

4성분계 다중반응종류 공정의 시각화

강도형 · 이재우[†]

한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 대학로 291
(2014년 3월 31일 접수, 2014년 5월 14일 수정본 접수, 2014년 5월 18일 채택)

Visualization of Stage Calculations in Quaternary Reactive Distillation with Multiple Reactions

Dohyung Kang and Jae W. Lee[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 31 March 2014; Received in revised form 14 May 2014; accepted 18 May 2014)

요 약

4성분계 다중반응이 반응종류 탑 내에서 발생할 때 증류거동의 변화를 시각화 방법을 통해 분석하였다. 시각화 방법이란 단순 증류의 물질수지에 각 반응에 의한 벡터를 추가하고 이를 공간상에 표현하는 것으로 각 단에서 혼합물의 조성 변화 및 반응의 진척도를 직관적으로 알 수 있다. 또한 이를 통해 주어진 운전조건에서 필요한 총 단수 및 최적 반응 단의 위치를 결정할 수 있다. 본 연구에서는 에틸렌글리콜(Ethylene glycol) 생산공정을 시각화 방법을 통해 분석하였다. 제안된 시각화 방법을 사용하여 복잡한 실험이나 공정모사 없이 4성분계 다중반응종류 공정에 대한 타당성 평가 및 분석이 가능하다.

Abstract – When multiple reactions of quaternary mixtures take place in a reactive distillation column, the behavior of composition trajectory is analyzed by a visual-aided method. By adding additional vectors of multiple reactions and visualizing them in composition space, the composition of each component and extent of each reaction on an arbitrary stage can be easily estimated in terms of the composition trajectory and reaction cascade difference points. Moreover, for a given operating conditions, the number of total stages and position of optimum reaction zone can be determined by the visual-aided method. In this study, ethylene glycol synthesis with a side reaction is taken as an example and analyzed by the proposed graphical method. Through this method, the quaternary reactive distillation with multiple reactions can be analyzed without numerous experiments and simulations.

Key words: Reactive Distillation, Multiple Reactions, Ethylene Glycol

1. 서 론

반응증류는 반응과 증류를 하나의 탑에서 동시에 진행함으로써 여러 장점을 취할 수 있다. 두 개의 독립된 단위 공정을 하나로 통합하여 자본비와 운영비를 절감할 수 있을 뿐만 아니라 생성물을 반응과 동시에 분리하여 정 반응을 촉진시킬 수 있다. 또한 반응을 통해 공비점, 증류경계와 같은 증류 탑에서 분리의 한계를 극복할 수 있다 [1-6]. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 반응증류는 다음의 한계점으로 인해 아직까지 많은 공정에 적용되지 못하고 있다. 먼저 반응과 증류가 비슷한 온도 범위에서 이루어져야 한다. 또한 일반적으로

사용되는 불균일계 촉매의 경우 반응속도에 따라 긴 체류시간을 필요로 하기 때문에 이는 스케일 업에 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제점들은 증류온도와 비슷한 범위에서 활성화와 빠른 반응속도를 가지는 촉매의 개발을 통해 해결될 수 있다. 촉매의 개발과 더불어 탑 내부에서 일어나는 증류거동에 대한 이해 또한 필수적이다. 이를 통해 주어진 운전조건에서 반응증류 탑 내부의 조성변화 및 반응의 정도를 예상할 수 있으며 필요한 단의 수와 반응 단의 위치를 결정할 수 있다.

먼저 이성분계 단순증류에서 증류거동을 이해하기 위한 대표적인 방법은 Ponchon-Savarit [7,8], McCabe-Thiele [9] 기법과 같이 이를 시각화 하는 것이다. 반응증류에서도 마찬가지로 증류거동을 시각화 하려는 많은 노력들이 이루어져 왔다. 반응과 증류의 영향을 공간상의 표시한 것을 시작으로 [10], 이성분계의 반응증류를 Ponchon-Savarit, McCabe-Thiele 기법을 통해 분석하였으며 [11,12], 3성분계 반응증류 [13-15]와 4성분계 반응증류 [15-17] 또한 반응차이점(Reaction

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaewlee@kaist.ac.kr

*이 논문은 서울대학교 윤인섭 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

difference points)[18,19]을 도입하여 시각화해왔다.

하지만 기존의 연구들은 두 가지 한계점을 지닌다. 먼저 액상반응의 경우 각 층에서 반응이 평형에 도달하여 액체 몰분율이 반응평형의 몰분율과 같다고 가정하였다. 하지만 실제 공정의 경우 반응이 평형에 도달하기 위해서는 긴 체류시간을 필요로 하기 때문에 실제 몰분율과 반응평형의 몰분율은 차이가 있다. 또한 반응과정에서 발생하는 여러 부 반응을 무시하고 주 반응에 의한 효과만을 고려하여 증류거동을 예측하였다.

위의 문제점들을 극복하기 위해 본 연구는 속도기반 모델을 통해 체류시간에 따른 반응의 정도를 계산하고, 그 정도를 다중반응차이점을 이용하여 표현하였다. 따라서 반응이 평형에 도달하지 않는 경우에도 증류거동의 예측을 가능하게 하였고 이를 3차원 공간에서 시각화하였다.

제안된 방법의 타당성을 증명하기 위해 기존의 방법에서는 분석될 수 없었던 부 반응을 포함하고 속도기반 모델을 통해 반응의 크기가 결정되는 에틸렌글리콜 생산공정을 시각화 방법을 통해 분석하였다.

제안된 시각화 방법을 통해 복잡한 실험이나 공정모사 없이 4성분 계 다중반응증류 공정의 분석과 타당성 평가를 가능하게 하였다.

