

부틸 아세테이트 생산을 위한 외부 공비제 첨가 반응증류: 파일럿 규모 실험을 통한 연구

양정인 · 임홍규 · 임성규 · 백기영 · 한명완[†]

충남대학교 화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2015년 12월 3일 접수, 2016년 8월 12일 수정본 접수, 2016년 8월 17일 채택)

Entrainer Enhanced Reactive Distillation for Production of Butyl Acetate: Experimental Investigation in Pilot-Scale

Jeongin Yang, Honggyu Lim, Sungkyu Lim, Gayoung Baek and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 34134, Korea
(Received 3 December 2015; Received in revised form 12 August 2016; accepted 17 August 2016)

요 약

부틸 아세테이트는 반응증류탑에서 초산과 부탄올의 에스테르 교환반응에 의해 제조된다. 기존의 반응증류 공정은 생성물인 부틸 아세테이트가 내부 공비첨가제로 사용되는데, 이 경우 부틸 아세테이트가 물과 함께 탑상으로 제거된 후 상 분리를 거쳐 반응증류탑으로 환류된다. 이는 생성물인 부틸 아세테이트가 반응영역에 많이 분포하게 하여 반응의 평형 전환율이 낮아지고 이에 따라 생성물의 수율이 저하되는 단점이 있다. 이러한 문제를 외부 공비첨가제를 사용하여 해결하였다. 외부 공비첨가제는 물과 새로운 공비를 형성하여 기존 공정에 비해 탑의 반응영역에서 부틸 아세테이트의 농도를 낮게한다. 본 연구에서는 싸이클로헥산을 외부 공비첨가제로 사용하였을 때와 내부 공비첨가제를 사용하였을 때 부틸 아세테이트의 수율과 생성 속도를 실험과 모사를 통하여 비교하였다. 이를 위하여 파일럿 규모의 반응증류탑으로 실험을 진행하였으며, 실험 및 모사 결과를 통하여 외부 공비첨가제를 사용한 공정이 내부 공비첨가제를 사용한 경우보다 같은 에너지에서 보다 높은 부틸 아세테이트 수율을 나타냄을 보였다.

Abstract – Butyl acetate is produced from acetic acid and butanol via an esterification reaction in reactive distillation (RD). The product, butyl acetate, has been used as an internal entrainer until now. In this case, butyl acetate and water are removed at the top of column and separated into two different phases (organic and aqueous phases) after condensation, and butyl acetate rich organic phase is refluxed into the RD. This method makes butyl acetate remain high at the reactive zone, leading to lower equilibrium conversion and product yield. We introduced an extraneous entrainer to solve the problem. The extraneous entrainer forms a new azeotrope with water. The proposed process provides lower concentration of butyl acetate in the reactive zone than conventional RD processes using an internal entrainer. We compared the yield and production rate of butyl acetate between the proposed and conventional processes through pilot-scale experiments. Experimental and simulation results showed that the proposed process was more efficient than conventional process using internal entrainer.

Key words: Reactive distillation, Pilot, Butyl acetate, Entrainer enhanced

1. 서 론

부틸 아세테이트는 화학 산업에서 중요한 용매로서 많이 사용되고 있으며, 주로 초산과 부탄올의 에스테르화 반응을 통해 얻을 수

있다. 에스테르화 반응은 물 존재하의 화학평형에 의해 제한되는 평형 반응이다. 에스테르화 반응 같은 평형 반응의 경우, 기존의 반응 공정에 비하여 반응 증류 공정을 사용하는 것이 유리하다. 기존의 부틸 아세테이트 합성은 고상의 산 촉매를 사용한 연속 반응 증류탑을 이용한 방법이 많이 연구되었다. 그러나 부탄올과 물 사이의 공비에 의하여 반응증류 공정을 사용하였을 경우 부탄올이 탑상으로 배출되어 이를 다시 분리, 재순환해야하는 문제점이 있다. 즉, 반응 증류를 사용하면, 반응부에서 생산물의 지속적인 제거를 통해 원하는 방향인 정반응으로 화학평형을 이동시킬 수 있다. 그러나 부탄올

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwahn@cnu.ac.kr

*이 논문은 고려대학교 김성현 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.

은 생산물인 물과 최소 공비를 형성하여 물과 함께 탑상으로 제거된다. 만약 부탄올이 반응부에서 완전히 소모되지 않는다면, 반응 전환율은 제한되어 추가적인 분리 공정이 필요할 것이다. 또한 부탄올의 높은 끓는점은 반응영역의 온도에 영향을 준다. 만약 반응영역의 온도가 촉매의 열적 안정성과 밀접하게 연관되어 있다면, 촉매의 활성화 수명이 영향을 받을 것이다. 따라서 물과 공비를 이루는 공비제(entrainer)를 사용하여 부탄올을 반응영역에 머무르게 하고 물만을 제거하는 공비제 첨가 반응증류가 보다 적합한 형태임을 알 수 있다.

공비첨가제는 생성물의 상대휘발도를 증가시키며 분리를 용이하게 하여 반응 증류의 성능을 향상시킨다. 이것은 공비첨가제 첨가 반응 증류 공정(entrainer-enhanced reactive distillation)이라고 불린다. 향상된 물 제거는 반응하지 않은 부탄올이 탑상으로 배출되지 않고 반응영역으로 돌아갈 수 있도록 하여 반응물의 전환율을 높일 수 있다. 공비첨가제가 물과 최소 공비점을 형성하기 때문에, 반응영역의 온도를 낮추어 촉매의 사용을 보다 용이하게 할 수 있다.

