

부틸 아세테이트 합성을 위한 공비첨가제 사용 반회분식 반응증류

양정인 · 전형철 · 한명완[†]

충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2016년 12월 7일 접수, 2017년 2월 14일 수정본 접수, 2017년 2월 22일 채택)

Entrainer-Enhanced Semi-Batch Reactive Distillation for Synthesis of Butyl Acetate

Jeongin Yang, Hyeongcheol Jeon and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received 7 December 2016; Received in revised form 14 February 2017; accepted 22 February 2017)

요 약

부틸 아세테이트는 반응증류탑에서 초산과 부탄올의 에스테르 교환반응에 의해 제조된다. 공비첨가제는 반응영역에서 생성물인 물을 보다 효과적으로 분리할 수 있도록 하여, 반응증류탑의 성능을 향상시킨다. 중소 공장에서 회분식 공정은 연속공정에 비해 보다 유연하게 사용할 수 있다는 점에서 유리하다. 본 연구에서는 부틸아세테이트 합성을 위한 회분식 반응증류 공정과 반회분식 반응증류 공정에 대하여 공정 모사 및 실험을 통하여 연구하였다. 공정 성능 향상을 위하여 공비첨가제 종류, 공정구조에 대하여 조사하였다. 또한 반회분식 반응 증류탑을 연속 운전하여 새로운 순환 운전 방법을 제시하였으며, 이 조업 전략을 사용하여 높은 생산성과 안정한 조업이 가능함을 보였다.

Abstract – Butyl acetate is produced from acetic acid and butanol via an esterification reaction in a reactive distillation column. Entrainer can be used for efficient removal of produced water from the reaction region, leading to significant improvement of the column performance. Batch reactive distillation has clear advantages over continuous one in terms of flexibility and adaptability in a small plant. We studied batch and semi-batch reactive distillation processes through process simulation and pilot-scale experiments. We investigated process configuration and type of entrainer for improvement of the column performance and suggested a novel cyclic operation strategy using the semi-batch reactive distillation column. The cyclic strategy was shown to give relatively high production rate and stable operation.

Key words: Batch, Semi-batch, Reactive distillation, Pilot, Butyl acetate, Entrainer enhanced

1. 서 론

부틸 아세테이트는 주로 용제로 쓰이는 화학제품이며, 향료의 착향 목적으로 사용되기도 한다. 부틸 아세테이트는 주로 초산과 부탄올의 에스테르 교환반응을 통해 얻어진다. 에스테르 교환반응은 물 존재 하에서 화학평형에 의해 제한되는 평형 반응이다. 에스테르 교환반응과 같은 평형반응의 경우, 일반적인 반응공정보다 반응증류 공정을 사용하는 것이 유리하다[1-3]. 기존의 부틸 아세테이트 합성은 주로 고상의 산 촉매를 사용한 연속 반응 증류탑이 사용되었다. 그러나 이 경우 물과 부탄올의 공비에 의하여 부탄올이 탑상

으로 배출되기 때문에 이를 액-액 분리를 이용해 분리하여 재순환해야하는 문제점이 있다. 만약 부탄올이 반응부에서 완전히 소모되지 않는다면, 평형전환율은 제한되어 추가적인 분리 공정이 필요할 것이다. 따라서 물과 공비를 이루는 공비첨가제(entrainer)를 사용하여 부탄올을 반응영역에 머무르게 하고 물만을 제거하는 공비첨가제를 사용한 반응증류가 보다 적합한 형태임을 알 수 있다.

공비첨가제는 생성물의 상대휘발도를 증가시켜 분리를 용이하게 하고, 반응 증류의 성능을 향상시킨다. 이를 공비첨가제를 사용한 반응 증류 공정(Entrainer enhanced reactive distillation)이라고 한다. 향상된 물 제거는 미반응 부탄올이 탑상으로 배출되지 않고 반응영역에 머물도록 하여 반응물의 전환율을 높일 수 있다. 또한 공비첨가제가 물과 최소 공비점을 형성하기 때문에, 반응 영역의 온도를 낮추어 촉매의 사용을 보다 용이하게 할 수 있다.

최근에 부틸 아세테이트 합성을 위한 내부 공비첨가제가 사용된 반응증류 공정에 대하여 많은 연구가 진행되었다[4-12]. Janowsky

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

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.

등[4]과 Steinigeweg 등[5]은 예비 반응기를 이용한 반응증류탑을 사용하여 부틸 아세테이트를 합성하는 실험을 하였다. Gangadwala 등[6-8]은 부틸 아세테이트 합성을 위한 반응증류 공정에서 탑의 가운데 부분에 반응영역이 있고 정류부와 탈거부가 있는 반응증류탑과 예비반응기가 포함된 배열이 가장 우수하다고 보고하였다. 외부 공비첨가제를 사용한 반응 증류 공정은 몇몇 논문에서 연구되었다 [13-22]. Dimian 등[13]은 지방산 에스테르 합성을 위한 공비첨가제 사용 반응 증류 공정을 연구하였다. 이들은 지방산과 이소-프로판올과의 에스테르화 반응에 대한 다른 극성에 따른 다양한 공비첨가제의 효과에 대해서 연구하였다. Wang 등[14]은 부틸 셀로솔브 아세테이트의 생산을 위한 공비첨가제를 사용한 반응증류 공정을 연구하였다. 최근 Cho 등[15]은 부틸 아세테이트의 생성을 위한 연속 반응증류탑 공정모사에서 외부 공비첨가제를 사용하여 공정을 개선할 수 있음을 보였다. Yang 등[16]은 부틸 아세테이트의 생성을 위한 연속 반응증류 공정에서 외부 공비첨가제를 사용한 경우 내부 공비첨가제를 사용한 경우보다 제품 수율이 증가함을 모사와 실험을 통하여 보였다. 이들 연구들은 모두 연속 반응증류 공정에 관한 것이다.

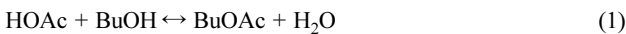
연속 반응증류 공정은 일반적으로 반회분식 공정에 비해 생산성과 에너지 효율이 높다. 하지만 증류탑의 단수와 촉매량이 충분하지 못한 조건에서 연속 반응증류 공정을 사용할 경우, 높은 제품 순도와 수율을 얻기 어렵다. 이러한 경우, 회분식 혹은 반회분식 공정은 연속 반응증류 공정에 대한 유망한 대안이 될 수 있다. 즉, 공정을 신설하지 않고 기존 공정을 활용해야 하는 경우 회분식 반응증류 공정을 사용하여 고순도의 부틸 아세테이트를 높은 수율로 생산할 수 있다.

본 연구에서는 효율적인 부틸 아세테이트 생산을 위한 회분식 반응증류 공정의 구조와 조업조건을 제시하였다. 회분식 반응증류 공정, 내부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정, 그리고 외부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정의 성능을 비교 분석하였다. 반회분식 반응증류 공정을 연속적으로 운전하여 안정적이고 효율적으로 제품을 생산할 수 있는 새로운 운전 방법을 제시하였다. 또한 파일럿 규모의 실험을 통해, 실험에서 얻어진 증류탑의 조성과 물 생성속도 결과와 모사 결과를 비교 분석하였으며, 현장 적용 가능성을 검토하였다.

2. 공비첨가제 사용 회분식 반응증류 공정

2-1. 반응속도론과 열역학

부틸 아세테이트는 다음의 가역반응을 통해 초산과 부탄올의 에스테르 교환반응으로 생성된다.



에스테르 교환반응은 잘 알려진 2차 가역반응이다. 이온교환수지를 사용하여 비균질촉매 에스테르화 반응을 나타내기 위하여 Steinigeweg

Table 1. Kinetic parameters of esterification for the pseudohomogeneous kinetic model [9]

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

와 Gmehling [5]이 제안한 가상 균질계 모델을 사용하였다.

$$r_{BuOAc} = \frac{1}{m_{cat} v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_{HOAc} a_{BuOH} - k_{-1} a_{BuOAc} a_{H_2O} \quad (2)$$

반응속도상수는 다음과 같이 표현될 수 있다.

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

식 (2)의 매개변수값($k_1^0, k_{-1}^0, E_{A,1}, E_{A,-1}$)을 Table 1에 나타내었다. 반응속도식은 촉매의 양과 반응속도에 선형적 관계를 가진다고 가정하였다.

Table 2에서 이 공정에 존재하는 두 개의 최저비점을 갖는 2성분 불균질 공비혼합물(물-부탄올, 물-부틸 아세테이트)과, 하나의 최저비점을 갖는 균질 공비혼합물(부탄올-부틸 아세테이트), 그리고 하나의 최저비점을 갖는 3성분 불균질 공비혼합물(물-부탄올-부틸 아세테이트)을 나타내었다. 본 공정의 비이상 기체-액체 평형(VLE) 혹은 기체-액체-액체 평형(VLLE)를 나타내는 활동도계수 예측을 위해 UNIQUAC 모델을 사용하였다. 이는 선행 연구자들[5],[9]이 UNIQUAC model을 사용한 것을 따른 것이다. UNIQUAC 모델의 이성분계 상호작용 매개변수들은 참고문헌 23과 24에 나타난 값들을 사용하였으며 자세한 각 매개변수들의 값들은 Table 3과 Table 4에 정리하였다.

