

상업용 설계 프로그램을 이용한 TAME 공정의 설계

황규석* · 이문용** · 김영한†

동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단동 840
*부산대학교 화학공학과
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
**영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2006년 11월 1일 접수, 2006년 12월 19일 채택)

Design of TAME Process using a Commercial Design Software

Kyu Suk Hwang*, Moon Yong Lee** and Young Han Kim†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Pusan 604-714, Korea

**Department of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Pusan 609-735, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Yungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyungsan, Gyungbuk 712-749, Korea*

(Received 1 November 2006; accepted 19 December 2006)

요 약

반응 증류탑은 반응기와 분리공정을 결합하여 에너지 사용량을 줄이고 공비 혼합물의 분리를 용이하게 할 수 있어 현장에서 많이 활용하고 있으나 공정의 설계에 많은 어려움이 있다. 화학공정의 설계와 운전 성능 평가에 많이 사용되는 상업용 설계 프로그램을 반응 증류탑의 설계에 활용하면 이러한 어려움을 해결할 수 있으나 증류단에 반응을 추가하는 것이 쉽지 않다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하여 TAME 공정을 상업용 설계 프로그램으로 시뮬레이션할 수 있게 하였으며 이를 이용하여 TAME 공정의 설계 시 다음과 같은 고려 사항을 제시하였다. 반응단의 수를 증가시키는 것보다 감소할 때 하부제품의 TAME 농도 변화가 더 크게 나타나며 비반응단의 수를 증가하여도 제품의 농도를 상승시킬 수 없다. 또, 재비기의 공급 열량 증가는 반응단에서의 체류 시간 감소에 따른 전화를 감소시켜 제품의 농도를 저하시킨다.

Abstract – Though a reactive distillation column reduces energy requirement and gives easy separation of azeotropic mixture to result in wide practical applications in field, its design is difficult. On the other hand, a commercial design software used largely in chemical process design and performance evaluation can solve the problem, but the addition of reaction into the tray is not simple. In this study the addition is implemented to make the process simulation available, and it is utilized in the design of a TAME process to find the following design guidelines. The addition of reactive trays gives more composition elevation than the composition decrease from the reduction of the trays, and the increase of non-reactive trays does not improve product quality. The elevation of reboiler heat duty lowers the product quality by the reduction of residence time in reactive tray and conversion.

Key words: Distillation, Reactive Distillation, Distillation Design, TAME Process

1. 서 론

석유화학공정에서 대량의 에너지를 사용하는 증류공정에 반응기를 결합한 형태인 반응 증류탑은 공정의 건설비를 줄일 수 있게 한 것은 물론이고, 다성분 시스템의 여러 가지 평형상 제약 조건(공비점)을 극복할 수 있도록 시스템을 설계할 수 있는 이점이 있다. 동시에 에너지 사용량을 절감할 수 있어 제품의 생산 원가를 저감하

게 한다. 이러한 반응 증류공정의 상용화는 1860년대 솔베이 공정에서 소다회를 생산할 때부터 시작하여 현재는 매우 다양한 공정에서 상용화 하고 있고, 또 새로운 공정의 개발을 위하여 많은 연구가 진행되고 있다[1].

석유화학공정에서의 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 모

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yhkim@mail.donga.ac.kr

두 반응 증류탑을 사용하는 대표적인 공정이며 이들의 설계와 제어에 많은 연구를 하여오고 있다. TAME은 2M1B(2-methyl-1-butene)와 2M2B(2-methyl-2-butene)를 메탄올과 산촉매 하에서 반응시켜 생산한 제품이며 2M1B, 2M2B, TAME 사이는 3각의 평형 반응을 일으킨다[2]. 반응 증류탑을 이용한 TAME 공정의 설계에 관한 연구[3-6]와 제어를 위한 공정의 특성 해석 연구[7, 8] 등이 발표된 바 있다. 반응 증류탑의 설계는 증류탑의 설계에 반응이 추가된 형태로 기존의 증류탑 설계에서 사용하는 조성 곡선에 반응에 의한 조성의 변화를 첨가하여 설계하거나 상평형에서 얻어진 잔류농도 곡선에 반응 평형 곡선을 추가하여 설계하는 방식이 있다. 또, 이러한 평형 관계를 사용하지 않고 단지 TAC(total annual cost)를 최소화하는 수학적 프로그래밍 방법을 사용하는 설계 방식이 있다. 그러나 증류탑의 수학적 모델과 화학 반응의 모델은 근본적으로 다른 형태를 가지고 있기 때문에 이들을 동시에 고려한 수학적 모델의 구성에 어려운 문제가 생긴다. 특히 상업용 설계 프로그램인 상업용 설계 프로그램을 사용하면 여러 가지 설계 조건을 변경하면서 반복 계산을 쉽게 할 수 있는 이점이 있지만 증류탑의 내부에 반응을 추가하여 계산하여야 하기 때문에 많은 어려움이 따른다.

