

메틸 아세테이트 생산을 위한 반응증류 공정의 동적 최적화

김지용 · 김정환 · 문 일[†]

연세대학교 화공생명공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
(2008년 4월 30일 접수, 2008년 5월 12일 채택)

Dynamic Optimization of a Reactive Distillation Column Producing Methyl Acetate

Jiyong Kim, Junghwan Kim and Il Moon[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea
(Received 30 April 2008; accepted 12 May 2008)

요 약

반응증류 공정은 전형적인 반응공정과 증류공정을 통합하여 증류탑에서 반응과 동시에 분리를 수행하는 공정이다. 반응증류 공정의 가장 큰 장점은 반응 전환율의 제약과 공비점으로 인한 제약을 효율적으로 극복할 수 있다는 데 있다. 본 연구에서는 에스테르화반응으로 얻어지는 대표적인 물질인 메틸 아세테이트를 합성, 생산하는 연속 반응증류 공정의 상세한 수학적 모델을 구성하여 동적 모사 및 동적 최적화를 수행하였다. 상평형을 가정한 평형단 모델에 반응 속도 식을 적용하여 분리와 반응이 함께 일어나는 증류탑과 재비기 및 응축기를 수학적 모델로 구성하여 동적모사를 수행하여 실제 공정이 운전되는 시나리오대로 공정전체를 모사함으로써 공정 개시부터의 공정의 동적 특성을 살펴본 것이다. 이 동적 모델과 연계되어, 반응증류 공정으로 얻어지는 메틸 아세테이트의 순도를 목적함수로 하는 최적화 문제를 구성하여 그 결과로 최적의 원료주입 분율 및 재비기의 열량 및 환류비 등을 구할 수 있었다. 또한 여기서 얻어진 운전 변수의 값을 변화시킬 때 반응 전환율의 변화를 살펴봄으로써, 최적화 문제의 해로 구해진 운전 변수의 값의 타당성을 증명하였다.

Abstract – The aim of this study is finding the optimal design parameters and the optimal operation variables of a reactive distillation column. Different from steady state optimization, dynamic optimization makes it possible considering operation ability as well as design problems at process design step. For performing dynamic optimization, dynamic simulation should be done first. If dynamic simulation is already finished, dynamic optimization can be performed with less effort than that of dynamic simulation. Reactive distillation systems involving reaction and separation in a single unit have the potential to reduce capital and operating costs, particularly when reaction have conversion constraint or when azeotropes exist making conventional separation difficult and expensive. This study here present work on the continuous distillation process, the homogeneous catalyzed esterification of methanol and acetic acid, the synthesis of methyl acetate. Based on an equilibrium stage model of a reactive distillation column a dynamic optimization problem was formulated and solved. And the results were verified by performing dynamic simulation and showing the variation of conversion and purity as the variation of the operation variables. As the results of dynamic optimization, this study found optimal feed ratio, reflux ratio and reboiler duty of this system. And as this study applied it to dynamic simulations the dynamic characteristics of a reactive distillation column are showed under optimal operating condition.

Key words: Dynamic Optimization, Reactive Distillation, Operation Variables, Dynamic Simulation

1. 서 론

1-1. 반응증류 공정(Reactive Distillation Process) 개요

반응증류 공정은 반응기와 증류탑을 통합한 것이다. 반응증류탑

은 탑내부, 재비기, 재순환드럼등 증류탑의 한 장치를 반응에 이용하여 기존공정보다 적은 비용을 들여 높은 효율을 가능하게 한다. 탑의 형태는 반응물이 따로 들어가거나 반응물들을 같이 탑으로 주입하는 연속반응증류(Continuous reactive distillation), 반응물 중 상대휘발도가 낮은 물질은 재비기에 넣고 상대휘발도가 높은 물질만 탑으로 주입하는 반회분증류공정(Semi-batch reactive distillation), 반응물들을 모두 재비기에 놓는 회분공정(Batch reactive distillation)

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ilmoon@yonsei.ac.kr

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

등이 있다. 또한 촉매의 형태에 따라 전형적인 Sieve타입의 단을 쓰는 공정도 있고 촉매를 담을 수 있는 Packing을 탑에 채워놓는 Packing column도 있다. 어느 장치에서 반응이 일어나든, 반응이 일어나면서 동시에 빠르게 생성물이 반응부분에서 제거되어 반응평형을 이동시켜서 높은 전환율을 얻는 것이 반응증류의 핵심이라 할 수 있다. 반응증류 공정은 기존의 공정(고정층 반응기에 분리탑이 수반되며 분리탑의 탑상제품이나 탑저제품이 반응기로 순환되는 공정)에 비해 많은 장점을 가지고 있다. 가장 큰 장점은 반응영역내에서 연속적으로 생성물이 제거되어 반응전환율에 제약받지 않고 높은 전환율을 이끌어 낼 수 있다는 것이다. 높은 전환율 이외에도 아래와 같은 장점이 있다[2, 3].

- (1) 반응과 분리로 이루어지는 두 가지 공정단계를 통합함으로써 펌프, 관, 기타장치비를 줄일 수 있다.
- (2) 만약 반응이 발열반응이라면 반응열은 액상의 기화에 사용되어 에너지 비용을 줄일 수 있다.
- (3) 반응물이나 생성물의 빠른 제거로 선택도를 높일 수 있다.
- (4) 공비점이 존재하는 경우 전형적인 공정보다 손쉽게 이를 극복할 수 있다.

1-2. 반응증류 공정(Reactive Distillation Process)의 열역학적 고려

전형적인 증류공정과 마찬가지로 반응증류 공정에서도 기-액 평형이 중요하다. 기-액 평형과 화학반응이 같이 일어나는 반응증류 공정에서는 농도곡선이 화학반응에 의해 영향을 받는다. 다음과 같은 평형반응을 살펴보자.