Table 3. Binary Interaction Parameter for UNIQUAC Equation (cal/mol) [23]

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

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

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

Table 4. Area and Volume Parameters for the UNIQUAC Equation [24]

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

2-2. 외부 공비첨가제의 선정

회분식 반응 증류공정에서 기존에 사용되어 왔던 내부 공비첨가제인 부틸아세테이트를 사용하는 경우와 외부 공비첨가제를 사용한 경우에 대하여 공정성능의 비교 검토를 위하여 적절한 외부 공비첨가제를 선정하였다.

Dimian 등[13]은 공비첨가제를 선정할 때 필요한 다음과 같은 조건을 제시하였다.

1. 물과 비균질 최소 등비 공비점(minimum boiler heterogeneous azeotrope)을 형성해야 한다.
2. 공비첨가제는 물에 대해 용해도가 낮아야 하고, 공비첨가제 내에서 물의 상호 용해도가 감소되어야 한다.
3. 최종 제품으로서 허용될 수 있는 기준 이하로 불순물 농도가 유지되어야 한다.

위의 조건에 부합하는 사이클로헥산을 외부 공비첨가제로서 사용하였다. Fig. 1(a)는 물-부탄올-부틸 아세테이트의 삼각도표이고,

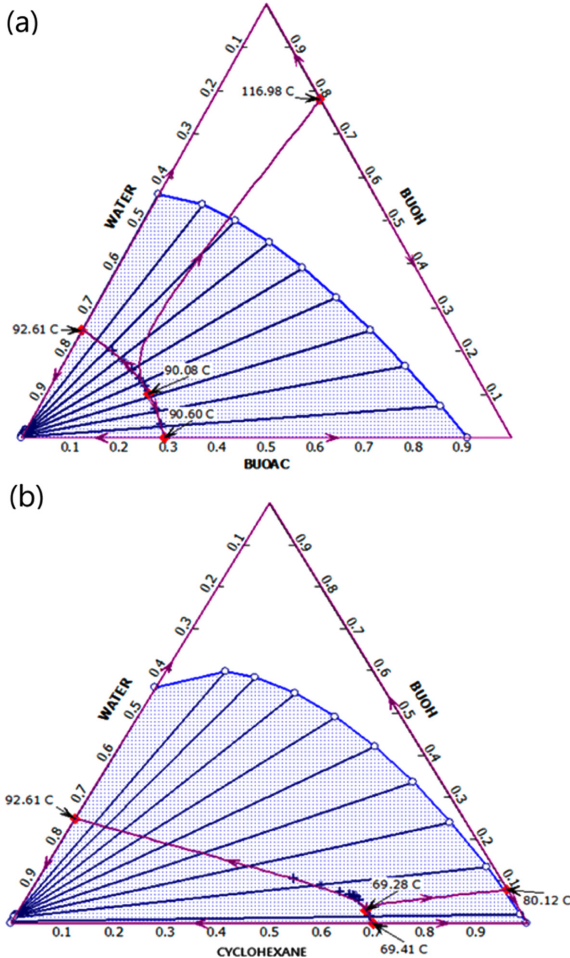


Fig. 1. Ternary diagrams for (a) butyl acetate-water-butanol system and (b) cyclohexane-water-butanol system.

(b)는 물-부탄올-사이클로헥산의 삼각도표이다. 부틸 아세테이트가 사이클로헥산 보다 더 많은 물을 포함하는 공비를 형성한다. 즉 부틸 아세테이트 물 당 물 제거 능력이 사이클로헥산에 비하여 큰 것을 볼 수 있다. 하지만 Cho 등[15] 및 Yang 등[16]은, 연속 반응증류공정에서 부틸 아세테이트를 내부 공비첨가제로 사용할 경우 부틸 아세테이트가 반응증류탑의 반응영역에 높은 농도로 존재하게 됨으로서 평형점 제한이 생기고, 이에 따라 평형전환율이 낮아지는 단점이 있다고 발표하였다. 즉, 외부 공비첨가제로 사이클로헥산을 사용할 경우 부틸 아세테이트에 비해 물 제거 능력은 떨어지지만, 반응 영역에서의 반응평형점을 반응에 유리하게 이동시키기 때문에 외부 공비첨가제를 사용한 반응증류 공정이 내부 공비첨가제를 사용한 반응증류 공정보다 더 높은 제품 수율을 얻을 수 있음을 보였다. 또한, 외부 공비첨가제를 사용함으로써 반응영역의 온도를 120 °C 이하로 낮춰 촉매가 열에 의해 손상되는 것을 방지할 수 있고, 이는 사이클로헥산(비점 81 °C)의 비점이 부틸 아세테이트(비점 127 °C)보다 낮기 때문이라는 것을 밝혔다.

2-3. 회분식 공정 모사

Fig. 2는 회분식 반응증류 공정의 개략도이다. 회분식 공정을 모사하기 위해 만든 정상상태 연속 반응증류 공정은 총 단수 20단의 Aspen plus 프로그램의 RADFRAC 모델을 사용하였다. 반응영역은 7-14단으로 하였고 촉매량은 5 kg으로 하였다. 원료는 초산과 부탄올의 등 물 혼합물로 탑저 탱크에 주입하였고, 액위가 2.91 m가 되도록 주입하였다. 제품 흐름유량은 99 kmol/h로 하여 물이 액-액 분리를 거쳐 1 kmol/h의 유량으로 제거되도록 하였다. 부틸 아세테이트는 내부 공비첨가제로써 탑상과 액-액 분리기에서 순환된다.

Luyben [25]은 Aspen plus와 Aspen dynamics를 이용하여 벤젠/톨루엔/자일렌의 분리를 위한 중간용기 회분식 증류 공정과 그의 제어 장치에 대해 연구하였다. Luyben은 이 연구에서 Aspen plus를

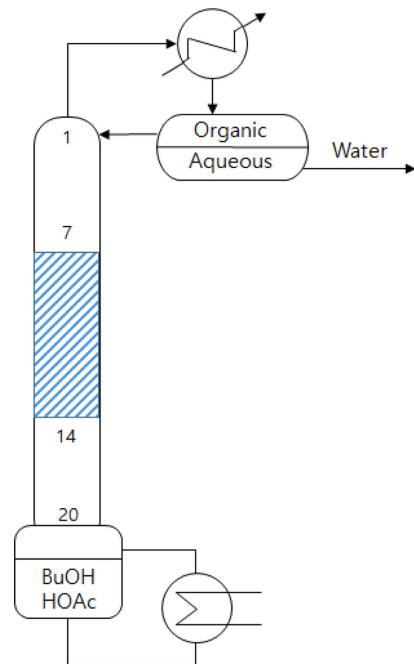


Fig. 2. Schematic diagram for entrainer enhanced batch reactive distillation.

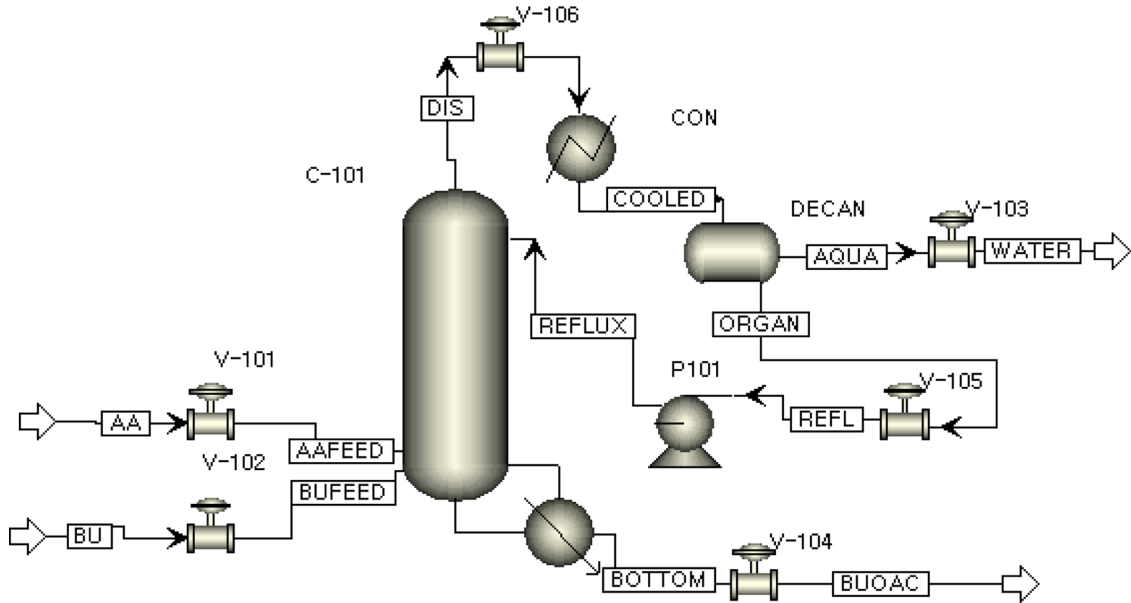


Fig. 3. Steady state process of batch reactive distillation flowsheet from Aspen plus.