본 연구에서는 반응 증류탑의 설계를 보다 쉽게 할 수 있는 상업용 설계 프로그램을 활용한 TAME 공정의 설계를 하고자 한다. 상업용 설계 프로그램을 사용하면 증류탑의 설계는 쉽게 할 수 있으나 증류탑에 반응을 추가하는 일이 간단하지 않아 상업용 설계 프로그램을 사용한 실제 공정의 설계에서의 문제점을 해결하고 실제 설계의 결과를 제시하여 반응 증류탑의 설계에 도움을 줄 수 있는 설계 지침을 조사하고자 한다.

2. 화학 반응

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



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

$$R_1 = A_{r1} e^{-E_{r1}/RT} x_{2M1B} x_{MeOH} - A_{r1} e^{-E_{r1}/RT} x_{TAME} \quad (4)$$

$$R_2 = A_{r2} e^{-E_{r2}/RT} x_{2M2B} x_{MeOH} - A_{r2} e^{-E_{r2}/RT} x_{TAME} \quad (5)$$

$$R_3 = A_{r3} e^{-E_{r3}/RT} x_{2M1B} x_{MeOH} - A_{r3} e^{-E_{r3}/RT} x_{2M2B} \quad (6)$$

여기서 반응속도 R의 단위는 $\text{kmol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ 이며 기체상수 R의 단위는 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 를 사용하였다. 또, 메탄올의 전화율은 다음 식으

로 계산할 수 있다.

$$\varepsilon_{MeOH} = (R_1 + R_2) N_{Rxn} w_{cat} / F Z_{MeOH} \quad (7)$$

여기서 N_{Rxn} 은 반응단의 단수이고 w_{cat} 는 반응단 1단에 장치된 촉매의 양이다.

반응 속도식의 매개변수 값은 Table 1에 정리되어있다. 표에서의 역반응 활성화 에너지는 문헌치[6]의 값을 보정하여 사용한 값이다. 문헌에서 계산한 반응열은 실험에서 얻은 정반응 활성화 에너지와 역반응 활성화 에너지의 차이로 계산하였으나 촉매 반응의 메카니즘이 간단히 반응식(1)-(3)과 같이 표시되지 않음에도 반응 메카니즘을 간단하다고 가정하고 활성화 에너지를 구하였기 때문에 이를 바탕으로 계산한 반응열은 반응 물질의 생성열과 생성물의 생성열의 차이로 계산한 반응열과는 큰 차이를 보인다. 상업용 설계 프로그램의 계산에서는 생성열로부터 계산한 값을 사용하기 때문에 활성화 에너지를 보정한 값으로 사용하였다.

3. 반응단의 설계

TAME의 전체 제조공정을 Fig. 1에 도시하였다. 여기서 C1으로 표시된 탑이 본 연구의 반응 증류탑이고 탑 C2와 탑 C3는 공비혼합물을 분리하는 증류탑이다. 반응 증류탑 C1에서 필요한 반응을 전부 얻을 수 없으므로 예비 반응기를 사용하여 1차 반응된 반응물을 다시 반응 증류탑에서 2차 반응과 분리를 하는 구조를 가지고 있다. 반응 증류탑을 사용하지 않으면 반응기와 2기의 증류탑을 사용하여야 하고 증류탑은 공비 혼합물을 분리하기 위하여 공비제를 사용하여야 하는 어려움이 있기 때문에 반응 증류탑을 사용하는 것이 설비비와 운전 경비를 절감하는 공정을 얻을 수 있다. 반응 증류탑의 경우 반응단 내에서의 반응에 의해 액의 조성이 변화하므로 한 개의 증류 곡선에서 다른 증류 곡선으로 이동이 가능하다. 이를 이용하여 공비점을 지나지 않고 다른 증류 곡선으로 이동하여 원하는 제품을 생산할 수 있다.