최근에 공비첨가제를 이용한 부틸 아세테이트 생산 반응증류 공정에 대한 활발한 연구가 진행되었다[1-10]. Janowsky 등[1]은 예비 반응기와 탈거부를 반응영역으로 하는 반응증류탑을 사용하여 부틸 아세테이트를 합성하는 실험을 하였다. 원료는 예비반응기를 거쳐 탈거부의 상부로 주입되도록 하였다. Hanika 등[2]은 촉매 증류탑 한 개뿐인 모델과, 고정층 반응기와 촉매 증류탑을 합친 모델 두 가지를 연구하였다. 초산과 부탄올의 혼합물은 예열되어 탑의 촉매층과 예비 반응기로 각각 공급되었다. Steinigeweg와 Gmehling[6]은 부틸 아세테이트 생산을 위해서 예비 반응기를 포함한 비균질 촉매 반응 증류 공정 배열을 개발하였다. 그들은 열역학적 성질, 반응 속도, 그리고 반응 증류 시스템을 실제 실험과 공정모사를 통하여 연구하였고, 예비반응기를 갖는 반응증류탑 구조가 성능이 제일 우수하다고 발표하였다. Gangadwala 등[7-9]은 부틸 아세테이트 합성을 위한 여러 가지 개념 설계에 대하여 연구하였고, 예비 반응기와 반응을 하지 않는 정류부와 탈거부를 포함하고 가운데 부분이 반응부인 반응증류탑을 포함하는 배열이 제일 우수하다고 보고하였다. 여태까지 연구된 이 모든 공정에서, 제품인 부틸 아세테이트가 반응부로부터 물 제거에 사용되는 내부 공비첨가제로서 사용되었다. 최근에 조 등[11]은 공정 모사를 통하여 외부 공비제를 사용하여 부틸 아세테이트 제조공정을 개선시킬 수 있음을 보였다. 또한 여태까지 제일 우수하다고 알려진 예비반응기를 갖는 내부 공비제를 사용한 반응증류탑 구조보다 외부 공비제를 사용한 반응증류탑 구조가 보다 우수함을 보고하였다. 그러나 실험적으로 외부 공비제를 사용한 부틸 아세테이트 제조 반응증류 공정이 우수한 것을 보인 연구는 아직 보고된 바가 없다.

외부 공비첨가제를 이용한 반응 증류 공정은 몇몇 논문에서 연구되었다[11-17]. Dimian 등[11]이 지방산 에스테르 합성을 위한 공비첨가제를 기반으로 한 반응 증류 공정을 연구하였다. 이들은 지방산과 이소-프로판올과의 에스테르화 반응에 대한 다른 극성에 따른 다양한 공비첨가제의 효과에 대해서 연구하였다. Suman 등[13]은 에틸렌 글리콜과 초산의 에스테르화 반응에 대한 공비첨가제를 기반으로 한 반응 증류 공정을 연구하였다. Hu 등[16]은 공비첨가제의 역할을 하는 에틸 아세테이트의 탑 상부 순환 대신에, 부틸 아세테이트를 탑의 중간부에서 물을 분리해내는 분리제로 사용하고 sidedraw를 이용한 반응 증류탑을 제안하였다. Wang 등[12]은 부틸 셀로솔브 아세테이트의 생산을 위한 공비첨가제를 이용한 반응증류

공정을 연구하였다.

본 연구에서, 우리는 효율적인 부틸 아세테이트 생산을 위해 외부 공비첨가제를 이용한 반응 증류 공정과 기존의 부틸 아세테이트를 내부 공비제로 사용한 공정을 파일릿 규모의 반응증류 공정 테스트를 통하여 비교 검토하였다. 파일릿 규모 실험과 공정모사를 통하여 외부공비제를 사용함에 따른 반응영역에서의 향상된 물 제거 및 반응 증류탑의 반응부분에 반응물의 농축을 통한 반응증류탑의 성능 향상을 논의하였다.

2. 공비첨가제를 이용한 부틸 아세테이트 생산 반응 증류 공정

2-1. 공비첨가제에 따른 반응증류 공정

Fig. 1에 본 연구에서 다룬 부틸 아세테이트 생성공정의 두 공정도를 제시하였다. 원료는 반응증류탑의 중앙으로 주입된다. 탑상으로 나오는 반응물은 액-액 분리를 통해 물 층과 유기물 층으로 분리된다. Fig. 1(a)는 부틸 아세테이트가 내부 공비첨가제로 사용되는 반응증류탑이고, Fig. 1(b)는 사이클로헥산을 외부 공비첨가제로 사용하는 반응증류탑이다. Fig. 2에서 공비첨가제가 부틸 아세테이트 일 경우 사이클로헥산인 경우 보다 더 많은 물을 포함하는 공비를 형성함을 알 수 있다. 즉 부틸 아세테이트 물 당 물 제거 능력은 사이클로헥산에 비하여 큰 것을 볼 수 있다. 그렇지만 부틸 아세테이트가 반응증류탑의 반응영역에 높은 농도로 존재하게 됨으로서 평형점 제한이 생기고, 이에 따라 평형전환율이 낮아지는 단점이 있다. 즉, 외부공비첨가제로 사이클로헥산을 사용할 경우 부틸 아세테이트에 비해 물 제거 능력은 떨어지지만, 반응 영역에서의 반응평형점을 반응에 유리하게 이동시킨다. 또한, 외부 공비첨가제를 사용함으로써 반응영역의 온도를 120 °C 이하로 낮춰 촉매가 열에 의해 손상되는 것을 방지할 수 있다. 이는 사이클로헥산의 비점(bp: 81 °C)이 부틸 아세테이트의 비점(bp: 127 °C)보다 낮기 때문이다.

2-2. 외부 공비첨가제 선택

본 연구에서 사용된 공비첨가제인 사이클로헥산은 Dimian 등[11]이 제시한 다음과 같은 조건을 고려하여 선정하였다.

1. 물과 함께 비균질 최소 등비 공비점(minimum boiler heterogeneous azeotrope)을 형성해야 한다.
2. 공비제는 물에 대해 용해도가 낮아야 하고, 공비제 내에서의 물의 용해도도 낮아야 한다.

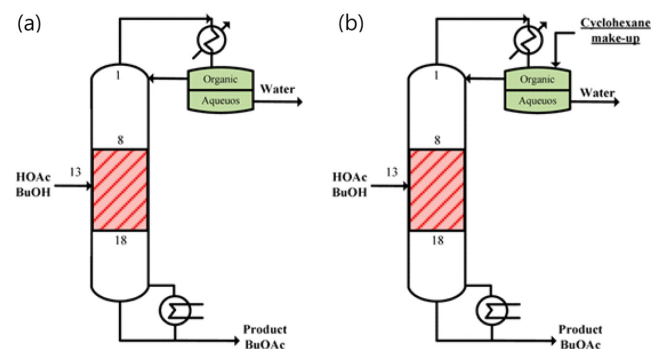


Fig. 1. Entrainer enhanced reactive distillation systems using (a) internal entrainer and (b) extraneous entrainer.