사용하여 회분식 증류장치의 초기상태를 모사하여 장치의 정확한 제원을 설정하였고, 이를 바탕으로 Aspen dynamics로 동적 모사를 진행하였다. Zhu 등[26]은 포름산 메틸/메탄올/물의 분리를 위한 회분식 증류 공정을 모사하였다. 이들은 Luyben이 제안한 회분식 방법을 사용하여 조성 제어기와 온도 제어기등을 이용한 동적 모사 모델을 연구하였다.

회분식 공정을 모사하기 위해, Luyben [25]과 Zhu 등[26]이 제시한 방법을 참조하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. 먼저 회분식 공정의 초기조건을 Aspen plus를 이용하여 정상상태의 연속공정으로 만든다. 이때 부탄올과 초산을 재비기에 각각 50 kmol/h로 주입하고, 99 kmol/h의 유량으로 탑저에서 제품을 흘려보내는 정상상태 공정을 만든다. Fig. 3과 같이 회분식 공정의 정상상태 연속공정 공정도를 만들었다. 이 공정을 Aspen dynamics로 보내고, 원료흐름 밸브와 제품흐름 밸브를 닫고 운전을 시작하면 회분식 반응증류 공정을 모사할 수 있다.

회분식 공정의 초기조건을 Table 5와 같은 크기로 설정하여 Aspen dynamics를 이용하여 회분식으로 운전하였다. 재비기 열량을 61.4 kW로 일정하게 한 뒤, 원료 흐름과 제품 흐름을 닫아 회분식의 초기 상태를 만들었다. 재비기의 부틸 아세테이트 농도가 99 mol%에 도달하였을 때 운전을 완료하였다.

2-4. 회분식 공정모사 결과

Venimadhavan 등[9]의 연구에서는, 부틸 아세테이트 생산을 위

Table 5. Geometry of batch reactive distillation and semi-batch reactive distillation

Sump	Height	2 m
	Diameter	2 m
Stages	Diameter	2 m
	Spacing	0.61 m
	Weir height	0.05 m
Decanter	Diameter	0.7 m
	Length	0.7 m

하여 회분식 반응증류탑을 사용하였고 재비기에서 반응이 일어나는 것으로 설정하였다. 그러나 이 공정은 반응영역에 생성물인 부틸 아세테이트가 높은 농도로 존재하기 때문에 반응속도가 느리고 반응이 완결된 후에도 재비기에 미반응물이 남아있어서 고순도 제품을 탑저에서 얻을 수 없다는 단점이 있다. 이 공정에서 제품을 높은 순도로 생산하기 위해서는, 반응이 완료된 뒤 내용물을 가열하여 탑상으로 흘려보낸 후, 생성물인 부틸 아세테이트보다 비점이 낮은 미반응물을 slopcut으로 제거한 뒤, 탑상에서 높은 순도의 부틸 아세테이트를 얻어야 한다.

Venimadhavan 등[9]의 연구에서 나타난 단점들을 보완하기 위하여 반응영역이 탑의 중앙에 있는 회분식 공정을 제안하였다. 이 공정의 경우 탑저 탱크의 반응물이 증발하여 탑 중앙의 반응영역으로 공급된다. 생성된 부틸 아세테이트는 탑하부에 축적되고, 물은 탑상부로 배출된다. 이와 같이 하여 반응영역에서의 생성물의 농도를 낮추어 반응 평형점이 정방향으로 이동할 수 있도록 하였다. Fig. 4는 시간에 따른 회분식 반응증류탑에서의 각 성분들의 농도 프로필을 나타내었다. Fig. 4(a)와 (b)에서, 반응영역에서의 초산 농도가 부탄올의 농도에 비해 매우 낮다. 이는 초산은 반응영역에서 대부분 반응되어 사라지는 반면, 부탄올은 물과 공비를 이루어 탑상으로 올라가기 때문에 반응영역과 탑상에서 높은 농도를 보인다. 반응영역에서의 부틸 아세테이트의 농도가 낮게 나타나 평형 전환율이 높게 형성되고 탑저탱크에서의 고순도의 제품을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 공정 모사 결과 반응을 시작한 뒤 87.52 h 후 재비기의 부틸 아세테이트 농도가 99 mol%에 도달하였다.

2-5. 반회분식 공정 모사

Fig. 5는 반회분식 반응 증류탑의 개략도이다. (a)는 내부 공비첨가제를 사용한 반응증류이고, (b)는 외부 공비첨가제를 사용한 반응증류이다. 증류탑의 총 단수는 20단으로 하였고, 반응영역은 7단에서 14단으로 설정하였다. 촉매량은 5 kg로 설정하여 초산이 한계 반응물로서 1 kmol/h 이하로 주입될 경우 전환율이 99 mol% 이상 되도록 하였다. 초산은 1 kmol/h의 유량으로 반응영역의 가운데인

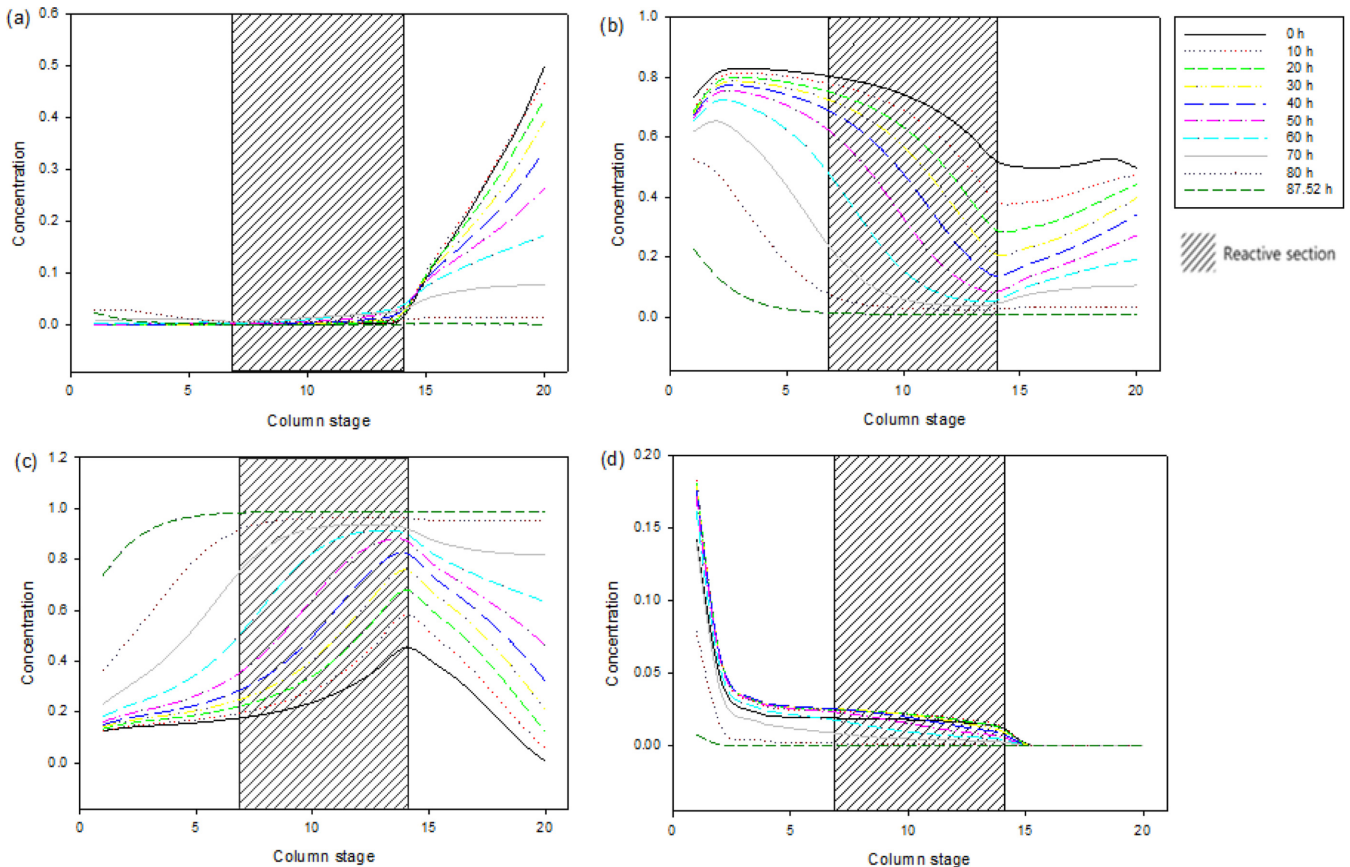


Fig. 4. Column composition profile of entrainer enhanced batch reactive distillation: (a) acetic acid, (b) butanol, (c) butyl acetate, (d) water.