반응 증류탑의 구조와 운전 조건은 Table 2에 나열한 바와 같다.

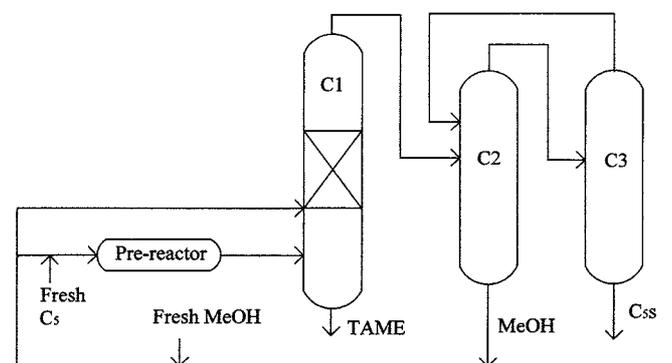


Fig. 1. A schematic diagram of a TAME process.

Table 1. Kinetic parameters of the reactions in TAME process

Reaction	A_{r1} ($\text{kmols}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	E_{r1} (kJ/mol)	A_{b1} ($\text{kmols}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	E_{b1} (kJ/mol)	ΔH_{rxn} (kJ/mol)
Rxn-1	1.326×10^8	76.1	2.354×10^{11}	147.1	-71.0
Rxn-2	1.372×10^{11}	98.2	1.541×10^{14}	162.5	-64.3
Rxn-3	2.719×10^{10}	96.5	4.293×10^{10}	102.8	-6.2

Table 2. Structural and operational variables in the reactive distillation column

	Value
N_T	33
N_S	10
N_R	4
$N_{R_{ox}}$	19
N_{F1}	6
N_{F2}	11
D(kmol/h)	1,040
B(kmol/h)	254.6
R(kmol/h)	4,160
Q_r (GJ/h)	125.2
P(bar)	4
D_c (m)	1.5

Table 2에 제시한 자료를 바탕으로 통상의 증류탑을 간단히 설계할 수 있으나 반응이 일어나는 반응단의 경우는 반응 속도 자료를 추가하여야 하는데 이를 위해서는 상업용 설계 프로그램에서 설계하는 반응단의 구조를 분석할 필요가 있다. Table 1의 반응 속도 자료는 촉매 1 kg당의 반응 속도를 제시하였으나 실제 상업용 설계 프로그램 설계의 경우 반응단 내 촉매의 양 대신 반응단의 단위체적 당 반응 속도를 입력하기 때문에 반응 속도 자료의 변환이 필요하다. 즉 총몰 계수의 환산을 하여야 하며 이를 위해서는 증류단 내에서 액이 차지하는 체적을 계산할 필요가 있다. 우선 증류단의 전체 체적과 증류단의 높이, 웨어의 높이와 길이를 알 수 있으므로 전체 체적에 대한 증류단 내 액의 양의 비율을 계산할 수 있다. 또, 상업용 설계 프로그램에서 증류단의 자료를 제공하므로 단내의 체적과 단의 직경은 쉽게 구할 수 있다. 증류단은 충전탑으로 설정하고 단내 액의 체류량이 제공되므로 촉매에 젖은 액의 비율만 추정하면 촉매의 부피를 알 수 있다. 본 연구에서는 젖은 액의 비율을 20%로 가정하고 촉매의 비중은 0.64로 계산하여 증류단 내 촉매량을 283 kg으로 추정하여 총몰 계수를 계산하였다.