여기서, v_i 는 반응양론계수이다. 위 반응의 반응평형상수 K_x 는

$$K_x = \frac{x_P^{v_{\rho}}}{x_A^{v_{\alpha}} x_B^{v_{\beta}}} \tag{2}$$

반응양론계수선이 Fig. 1에 나타나 있다. 이 선은 화학반응에 의한 조성변화의 방향을 의미한다. 반응물의 증류공정에 의한 조성변화는 증류곡선으로 나타낼 수 있다. 반응과 증류에 의한 분리공정 모두를 같이 고려하면 반응증류 곡선을 정할 수 있다. Fig. 2에서 때때로 반응에 의한 변화가 증류과정에 의한 변화의 반대가 되는 경우가 발생하는 예를 보여주고 있는데 이런 현상을 반응공비점이라

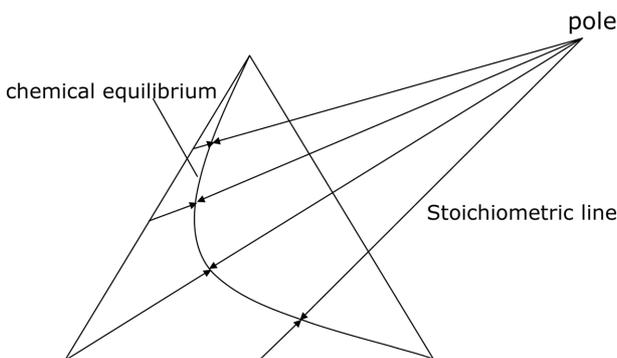


Fig. 1. Chemical equilibrium of the reaction A + B ↔ P (stoichiometric lines emerge from a pole [2]).

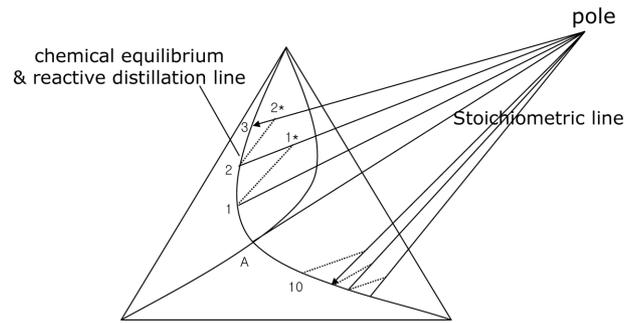


Fig. 2. Design of reactive distillation curve of ideal ternary mixture [2].

고 한다. 반응공비점은 반응증류로는 극복될 수 없다. 실제로 이소프로판올-이소프로필 아세테이트-물-아세트산 시스템에서 이러한 반응공비점이 발견되었다.

예를 들어, Fig. 2에서 화학평형선 위의 점 1에 대응하는 기상의 위치는 1*이다. 이 기상의 응축으로 인해 점2로 주어진 화학반응에 의해 화학평형상태로 전환된 액상이 생성된다. 이 전환과정은 반응양론계수선에 의해 나타나 진다. 이와 유사하게 점 10에서 출발하면 반응증류선은 B방향으로 이끌어 진다. 반응공비점은 점 A에서 존재한다. 반응양론계수선과 증류선의 일치로 인해 액상상태는 변하지 않게 된다.

3성분 이상의 계에서는 변형된 조성을 사용하게 기하학적으로 표현할 수 있다. Barbosa와 Doherty[4, 5]는 다음과 같은 변형된 몰분율을 도입하였다. 다음과 같은 반응이 일어나는 계에 대해서,



변형된 몰분율은 다음과 같이 정의된다.

$$Z_i = \frac{Z_i v_i - Z_k v_k}{v_k - v_j Z_k} \tag{5}$$

여기서, Z_i 는 i물질의 기상 혹은 액상 몰분율이고 아래첨자 k는 계의 물질 중 기준으로 정한 물질이다. 이 변형된 조성을 메틸아세테이트-메탄올-아세트산-물 계에 적용하면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$X_1 = x_{MA} + x_{AA} \tag{6}$$

$$X_2 = x_{MA} + x_{MeOH} \tag{7}$$

Fig. 3은 가로축이 변형조성인 X_1 , 세로축이 변형조성인 X_2 이다. 그래프의 4개의 꼭짓점은 순수한 물질을 나타낸다. 예를 들어, (0,0)는 순수한 물의 상태이고 (1,1)는 순수한 메틸아세테이트의 상태이다. 그림의 가장 윗부분 즉 (0.66,1)으로 점선들이 만나는 점은 메탄올-메틸아세테이트 이성분계 공비점이다. 그래프의 점선들은 변형조성의 평형선이다. Feed의 위치에 따라서 분리될 수 있는 조성이 다르다. 예를 들어, Feed와 공비점을 잇는 직선이 그래프의 아랫부분과 만나게 되는 지점이 존재하는 데(점 B), 그렇게 된다면 점 B와 공비점을 잇는 평형선인 A선을 따라서 조성이 변하게 된다. 하지만 공비점을 넘어서는 분리가 되지 않음을 알 수 있다. 본 연구에서는 예제 공정 적용 및 분석을 통하여 이러한 공비점이 반응증류 공정을 통해서 극복될 수 있음을 설명하겠다.

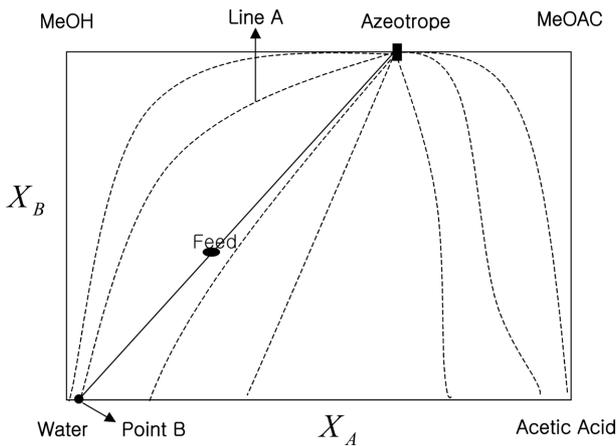


Fig. 3. Residue curve maps of 4-component system [2].

1-3. 동적 최적화(Dynamic Optimization)

기존의 모사기술이 정상상태 모사에서 동적 모사로 발전하였듯이, 최적화 기술도 정상상태 최적화에서 동적 최적화로 발전해 나가고 있다. 일단 동적 모사를 위한 모델을 구축하였다면, 이 모델을 이용하여 동적 최적화를 수행할 수 있다. 동적 최적화의 가장 큰 이익은 설계 단계에서 운전을 고려하여 디자인과 운전을 동시에 고려하여 공정을 최적화할 수 있는 것이다. 동적 최적화는 대략 다음과 같은 분야에 이용되어 왔다[6, 7].

