반응 생성된 물과 톨루엔이 탑 상부로 배출되어 상분리되어 물이 상분리기 하부에 쌓이는 것을 확인할 수 있었다. 반응기 하부의 온도는 톨루엔의 비점인 110 °C에서 점차 상승하여 톨루엔 슬폰산이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 반응 시간을 30분으로 하고 반응종료를 하였을 때 탑하부에 무수 톨루엔 슬폰산이 생성되는 것을 볼 수 있었고 교반을 멈추면 톨루엔과 톨루엔 슬폰산은 상분리되었다. 이 실험을 통하여 슬폰화 반응이 반응증류를 적용할 수 있을 정도로 빠른 것을 알 수 있었으며 또한 공비증류 및 상분리를 통하여 물을 반응영역에서 제거하는 것을 볼 수 있었다.

5. 반응 증류탑 모델링 및 모사

반응증류 모사를 위한 Aspen Plus[2]를 이용하여 p-TSA 제조 반응공정에 대한 모사를 행하였다. 앞서 언급된 바와 같이 반응증류 모사에 필요한 데이터는 kinetic data와 상평형 데이터이다. 상평형 데이터는 톨루엔, 황산, 물에 대해 데이터가 Aspen 데이터 베이스에 저장되어 있으므로 이를 활용하였다. 톨루엔 슬폰산에 대한 기액 평형 데이터는 본 연구의 관심영역에서는 항상 액체로 존재하는 고비점 물질이므로 이를 감안, Antoine 식의 매개변수를 조정함으로써 문제를 해결하였다. 여기서 전체 단수는 10단으로 하였고 1단은 응축기, 10단은 재비기로 나타내었다. 나머지 반응 증류탑 모사 조건은 Table 3에 나타내었다. 또한 반응증류탑은 각 단에서 반응평형에 도달한다고 가정하였다.

Table 3. Simulation input data

No. of total stage	10(including condenser and reboiler)
No. of feed(H_2SO_4/toluene)	2/9
Feed rate(H_2SO_4/toluene)	10/12 mol/hr
Feed temperature	25°C
Pressure(feed/column)	1/1 atm
Reflux ratio	3
Distillate	2 mol/hr

5-1. 모사 결과 및 고찰

원료 중 톨루엔이 9단으로, 황산은 2단으로 공급되는 것으로 하였다. 따라서 황산은 고비점 물질이므로 반응단을 거쳐내려 오고 톨루엔은 저비점 물질이므로 반응단을 거쳐 상승하게 된다. 이와 같이 원료를 분리하여 공급하는 것이 반응효율이 높다. Fig. 10에 탑 내 각 성분들의 농도 프로필을 나타내었다. 반응영역에서 물이 완전히 제거되어 각 단에서 물의 농도가 거의 0에 가깝게 되는 것을 볼 수 있다. 따라서 역반응이 억제되어 반응 수율을 획기적으로 증가시킬 수 있다. 황산의 전환율은 99.99%이상을 나타내었다. 각 흐름에서 제품 성분들에 대한 결과를

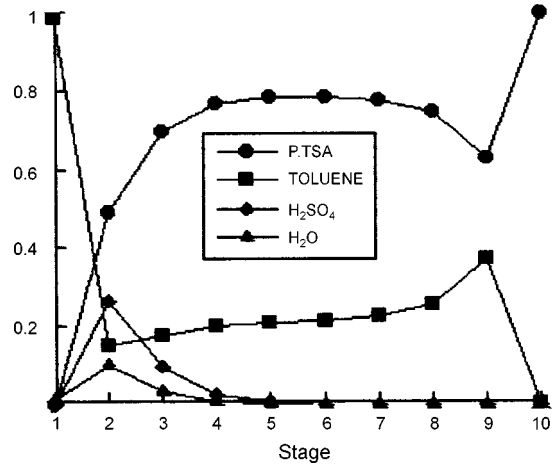

Fig. 10. Column composition profile of the reactive distillation process.