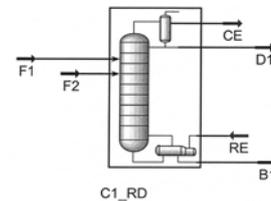
4. 결과 및 고찰

Table 2에 제시된 자료를 바탕으로 반응 증류탑을 구성하고 Table 3의 규격에 맞는 원료가 공급될 때 제시된 제품이 얻어지도록 운전 변수를 조절하여 기본 증류탑의 구조와 운전 조건을 구하였다. 본 계산에는 상업용 설계 프로그램을 사용하였으며 Fig. 2에 상업용 설계 프로그램 공정도와 운전 변수표를 제시하였다. 이를 바탕으로 설계된 증류탑의 설계 변경에 관한 가능성을 소요 경비의 감소 가능성을 기준으로 조사하였다.

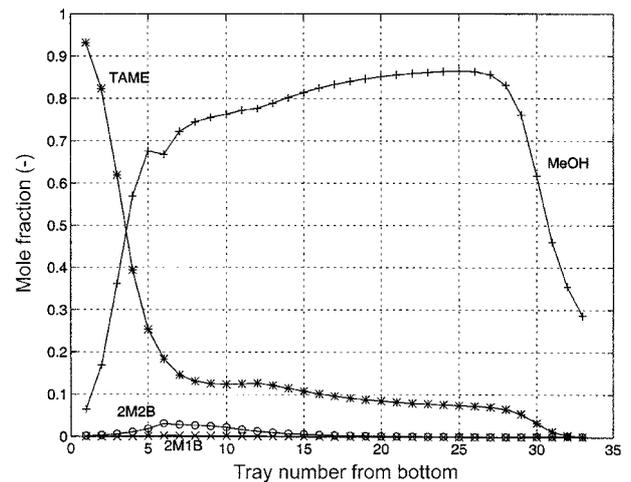
반응 증류탑 내의 액의 조성 분포를 정리하여 Fig. 3에 나타내었다. 원료에 포함된 8종의 화합물 중에 반응에 관여하지 않는 불활성 4종의 C_5 는 저비점 혼합물들이고 반응에 관여하는 2종의 C_5 는 비점이 각각 31.2 °C, 38.6 °C이며, 메탄올은 64.7 °C, TAME는 86.3 °C 이므로 불활성 화합물을 제외하고 원료의 C_5 를 1가지 화합물로 보면 3성분의 증류 조작 시스템과 유사한 구성을 가진다. Fig. 3에 나타나 있지 않지만 불활성 C_5 가 저비점 제품, 메탄올이 중간 비점, TAME이 고비점 화합물이므로 탑의 중간에서 메탄올이 높은 농도를 보이며 이는 전형적인 3성분 시스템의 증류 곡선과 유사한 경향이다.

Table 3. Feed and product specifications

Mole Flow (kmol/h)	F1	F2	B1	D1
Methanol	187.7	190.414	5.67	248.07
2M1B	12.98	0	0.004	0.3489
2M2B	121.1	0	1.223	1.235
TAME	125.4	0	248.6	0.208
n-Pentane	88.4	0	0.015	88.39
i-Pentane	501.2	0	0.024	501.2
1-Pentane	38.06	0	0.011	38.05
2-Pentane	161.7	0	0.171	161.5
Total (kmol/h)	1,227.54	190.414	254.58	1,040.0
Temperature (°C)	81.8	105.2	138.9	76.8
Pressure (bar)	4.00	3.99	4.00	3.95



Material Streams					
	F1	F2	B1	D1	D2
Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Temperature	K	355.0	378.4	412.1	350.0
Pressure	atm	3.997	3.987	3.997	3.948
Molar Flow	kgmole/h	1228	190.4	254.6	1040
Mass Flow	kg/h	8.415e+004	6101	2.560e+004	6.465e+004
Liquid Volume Flow	m ³ /h	126.9	7.668	32.93	99.90
Heat Flow	kJ/h	-2.007e+008	-4.456e+007	-7.968e+007	-1.669e+008

Fig. 2. A process diagram and stream data on the reactive distillation column.**Fig. 3. Composition profile in the reactive distillation column.**

사한 경향이다. Fig. 4에는 탑 내의 온도 분포를 나타내었다. 반응단이 11단에서 29단 사이이며 발열 반응임을 감안할 때 반응단의 온도가 서서히 상승하는 점이 보통의 증류탑과 다름을 알 수 있다. 보통의 증류탑은 탑 상부로 올라갈수록 저비점 혼합물의 농도가 증가함으로 탑 내 온도가 서서히 낮아진다.