- (1) 최적의 공정개시와 공정종료
- (2) 여러 상의 반응이 수반되는 회분반응기의 최적화
- (3) 고분자 반응기의 최적 운전
- (4) PI, PID controller의 최적 변수 구하기
- (5) 공정에서의 외란(Disturbance)이 생길경우의 최적 Control 구조 찾기
- (6) MPC Controller tuning
- (7) 흡착공정의 최적 운전조건 수립 및 다목적 최적화

2. 반응증류 관련 연구동향

반응공정에 관한 첫 번째 연구는 1920년대에 시작되었다. 그 이후 첫 번째 저널 기사는 Lathrop, Berman, Othmer 등에 의해 출간되었다[5]. 그 내용은 주로 반응물이 촉매의 역할도 수행하는 에스테르화 반응이나 가수분해 반응에 관한 것들이었다. 여기서 또한 Tray-to-Tray 방법을 손으로 직접 풀어내 거의 최초의 반응증류 분야에서의 시뮬레이션 논문이라 할 수 있다. 고체 촉매를 사용하는 반응증류에 관한 연구는 1966년 Spes에 의해 최초로 연구되어졌다[5].

최적화에 관한 연구는 일부만이 수행되어 왔다. Biegler[10] 등에 의해 체계화된 혼합정수계획법(MINLP)문제를 Ciric and Gu[8]는 반응증류 공정에 적용하였다. 그 결과로 연간 비용을 최소로 하는 최적의 이론평형단수, Feed ratio, reflux ratio를 구하였다. 이 논문은 반응증류의 설계와 비용평가를 연계한 최초의 논문이었다. Andrzej[9]는 동적 최적화를 통한 반회분 반응증류 공정의 최적 운전 조건의 구하는 연구를 수행하였다. Pekkanen[11]은 local optimum을 이용한 반응 증류 최적화에 관한 연구를 수행하였다.

Ismail과 Pistikopoulous[12]는 비용함수를 최소로 하는 Gibbs free

energy를 이용한 구동력 제약조건을 첨가한 최적화 문제를 혼합정수계획법 문제로 구성하여 MTBE공정과 메틸아세테이트공정에 적용하여 최적의 촉매량 및 반응부피등을 구하는 문제에 관한 논문을 발표하였다.

반응증류 설계 문제를 전형적인 증류 공정에서처럼 Graphic으로 나타내는 방법으로 대표적인 논문은 Barbosa와 Doherty[4, 13, 17]의 Residue curve maps방법(1988)이 있다. 이 방법은 변형된 몰분율을 이용하여 반응증류의 경로를 밝혀 그 타당성을 검증하는 방법이다. Lee, Westerburg[14-16]는 Difference point method를 창안하였으며 기존을 McCabe-Thiele method를 반응증류 공정에 적용하였다. 반응증류의 예비설계에 관한 중요한 연구는 Subwalla와 Fair[18]이 발표한 Packing column design hierarchy가 있다. 이 연구에서는 단일 Feed 반응증류탑의 예비설계에 관한 체계적인 지침이 담겨져 있으며 그 방법들 자체가 전형적인 증류공정에서 쓰인 기술들을 그대로 적용하고 있어서 그 응용이 편리하다는 장점이 있다. 하지만, 반응증류 분야에서의 가장 중요하고 유명한 연구는 Agreda[19]의 메틸아세테이트 합성반응을 이용한 반응증류일 것이다. 이 연구에서는 메틸아세테이트를 생산하는 반응증류 공정을 컴퓨터 시뮬레이션 없이 Tray-to-Tray method를 손으로 풀어내어 설계를 하였다. 그 결과로 전형적인 공정에 비해 에너지 비용과 장치비용이 1/5로 감소하는 획기적인 결과를 얻어내었으며, 이후 반응증류 공정의 우수 성공사례로 기록되었다.

3. 반응 증류 공정의 수학적 모델링

본 연구에서의 반응증류탑 구조는 Fig. 4와 같다. 수학적 모델링이 필요한 장치는 반응증류탑, 응축기, 재비기등이다. 이 장치들의 모델과 더불어 물성치를 계산하는 모델이 같이 적용되어야 한다. 각 장치들의 수학적 모델링은 다음과 같다.

3-1. 단(Tray)의 수학적 모델링

전통적인 단의 수학적 모델링은 평형단 모델(Equilibrium stage model)이다. 반응증류의 수학적 모델링에서도 평형단 모델은 가장 널리 쓰이는 모델이다. 물론, 반응이 일어나므로 물질수지식에 반응

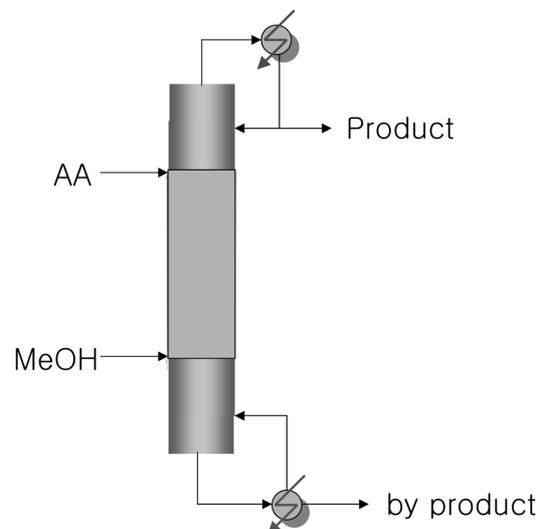


Fig. 4. Scheme of reactive distillation column.

으로 인한 항이 전형적인 모델에 추가되어야 한다. 평형단 모델을 구성하는 식은 MESH로 표현되는 4가지식이 기본이며 여기에 여러 식들이 계에 맞게 추가 돼야 한다. M은 물질수지식이며, E는 상평형식, S는 물질유효의 합공식, H는 에너지수지식이다. 이외에 포함되는 식은 단의 압력차를 계산하기 위해 Dry pressure drop과 수력학적 압력차를 계산하는 식과 단의 독을 넘어 흘러 내려가는 액상의 유량을 계산하는 Francis weir식과 더불어 반응속도식이다. 단의 모델링에 있어서의 중요한 가정은 다음과 같다.

- (1) 액상과 기상은 완전히 혼합된다.
- (2) 열역학적 평형상태에 있다.
- (3) 액상과 기상의 Entrainment는 없다.
- (4) Weeping은 없다.
- (5) 독을 통해 내려는 액상의 동특성은 무시한다.

① 물질수지식

$$\frac{dM_i}{dt} = L_{in}x_{i,in} + V_{in}y_{i,in} - L_{out}x_i - V_{out}y_i + \sum_{m=1}^r \sum_{j=1}^c v_{i,m} R_{m,j} \epsilon_j \quad (i=1, 2 \dots NC) \quad (8)$$

여기서, $R_{m,j}$ 은 단위부피, 단위시간당 반응속도이고, ϵ_j 은 반응이 일어나는 부피이고, V는 반응양론계수(Stoichiometry coefficient)이다.