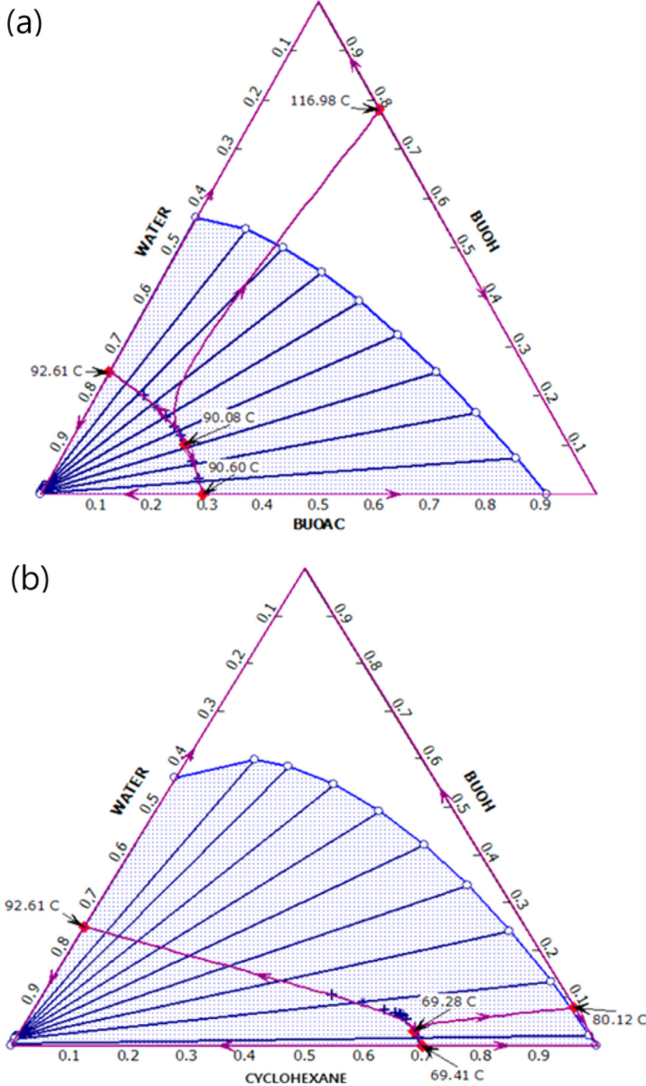


Fig. 2. Ternary diagrams for (a) butyl acetate-water-butanol system and (b) cyclohexane-water-butanol system.

3. 최종 제품으로서 허용될 수 있는 기준 이내로 불순물 농도가 유지되어야 한다.

3. 실험 장치 및 방법

3-1. 실험 재료

초산(HOAc) (glacial, 99.5%)과 n-Butyl alcohol (BuOH) (99.0%)을 반응물로 사용하였고, 내부 공비첨가제로 n-Butyl acetate (99.0%) (BuOAc)와 외부 공비첨가제로 Cyclohexane (99.0%)을 사용하였다. 반응증류의 촉매로 Amberlyst-15 (hydrogen form, cation exchanger)가 사용되었다.

3-2. 실험 장치

Fig. 3에 과일릿 반응 증류 실험 장치의 개략도를 제시하였다. 탑저에 부피 2 L의 재비기와 히팅맨틀을 설치하고 그 위에 내경 24 mm의 증류탑 초자 네 개를 설치하여 전체 높이 2500 mm인 증류탑을 설치하였다. 각 증류탑의 사이에 높이 150 mm의 시료 채취구를 설

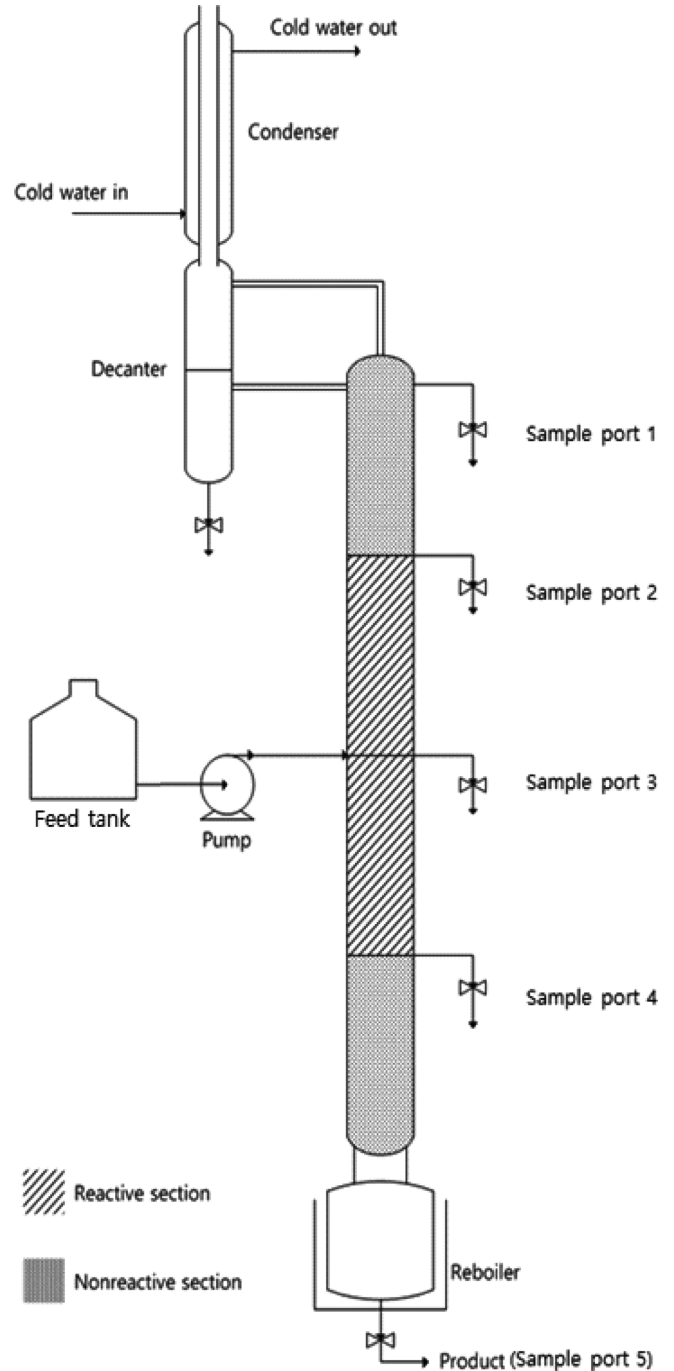


Fig. 3. Schematic diagram of experimental reactive distillation pilot plant.