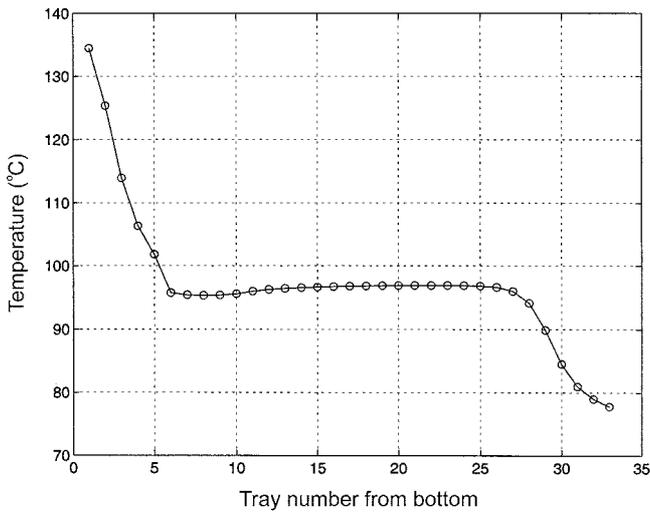


Fig. 4. Temperature distribution in the reactive distillation column.

반응 증류탑의 설계에서 촉매 비용이 차지하는 비율이 연간 소요 총경비(설비비 포함)의 반에 해당함[9]을 감안할 때 경비의 최소화를 목표로 하는 반응 증류탑의 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 하부 제품에서 TAME의 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 상부 반응단의 위치가 29단일 때가 기준 설계이므로 이를 기준으로 보면 반응단의 수가 증가하는 할 때 하부 제품의 TAME 농도의 증가가 반응단 수의 감소에 따른 TAME 농도의 감소량보다 적게 나타난다. 이는 반응단 수의 증가에 따른 소요 비용의 증가에 비해 제품의 품질 향상 효과가 적게 나타남으로 제품의 규격에 여유가 있으면 반응단의 수를 감소하는 것이 상대적으로 경제적임을 알 수 있다. 또, 상부 반응단의 변화에 따른 하부 제품의 TAME 농도의 변화 역시, Fig. 6에 보이는 바와 같이 반응단 수의 증가에 비해 감소할 때 하부 제품의 TAME 농도 변화에 더 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 결

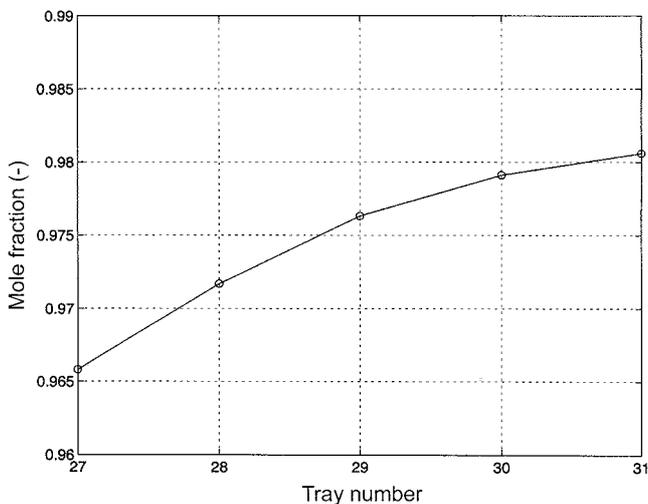


Fig. 5. Variation of TAME concentration in bottom product with the change of the highest reactive tray number.