2. 물질 수지

2-1. 반응증류탑 정류부에서의 반응

반응증류 내부의 다중반응은 전 후의 반응물과 생성물 총 몰수의 합이 변하는 경우(non-isomolar reaction)와 변하지 않는 경우(isomolar reaction)로 나누어 시각화한다. 이는 반응 전후에 총 몰수가 변하는 경우는 반응차이점이 공간상에 표시 될 수 있지만, 그렇지 않으면 공간상에 표시될 수 없기 때문이다[19].



예를 들어 식 (1)과 같은 몰수가 변하는 반응의 경우, 화학양론 벡터(ν)가 $[-1, -1, 1]^T (= [A1, A2, A3]^T)$ 이고 이들의 총합(ν_T)이 -1이므로 반응차이점($\delta_R = \nu/\nu_T = [-1, -1, 1]^T / -1 = [1, 1, -1]^T$)이 공간상에 표시될 수 있다.



하지만 식 (2)의 경우, 반응 전후 총 몰수가 변하지 않아 반응차이점($\delta_R = \nu/\nu_T = [-2, 1, 1]^T / (-2 + 1 + 1) = [\infty, \infty, \infty]$)이 공간상에 표시될 수 없기 때문에 반응차이점을 정규화된 반응($C_R = [1, 0, 0]^T$)과 생성물($C_P = [0, 1/2, 1/2]^T$) 벡터로 나누어 표현한다($\nu = 2(C_P - C_R)$).

이러한 두 종류의 반응이 Fig. 1과 같이 반응증류탑의 정류부에서 발생할 때 물질수지 식은 다음과 같다.

$$V_{n+1} = L_n + D - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r \quad (3)$$

$$V_{n+1} y_{n+1} = L_n x_n + D x_D - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r \quad (4)$$

$$V_{n+1} y_{n+1} = L_n x_n + D x_D - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r \delta_{R_i} - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r (C_{R_i,P} - C_{R_i,R}) \quad (5)$$

$$V_{n+1} y_{n+1} = L_n x_n + (D - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r) \delta_{R,n}^r \quad (6)$$

$$\delta_{R,n}^r = \frac{D x_D - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r \delta_{R_i} - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r (C_{R_i,P} - C_{R_i,R})}{D - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r + \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r} \quad (7)$$

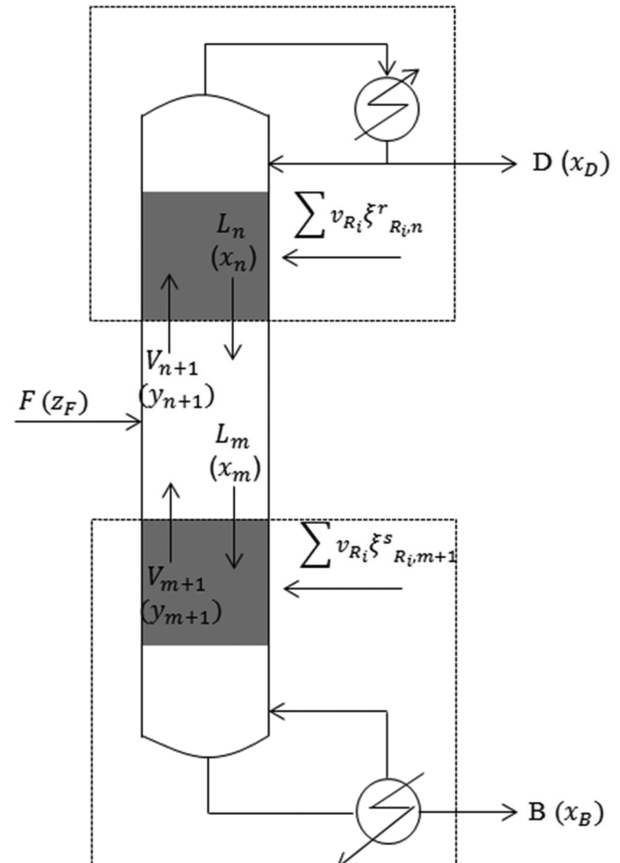


Fig. 1. Schematic of single-feed reactive distillation.

위 식에서 I 는 isomolar 반응의 수, NI 는 non-isomolar 반응의 수, R_i 는 i 번째 반응, ν_{R_i} 는 i 번째 반응 화학양론수의 총합, $\xi_{R_i,n}^r$ 는 i 번째 반응의 탑 상부부터 n 번째 단까지 반응 크기의 총합, $\nu_{R_i,n}^s$ 는 i 번째 반응의 반응물 혹은 생성물의 화학양론수의 총합, $\delta_{R,n}^r$ 는 n 번째 단에서의 정류부 다중반응차이점 벡터를 의미한다. 또한 단일 단에서의 반응 크기는 식 (8)을 통해 계산된다.

$$\xi_{R,n}^r - \xi_{R,n-1}^r = H_{L,n}^* r = H_{L,n}^* k_{R_i} C_{A,n}^a C_{B,n}^b \quad (8)$$

식 (8)은 n 번째 단에서 반응의 크기를 의미하여 $H_{L,n}$ 은 n 단의 액체 잔류량, k 는 속도상수, $C_{i,n}$ 은 n 단에서 i 성분의 몰 농도를 의미한다.

4성분계의 경우 공간상의 x, y, z 각 축을 3성분의 몰분율로 나타내면, 4번째 성분의 몰분율이 결정되므로 이를 3차원 상에서 쉽게 시각화할 수 있다. 따라서 위의 벡터연산으로 계산된 몰분율을 공간상에 시각화하여, 주어진 운전조건으로부터 증류거동을 추정할 수 있다.