치하였고 각각 밸브를 달아 액상 시료를 채취하였다. 각각의 시료 채취구와 액-액 분리기에 열전대를 설치하고 디지털 온도측정기에 연결하여 온도를 측정하였다. 탑상 위에 높이 330 mm, 액체 용적 0.07 L의 액-액 분리기를 설치하였다. 액-액 분리기 위에 응축기를 설치하여 탑상으로 나오는 기체를 액화시킨다. 싸이클로헥산의 녹는점이 6.5 °C 이므로 순환조의 온도는 8 °C로 설정하여 싸이클로헥산이 응축기 내부에서 응고되지 않도록 하였다. 히팅맨틀은 10.76 kW의 전력으로 가열하였다. 증류탑의 반응영역인 두 번째와 세 번째 증류탑에는 Amberlyst-15 촉매를 설치하였다. 거즈에 촉매를 각각 4.5 g씩 넣고 밀봉한 뒤 반응물이 촉매와 접촉할 수 있도록 촉매를

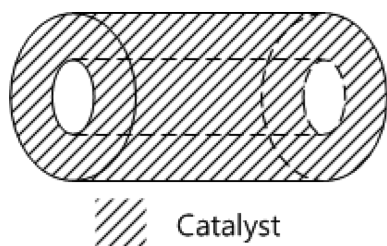


Fig. 4. 'tea-bag' configuration containing catalyst particles.

넣은 거즈를 말아 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 만들어 증류탑 초차 안에 설치하였다. 증류탑 초차 하나에 촉매를 넣은 거즈를 세 개씩 넣고, 거즈의 안쪽 부분으로 액체와 기체가 잘 통과하면서 접촉할 수 있도록 공간을 확보하였다. 반응영역을 제외한 첫 번째와 네 번째 증류탑 초차는 충전물을 채웠다. 충전물은 Sigma-Aldrich사의 Pro-Pak distillation packing을 사용하였다. 패키지의 면적은 0.24 in.²이고 최대 환류 속도는 3.4 L/hr이다. 재비기에서부터 액-액 분리기까지 단열재로 감싸 단열처리를 하여 열손실을 최소화 하였다. 반응물은 그 비점에 따라 원료 주입 단의 위치가 달라지는데, 고비점 원료는 반응영역 위쪽에 주입하여야 반응물 간의 접촉이 잘 되고, 저비점 원료는 반응영역 아래쪽에 주입하여야 접촉이 잘 된다. 본 실험에서의 원료인 초산과 부탄올은 비점이 비슷하므로 두 원료를 혼합 탱크에서 같은 몰수로 혼합한 후 펌프를 이용하여 주입 할 수 있도록 하였다.

3.3. 실험 방법

실험은 액-액 분리기에 실험에 따라 각기 다른 공비첨가제를 채워 넣고, 재비기에 반응물을 채운 후 재비기를 가열하였다. 재비기의 내용물이 기화되어 증류탑의 탑상까지 도달한 뒤 액-액 분리를 통해 환류되면, 원료 주입을 시작하였다. 원료는 반응영역의 가운데로 주입하였고, 원료유속은 1.278과 0.852 mol/hr로 실험하였다. 반응을 통하여 생성된 물은 액-액 분리기에서 지속적으로 제거하였고 제거한 물의 질량을 측정하여 정확한 물의 생성속도를 계산하였다. 또한 재비기의 액위가 일정하게 유지되도록 주기적으로 액위를 확인하여 생성물을 배출시켰다. 재비기와 반응 증류탑 각 단의 온도가 30분 이상 일정하게 유지되면 정상 상태에 도달한 것으로 보아 시료 채취구와 재비기에서 시료를 채취하여 분석하였다.

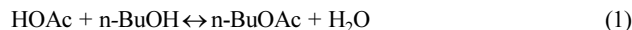
3.4. 분석방법

채취한 시료를 GC로 분석하기 위하여 채취한 시료 1.0 g을 1.4-다 이옥산 1.0 g에 넣어 샘플 용액을 만든다. 시료 분석은 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착된 가스 크로마토그래피(iGC 7200)를 이용하였다. 가스 크로마토그래피를 이용해 초산, 부탄올, 부틸 아세테이트, 싸이클로헥산, 물의 혼합물로 이루어진 샘플의 질량비를 분석하였다. 샘플용액 0.1 μL를 GC에 주입한 후 검출된 크로마토그래피를 분석해 샘플의 물 분율을 계산하였다.

4. 공정 모사

4-1. 반응속도론과 열역학

부틸 아세테이트는 다음의 가역적 반응을 통해 초산과 부탄올의 에스테르화 반응으로 생성된다.



에스테르화 반응은 잘 알려진 2차 가역반응이다. 가상 균질계 모델로서의 반응속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$r_{\text{BuOAc}} = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_{\text{HOAc}} a_{\text{BuOH}} - k_{-1} a_{\text{BuOAc}} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

반응속도상수의 온도의존성은 아레니우스 식에 의해 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \quad (3)$$

식 (2)에서 각각의 매개변수값 (k_1^0 , k_{-1}^0 , $E_{A,1}$, $E_{A,-1}$)은 Table 1에 나타내었다. 반응속도식은 촉매의 양과 반응속도에 선형적 관계를 갖고있다고 여겨진다.

Table 2에서 이 공정에 존재하는 두 개의 2성분 최저비점 불균질 공비혼합물(물-부탄올, 물-부틸 아세테이트)과, 하나의 최저비점 균질 공비혼합물(부탄올-부틸 아세테이트), 그리고 하나의 3성분 최저비점 불균질 공비혼합물(물-부탄올-부틸 아세테이트)을 나타내었다. 본 공정의 비이상 VLE 혹은 VLLE를 설명하기 위해, UNIQUAC 모델이 활동계수로 사용되었다. UNIQUAC 모델의 이원 상호작용 매개변수인 U_{ij} 를 Table 3에, van der Waals 식의 성분 r 과 q 를 Table 4에 나타내었다.