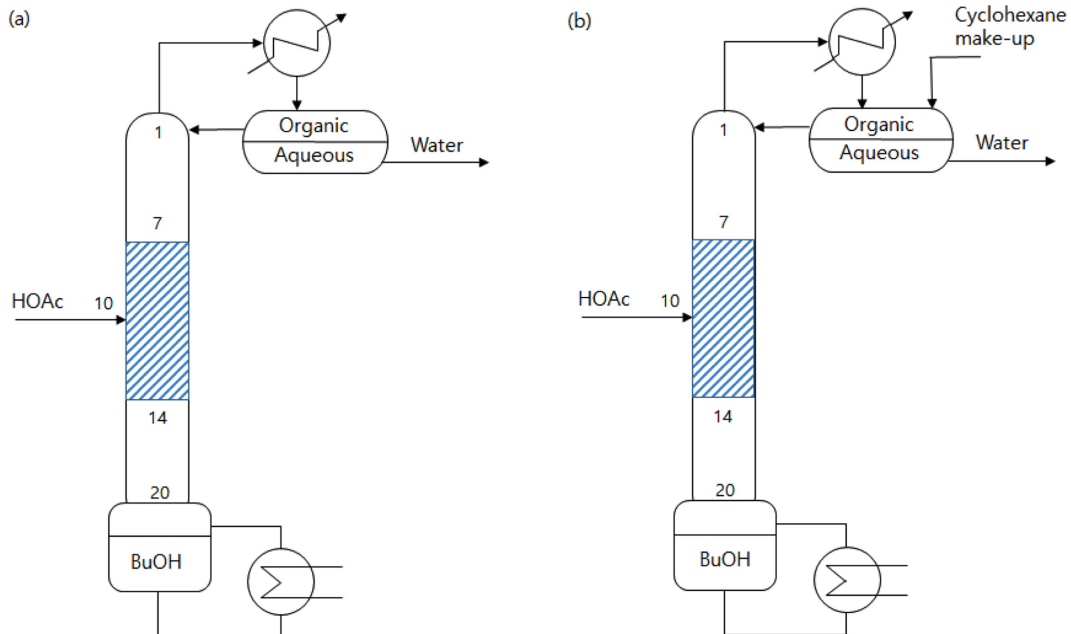


Fig. 5. Entrainer enhanced semi-batch reactive distillation systems using (a) internal entrainer and (b) extraneous entrainer.

10단에 주입하였으며, 부탄올은 탑저 탱크에 액위 1.5 m가 되도록 주입하였다. 부탄올을 탑저에 채우고 초산을 부탄올을 가열할 때, 현열에 의한 추가적인 재비기 열량 소모를 줄이기 위해 부탄올의 온도를 끓는점으로 높인 후 주입하였다. 탑상으로 흘러나가는 생성물은 액-액 분리를 통해 물 층과 유기물 층으로 분리되어 유기물은

환류되고 물은 제거된다. 각 장치의 제원은 Table 5의 회분식 장치와 동일하게 하였다.

부탄올과 초산은 거의 비슷한 비점(초산 116~117 °C, 부탄올 116 °C)을 가지고 있으나, 증류 운전시 부탄올은 부틸 아세테이트와 공비를 형성하여 탑의 상단으로 가려는 경향이 있고, 이에 따라 초

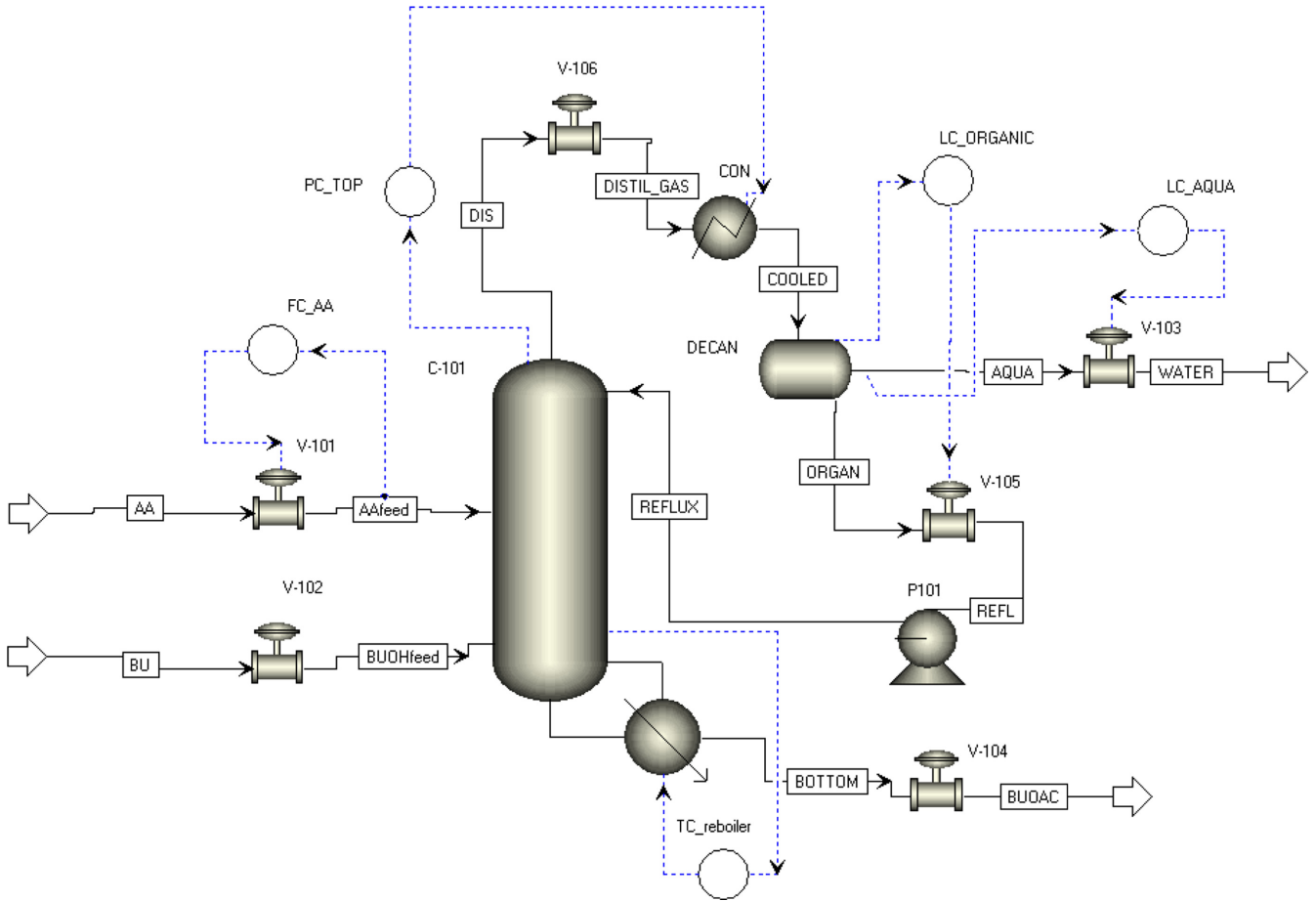


Fig. 6. Aspen Dynamics flowsheet for entrainer enhanced semi-batch reactive distillation.

산은 반대로 탑저로 움직이는 경향이 있다. 따라서 초산이 반응영역의 위로, 부탄올이 반응영역 아래로 주입되는 것이 반응영역에서의 두 반응물의 접촉이 좋아지게 된다. 즉, 이를 반회분식 증류탑에 적용하면 초산을 반응영역으로 연속적으로 한계 반응물로 주입하고, 부탄올을 탑저 탱크에 채운 뒤 운전하는 방법이 효과적이다. 이는 실제 공정에서 초산을 탑저 탱크에 채우고 반응 증류를 진행할 경우에 초산에 의한 장치 내부 부식의 위험이 존재하는 문제도 고려한 결과이다.

Fig. 6은 반회분식 반응증류 공정의 제어구조를 포함한 Aspen Dynamics 공정도이다. 초산 원료 흐름에 유량제어기를 설치하였다. 이는 탑저의 제품 농도가 90 mol% 이상 높아지면 초산 주입유량을 점차 줄이면서 제품 농도가 목표농도인 99 mol%에 더 빨리 도달하도록 하고 초산이 파이프 주입되는 것을 방지하는 역할을 한다. 재비기의 열량은 64.1 kW로 일정하게 하였다. 탑상에는 압력 제어기를 설치하였다. 응축기 열량을 조작하여 탑의 압력을 제어하였다. 액-액 분리기에 물 층과 유기물 층에 각각 액위 제어기를 설치하여 각 층의 액위를 제어하였다.

2-6. 반회분식 공정모사 결과

외부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정 모사에서 시간에 따른 탑의 조성 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 외부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정은 반응을 시작한 뒤 62.32 h 후 제품농도 99 mol%에 도달하였다. 초산은 시간이 지남에 따라 반응영역

역에서의 농도가 점차 상승한다. 이는 반응 초반에 한계반응물로서 초산이 대부분 완전 반응하는데 반해 반응이 진행됨에 따라 초산의 전환율이 점차 떨어지기 때문이다. Fig. 8에 외부 공비첨가제 첨가 반회분식 반응증류 공정의 반응 시간에 따른 물 생성속도를 나타내었다. 조업시간 50 h 까지 물 생성량이 약 1 kmol/h로 일정하게 유지된다. 부틸 아세테이트가 반응영역에 많이 존재하게 되는 50 h 이후부터 물 생성량이 급격히 감소한다.