식 (6)을 공간상에 나타내면, n 번째 단의 액체 몰분율(x_n)과 다중반응의 정류부 다중반응차이점($\delta_{R,n}^r$)을 $(D - \sum_{i=1}^{NI} \nu_{R_i} \xi_{R_i,n}^r) : L_n$ 로 내분하는 점이 $n+1$ 번째 단의 기체 몰분율(y_{n+1})임을 알 수 있다. 이는 임의의 단의 기체 몰분율을 위단의 액체 몰분율로부터 물질수지 식을 통해 공간상에서 나타낼 수 있음을 의미한다. 마찬가지로 임의의 단의 액체 몰분율 또한 아랫단의 기체 몰분율로부터 공간상에 표현할 수 있다. 따라서 위의 과정을 반복적으로 수행하여 정류부의 상단이나 하단으로부터 증류곡선의 거동을 시각화할 수 있다. 정류부

에서 반응이 일어나고 첫 번째 단으로부터 증류곡선의 거동을 추정할 경우, 자세한 시각화 과정은 아래와 같다.

- (1) 탑 상부 생성물의 물분율과 유량 및 환류비를 설정한다.
- (2) 탑 상부 생성물의 물분율로부터 첫 번째 단의 기체 물분율(y_1)을 계산한다.
- (3) 기체 물분율과 평형을 이루는 첫 번째 단의 액체 물분율(x_1)을 계산한다.
- (4) 액체 물분율로부터 식 (8)을 이용하여 첫 번째 단에서의 각 반응의 크기($\xi_{R,i,1}^s$)를 계산한다.
- (5) 계산된 각 반응의 크기, 탑 상부 생성물의 물분율과 유량, 화학양론 벡터, 반응 차이점 벡터 등을 식 (7)에 대입하여 첫 번째 단의 정류부 다중반응차이점 벡터($\delta_{R,1}^s$)를 계산한다.
- (6) 계산된 정류부 다중반응차이점 벡터 및 물분율을 공간상에 표시하고 환류비와 탑 상부 생성물의 유량으로부터 식 (6)을 통해 두 번째 단의 기체 물분율(y_2)을 구한다.
- (7) (3)~(6)의 과정을 공급 단까지 반복한다.



예를 들어 식 (9)과 (10)의 반응이 동시에 발생하는 4성분계 혼합물의 경우, 식 (9)의 반응을 촉진하기 위해 과량의 A2를 투입하여 A1을 전부 반응시키고 순수한 B 반응을 탑 상부생성물로 회수하였을 때, Fig. 2와 같은 형태로 시각화 된다. Fig. 2의 경우 x, y, z축을 각각 A1, A2, A4의 물분율로 두고 3차원 공간에 시각화하였다. 이 경우 공간상의 정류부 다중반응차이점($\delta_{R,n}^s$)은 $x_D, \delta_{R_9}, \delta_{R_{10}}$ 가 이루는 평면 상에 존재한다.

2-2. 반응종류탑 회수부에서의 반응

Fig. 1의 반응종류탑 회수부에서 다중반응이 일어날 경우, 물질수지 식은 다음과 같다.

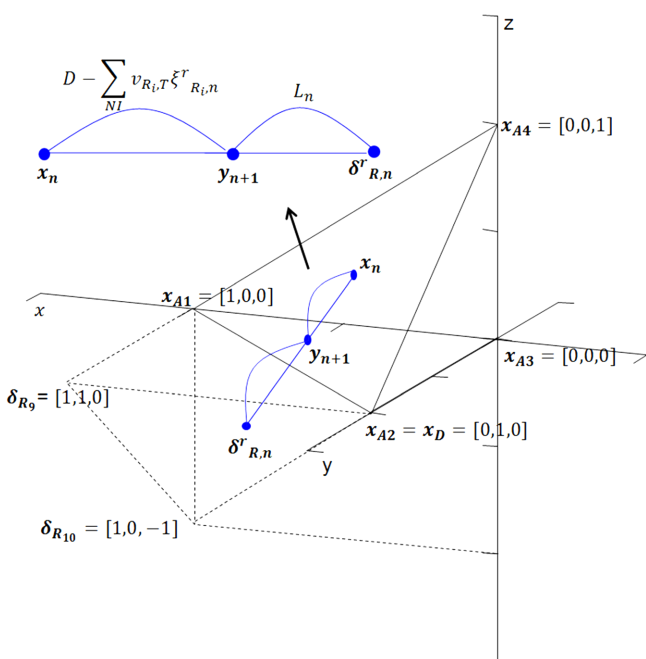


Fig. 2. Visualization of rectifying section of reactive distillation.

$$L_m = V_{m+1} + B - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s \quad (11)$$

$$L_m x_m = V_{m+1} y_{m+1} + B x_B - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s \quad (12)$$

$$L_m x_m = V_{m+1} y_{m+1} + B x_B - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s \delta_{R,i} - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s (C_{R,i,P} - C_{R,i,R}) \quad (13)$$

$$L_m x_m = V_{m+1} y_{m+1} + (B - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s) \delta_{R,m+1}^s \quad (14)$$

$$\delta_{R,m+1}^s = \frac{B x_B - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s \delta_{R,i} - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s (C_{R,i,P} - C_{R,i,R})}{B - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s + \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s} \quad (15)$$

위의 식에서 $\xi_{R,i,m+1}^s$ 는 i번 반응의 탑 하부부터 m+1번째 단까지 반응 크기의 총합, $\delta_{R,m+1}^s$ 는 m+1번째 단에서의 회수부 다중반응차이점 벡터를 의미한다. 단일 단에서의 반응 크기는 식 (16)을 통해 계산된다.

$$\xi_{R,m+1}^s - \xi_{R,m+2}^s = H_{L,m+1} * r = H_{L,m+1} * k C_{A,m+1}^a C_{B,m+1}^b \quad (16)$$

식 (16) m+1번째 단에서 반응의 크기를 의미하여 $H_{L,m+1}$ 은 m+1단의 액체 잔류량, $C_{i,m+1}$ 은 m+1단에서 i성분의 몰 농도를 의미한다.