4-2. 공정 모사

ASPEN PLUS를 사용하여 싸이클로헥산을 사용한 반응증류공정과 내부공비제인 부틸 아세테이트를 사용한 반응증류공정을 모사하였다. 기-액 상평형을 위하여 UNIQUAC 식을 이용하였고, kinetic parameter는 Venimadhavan의 자료[3]에 나타난 것을 사용하였다. 증류탑 모델은 ASPEN PLUS의 RADFRAC 모델을 사용하였다. 모사 반응 증류탑은 탑상에서부터 탑저까지 총 28단으로 설정하였으며 반응영역은 8단에서 18단으로 하였다. 공정 압력은 1 atm으로 운전하였고, 원료는 초산과 부탄올을 각각 36 kmol/hr로 반응증류탑에 주입하였다. 탑상으로 나오는 증기는 열교환기를 통해 25 °C로 냉각

Table 1. Kinetic parameters of esterification for the pseudohomogeneous kinetic model

	i	k_i^0 (mol/g·s)	E_A (kJ/mol)
Esterification	1	6.1084×10^4	56.67
Hydrolysis	-1	9.8420×10^4	67.66

Table 2. Composition and temperature of the azeotrope involved in the system at atmospheric pressure

Components	BuOH	BuOAc	Water	Azeotrope temperature (K)	Azeotrope
Water-BuOAc		0.2928	0.7072	334.05	Heterogeneous
Water-BuOH	0.2483		0.7517	365.76	Heterogeneous
Water-BuOAc-BuOH	0.1013	0.2095	0.6892	363.23	Heterogeneous
BuOH-BuOAc	0.7802	0.2198		390.13	Homogeneous

Table 3. Binary Interaction Parameter for UNIQUAC Equation (cal/mol)[21]

$U_{11} = 0.0$	$U_{21} = 68.0083$ (a)	$U_{31} = -343.593$ (b)	$U_{41} = 685.71$ (c)
$U_{12} = 581.1471$ (a)	$U_{22} = 0.0$	$U_{32} = -131.7686$ (d)	$U_{42} = 24.6386$ (e)
$U_{13} = 527.9269$ (b)	$U_{23} = 148.2833$ (d)	$U_{33} = 0.0$	$U_{43} = 712.2349$ (f)
$U_{14} = 461.4747$ (c)	$U_{24} = 82.5336$ (e)	$U_{34} = -298.4344$ (f)	$U_{44} = 0.0$

Table 4. Area and Volume Parameters for the UNIQUAC Equation [19]

Components	r	q
Water	0.92	1.4
Acetic acid	2.2024	2.072
Butanol	3.4543	3.052
Butyl acetate	4.8274	4.196

되어 액-액 분리기로 이동되어 물 층과 유기물층으로 분리된다. 액-액 분리기에서 물 층은 제거되고 유기물 층은 반응증류탑의 탑상으로 환류된다. 재비기 열량은 650 kW로 설정하였고 반응증류탑 내의 촉매량은 100 kg으로 하였다. 외부 공비첨가제를 사용한 모사에서는 증류탑 내부에 사이클로헥산의 순환유속을 56 kmol/hr로 하여 모사를 진행하였다.

5. 결과 및 고찰

외부 공비제를 사용하였을 때와 사용하지 않았을 때의 반응증류 공정을 파일럿 실험을 통하여 비교하였다. 또한 ASPEN PLUS를 이용하여 두 반응증류 공정에 대한 모사를 진행하였고, 두 공정의 경향성을 파악하였다.

Fig. 5에 내부 공비제를 이용한 실험의 반응증류탑의 농도 프로필을 나타내었다. Fig. 5(a)는 원료유량을 1.278 mol/hr, Fig. 5(b)는 원료유량을 0.852 mol/hr로 하였을 때의 농도그래프이다. (a)에서 (b)로 원료유량이 감소함에 따라 (a)보다 (b)에서 부틸 아세테이트의 농도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 또한 (b)의 반응영역에서 내부 공비제 역할을 하는 부틸 아세테이트의 농도가 높아져서 물 제거능력이 향

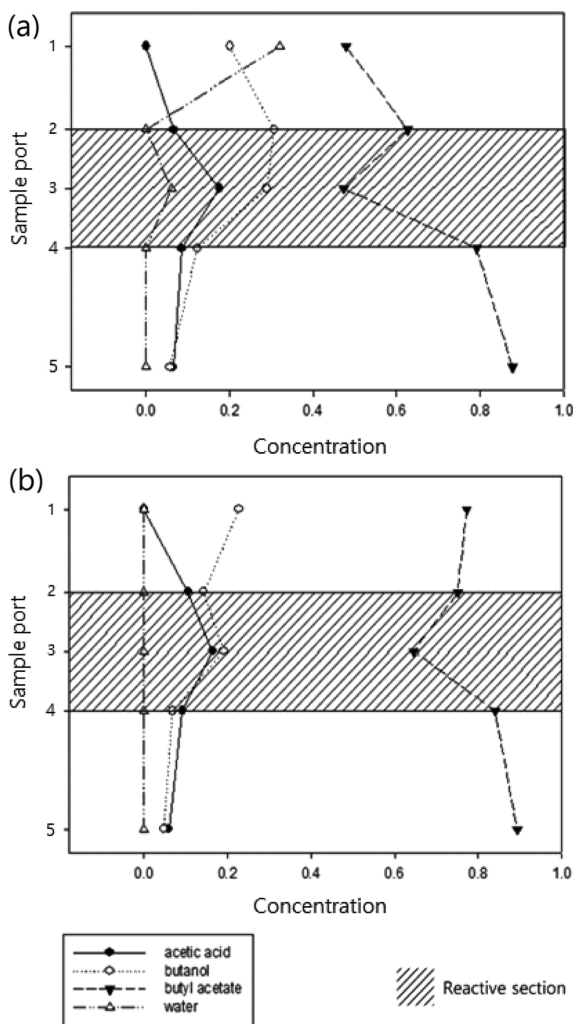


Fig. 5. Experimental column composition profiles of ERD using internal entrainer for same reboiler duty (10.76 kW) and different feed flow rates : (a) 1.278 mol/hr and (b) 0.852 mol/hr.