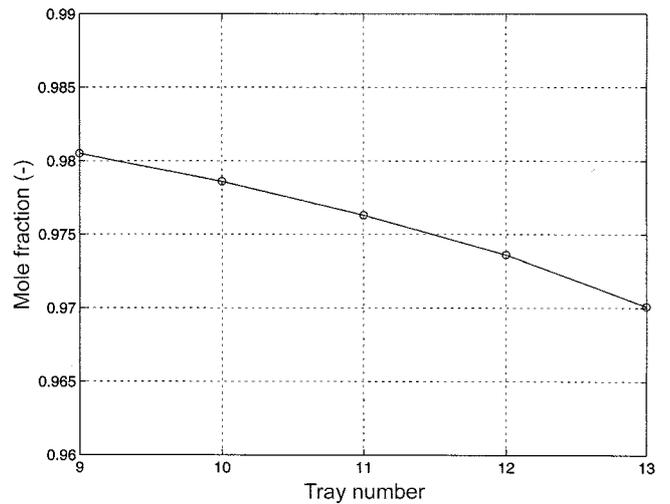


Fig. 6. Variation of TAME concentration in bottom product with the change of the lowest reactive tray number.

론적으로 촉매 비용이 전체 소요 경비에 차지하는 비중이 큰 경우, 가능한 한 반응단의 수를 적게 하는 것이 매우 중요하다. 그러나, 메탄올의 전환율을 계산하는 식 (7)로부터 알 수 있는 바와 같이 반응단의 단수 증가에 따라 TAME의 생산량이 증가하므로 제품의 농도가 상승한다.

이렇게 반응단 수의 조정에 의한 하부 제품의 TAME 농도의 변화가 큰데 반하여 하부의 비반응단 구간의 증가에 따른 하부제품의 TAME 농도의 변화는 Fig. 7에서와 같이 거의 나타나고 있지 않다. 이것은 반응단 수의 조정에 따라 하부 제품의 TAME 농도를 변화시킬 수 있으나 증류단을 추가하여도 제품의 농도를 증가시킬 수 없음을 보여주고 있다. 이러한 경향은 반응 증류탑의 설계 시 총비용의 최소화에 따른 최적의 설계치를 구하는 과정에서 참고할 사항이다. 비반응단의 단수를 증가함에 따라 하부 제품의 농도 변화를 나타낸 Fig. 7의 결과에 따라 비반응단의 단수를 13단으로 할 때 최고 농도이므로 13단의 하부 단수가 가장 적합하다. 반응 증

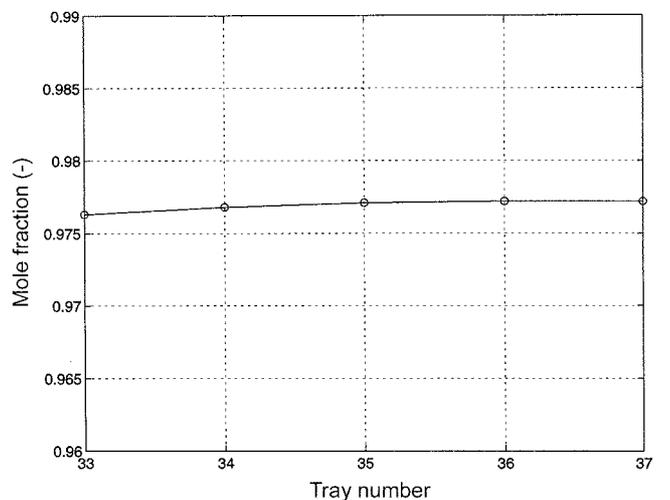


Fig. 7. Variation of TAME concentration in bottom product with the change of total tray number for the extension of non-reactive lower section.

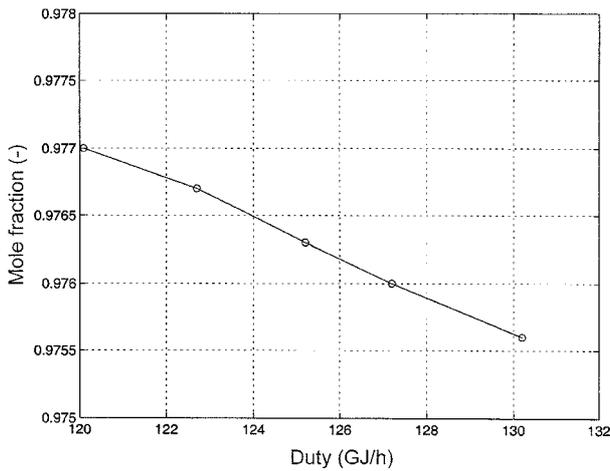


Fig. 8. Variation of TAME concentration in bottom product with the change of reboiler heat duty.