정류부의 경우와 마찬가지로 식 (14)를 공간상에 나타내면, m+1번째 단의 기체 물분율(y_{m+1})과 회수부 다중반응차이점($\delta_{R,m+1}^s$)을 $(B - \sum_{I+NI} v_{R,i,T} \xi_{R,i,m+1}^s) : V_{m+1}$ 로 내분하는 점이 m번째 단의 액체 물분율(x_m)임을 알 수 있다. 이는 임의의 단의 기체 물분율을 윗단의 액체 물분율로부터 알 수 있고, 임의의 단의 액체 물분율로부터 아랫단의 기체 물분율을 공간상에 나타낼 수 있음을 의미한다. 따라서 위의 과정을 반복적으로 수행하여 회수부의 상단이나 하단으로부터 증류곡선의 거동을 시각화할 수 있다. 회수부에서 반응이 일어나고 마지막 단으로부터 증류곡선의 거동을 추정할 경우, 시각화의 자세한 과정은 아래와 같다.

- (1) 탑 하부 생성물의 물분율과 유량 및 뒤끓임비를 설정한다.
- (2) 탑 하부 생성물의 물분율로부터 마지막 단(t+1)의 액체 물분율(x_{t+1})을 계산한다
- (3) 액체 물분율과 평형을 이루는 마지막 단의 기체 물분율(y_{t+1})을 계산한다.
- (4) 액체 물분율로부터 식 (16)을 이용하여 마지막 단에서의 각 반응의 크기($\xi_{R,i,t+1}^s$)를 계산한다.
- (5) 계산된 각 반응의 크기, 탑 하부 생성물의 물분율과 유량, 화학양론 벡터, 반응 차이점 벡터 등을 식 (15)에 대입하여 마지막 단의 회수부 다중반응차이점 벡터($\delta_{R,t+1}^s$)를 계산한다.
- (6) 계산된 회수부 다중반응차이점 벡터 및 물분율을 공간상에 표시하고 뒤끓임비와 탑 하부 생성물의 유량으로부터 식 (14)를 통해 t단의 액체 물분율(x_t)을 계산한다.
- (7) (3)~(6)의 과정을 공급 단까지 반복한다.

정류부에서 든 예와 마찬가지로 식 (9)와 (10)의 반응이 반응종류탑의 회수부에서 동시에 발생하는 4성분계 혼합물의 경우, 탑의 하부로부터 A3과 A4의 혼합물을 회수하였을 때 Fig. 3과 같은 형태로 시각화된다. 이 경우 공간상의 회수부 다중반응차이점($\delta_{R,m+1}^s$)은 A3과 A4의 혼합물인 x_B 와, $\delta_{R_9}, \delta_{R_{10}}$ 가 이루는 평면 상에 존재한다.

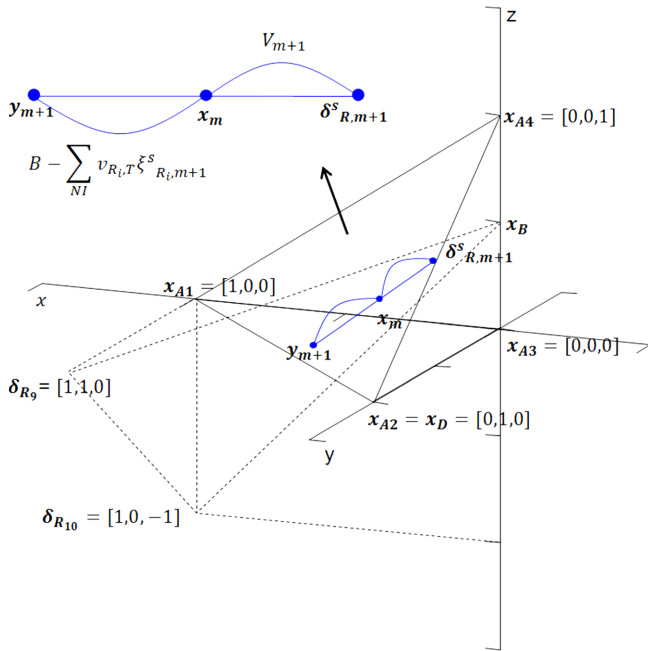


Fig. 3. Visualization of stripping section of reactive distillation.

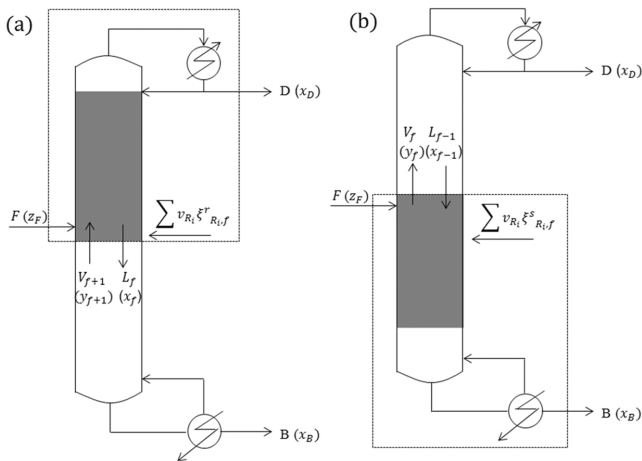


Fig. 4. Material balance of rectifying section including feed stage (a) and stripping section including feed stage (b).