Table 4. Result of components mole flow

Component	Feed 1 (mol/hr)	Feed 2 (mol/hr)	Distillate (%)	Bottom (%)
p-TSA	0.0	0.0	0.00	99.69
Toluene	0.0	12.0	16.47	0.31
H_2SO_4	10.0	0.0	0.01	0.00
H_2O	0.0	0.0	83.52	0.00
Total flow(mol/hr)	10.0	12.0	11.97	10.03

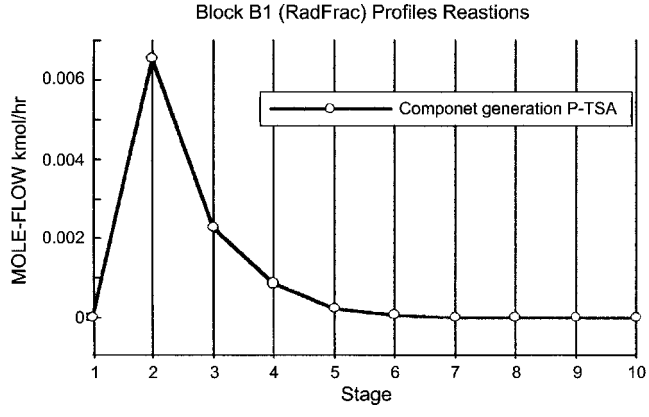

Fig. 11. Reaction rate for p-TSA.

Table 4에 나타내었다. 탑상으로 제거되는 물중에는 톨루엔이 어느 정도 (약 13%) 섞이는 것은 상분리에서 완전히 물과 톨루엔이 분리되지 않기 때문이다. Fig. 11은 반응에 의한 p-TSA의 생성속도를 나타낸 것이다. 반응이 반응영역의 일부, 즉 2, 3, 4, 5단에서 주로 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 각단에서 반응 평형을 가정하였기 때문이다. 실제 각단에서 체류시간이 충분치 못하여 반응 평형에 완전히 도달하지 않는다고 하면 반응영역은 하단까지 확대될 것이다. 즉, 반응평형에 도달하는 데 걸리는 체류시간이 충분치 못한 경우 반응단의 holdup을 증가시키거나 반응증류 단수를 증가시켜 해결할 수 있다.

6. 결 론

본 연구에서는 톨루엔 슬폰화 반응의 kinetic data를 얻기 위해서 반응온도와 반응물인 황산/톨루엔 몰비를 변화시켜 얻어진 반응생성물의 농도를 분석하고 제안된 kinetic model에 의해 계산된 결과 값을 비교하였다. 이 모델은 황산을 과량으로 사용함에 따른 반응 평형 상수의 변화를 잘 나타낼 수 있었다. 이 모델을 이용하여 다음과 같이 주반응의 반응속도식을 구하였다.

$$r = k\left[x_A x_B - \frac{1}{K} x_R x_S\right]$$

$$k = 4.751 \exp\left(-\frac{1665.35}{RT}\right)$$

$$K = 4.482 \exp\left(-\frac{1072.12}{RT}\right)$$

여기서 x_A, x_B, x_R, x_S는 톨루엔, 황산, 톨루엔 슬폰산, 물의 몰분율을 각기 나타낸다. 이 데이터를 바탕으로 반응증류 모델을 구성하고, 모사를 행한 결과 연속적인 물의 제거와 황산의 전환율을 거의 100%까지 높임으로써, 또한 반회분식 반응증류장치를 통한 반응증류 적용 가능성을 테스트함으로써 고순도의 p-톨루엔 슬폰산 제조에 대한 반응 증류 신공정 개발의 타당성을 확인 할 수 있었다. 다음 연구 주제는 본 반응증류 신공정의 최적화가 될 것이다.

감 사

이 연구는 한국과학재단의 지역대학 우수과학자 지원 연구(2001-1-30700-003-1) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Morrison, R. T. and Boyd, R. N.: “Organic Chemistry,” 6th, Prentice-Hall, Inc., New York(1992).
2. Aspen Plus User Guide, Version 10.1, Aspen Technology, Inc.
3. Agreda, V. H. and Partin, L. R.: U.S. Patent 4,435,595.
4. Agreda, V. H., Partin, L. R., Heise, W. H.: *Chem. Eng. Prog*., **86**, 40(1990).
5. Komatsu, H.: *J. Chem. Eng. Japan,* **10**, 200(1977).
6. Jaswal, I. and Pugi, K.: US patent 3,900,450(1975).
7. Smith, L. A.: U. S. Patent 4,978,807(1990).
8. Masamoto, J. and Matsuzaki, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 1(1994).
9. Doherty, M. F. and Malone, M. F.: Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill, New York(2001).