류단의 수에 따른 하부 제품에서의 TAME 농도를 조사한 결과 주어진 제품 규격인 97.6%의 TAME 농도를 얻기 위해서는 Fig. 6에서 나타낸 것과 같이 19단의 반응단이 필요함을 알았다. Fig. 7에서 보이는 바와 같이 하부 비증류단의 단수 증가가 하부 제품 농도에 영향을 미치지 않으므로 반응단의 수를 더 줄일 수는 없다. 또, 재비기의 열공급을 증가시켜 증류 효율을 상승시키고 이를 통하여 제품의 농도를 향상시킬 수 있음은 일반적인 증류탑에서 얻을 수 있는 효과이지만 반응 증류탑의 경우에는 상반되는 결과를 얻는다. Fig. 8에 보는 바와 같이 열공급이 증가됨에 따라 하부 제품의 TAME 농도는 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 열공급의 증가가 증기의 유량과 액의 유량의 증가를 가져오고, 액의 유량 증가는 반응단에서의 반응물의 체류 시간 감소를 가져와서 오히려 생성물의 농도를 저하시키는 결과를 가져온 때문이다. 물론 하부의 비반응단에서의 분리 효율은 증가하지만 반응단에서의 전화율 감소 효과가 더 크기 때문에 전체적으로 하부 제품의 TAME 농도가 저하하는 것이다.

5. 결 론

에너지 절약형 증류탑인 반응 증류탑은 현장에서 많이 활용하고 있으나 공정의 설계에 어려움을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 화학공정의 설계용 프로그램인 상업용 설계 프로그램을 반응 증류탑의 설계에 활용하여 TAME 공정을 설계하였고 이러한 공정의 설계를 통하여 다음과 같은 사항을 제시하였다. 반응 증류탑에서 반응단의 수를 증가시키는 것보다 감소할 때 하부 제품의 TAME 농도 변화가 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 동아대학교의 연구지원으로 수행되었으며

이에 감사드립니다.

사용기호

- A : collision factor [kmol/s kg]
 B : bottom product flow rate [kmol/h]
 D : overhead product flow rate [kmol/h]
 D_c : column diameter [m]
 E : activation energy [kJ/mol]
 N_F : feed tray number
 N_T : total number of trays
 N_S : tray number of lower non-reactive section
 N_R : tray number of upper non-reactive section
 $N_{R,m}$: tray number of reactive section
 P : pressure [bar]
 Q_r : reboiler heat duty [GJ/h]
 R : reflux flow rate [kmol/h]
 or reaction rate [kmol/s]
 x : liquid composition [mol fraction]

아래첨자

- f : forward reaction
 r : reverse reaction

참고문헌

- Sundmacher, K. and Kienle (Eds.), *A. Reactive Distillation: Status and Future Directions*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 3 (2003).
- 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**(3), 614-621(1997).
- Subawalla, H. and Fair, J. R., "Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(10), 3696-3709(1999).
- Kolodziej, A., Jaroszynski, M., Salacki, W., Orlikowski, W. and Fraczek, K., "Catalytic Distillation for TAME Synthesis with Structured Catalytic Packings," *Trans. IChemE*, **82**(A2), 175-184(2004).
- Luyben, W. L., "Comparison of Pressure-Swing and Extractive-Distillation Methods for Methanol-Recovery Systems in the TAME Reactive-Distillation Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(15), 5715-5725(2005).
- Al-Arfaj, M. A. and Luyben, W. L., "Plantwide Control for TAME Production Using Reactive Distillation," *AIChE J.*, **50**(7), 1462-1473(2004).
- 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**(1), 81-93(2002).
- Katariya, A. M., Moudgalya, K. M. and Mahajani, S. M., "Non-linear Dynamics Effects in Reactive Distillation for Synthesis of TAME," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(12), 4233-4242(2006).
- Al-Arfaj, M. A. and Luyben, W. L., "Control Study of Ethyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(16), 3784-3796(2002).