2-3. 반응증류탑 공급단에서의 반응

반응증류탑의 공급 단에서 반응이 일어나는 경우, 탑의 상부에서부터 증류거동을 계산하기 위하여 정류부와 공급 단을 포함한 물질수지 식을 세워 이를 시각화한다. Fig. 4(a)에서 정류부와 공급 단을 포함한 물질수지 식은 다음과 같다.

$$Fz_F + V_{f+1}y_{f+1} = L_f x_f + (D - \sum_{NI} v_{R_i,T} \xi^r_{R_i,f}) \delta^r_{R,f} \quad (17)$$

이 식에서 f 는 공급 단을 의미한다. 식 (17)을 공간상에 나타내면, 공급조성(z_F)과 $f+1$ 단의 기체 물분율(y_{f+1})을 잇는 직선은 공급 단의 액체 물분율(x_f)과 정류부 다중반응차이점($\delta^r_{R,f}$)을 잇는 직선과 한 점에서 만남을 알 수 있다. 이 점은 $x_f \delta^r_{R,f}$ 을 $(D - \sum_{NI} v_{R_i,T} \xi^r_{R_i,f}) : L_f$ 로 내분하고 $\overline{z_F y_{f+1}}$ 을 $V_{f+1} : F$ 로 내분한다. 따라서 알려진 변수들을 이용하여 식 (17)로부터 $f+1$ 단의 기체 물분율(y_{f+1})을 계산할 수 있다.

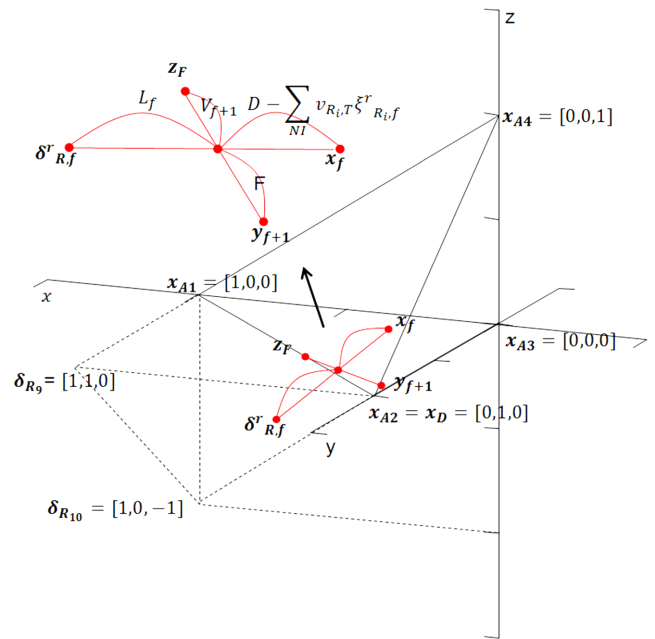


Fig. 5. Visualization of feed stage and rectifying section of reactive distillation.

위에서 들었던 예와 마찬가지로 식 (9)과 (10)의 반응이 반응증류탑에서 일어나고 공급조성이 A1과 A2의 혼합물이며, 탑 상부로 회수하는 물질이 순수한 A2일 때, Fig. 5의 형태로 시각화된다.

탑의 하부에서부터 증류거동을 계산하는 경우, 회수부와 공급 단을 포함한 물질수지 식을 Fig. 4(b)로부터 유도해 이를 시각화한다.

$$Fz_F + L_{f-1}x_{f-1} = V_f y_f + (B - \sum_{NI} v_{R_i,T} \xi^s_{R_i,f}) \delta^s_{R,f} \quad (18)$$

식 (18)을 공간상에 나타내면, 공급조성(z_F)과 $f-1$ 단의 액체 물분

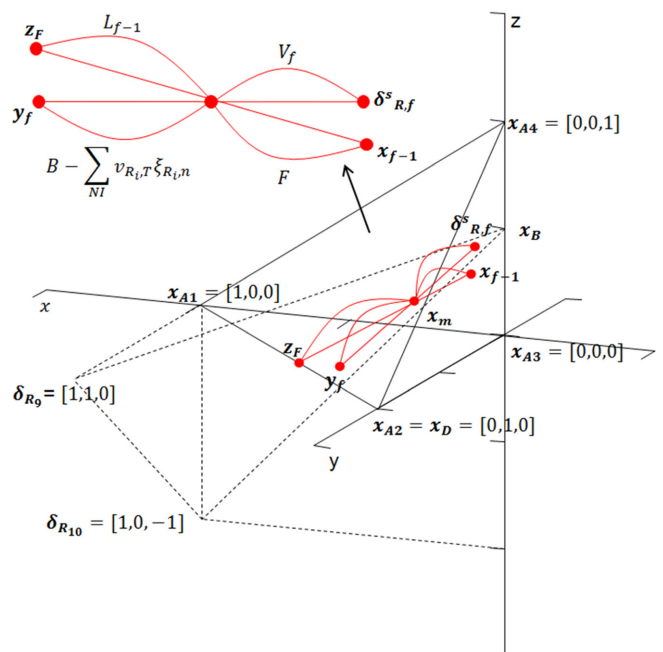


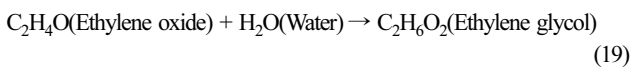
Fig. 6. Visualization of feed stage and stripping section of reactive distillation.

을(x_{f-1})을 잇는 직선은 f단의 기체 물분율(y_f)과 회수부 다중반응차이점($\delta_{R,f}^s$)을 잇는 직선과 한 점에서 만남을 알 수 있고 이는 $y_f \delta_{R,f,m+1}^s$ 을 ($B - \sum_{N=1}^N V_{R,N} T \xi_{R,N,m+1}$) : V_f 로 내분하고 $\overline{z_F x_{f-1}}$ 을 L_{f-1} : F로 내분한다. 따라서 주어진 변수들로부터 f-1단의 액체 물분율(x_{f-1})을 계산할 수 있다.