한편 내부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정은 반응을 시작한 뒤 60.02 h 후 제품농도 99 mol%에 도달하였다. 내부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정 모사에서 시간에 따른 탑의 조성을 Fig. 9에 나타냈다. 내부 공비첨가제를 사용한 공정과 외부 공비첨가제를 사용한 공정의 시간에 따른 조성은 큰 차이를 보이지 않았지만, 내부 공비첨가제를 사용한 공정이 보다 빨리 목표점에 도달하였다. 연속공정에서는 외부 공비첨가제를 사용함으로써 반응영역에서 부틸 아세테이트의 농도가 저하되어 평형전환율이 증가하는 장점이 있다고 보고되었다[15,16]. 하지만 공정 모사 결과, 연속공정이 아닌 반회분식 공정에서는 시간이 지남에 따라 반응영역에서의 부틸 아세테이트 농도가 증가하기 때문에, 외부 공비첨가제를 사용하여 반응영역에서의 부틸아세테이트 농도를 낮추어 평형점을 정방향으로 이동시키는 효과를 얻기 어려운 것으로 나타났다. 오히려 부틸 아세테이트가 싸이클로헥산보다 공비점에서 더 많은 물을 제거하는 좋은 공비첨가제라는 점 때문에 반회분식 공정에서는 내부 공비첨가제를 사용하는 것이 더 효율적으로 나타났다.

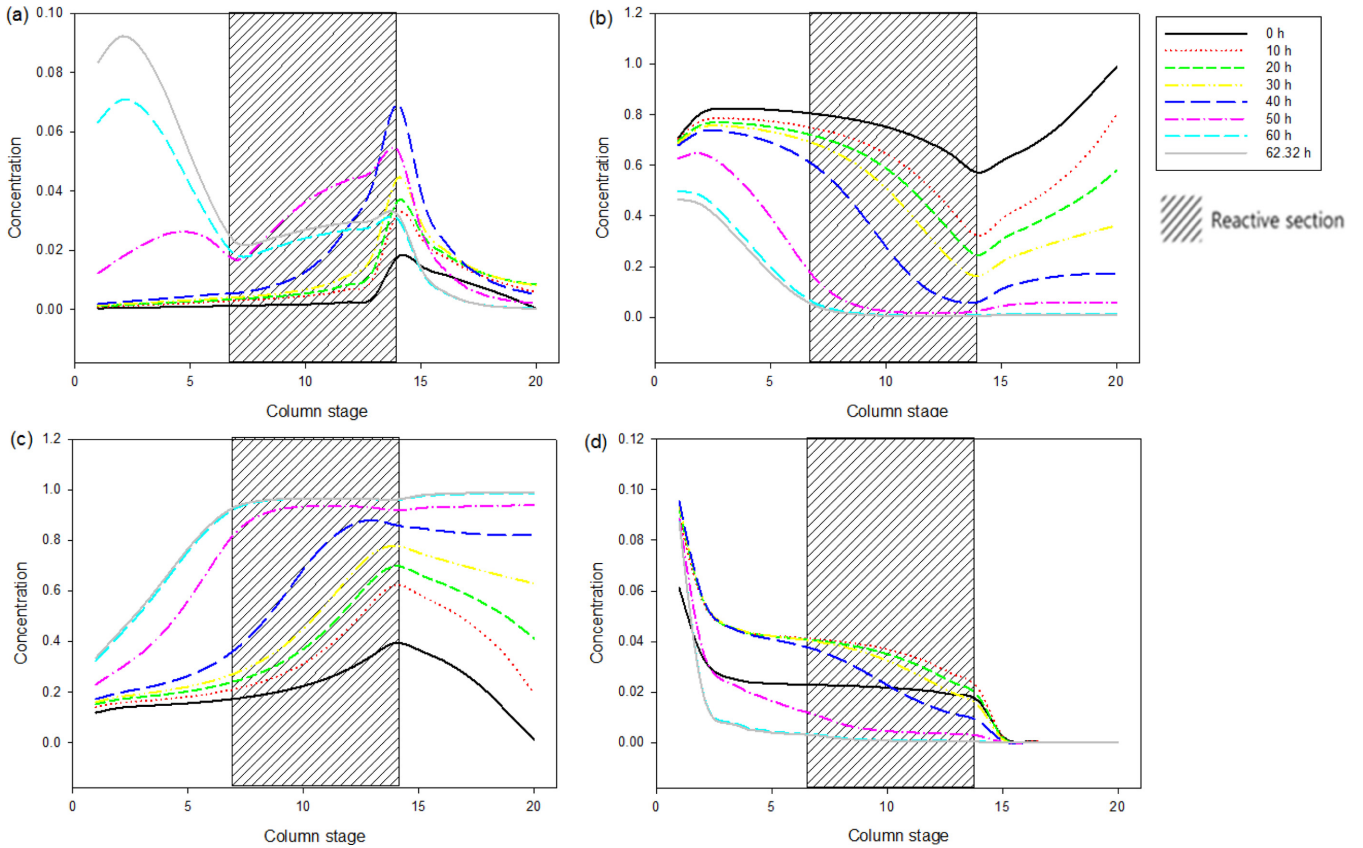


Fig. 7. Column composition profile of extraneous entrainer enhanced semi-batch reactive distillation: (a) acetic acid, (b) butanol, (c) butyl acetate, (d) water.

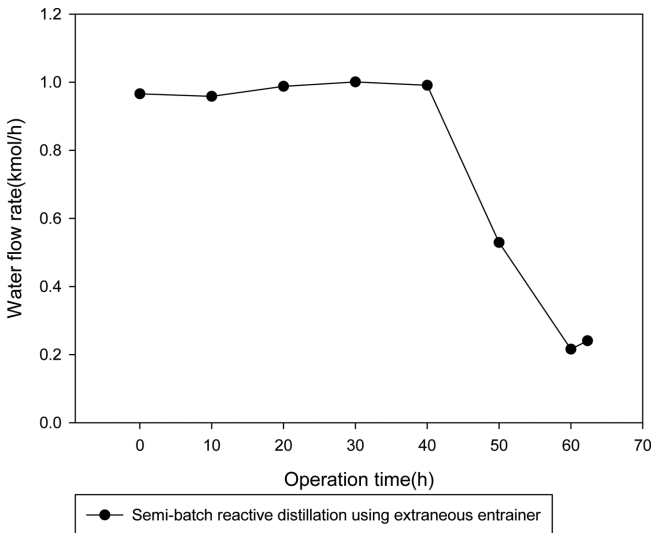


Fig. 8. Water removal rate for extraneous entrainer enhanced semi-batch reactive distillation.

Fig. 10은 내부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정의 물 제거 유량 그래프이다. 외부 공비첨가제를 사용한 공정과 마찬가지로 50 h 까지 물 생성량이 약 1 kmol/h로 유지되다가 50 h 이후 물 생성량이 급격히 낮아지는 경향을 보인다.

2-7. 반회분식 반응증류 공정의 순환운전

반회분식 반응증류 공정을 이용하여 연속 공정과 같이 연속적으로

제품을 생산하기 위해, 순환운전 방법을 제시하였다. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 5단계로 진행되며 5단계를 반복하여 제품을 연속적으로 생산할 수 있다. 먼저 재비기를 일정 열량으로 유지시킨 후 부탄올 주입 흐름 밸브와 제품 흐름 밸브를 잠가 초기상태를 만든다. 재비기의 액위가 1.5 m가 되면 step 2로 넘어간다. V-102 밸브를 잠가 부탄올 입력 흐름을 잠그고, V-101 밸브를 열어 초산의 유량을 주입하며 반응을 진행한다. 반응이 진행되면서 재비기의 부틸 아세테이트 농도가 90 mol%에 도달하면 step 3로 넘어간다. 재비기의 부틸 아세테이트 농도를 빠르게 상승시키기 위해 V-101 밸브를 잠그면서 초산의 입력유량을 서서히 줄인다. 재비기의 부틸 아세테이트 농도가 99 mol%에 도달하면 step 4로 넘어간다. V-104 밸브를 열어 제품을 얻는다. 재비기의 액위가 0.6 m가 되면 step 5로 넘어간다. 다시 V-104 밸브를 잠그고 V-102 밸브를 열어 부탄올을 주입한다. 이때 V-101 밸브도 다시 열어 초산 유량이 1 kmol/h가 되도록 한다. 재비기의 액위가 1.8 m가 되면 step 2로 넘어가서 step 2~5를 반복한다. 순환운전 방법으로 운전한 공정의 각 흐름 그래프를 Fig. 12에 나타냈다. 한 주기당 약 60 h이 소요되었다. 즉, 약 60 h 마다 제품을 생산한다. Fig. 12(a)와 (c)에서 초산의 주입량을 감소시킴에 따라 물 생성량도 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 방법을 사용하여, 순환운전은 규모가 작은 반회분식 공정으로도 연속 공정처럼 안정적이고 연속적으로 제품을 생산할 수 있다는 장점을 갖는다. 즉, 순환운전 방법을 사용하면 회분식 공정의 단점인 각 회분간의 startup과 shut down 절차에 필요한 시간을 대폭 감소시켜 기존의 회분식 공정보다 우수한 생산성을 갖게 된다.