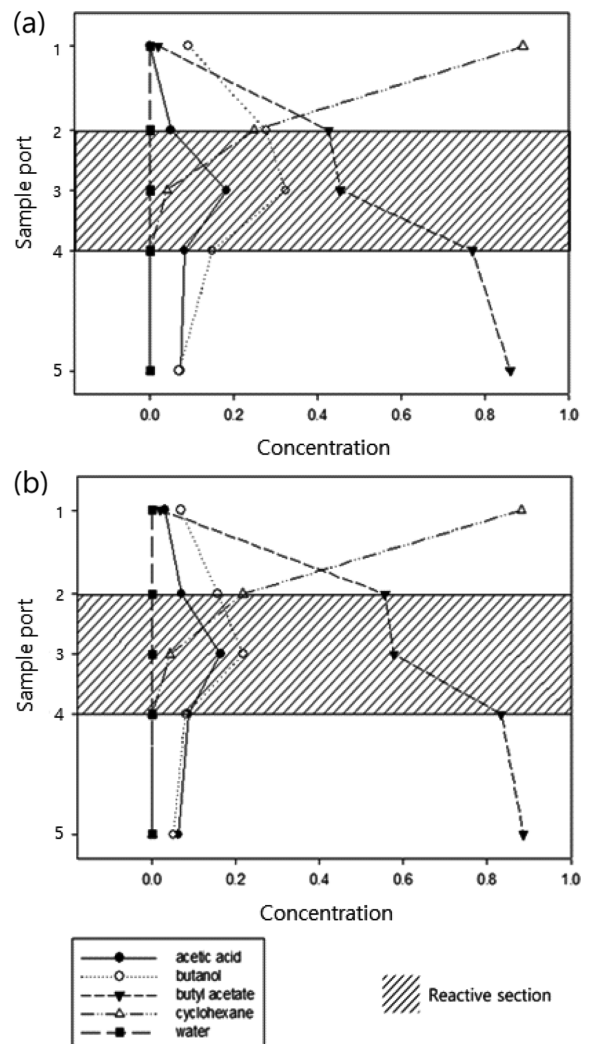


Fig. 6. Experimental column composition profiles of ERD using extra-neous entrainer for same reboiler duty (10.76 kW) and different feed flow rates : (a) 1.278 mol/hr and (b) 0.852 mol/hr.

상되어, 물의 농도도 감소한 것을 볼 수 있다.

Fig. 6은 외부 공비제를 이용한 경우의 반응증류탑의 온도 프로파일이다. Fig. 6(a)는 원료유량을 1.278 mol/hr, Fig. 6(b)는 원료유량을 0.852 mol/hr로 하였을 때 온도그래프이다. 외부 공비제를 사용한 실험 역시 (a)에서 (b)로 원료유량이 감소함에 따라 (a)보다 (b)에서 부틸 아세테이트의 농도가 높아졌다. 하지만 탑상에서는 외부 공비제인 사이클로헥산이 물을 끌고 올라와 높은 농도를 차지하고 있기 때문에 부틸 아세테이트의 농도는 매우 낮다.

실험 결과 같은 재비기 열량에 대하여 원료유량을 증가시켰을 경우 탑 내의 부탄올 및 초산의 농도가 증가하여 부틸 아세테이트의 농도가 전체적으로 감소하였다. 이는 원료량 증가에 따른 전환율 감소에 기인한 것으로 보인다. 그러나 전체 조성 프로파일은 크게 변하지 않는 것을 볼 수 있다. 특히 사이클로헥산의 온도 프로파일은 그대로 유지되는 것을 볼 수 있다. 외부 공비제를 사용한 공정의 경우 증류탑 초상 상부는 공비제인 사이클로헥산의 농도가 크고, 부틸 아세테이트는 탑 하부로 내려갈수록 큰 것을 볼 수 있다. 이에 따라 반응 영역에서의 반응물의 농도가 높아지는 효과를 볼 수 있다. 또한 공비제인 사이클로헥산의 영향으로 증류탑 상부 영역의 온도가 부틸 아세테이트가 내부 공비제로 사용되는 경우에 비하여 낮아지는 것을 볼 수 있다.

원료유속과 공비제의 종류에 따른 각각의 실험에서의 물 제거 속도를 원료 유속에 대한 비율로 하여 나타낸 반응수율을 Table 5에 나타내었다. 물 생성속도는 원료 주입 후 100 min 부터 170 min 까지의 평균 속도로 나타내었다. 측정 결과 사이클로헥산을 사용한 경우가 부틸 아세테이트를 사용한 경우보다 물 생성속도가 확연히 빠른 것을 알 수 있었다. Fig. 2의 삼각도표에 나타난 바와 같이 부틸 아세테이트의 물 제거능력은 사이클로헥산 보다 나은 것을 볼 수 있다. 두 물질의 기화열은 사이클로헥산이 30 kJ/mol, 부틸 아세테이트가 36.28 kJ/mol 이고, 두 물질이 이루는 공비점을 비교하면 같은 에너지를 사용하였을 경우 물 제거 능력은 부틸 아세테이트가 월등히 좋은 것을 볼 수 있다. 그러나 부틸 아세테이트를 사용하는 경우 사이클로헥산을 사용하는 경우에 비해 반응영역에서의 생성물인 부틸 아세테이트의 농도가 높기 때문에 평형점 제한에 의해 반응 속도가 낮아져서 물 생성 속도가 느려진다. 즉, 물 제거 능력으로는 부틸 아세테이트가 좋으나, 반응영역의 부틸 아세테이트로 인해 반응속도가 느려지기 때문에, 사이클로헥산을 사용한 경우에 비하여 수율이 낮게 나타나는 것으로 보인다.