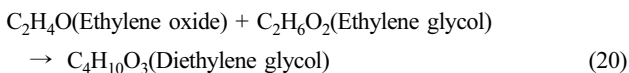
예를 들어 식 (9)과 (10)의 반응이 반응종류답에서 일어나고 공급 조성이 A1과 A2의 혼합물이며, 탑 하부로 회수하는 물질이 A3와 A4의 혼합물일 때, Fig. 6의 형태로 시각화된다.

3. 에틸렌글리콜

에틸렌옥사이드(EO)와 물(W)로부터 에틸렌글리콜(EG)을 합성하는 반응은 반응종류에서 이루어지는 대표적인 반응이며 이는 아래와 같다.



단 이때, 에틸렌글리콜과 에틸렌옥사이드의 반응으로 디에틸렌글리콜(DEG)을 생성하는 부 반응이 발생하고 반응식은 아래와 같다.



pH=10의 산성도에서 주 반응의 속도 식은 다음과 같다[20-22].

$$r_{EG} = k_f a_{EO} a_W \quad (21)$$

$$k_f = 1.9214 \times 10^{11} \exp(-9359.8/T) h^{-1}, T(K) \quad (22)$$

부 반응의 속도 상수 및 식은 다음과 같다[20-22].

$$r_{DEG} = k_f a_{EO} a_{EG} \quad (23)$$

$$k_f = 2.8428 \times 10^{11} \exp(-9359.8/T) h^{-1}, T(K) \quad (24)$$

각 성분과 관련한 열역학 매개변수는 기존의 연구[22]를 참고하였다.

반응 단의 위치와 환류비에 따른 증류거동의 영향을 분석하기 위해, Table 1과 같은 동일한 공급조성, 액체잔류량, 증류량, 증류조성의 조건 하에서 환류비와 반응 단의 위치만 달리하여 증류거동을 Fig. 7, 8, 9와 같이 시각화하였다.

Fig. 10에서 각 Case들의 정류부 다중반응차이점의 위치를 x_D ,

Table 1. Operating conditions of case 1, 2, and 3

	Case 1	Case 2	Case 3
Total stage (including total reboiler)		6	
Geed stage		3	
Feed	100 kmol/hr (saturated liquid)		
Feed composition	x_{EO}	0.250	
	x_W	0.750	
Distillate		50 kmol/hr	
Distillate composition	x_W	0.99<	
Reflux ratio	2	10	10
Liquid holdup in reactive stage		2.5 m ³	
Reactive stage	3	3	2

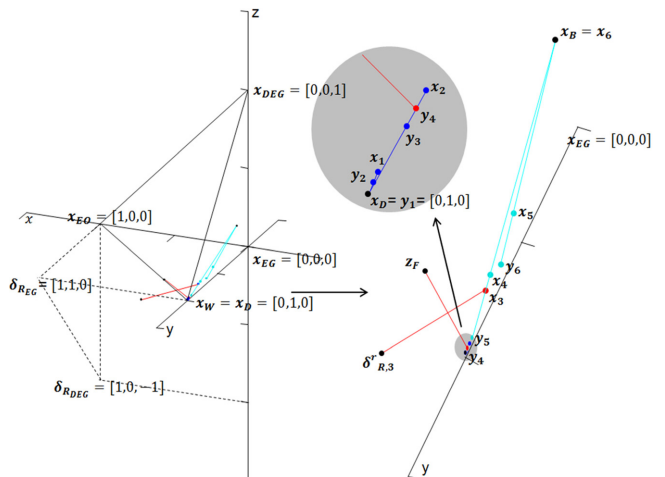


Fig. 7. Composition trajectory of case 1 in Table 1.

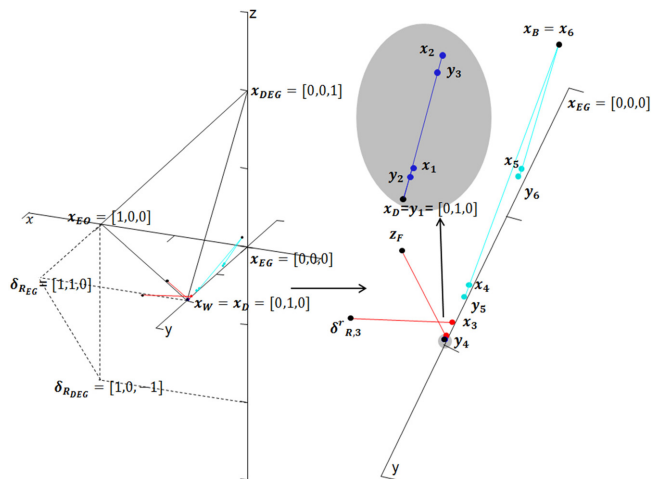


Fig. 8. Composition trajectory of case 2 in Table 1.

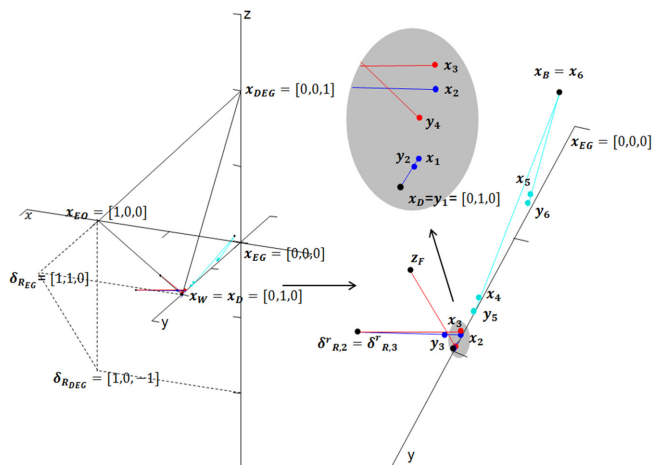


Fig. 9. Composition trajectory of case 3 in Table 1.