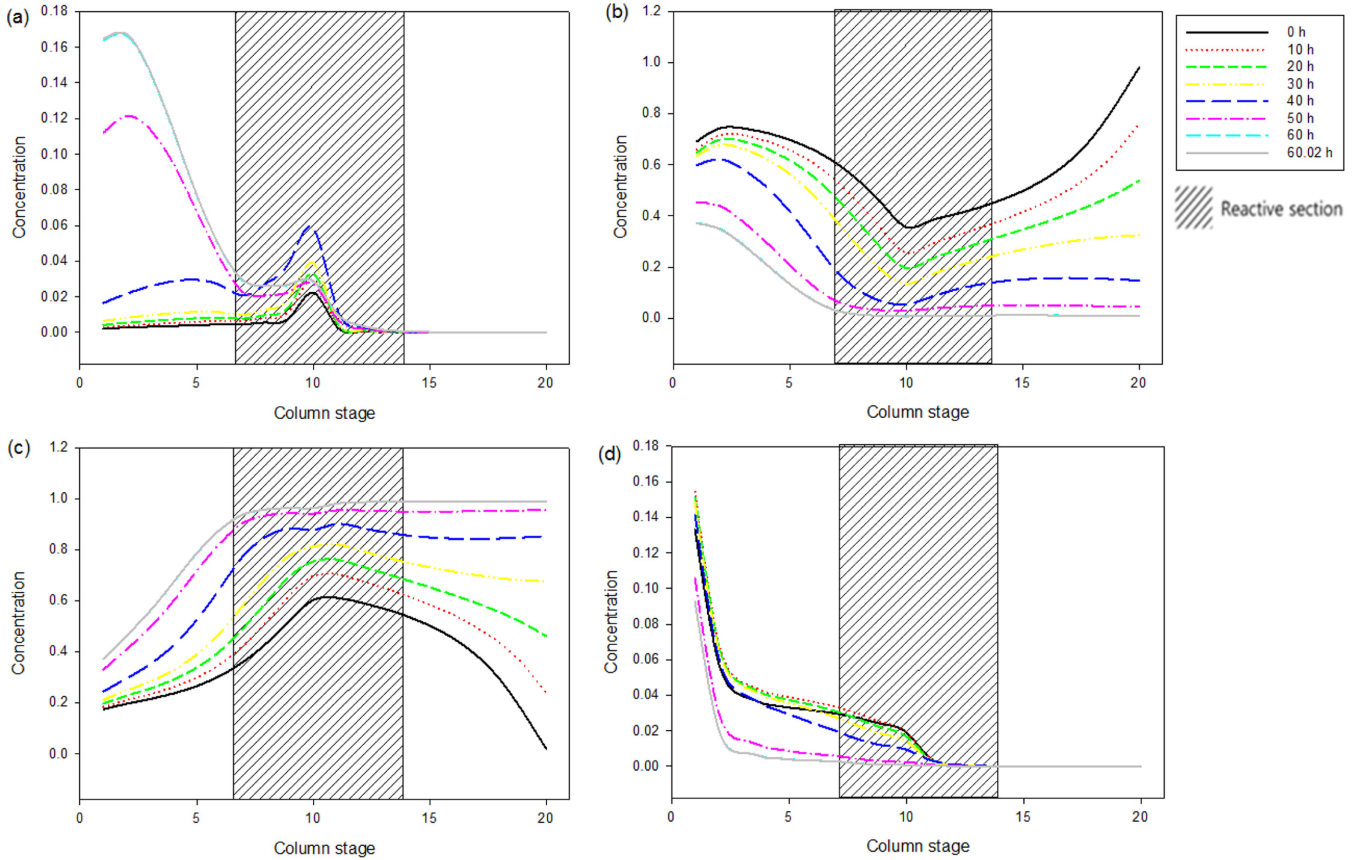


Fig. 9. Column composition profile of internal entrainer enhanced semi-batch reactive distillation: (a) acetic acid, (b) butanol, (c) butyl acetate, (d) water.

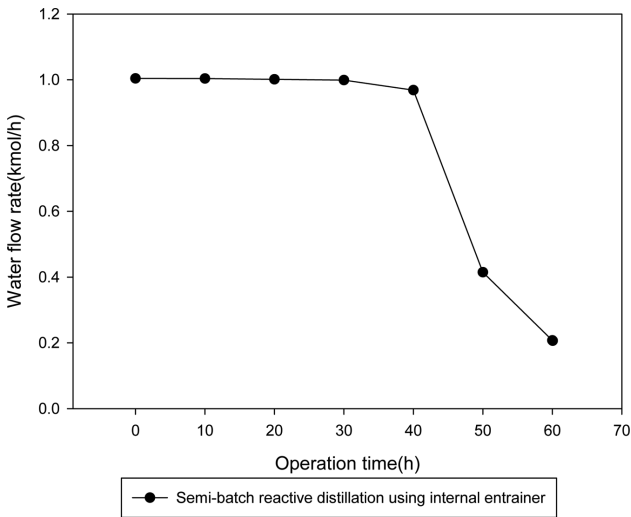


Fig. 10. Water removal rate for internal entrainer enhanced semi-batch reactive distillation.

3. 반회분식 반응증류 실험

파일럿 규모의 실험을 통하여 제안한 공정을 실제 현장에 적용할 때의 문제점들을 검토하고 모사결과와의 비교분석을 진행하였다.

3-1. 실험 재료

n-Butyl alcohol (BuOH) (99.0%)과 초산(HOAc) (glacial, 99.5%)을

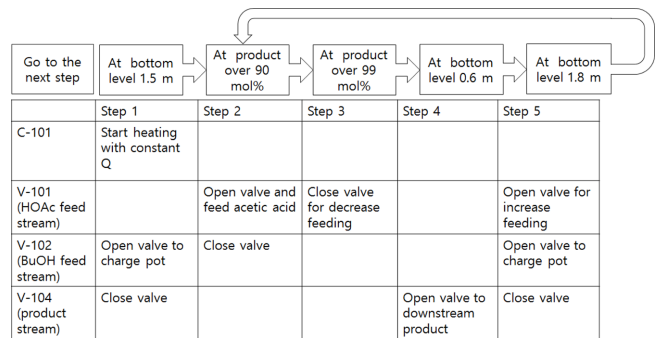


Fig. 11. Cyclic operation procedure for semi-batch reactive distillation.

반응물로 사용하였고, 공비첨가제로 n-Butyl acetate (99.0%) (BuOAc) 를 사용하였다. 반응증류의 촉매로 Amberlyst-15 (hydrogen form, cation exchanger)가 사용되었다.

3-2. 실험 장치

Fig. 13에 파일럿 반응 증류 실험 장치의 개략도를 제시하였다. 부피 2 L의 재비기와 히팅맨틀을 설치하고 그 위에 내경 29 mm의 5단 정류 초차 두 개와 반응영역 초차 한 개를 설치하여 전체 높이 3000 mm인 증류탑을 설치하였다. 각 초차의 사이에 높이 150 mm의 시료 채취구를 설치하였고 각각 밸브를 달아 액상 시료를 채취하였다. 탑상 위에 높이 330 mm, 액체 용적 0.07 L의 액-액 분리기를 설치하였다. 액-액 분리기 위에 응축기를 설치하여 탑상으로 나오는

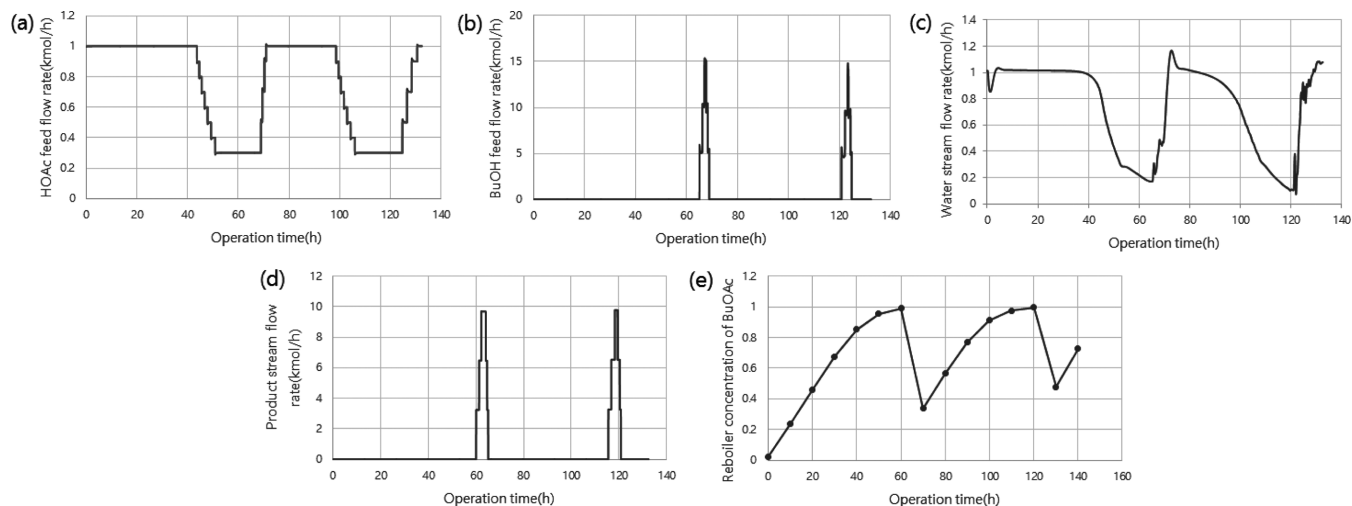


Fig. 12. Dynamic simulation using control structure for cyclic operation: (a) HOAc feed flow rate, (b) BuOH feed flow rate, (c) aqueous phase stream flow rate, (d) product stream flow rate, (e) reboiler concentration of BuOAc.