② 상평형식:

$$\Phi_i(P, T, x_i)x_i = \Phi_i(P, T, y_i)y_i \quad (i=1, 2 \dots NC) \quad (9)$$

③ 에너지 수지:

$$\frac{dU}{dt} = L_{in}h_{in}^l + L_{in}h_{in}^v - L_{out}h^l - L_{out}h^l \quad (i=1, 2 \dots NC) \quad (10)$$

④ 물 holdup:

$$M_i = M_L x_i + M_V y_i \quad (i=1, 2 \dots NC) \quad (11)$$

⑤ 물질유효의 합 :

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (12)$$

⑥ 단의 액위:

$$L^{liq} = \frac{M_L \bar{v}_{liq}}{A_p} \quad (13)$$

⑦ 기하학적인 제약조건:

$$M_L \bar{v}_{liq} + M_V \bar{v}_{vap} = V_{tray} \quad (14)$$

⑧ 단에서의 압력강하:

$$\text{IF } P_{in}^{liq} < P_{in}^{vap} \text{ THEN } F_{out} = 0 \quad (15)$$

ELSE

$$P_{in}^{vap} - P_{in}^{liq} = \alpha \left(\frac{F_{in}^{vap} \bar{v}(P, T, y)}{A_h} \right)^2 \rho_{vap} \quad (16)$$

⑨ 단의 독을 넘어 내려가는 액상의 유량:

$$\text{IF } L^{liq} < \beta h_w \text{ THEN } F_{out} = 0 \quad (17)$$

ELSE(Francis weir equation)

$$F_{in}^{vap} \bar{v}_{liq} = 1.84 L_w \left(\frac{L^{liq} - \beta h_w}{\beta} \right)^{3/2} \quad (18)$$

⑩ 반응속도식[14]:

$$r = \frac{k[H^+]C_{Acid}C_{MeOH}}{K_1 C_{H_2O} + C_{MeOH}} \quad (19)$$

$$K_1 = \frac{P_{MeOH}}{[0.11 + 0.0007043(T - 273.15)]^{1.556}} \quad (20)$$

$$k = 1.2 * 10^3 \text{Exp} \left(\frac{-10000}{RT} \right) \quad (21)$$

3-2. 최적화 문제(Dynamic optimization problem)

동적 최적화를 수행하기 위해 아래와 같이 동적 최적화 문제를 구성하였다. 여기서 n은 최적화 문제에서의 구간의 개수이다. 만약 n이 5라면 이는 전체 공정구간을 5개로 분할하여 각 구간에서의 주요 운전변수의 최적 값을 구한다는 뜻이 된다. 본 논문에서는 n을 2로 고정시켰는데 그 이유는 연속공정이므로 Start-up 이후 Steady-state에 도달하기 때문에 처음 구간은 Start-up구간과 이후 정상상태 구간만으로도 충분하기 때문이다. 목적함수는 생산품의 순도이며 제약조건은 아래의 식과 같이 공정시간이 80000초 이상, 각 반응물의 전환율이 90%이상 등이 포함되어 있다. 또한 공정개시부터 일정 시간동안 전환류로 운전이 계속되어야 하는 제약조건도 포함되어야 한다. 동적 최적화를 수행한 결과로써 운전에 관한 변수인 재비기 열량(Q), Feed 유량(F), 환류비(R)등을 알 수 있다. 본 최적화 문제는 gPROMS v2.1.1에 포함되어 있는 gOPT를 사용하여 풀어내었다[7].

$$\text{Min } \{\text{Purity_of_product}\} \quad (21)$$

End Point: Inequility

$$\text{Conversion of Methanol} > 90\% \quad (22)$$

$$\text{Conversion of AA} > 90\% \quad (23)$$

for i = 1 to n

Piecewise: Constant

$$Q_{\min,i} < Q < Q_{\max,i} \quad (24)$$

$$F_{\min,i} < F < F_{\max,i} \quad (25)$$

$$R_{\min,i} < R < R_{\max,i} \quad (26)$$

4. 동적 최적화 및 동적 모사 결과

4-1. 동적 최적화 결과

동적최적화를 수행한 결과물은 운전변수들의 최적값 및 목적함수의 값, 그리고 각구간의 공정시간이다. 이를 Table 1에 나타내었다. 본 최적화 문제의 목적함수인 생산품의 순도의 경우 초기에는 전환류로 운전되어 생산물 저장탱크로의 흐름이 0이므로 물질유효가 0이 되고 그 후 생산물을 생산물 저장탱크로 보내면서 높은 순도의 메틸 아세테이트를 획득할 수 있음을 알 수 있다. Feed의 유량은 메

Table 1. Summary of optimization results

	Start-up	Steady-state
Time (s)	1833	11834.7
Feed Ratio	AA: 0.0132 mol/s MeOH: 0.0100 mol/s	AA:0.0107 mol/s MeOH: 0.0100 mol/s
Reboiler Duty (W)	2,500	1,057
Reflux Ratio	Total Reflux (∞)	2.31

탄올은 첨부터 거의 같은 양을 주입하고 아세트산은 그보다 약간 많이 주입하는 결과가 나왔는데, 이는 초기 조건에 재비기에 어느 정도의 메탄올이 존재하기 때문에 전체적으로는 거의 반응양론계수비와 동일하게 두 개의 반응물이 주입되는 것이다. 재비기의 열량의 경우는 초기에는 빠르게 메탄올을 끓여 올리기 위해 높은 열량이 요구되어 문제에서 장치의 제약으로 주어진 2,500 W로 운전하다가 그 이후에는 1,057 W로 운전하는 것이 최적으로 나왔는데, 실제로 이 결과보다 열량을 높이면 생성물 중 물이 위로 올라가 생산물의 순도를 감소시킨다. 환류비의 경우 초기에는 전환류이므로 환류비는 무한대이다. 그 후 2.31의 환류비로 운전하는 것이 최적의 조건으로 계산되었다. 이렇게 해서, 4가지 운전변수인 환류비, 재비기 열량, 아세트산 Feed, 메탄올 Feed의 최적 값이 결정되었다. 이는 동적 모사에 적용되어 그 타당성이 입증되어야 한다.