$\delta_{R,EG}$, $\delta_{R,DEG}$ 가 이루는 평면에 표시하였다. Case 1과 Case 2를 비교하였을 때, Case 2의 정류부 다중반응차이점이 Case 1에 비해 주 반응의 반응차이점($\delta_{R,EG}$)에 가까움을 알 수 있다. 이를 통해 환류비의 증가가 에틸렌글리콜의 생성을 촉진하고 디에틸렌글리콜의 생성을 억

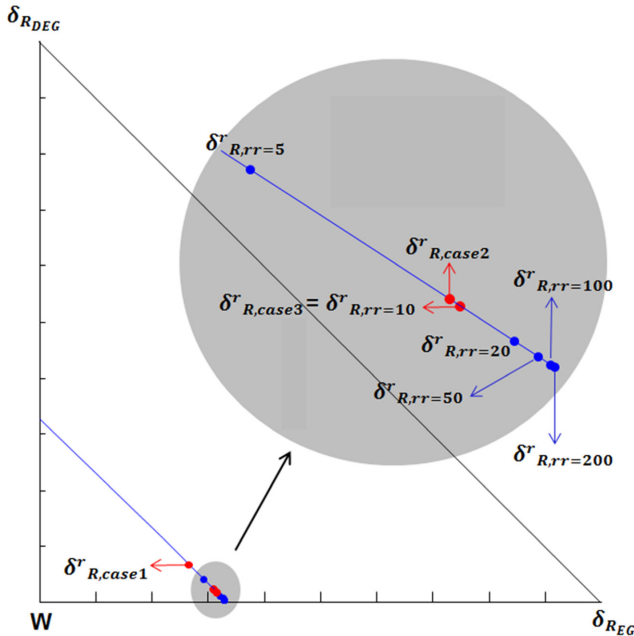


Fig. 10. Multiple reaction difference points of rectifying section with various operating conditions.

제함을 알 수 있다. 하지만 그 양이 매우 작아 원하는 물 조성의 생성물을 반응증류탑 하부에서 회수하기 위해서는 매우 큰 환류비가 필요함을 예측할 수 있다. 또한 Case 2와 Case 3를 비교하였을 때, Case 3의 정류부 다중반응차이점이 Case 2에 비해 주 반응의 반응차이점에 가까운 것을 알 수 있다. 따라서 이로부터 반응 단을 정류부에 설치하는 것이 공급 단에 설치하는 것에 비해 에틸렌글리콜의 생성을 촉진하고 디에틸렌글리콜의 생성을 억제시켜 효과적임을 알 수 있다.

순수한 에틸렌글리콜을 반응증류탑 하부에서 회수하기 위해 필요한 환류비를 알아보기 위해 Case 3와 동일한 조건에서 다양한 환류비에 따른 정류부 다중반응차이점 위치를 x_D , $\delta_{R,EG}$, $\delta_{R,DEG}$ 가 이루는 평면 상에서의 Fig. 10과 같이 나타내었다. 환류비가 증가함에 따라 정류부 다중반응차이점이 부 반응의 반응차이점에서 멀어지며 주 반응의 반응차이점 쪽으로 접근 한다. 특히 100 이상의 환류비에서는 정류부 다중반응차이점이 $\delta_{R,EG}$ 와 W 가 이루는 직선 ($\overline{W\delta_{R,EG}}$)에 근접하는 것으로 보아 반응증류를 통해 디에틸렌글리콜의 생성을 최소화하여 순수한 에틸렌글리콜을 회수할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 기존의 반응평형 조건에서 단일반응만을 고려하는 반응증류의 시각화 연구에서 더 나아가 속도기반 반응모델에서 다중반응을 시각화하는 방법을 제시하였다. 물질수지 식을 통해 각 단의 액체, 기체 물분율과 반응의 정도를 공간상에 나타내고 이들의 관계를 지렛대 법칙을 통해 분석하였다. 이를 통해 다양한 조건 하에서 증류곡선의 거동과 방향성 및 반응의 크기를 예측할 수 있었다.

주 반응과 부 반응이 동시에 일어나고 반응속도모델에 의해서 반응의 크기가 결정되는 에틸렌글리콜 생산공정과 같이 기존의 방법으로는 시각화가 불가능했던 공정을 예로 들어 제시된 방법을 설명하였다. 또한 이를 통해 에틸렌글리콜의 생성을 최대화하고 디에틸렌글리

콜의 생성을 최소화하기 위한 반응 단의 위치와 총 단수 및 원하는 조성의 에틸렌글리콜을 얻기 위한 환류비를 추정해 볼 수 있었다.

본 연구에서 제시한 방법을 통해서 예로 든 에틸렌글리콜 생산공정뿐만 아니라 반응증류탑 내부에서 일어나는 다양한 4성분계 다중반응을 분석하여 이를 시각화할 수 있다. 특히 다중반응 중 하나의 반응이 반응평형에 쉽게 도달하는 경우 각 단의 액체 물분율이 모두 이 반응평형의 물분율에 있기 때문에 더욱 쉽게 반응차이점을 계산할 수 있고 이는 보다 정확한 증류거동의 예측을 가능케 한다. 이러한 반응의 예로는 2개의 속도기반 알킬화반응과 1개의 평형기반 알킬 교환 반응이 동시에 일어나는 4성분계 큐멘(Cumene)의 생산공정이 있다. 따라서 향후의 연구는 이러한 하나의 평형기반 반응을 포함한 다중반응증류의 시각화에 중점을 두고 이루어질 것이다.

감 사

본 연구는 미래창조과학부의 글로벌 프론티어 사업인 차세대 바이오매스 연구단과, 교육부 BK21 플러스의 지원에 의해 수행되었습니다. 이 논문을 윤인섭 교수님의 정년퇴임 기념 논문으로 헌정합니다.