Fig. 7은 원료유량을 0.852 mol/hr로 하였을 때 내부 공비제 실험과 외부 공비제 실험의 증류탑의 온도분포를 비교한 것이다. 탑저의 온도는 거의 유사하지만 탑상으로 올라갈수록 외부공비제 실험의 증류탑 온도가 더 낮은 결과를 보인다. 이는 외부공비제가 반응영역과 탑상에 분포하게 되면서, 탑상과 반응영역에서 높은 비점을 가진 부틸 아세테이트의 농도가 감소하여 온도가 낮아진 것이다. 이로부터 외부공비제를 사용함에 따른 반응영역에서의 온도가 낮음에 따른

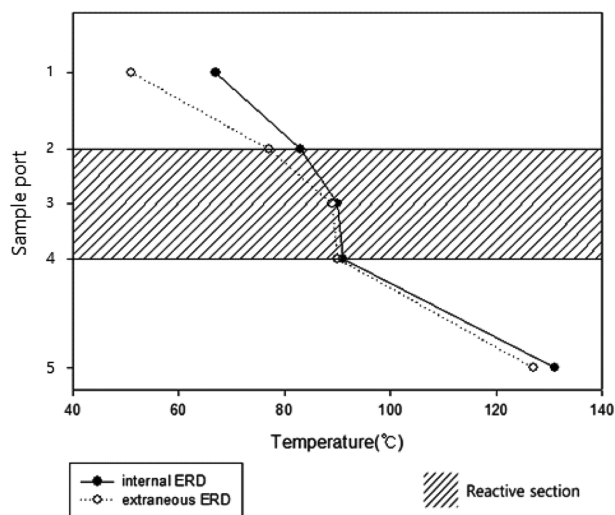


Fig. 7. Experimental column temperature profiles for internal entrainer enhanced distillation column and extraneous entrainer enhanced distillation column.

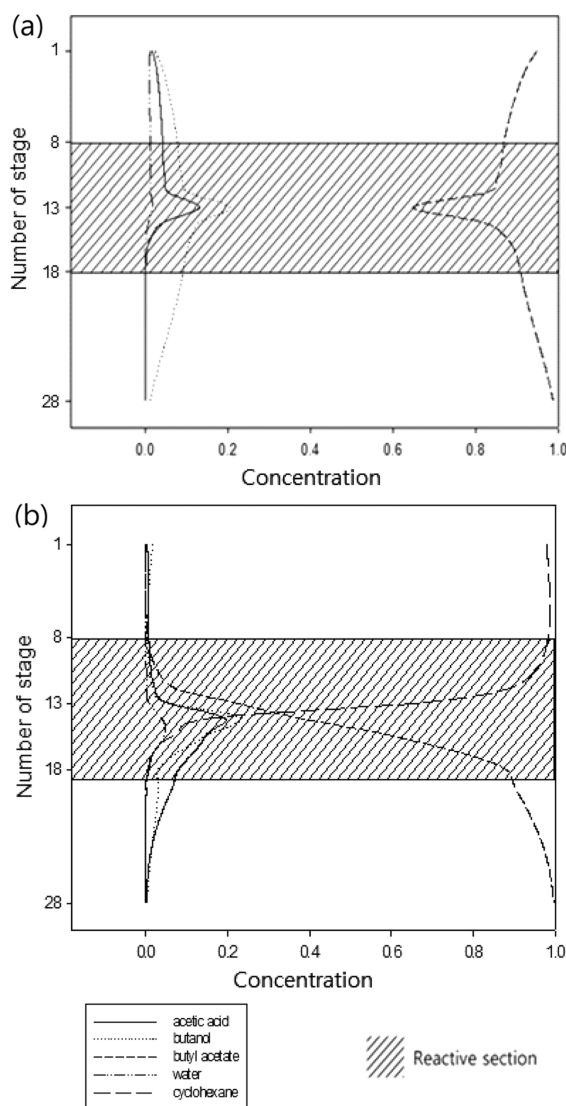


Fig. 8. Simulated column composition profiles for (a) ERD using butyl acetate as an internal entrainer and (b) ERD using cyclohexane as an extraneous entrainer.

Table 5. Experimental comparison of reaction yields between the two processes using internal and extraneous entrainers based on water removal rates

Feeding rate (mol/hr)	Reaction yield (internal entrainer)	Reaction yield (extraneous entrainer)
1.278	0.5363	0.9290
0.852	0.5645	0.9384

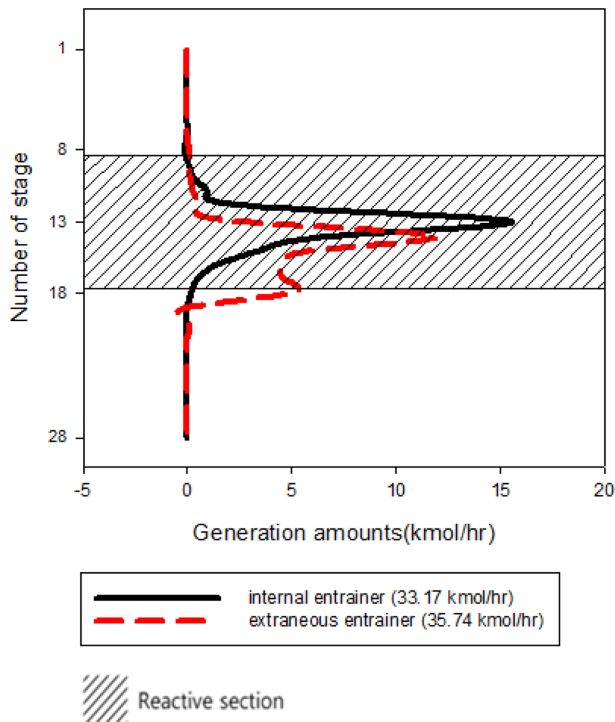


Fig. 9. Simulated generation rate profiles of butyl acetate for ERDs using internal entrainer and extraneous entrainer.

Table 6. Comparison of simulated reaction yields between the two processes using internal and external entrainers

Feeding rate (kmol/hr)	Reaction yield (internal entrainer)	Reaction yield (extraneous entrainer)
72.00	0.9213	0.9926

반응속도의 감소보다, 반응영역에서의 부틸 아세테이트의 농도 감소에 따른 평형점 이동에 의한 반응수율 증가가 보다 크게 작용하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 내부 공비제 실험과 외부 공비제 실험을 ASPEN PLUS로 모사한 농도분포도이다. 두 가지 모사 모두 실험을 통해 얻은 농도 분포도와 유사한 모습을 보였다. Fig. 9는 내부 공비제 실험과 외부 공비제 실험을 ASPEN PLUS로 모사하였을 때 증류탑 내의 제품 생성속도를 비교한 그래프이다. 외부공비제를 사용한 경우에 반응영역에서 더 높은 제품 생성 속도를 보이는 것을 알 수 있다. Table 6은 내부 공비제 실험과 외부 공비제 실험을 ASPEN PLUS로 모사하였을 때 물 제거 속도를 수율로 나타낸 것이다. 외부공비제의 영향으로 인해 두 공정 모사에서 제품 생성속도와 물 제거속도 수율의 차이가 발생한 것으로 볼 수 있다.