4-2. 동적 모사 결과

4.1 절에서의 동적 최적화 결과로 얻은 운전변수들의 값을 적용하여 그 타당성을 검토하기 위해 동적 모사를 수행하였다. 동적모사의 결과는 Fig. 5부터의 그래프들로 나타내었다. Fig. 5는 온도 Profile이다. 단의 Numbering은 탑상이 1단으로 시작된다. 정상상태에 도달하면 재비기에는 거의 대부분이 물이기 때문에 온도가 상압에서의 물의 증기점은 373K정도이고 탑상으로 갈수록 가벼운 물질인 메틸 아세테이트가 많으므로 온도가 낮아지는 적절한 결과가 나올 수 있다. Fig. 6은 압력 Profile이다. 초기에는 단에 액위가 차기 전에는 변화가 보이나 그 후에는 일정한 압력을 유지하고 있다. Fig. 7과 Fig. 8은 15단에서의 액상 및 기상 물분율 그래프이다. Fig. 9는 여러 단에서의 액상 메틸 아세테이트의 물분율인데, 탑상으로 갈수록 증가함을 알 수 있다. Fig. 10은 액상 Hold-up이다. 액상 Hold-up이 변화가 심한 이유는 반응으로 인해 액상 밀도가 심하게 변하기 때문이다. Fig. 11은 탑저에서의 흐름의 액상 물분율인데,

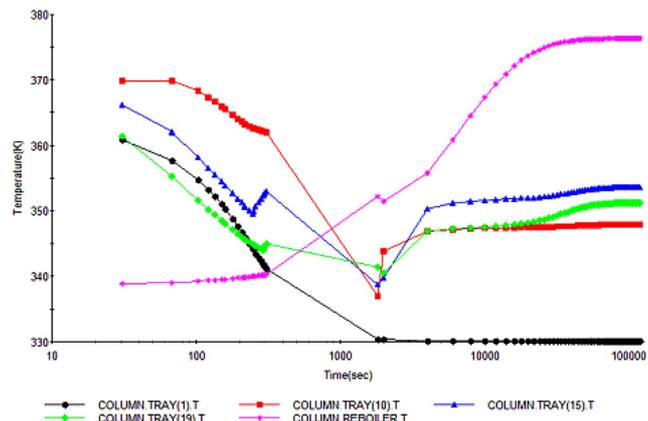


Fig. 5. Temperature profiles at several trays (log scale at time axis).

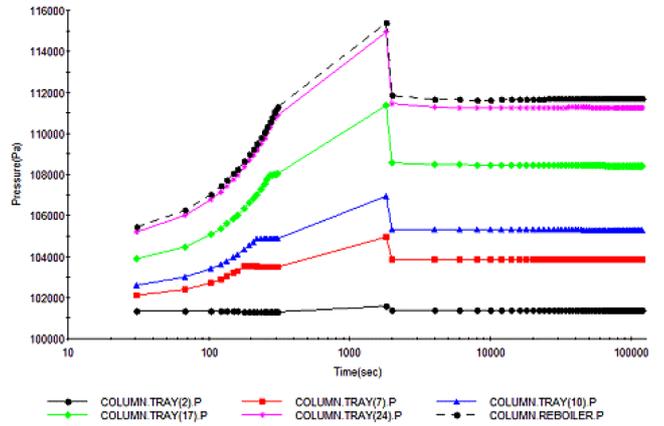


Fig. 6. Pressure profiles at several trays (log scale at time axis).

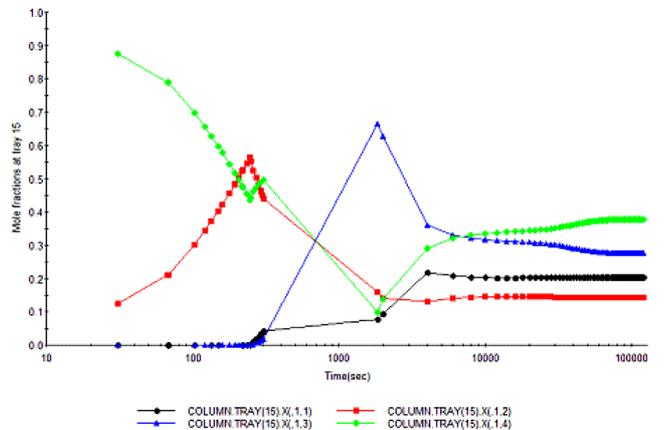


Fig. 7. Liquid mole fraction at tray 15 (log scale at time axis), X(1,1) is Acetic Acid, X(1,2) is MeOH, X(1,3) is Methyl Acetate and X(1,4) is Water.

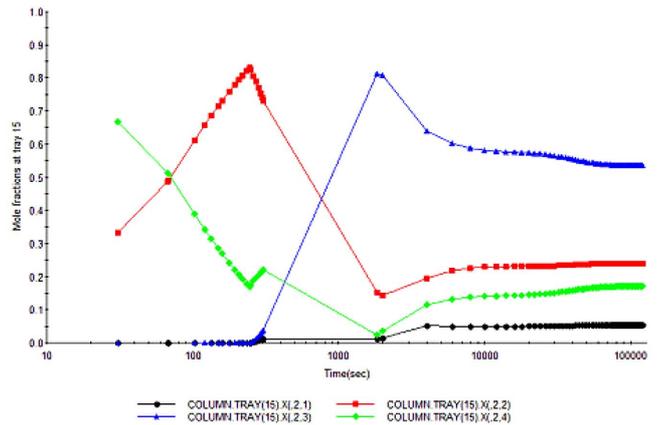


Fig. 8. Vapor mole fraction at tray 15 (log scale at time axis), X(1,1) is Acetic Acid, X(1,2) is MeOH, X(1,3) is Methyl Acetate and X(1,4) is Water.

탑 하부의 주 생산물은 물이다. 물과 약간의 미반응물이 빠져 나간다. 아세트산이 약간 과잉으로 투입되어 가장 무거운 아세트산이 탑저로 빠져 나가는 그래프와 같은 결과가 나오는 데 이는 메탄올과 메틸아세테이트는 공비를 형성하기 때문에 아주 약간 아세트산을 많이 투입하여 메탄올이 Feed 윗부분에서 거의 존재하지 않도록 운

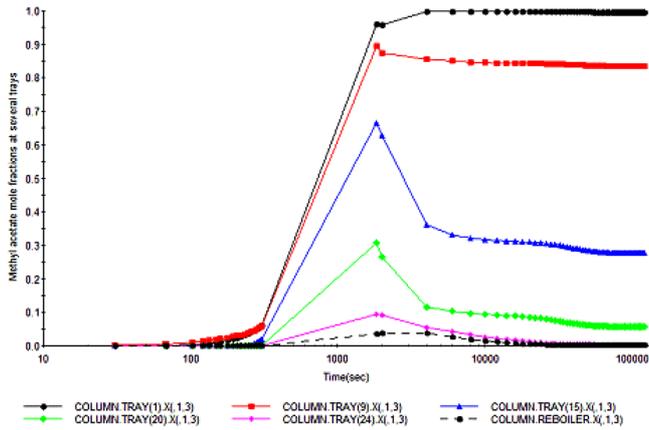


Fig. 9. Methyl acetate liquid mole fraction at several trays.