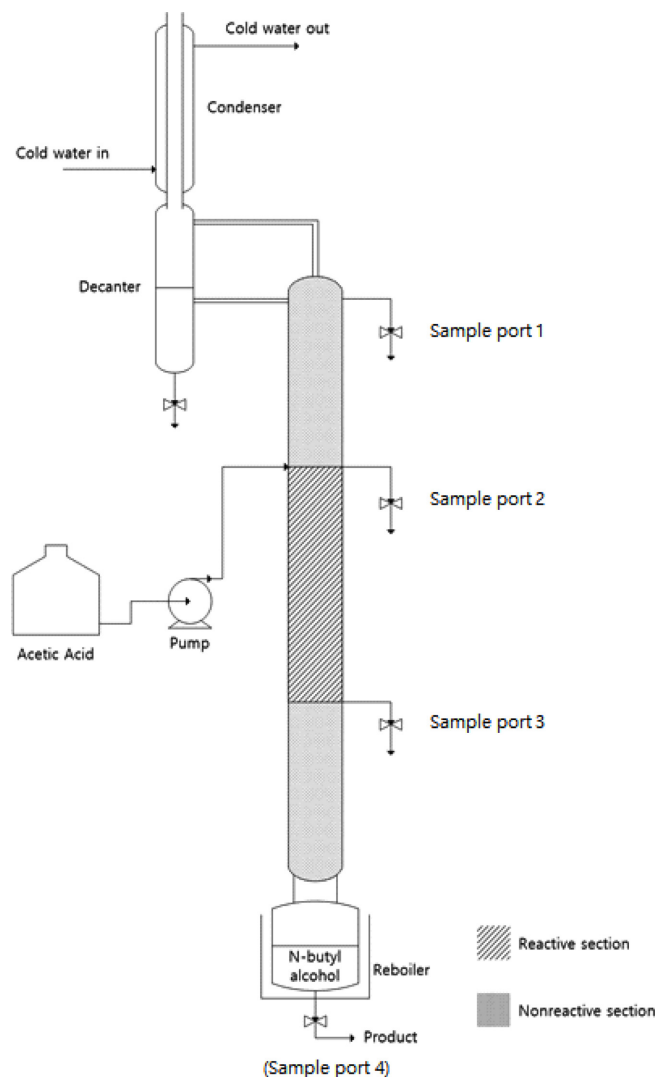


Fig. 13. Schematic diagram of experimental semi-batch reactive distillation pilot plant.

기체를 액화시킨다. 각각의 시료 채취구와 액-액 분리기에 열전대를 설치하고 디지털 온도측정기에 연결하여 온도를 측정하였다. 순환

조의 온도는 10°C 로 설정하였다. 히팅맨은 10.76 kW 의 전력으로 가열하였다. 증류탑의 반응영역인 두 번째와 세 번째 증류탑에는 Amberlyst-15 촉매를 설치하였다. 거즈에 촉매를 각각 12 g 씩 넣고 밀봉한 뒤 반응물이 촉매와 접촉할 수 있도록 촉매를 넣은 거즈를 말아 증류탑 초차 안에 설치하였다. 반응영역 초차에 촉매량이 총 60 g 이 되도록 촉매를 넣은 거즈를 5개 넣고 거즈의 안쪽 부분으로 액체와 기체가 잘 통과하면서 접촉할 수 있도록 공간을 확보하였다. 반응영역의 위와 아래 초차는 5단의 정류구간을 가진 초차로 정류부와 탈거부를 구성하였다. 재비기에서부터 액-액 분리기까지 단열재로 감싸 단열처리를 하여 열손실을 최소화 하였다.

3-3. 실험 방법

액-액 분리기에 부틸 아세테이트를 채워넣고, 재비기에 부탄올을 500 g 넣은 후 재비기를 가열하였다. 재비기에 초산을 먼저 넣고 가열할 경우, 고온의 초산에 의해 증류탑 내부의 거즈 등을 부식시킬 수 있기 때문에, 재비기에 부탄올을 먼저 넣고 초산을 한계 반응물로 하여 조금씩 주입한다. 부탄올이 기화되어 증류탑의 탑상까지 도달한 뒤 액-액 분리기를 통해 환류되면, 초산 주입을 시작한다. 초산은 반응영역의 위로 주입하고, LC 펌프를 이용해 원료유속 1.5 ml/min 으로 주입한다. 반응을 통하여 생성된 물은 액-액 분리기에서 지속적으로 제거하였다. 초산을 주입한 뒤 250 min 후 초산 주입을 중단한다. 초산 주입 후 50 min 마다 각 시료 채취구와 재비기에서 시료를 채취하여 분석한다.

3-4. 분석 방법

채취한 시료를 GC로 분석하기 위하여 채취한 시료 1.0 g 을 1,4-Dioxane 1.0 g 에 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, 물의 혼합물로 이루어진 샘플의 질량비를 분석하였다. 샘플용액 $0.1\text{ }\mu\text{L}$ 를 GC에 주입한 후 검출된 크로마토그래피를 분석해 샘플의 물 분율을 계산하였다.

3-5. 실험 결과

실험을 통해 얻은 반응증류탑에서의 각 성분 조성을 Fig. 14에

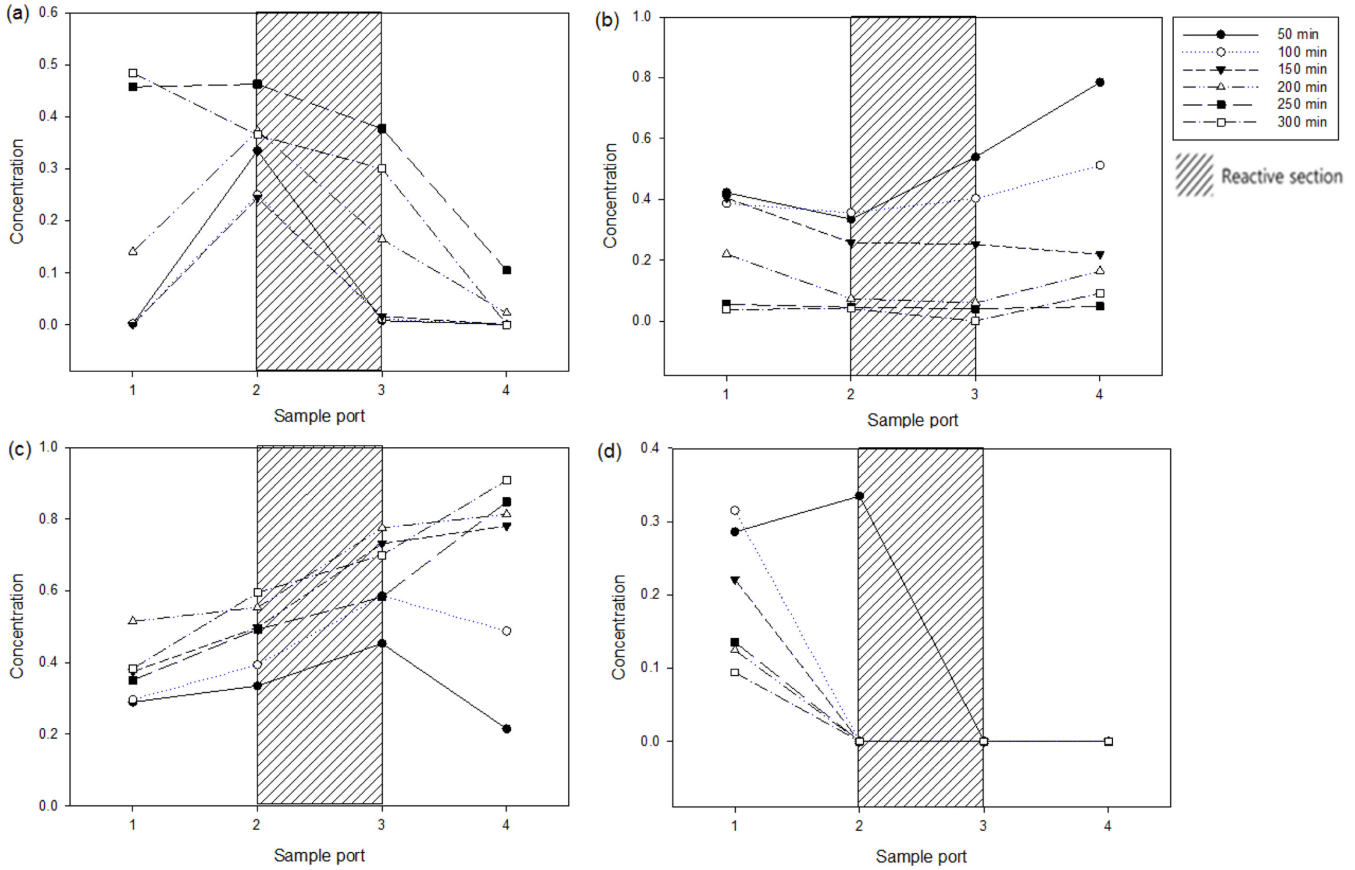


Fig. 14. Experimental column composition profiles of internal entrainer enhanced semi-batch reactive distillation: (a) acetic acid, (b) butanol, (c) butyl acetate, (d) water.