6. 결 론

본 연구에서는 부틸 아세테이트를 합성하기 위하여 내부 공비제인 부틸 아세테이트를 사용하는 반응증류와 새로이 제안된 외부 공비제를 사용한 반응증류의 성능을 실험적으로 또한 모사를 통하여 비교하였다. 실험적인 성능 비교를 위하여 파일럿 규모의 반응증류탑을 사용하여 연구를 진행하였다. 이론상 사이클로헥산이 부틸 아세테이트에 비하여 물 제거 효율이 떨어진다. 또한 사이클로헥산을

사용하였을 때 부틸 아세테이트가 사용되었을 경우에 비해 반응영역에서의 온도가 낮아 반응 속도가 낮을 수 있다. 그럼에도 불구하고 같은 재비기 열량에 대해 사이클로헥산을 사용한 경우가 훨씬 더 높은 반응 수율을 보였다. 이는 외부 공비제를 사용함으로써 반응영역에서 부틸 아세테이트에 의한 역반응 효과를 줄이고, 반응물의 농도를 높게 한 것이 반응수율을 높이는 데 보다 크게 작용하기 때문인 것으로 생각된다. ASPEN PLUS를 이용한 공정 모사에서도 같은 에너지 소모량에 대해 내부 공비제를 사용한 공정보다 외부공비제를 사용한 공정이 반응영역에서 부틸 아세테이트가 더 많이 생성하였다.

감 사

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No.20132010201750).

References

- Janowsky, R., Groeble, M. and Knippenberg, U., "Nonlinear Dynamics in Reactive Distillations Phenomena and Their Technical Use," *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Project*, 1997. (Funded by BMBF FKZ 03 D 0014 B0.)
- Hanika, J., Kolena, J. and Smejkal, Q., "Butyl Acetate via Reactive Distillations Modeling and Experiment," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 5205-5209(1999).
- Venimadhavan, G., Malone, M. F. and Doherty, M. F., "A Novel Distillate Policy for Batch Reactive Distillation with Application to the Production of Butyl Acetate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 714-722(1999).
- Zhikai, Y., Xianbao, C. and Jing, G., "Esterification-distillation of Butanol and Acetic Acid," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2081-2088 (1998).
- Bessling, B., Welker, R., Knab, J. W., Lohe, B. and Disteldorf, W., "Continuous Preparation of Esters and Apparatus Therefore," *Ger. Offen.*, 6, *Chem. Abstr.* 2003, 130, 11832v(1999).
- Steinigeweg, S. and Gmehling, J., "n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5483-5490(2003).
- Gangadwala, J., Kienle, A., Stein, E. and Mahajani, S., "Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillations Reaction Kinetics and Process Design Studies," *In ISMR3-CCRE18: Joint Research Symposium of the 3rd International Symposium on Multifunctional Reactors and the 18th Colloquia on Chemical Reaction Engineering*, 2003., pp 191-194. M. Tech. Dissertation, Indian Institute of Technology: Bombay, India(2002).
- Gangadwala, J., Mankar, S., Mahajani, S. M., Kienle, A. and Stein, E., "Synthesis of Butyl Acetate in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(10), 2146-2155(2003).
- Gangadwala, J., Kienle, A., Stein, E. and Mahajani, S., "Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(1), 136-143(2004).
- Cho, M., Jo, S., Kim, G. and Han, M., "Entrainment-Enhanced Reactive Distillation for the Production of Butyl Acetate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 8095-8105(2014).

11. Dimian, A. C., Omota, F. and Blik, A., "Entrainer-Enhanced Reactive Distillation," *Chem. Eng. Process.*, **43**, 411-420(2004).
12. Wang, S. J. and Wong, D. S. H., "Design and Control of Entrainer-Added Reactive Distillation for Fatty Ester Production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 9042-9049(2006).
13. Suman, T., Srinivas, S. and Mahajani, S. M., "Entrainer Based Reactive Distillation for Esterification of Ethylene Glycol with Acetic Acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9461-9470(2009).
14. Hasabnis, A. C. and Mahajani, S. M., "Entrainer-Based Reactive Distillation for Esterification of Glycerol with Acetic Acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 9058-9067(2010).
15. De Jong, M. C., Zondervan, E., Dimian, A. C. and de Haan, A. B., "Entrainer Selection for the Synthesis of Fatty Acid Esters by Entrainer-Based Reactive Distillation," *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 34-44(2010).
16. Hu, S., Zhang, B. J., Hou, X. Q., Li, D. L. and Chen, Q. L., "Design and Simulation of an Entrainer-enhanced Ethyl Acetate Reactive Distillation Process," *Chem. Eng. Process.*, **50**, 1252-1265(2011).
17. Zhang, B. J., Yang, W. S., Hu, S., Liang, Y. Z., Chen, Q. L., "A Reactive Distillation Process with a Sidedraw Stream to Enhance the Production of Isopropyl Acetate," *Chem. Eng. Process.*, **70**, 117-130(2013).
18. Wang, S. J. and Huang, H. P., "Design of Entrainer-enhanced Reactive Distillation for the Synthesis of Butyl Cellosolve Acetate," *Chem. Eng. Process.*, **50**, 709-717(2011).
19. Dortmund Data Bank, DDBST GmbH: Oldenburg, Germany, 2002 (www.ddbst.de).
20. Singh, A., Hiwale, R., Mahajani, S. M. and Gudi, R. D., "Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation. Theoretical and Experimental Studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3042-3052(2005).
21. J. Gmehling, U. OnkenAll., DECHEMA Chemistry Data Series, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection : (a) Vol.1, Part 1b, p 254; (b) Vol. 1, Part 1, p 106; (c) Vol. 1, Part 1b, p 338; (d) Vol. 1, Part 2d, p 157; (e) Vol. 1, Part 2b, p 197; (f) Vol. 1, Part 5, p 147. Components: (1) water; (2) butanol; (3) acetic acid; (4) butyl acetate.