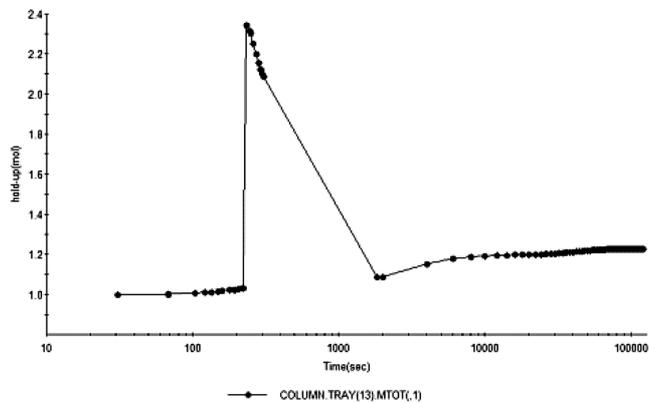


Fig. 10. Liquid hold-up at Tray 13 (log scale at time axis).

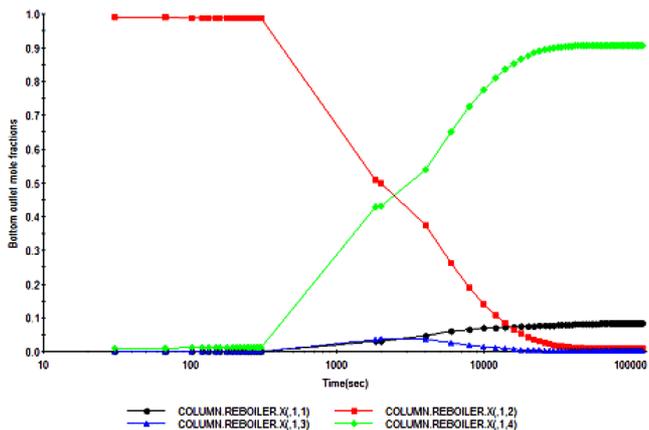


Fig. 11. Bottom outlet mole fraction (log scale at time axis), X(1,1) is Acetic Acid, X(1,2) is MeOH, X(1,3) is Methyl Acetate and X(1,4) is Water.

전을 하는 것이 좋기 때문이다. 실제 공정에서는 아세트산과 촉매가 같이 투입되어 탑 하부생산물에 포함되게 되므로 이를 회수하여 반응증류탑에 재투입되는 회수탑 역시 설계되어야 할 것이다.

가장 중요한 결과는 Fig. 12에 나타낸 Residue curve maps이다. Fig. 12에서 각 점은 각 단계에서의 변형된 몰분율 값이다. 탑저에서는 X1과 X2 모두 0에 가까운 즉 물이 많이 나오고 탑상으로 갈수록 X1, X2가 1로 접근하는 즉 메틸아세테이트를 주로 포함하는 호

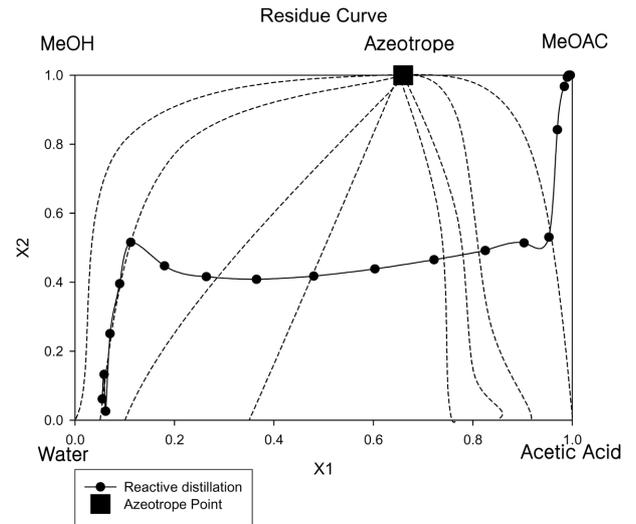


Fig. 12. Residue curve maps of case study.

름이 된다는 것이다. 공비점이 그래프에 표시되어 있는 데 이 공비점을 아무런 조작 없이 지날 수 있는 것은 몰분율을 변화시키는 반응의 힘에 의한 것이다.

4-3. 운전 변수의 변화에 따른 결과 분석

운전변수의 값에 따른 모사결과 분석은 가장 중요한 변수인 전환율의 변화를 통해 확인하였다. Fig. 13는 Feed의 유량에 따른 전환율의 변화 그래프이다. Feed는 아세트산과 메탄올을 정상상태에서 모두 최적화 결과에서의 Feed비인 AA:MeOH = 1.079:1로 주입하였다. 그 결과 최적 값으로 계산되었던 0.01부근에서 전환율이 가장 크다는 것을 알 수 있다. 순도는 Feed를 증가시킬수록 약간씩 좋아지나 전환율이 좋지 않음을 그래프를 통해 알 수 있다. Fig. 14는 다른 조건은 최적화 결과로 놓고 환류비에 따른 전환율의 변화를 살펴본 그래프이다. 최적화의 결과로 얻어졌던 2.31부근에서 가장 전환율이 높음을 알 수 있다. 여기서 환류비가 1.5일때가 환류비 2일 때 보다 높은 전환율을 얻을 수 있음을 보여 준다. 이런 결과가 나온 이유는 같은 공정 시간 내에서 환류비가 작을수록 탑상으로 많은 생산물이 생산되는 데 전환율은 단순히 Feed가 들어간 양과 탑상의 메틸아세테이트의 양의 비이므로 환류비가 1.5일 때 같은 공정시간(약 120,000초)동안 탑상으로 생산된 메틸 아세테이트가 더 많다는 것이다. 하지만, 이 조건에서의 생산물의 순도가 훨씬 좋지 않음을 그래프를 통해서 알 수 있다. 공정 조건을 정할 때는 전환율과 순도가 같이 고려되어야 한다. 한편, 환류비를 1.5보다 낮추거나 3보다 높이면 모델이 수렴하지 않는다. 마지막으로 전환율과 재비기의 Heat duty의 관계를 Fig. 15에 나타내었다. 역시 최적화 결과로 구해졌던 1057 W 전후로 전환율이 감소함을 알 수 있다. 순도는 Heat duty가 낮을수록 좋으나 이 경우 역시 전환율이 높지 않음을 알 수 있다. 이 결과들을 통해 알 수 있는 것은 최적화의 목적함수가 비록 생산물의 몰분율이었지만, 그 최적화 문제의 해가 결국 높은 전환율과도 깊은 관련이 있다는 것이다. 물론 이런 결과는 최적화 문제의 제약조건으로 전환율의 제약이 포함되어 있기 때문이다. 또한, 운전 조건의 범위가 매우 작다는 것을 알 수 있는데, 이는 반응증류의 운전의 어려움을 보여주는 것이기도 하다. 운전 조건을 약