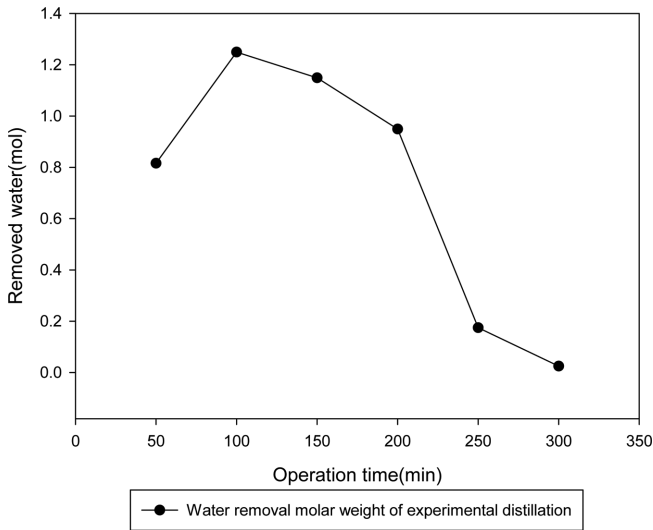


Fig. 15. Water removal rate of experimental distillation.

나타내었다. 실험 결과 각 성분의 시간에 따른 조성 변화는 모사를 통해 얻은 결과와 유사하였다. 반응시간 300 min 에서 재비기의 부틸 아세테이트 농도는 90.8 mol%였다. 모사결과보다 부틸 아세테이트의 농도가 낮은 이유는 운전 300 min 이후 물이 더 이상 생성되지 않아 반응을 종료하여 재비기에 미반응 부탄올이 남았기 때문이다. Fig. 14(c)에서 시간에 따른 부틸 아세테이트의 농도 변화를 볼 때, 반응을 300 min 이후에도 진행하였다면 부틸 아세테이트의 농도가 99%에 가깝게 도달하였을 것으로 보인다.

반응초기에 반응영역에 물이 많은 것은 생성된 내부 공비첨가제인 부틸아세테이트가 적기 때문에 물이 반응영역에서 제거되는 데 어려움이 있기 때문이다. 반응이 진행되어 부틸아세테이트가 생성되면서 물 제거능력이 향상되어 반응영역에서 물의 농도가 낮아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 15에 시간당 물 제거량을 나타내었다. Fig. 10의 모사 결과와 달리 반응 초기에 물 생성량이 더 적다. 이 역시 모사와는 달리 실험에서는 반응 초기에 액-액 분리의 부틸 아세테이트 양이 부족하여 물 제거량이 적기 때문인 것으로 보인다. 또한 모사결과에 비해 물 제거량이 일정하게 유지되는 구간이 존재하지 않고 곧바로 물 제거량이 줄어든다. 이는 모사 조건에 비해 실험장치의 크기가 작고 탑저 탱크의 초기 부탄올 양이 모사 조건보다 적기 때문이다.

전체적으로 제안한 반회분식 공정의 안정한 조업이 이루어졌으며 모사 결과와 같은 경향성을 보임으로서 실제 공정에 적용할 수 있음을 보였다.

4. 결 론

효율적인 부틸 아세테이트 생산을 위하여 회분식 및 반회분식 증류탑에 대하여 공정 모사 및 파일럿 규모의 실험을 통하여 연구하였다. 또한 반회분식 공정에서 공비첨가제의 종류에 따른 공정성능을 비교 검토하였다.

회분식 공정에서의 최적 반응영역을 검토하였다. 재비기에서 반응이 일어나는 경우 반응이 완료된 후에도 재비기에 미반응물이 남

있어 부틸 아세테이트의 농도가 낮다는 단점이 있다. 반응영역이 탑의 중앙에 있는 경우는 반응영역에서의 부틸 아세테이트 농도가 낮기 때문에 반응평형점이 정방향으로 이동하여 탑에서 제품의 농도가 보다 높게 나타났다.

반회분식 반응증류탑은 부탄올을 처음에 재비기에 넣고, 초산이 한계 반응물이 되도록 낮은 유속으로 연속 공급하는 것이 최적의 구조로 나타났다. 이 공정 구조의 모사를 통해 반회분식 공정은 연속공정보다 조업시간이 길지만, 회분식 공정보다는 조업시간이 줄어든 결과를 보였다. 같은 재비기 열량에 대하여 반회분식 공정에서 내부 공비첨가제를 사용하는 공정이 외부 공비첨가제를 사용하는 공정 보다 조업시간이 단축되는 것으로 나타났다. 이는 연속식 반응증류 공정 결과와 상반되는 것이다. 그 이유는 연속 공정에서는 외부 공비첨가제를 사용할 때, 반응영역에서의 생성물인 부틸 아세테이트의 농도가 낮게 나타나기 때문에 외부 공비첨가제를 사용하는 것이 유리할 수 있으나, 반회분식 공정에서는 시간이 지날수록 탑 내의 조성이 공비첨가제 종류에 상관없이 비슷해지므로 외부 공비첨가제를 사용하는 장점을 부각시키기 어렵기 때문인 것으로 보인다. 반회분식 반응증류탑을 보다 효율적으로 운전하기 위해 순환운전 전략을 제시하였다. 공정 모사를 통하여 순환운전전략을 사용하여 조업시간을 단축하여 생산성을 높이고, 안정한 조업이 가능함을 보였다. 또한 내부 공비첨가제를 사용한 반회분식 반응증류 공정을 파일럿 규모로 실험하여 모사결과와 비교 검토하였다. 실험 결과 안정한 운전이 가능하였으며, 시간에 따른 탑 내의 각 성분들의 조성 변화가 모사 결과와 유사하게 나타났다. 이를 통하여 향후 실제 현장에 적용할 수 있음을 보였다.

감 사

본 연구는 충남대학교 CNU학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

Nomenclature

HOAc	: acetic acid
BuOH	: n-butanol
BuOAc	: n-butyl acetate
H ₂ O	: water
r_{BuOAc}	: rate of reaction for BuOAc formation [kmol/kg·s]
m_{cat}	: mass of catalyst [kg]
k_i	: kinetic constant
k_i^0	: pre-exponential factor
a_i	: activity coefficient of component i
E_A	: activation energy
R	: gas coefficient
P	: pressure
T	: temperature
U_{ij}	: UNIQUAC interaction parameter between components i and j

Reference

1. Koo, Y. and Han, M., "Dimethyl Ether Production using a Reaction-

- distillation Hybrid Process', *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 44-52 (2004).
2. Kim, J., Lim, C., Han, M. and Kim, B., "Preparation of p-Toluene Sulfonic acid Using Reactive Distillation", *Korean Chem. Eng. Res.*, **40**(5), 565-571(2002).
3. Lee, S. and Han, M., "Optimization of the Ethyl Acetate Reactive Distillation Process", *Korean Chem. Eng. Res.*, **40**(2), 159-168(2002).
4. 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).
5. 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).
6. 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.
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. Hanika, J., Kolena, J. and Smejkal, Q., "Butyl Acetate Via Reactive Distillations Modeling and Experiment", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 5205-5209(1999).
11. Zhicai, Y., Xianbao, C. and Jing, G., "Esterification-distillation of Butanol and Acetic Acid", *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2081-2088(1998).
12. 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).
13. Dimian, A. C., Omota, F. and Blied, A., "Entrainer-enhanced Reactive Distillation", *Chem. Eng. Process.*, **43**, 411-420(2004).
14. 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).
15. Cho, M., Jo, S., Kim, G. and Han, M., "Entrainer-enhanced Reactive Distillation for the Production of Butyl Acetate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 8095-8105(2014).
16. Yang, J., Lim, H., Lim, S., Baek G. and Han, M., "Entrainer Enhanced Reactive Distillation for Production of Butyl Acetate: Experimental Investigation in Pilot-scale", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(5), 698-705(2016).
17. 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).
18. Hasabnis, A. C., Mahajani, S. M., "Entrainer-based Reactive Distillation for Esterification of Glycerol with Acetic Acid", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 9058-9067(2010).

19. 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).
20. 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).
21. Zhang, B. J., Yang, W. S., Hu, S., Liang, Y. Z. and 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).
22. 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).
23. Gmehling, J. and Onken, U., 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.
24. Dortmund Data Bank, DDBST GmbH: Oldenburg, Germany, 2002 (www.ddbst.de).
25. Luyben, W. L., "Aspen Dynamics Simulation of a Middle-vessel Batch Distillation Process," *Journal of Process Control*, **33**, 49-59(2015).
26. Zhu, Z., Li, X., Cao, Y. and Wang, Y., "Design and Control of a Middle Batch Distillation Process for Separating the Methyl Formate/methanol/water Ternary System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 2760-2768(2016).