Nomenclatures

a	: Activity
B	: Molar flow rate of a bottom (kmol/h)
$C_{i,n}$: Molar concentration of component i at stage n (mol/m ³)
$C_{R,P}$: Normalized product coefficient vector for reaction i
$C_{R,R}$: Normalized reactant coefficient vector for reaction i
D	: Molar flow rate of a distillate (kmol/h)
F	: Molar flow rate of a feed (kmol/h)
f	: Feed stage
$H_{L,n}$: Liquid holdup of stage n
I	: Number of isomolar reaction
k_f	: Reaction rate constant
L_n	: Molar flow rate of a liquid leaving stage n (kmol/h)
NI	: Number of non-isomolar reaction
r_i	: Rate of reaction for reaction i (kmol/L/h)
V_n	: Molar flow rate of a vapor leaving stage n (kmol/h)
\mathbf{v}_{R_i}	: Reaction stoichiometric coefficient vector for reaction i
$v_{R,T}$: Sum of stoichiometric coefficients for reaction i
$v_{R,T}$: Sum of stoichiometric coefficients of reactants or products for reaction i
v_T	: Sum of reaction stoichiometric coefficients
\mathbf{x}_D	: Molar composition vector of a distillate
\mathbf{x}_n	: Molar composition vector of a liquid leaving stage n
\mathbf{y}_{n+1}	: Molar composition vector of a vapor leaving stage n
\mathbf{z}_F	: Molar composition vector of a feed

Greek Letters

δ_{R_i}	: Reaction difference vector for reaction i
$\delta_{R,n}^r$: Multiple reaction cascade difference vector for rectifying section
$\delta_{R,m+1}^s$: Multiple reaction cascade difference vector for stripping

- section
- $\xi_{R_i,n}^r$: Accumulated molar reaction extent for reaction i at rectifying section (kmol/h)
- $\xi_{R_i,m+1}^s$: Accumulated molar reaction extent for reaction i at stripping section (kmol/h)

References

- Lee, J. W., Hauan, S. and Westerberg, A. W., "Circumventing an Azeotrope in Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(4), 1061-1063(2000).
- Malone, M. F. and Doherty, M. F., "Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(11), 3953-3957(2000).
- Taylor, R. and Krishna, R., "Modelling Reactive Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(22), 5183-5229(2000).
- Sundmacher, K. and Kienle, A., "Reactive Distillation - Status and Future Directions," Wiley-VCH(2002).
- Koo, Y. and Han, M., "Dimethyl Ether Production using a Reactive Distillation Process," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **42**(1), 44-52(2004).
- Sahapatsombud, U., Arpornwichanop, A., Assabumrungrat, S., Praserttham, P. and Goto, S., "Simulation Studies on Reactive Distillation for Synthesis of tert-Amyl Ethyl Ether," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(3), 387-392(2005).
- Ponchon, M., *M. Tech. Mod.*, **13**, 20, 55(1921).
- Savarit, R., *Arts et Metiers.*, **65**, 142, 78, 241, 66, 307(1922).
- McCabe, W. L. and Thiele, E. W., "Graphical Design of Fractionating Columns," *Industrial & Engineering Chemistry*, **17**(6), 605-611(1925).
- Hauan, S., Westerberg, A. W. and Lien, K. M., "Phenomena-based Analysis of Fixed Points in Reactive Separation Systems," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(6), 1053-1075(2000).
- Lee, J. W., Hauan, S., Lien, K. M. and Westerberg, A. W., "A Graphical Method for Designing Reactive Distillation Columns. I. The Ponchon-Savarit method," *Proc. R. Soc. Lond.*, **456**, 1953-1964(2000).
- Lee, J. W., Hauan, S., Lien, K. M. and Westerberg, A. W., "A Graphical Method for Designing Reactive Distillation Columns. II. The McCabe-Thiele Method," *Proc. R. Soc. Lond.*, **456**, 1965-1978(2000).
- Lee, J. W. and Westerberg, A. W., "Visualization of Stage Calculations in Ternary Reacting Mixtures," *Comp. Chem. Eng.*, **24**(2-7), 639-644(2000).
- Lee, J. W., Hauan, S. and Westerberg, A. W., "Feasibility of a Reactive Distillation Column with Ternary Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(12), 2714-2728(2001).
- Lee, J. W. and Westerberg, A. W., "Graphical Design Applied to MTBE and Methyl Acetate Reactive Distillation Processes," *AIChE J.*, **47**(6), 1333-1345(2001).
- Lee, J. W., "Feasibility Studies on Quaternary Reactive Distillation Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(18), 4632-4642(2002).
- Chin, J., Kattukaran, H. J. and Lee, J. W., "Generalized Feasibility Evaluation of Equilibrated Quaternary Reactive Distillation Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(22), 7092-7102(2004).
- Hauan, S., Ciric, A. R., Westerberg, A. W. and Lien, K. M., "Difference Points in Extractive and Reactive Cascades. I - Basic Properties and Analysis," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(16), 3145-3159(2000).
- Lee, J. W., Hauan, S., Lien, K. M. 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).
- Ciric, A. R. and Gu, D., "Synthesis of Nonequilibrium Reactive Distillation Processes by MINLP Optimization," *AIChE J.*, **40**(9), 1479-1487(1994).
- Okasinski, M. J. and Doherty, M. F., "Design Method for Kinetically Controlled, Staged Reactive Distillation Columns," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(7), 2821-2834(1998).
- Chen, F., Huss, R. S., Malone, M. F. and Doherty, M. F., "Simulation of Kinetic Effects in Reactive Distillation," *Comp. Chem. Eng.*, **24**(11), 2457-2472(2000).