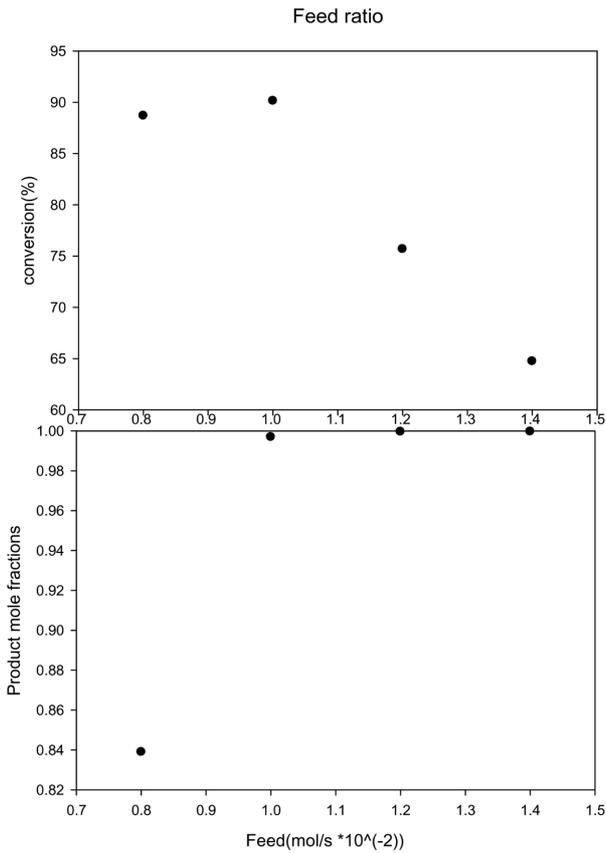


Fig. 13. Feed ratio vs. conversion and purity.

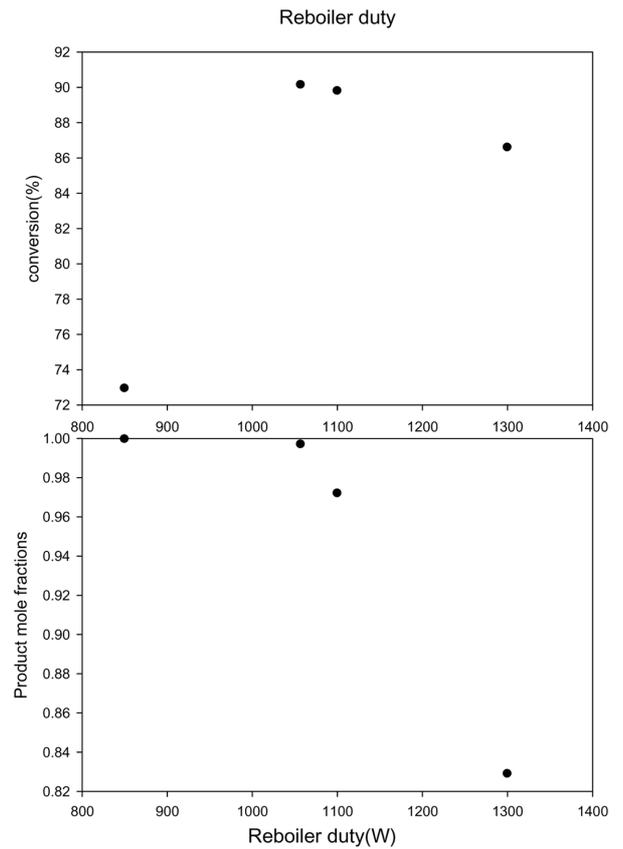


Fig. 15. Reboiler duty (W) vs. conversions and purity.

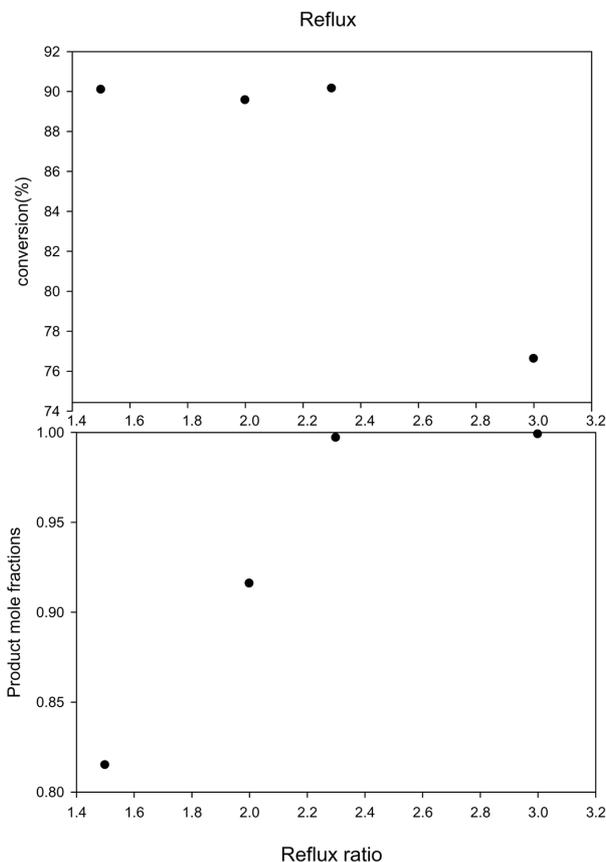


Fig. 14. Reflux ratio vs. conversions and purity.

간만 조작하더라도 상당히 다른 결과가 나오므로 정확한 운전 조건을 찾아내는 연구가 매우 중요하다 할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 동적 최적화 기술을 적용하여 반응증류 공정의 최적 운전 조건을 찾아내었다. 최적화를 적용하고 그 최적화 결과를 검증하기 위해 반응증류 장치들에 관한 수학적 모델링과 더불어 동적 모사를 수행하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) 제약 조건하에 생성물의 순도를 최대화하는 동적 최적화를 통해 생성물의 순도가 99.7%까지 최대화 되었다. 이와 동시에 주요 운전 변수인 Feed Ratio 및 재비기 열량(Heat Duty), 환류비등을 정상상태에서의 최적값은 물론, 정상상태에 이르기 전의 최적값을 구하였다.

(2) Residue Curve를 확인함으로써, 메틸 아세테이트와 메탄올의 이성분계 공비점($X_1=0.66$)을 아무런 조작 없이 벗어날 수 있음을 알 수 있었다.

(3) 반응증류 공정에서 운전 조건을 정할 시에는 높은 전환율과 순도를 얻을 수 있는 조건을 채택해야 한다. 이를 위해, 주요 운전 변수의 변화에 따른 전환율의 변화와 순도의 변화를 살펴봄으로써, 최적화 문제에서 구한 운전변수의 최적값이 적절함을 알 수 있었다. 또한, 최적화 문제에서 구한 해가 높은 생산물의 순도 뿐 아니라 높은 전환율을 얻을 수 있는 해임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 BK(Brain Korea) 21의 재정 지원을 통해 이루어졌습니다.

사용기호

F_{in}^{vap}	: vapor inlet flow rate [mol/s]
F_w^{liq}	: liquid flow rate over weir [mol/s]
F_{feed}	: feed flow rate [mol/s]
h^l	: liquid molar enthalpy [J/mol]
h^v	: vapor molar enthalpy [J/mol]
h_w	: weir height [m]
k	: rate constant
K_1	: chemical equilibrium constant at Section 3.1
L_{liq}	: liquid level in tray or Reboiler
L_{in}, L_{out}	: liquid molar flow rate [mol/s]
M_i	: total hold-up of i component [mol]
M_L, M_V	: total liquid or vapor hold-up [mol]
n	: the number of time period within optimization program
P_{in}^{liq}	: liquid inlet pressure [Pa]
P_{in}^{vap}	: vapor inlet pressure [Pa]
Q	: heat duty in condenser or reboiler [W]
r, R_m	: reaction rate per unit volume, unit time [mol/m ³ s]
R	: reflux ratio
U	: internal energy [J]
v_i	: stoichiometry coefficient of i component
\bar{V}_{liq}	: liquid molar volume [m ³ /mol]
\bar{V}_{vap}	: vapor molar volume [m ³ /mol]
V_{in}, V_{out}	: vapor molar flow rate [mol/s]
V_{tray}	: tray column [m ³]
W_{in}^{liq}	: liquid inlet mass flow rate [kg/s]
W_{in}^{vap}	: vapor inlet mass flow rate [kg/s]
x_i	: liquid mole fraction of i component
$x_{i,in}$: inlet liquid mole fraction of i component
$y_{i,in}$: inlet vapor mole fraction of i component
Z_i, X_i	: transformed mole fraction of i component
α	: dry pressure drop coefficient
β	: aeration factor
ρ	: density [kg/m ³]
ε	: extent of reaction
Φ_i^l	: liquid fugacity coefficient of i component
Φ_i^v	: vapor fugacity coefficient of i component

참고문헌

1. Moon, I. and Lee, I., "Systematic Methods of Chemical Process Design(translated in Korean)," A-Jin(1998).
2. Tuchlenski, A., Beckmann, A., Reusch, D., Düssel, R., Weidlich, U. and Janowsky, R., "Reactive Distillation Industrial Applications, Process Design & Scale-up," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(2), 387-394(2001).
3. Taylor, R. and Krishna, R., "Modelling Reactive Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(22), 5183-5229(2000).
4. Malone, M. F. and Doherty, M. F., "Conceptual Design of Distillation Systems," McGrawHill(2001).
5. Malone, M. F., "Reactive Distillation: Commentaries," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3953-3957(2000).
6. gPROMS Introductory User's Guide, PSE Ltd. (2002).
7. gPROMS Advanced User's Guide, PSE Ltd. (2002).
8. Melles, S., Grievink, J. and Schrans, S. M., "Optimisation of the Conceptual Design of Reactive Distillation Columns," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(11), 2089-2097(2001).
9. Fernholz, G., Engell, S., Kreul, L.-U. and Gorak, A., "Optimal Operation of a Semi-batch Reactive Distillation Column," *Computers & Chemical Engineering*, **24**(2-7), 1569-1575(2000).
10. Cervantes, A. and Biegler, L. T., "Large-Scale DAE Optimization Using a Simultaneous NLP Formulation," *AIChE Journal*, **44**(5), 1038-1050(1998).
11. Pekkanen, M., "A Local Optimization Method for the Design of Reactive Distillation," *Comput. Chem. Eng.*, **19**, 235-240(1995).
12. Ismail, S. R., Proios, P. and Pistikopoulos, E. N., "Modular Synthesis Framework for Combined Separation/Reaction Systems," *AIChE Journal*, **47**(3), 629-649(2001).
13. Barbosa, D. and Doherty, M. F., "Design and Minimum-reflux Calculations for Double-feed Multicomponent Reactive Distillation Columns," *Chem. Eng. Sci.*, **43**(9), 2377-2389(1988).
14. Lee, J. W., Huan, S. and Westerberg, A. W., "Graphical Methods for Reaction Distribution in a Reactive Distillation Column," *AIChE Journal*, **46**(6), 1218-1233(2000).
15. Lee, J. W., Steinar, Huan, Kristian, M. Lien. and Westerberg, A. W., "Difference Points in Extractive and Reactive Cascades. II Generating Design Alternatives by the Lever Rule for Reactive Systems," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(16), 3161-3174(2000).
16. Lee, J. W. and Westerberg, A. W., "Graphical Design Applied to MTBE and Methyl Acetate Reactive Distillation Processes," *AIChE Journal*, **47**(6), 1333-1345(2000).
17. Malone, M. F. and Doherty, M. F., "Residue Curve Maps for Reactive Distillation Systems with Liquid-phase Splitting," *Chem. Eng. Sci.*, **57**(1), 163-178(2002).
18. Suwalla, "Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3953-3957(2000).
19. Agreda, V. H., Partin, L. R. and Heise, W. H., "High-purity Methyl Acetate via Reactive Distillation," *Chem. Eng. Prog.*, **86**(2), 40-46(1990).
20. Georgiadis, M. C., Schenk, M., Pistikopoulos, E. N. and Gani, R., "The Interactions of Design Control and Operability in Reactive Distillation Systems," *Comput. Chem. Eng.*, **26**(4-5), 735-746(2002).