Reactive Reboiler를 이용한 Methyl Acetate를 생산하는 회분반응증류 공정의 최적 운전조건 연구

박병학, 박미진, 문일†
연세대학교 화학공학과

Optimal Operation of a Batch Reactive Distillation Process with Reactive Reboiler For Producing Methyl Acetate

ByungHak Park, MeeJin Park and Il Moon†
Department of Chemical Eng. Yonsei Univ.

서론

반응증류 공정은 전형적인 반응공정과 증류공정을 통합하여 증류탑에서 반응과 동시에 분리를 수행하는 공정이다. 반응증류 공정의 가장 큰 장점은 반응이 가지는 제약과 공비점으로 인한 제약을 효율적으로 극복할 수 있다는 데 있다. 본 연구에서는 에스테르화반응으로 얻어지는 대표적인 물질인 Methyl Acetate를 생산하는 반응 재비기를 사용한 회분반응증류 공정의 상세한 수학적 모델을 구성하여 동적 모사 및 동적 최적화를 수행하였다. 그 결과로 최적의 운전조건을 구할 수 있었다.

본론

1. Batch Reactive Distillation Process

MethylAcetate는 술폰산을 촉매로 하는 액상반응이나 강산성 이온교환 수지에 의한 기액 혼합반응 및 반응물인 Acetic Acid의 autocatalytic Reaction으로 생성된다.[1, 2, 8]

$$CH_3COOH + CH_3OH \quad \leftrightarrow \quad CH_3COOCH_3 + H_2O \qquad \text{---------- (1)}$$

본 연구에서는 반응물인 메탄올과 아세트산이 재비기에 채워져 있고 반응이 재비기에서 일어나면서 증류탑에서 분리가 되어 탑상으로 주생성물인 메틸아세테이트를 생산하는 공정을 동적모사 하였다. 물과 미반응 아세트산은 탑저의 재비기로 모여진다. 메탄올과 MA는 X=0.66에서 공비점을 형성하는 데 MA는 생성됨과 동시에 기화되며 또한 메탄올은 반응으로 인해 소모되기 때문에 반응이 일어나는 단에서의 두 물질의 액상분율은 이보다 낮아지게 된다. 또 생성물인 물과 MA가 빠르게 증류공정에서 제거되기 때문에 반응의 전환율도 상당히 높일 수 있다.

2. Dynamic Modeling and Simulation of Batch RD Process with Reactive Reboiler

공정 장치는 반응 재비기, 증류단, 응축기 및 생성물을 모으는 저장고로 이루어져 있다. 각 장치는 미분 대수 방정식들로 구성되어지며 다음과 같은 가정을 하였다.

- 기상과 액상은 열역학적 평형이다.
- 기상과 액상의 Holdup을 모두 고려한다.
- 단에서의 기상과 액상의 흐름은 수력학식으로 계산된다.
- 기상의 물성은 SRK식을 사용하였고, 액상은 NRTL식으로 혼합의 효과를 계산하였다.
- 반응은 아세트산이 반응물이면서 촉매로 작용하는 경우의 반응속도식을 사용하였다.
- 단수는 18단이다.
- 운전개시 초기에 단에 소량의 반응물 및 생성물이 존재한다.(100mol)

마지막 가정은 현실적인 조건은 아니지만 초기에 채워지는 반응물의 양(200000mol)과 비교하여 무시할 만한 양이라 할 수 있다. 모든 장치의 수학적 모델링 및 모사는 동적 모사기인 gPROMS v2.1.1로 수행하였다.

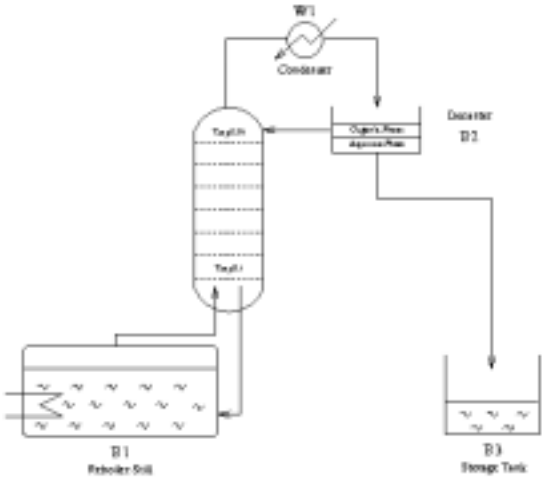


Figure1. scheme of Process

3. Dynamic Optimization using Control Vector Parameterization

Control Vector Parameterization은 비선형 최적화문제를 푸는, 동적 최적화에서 널리 쓰이는 기법중이다. 전체 공정을 구간으로 나누어서 그 구간에서 Control Variable을 상수로 취급하여 최적의 값의 조합을 찾아내는 방법이다. 각 구간의 길이 역시 최적화 되어야 하는 상수이지만 구간의 개수는 고정되어져야 한다. 구간이 많으면 많을 수록 더 상세한 결과를 얻을 수 있는 반면에 CPU Time은 길어지게 된다. 따라서 적절한 구간의 개수를 정하는 것도 상당히 중요한 점이다.

동적 모사를 gPROMS로 수행함과 동시에 동적 최적화 문제는 gPROMS의 하위 프로그램인 gOPT를 이용하여 최적화를 수행하였다. 기존의 연구에서는 최적화를 위해 많은 가정을 통해 단순한 모델로 구성하여 최적화를 수행해 왔다. 하지만 본 연구에서는 기상의 Holdup도 고려하는 등 비교적 상세한 모델을 사용하면서 최적화를 수행하였다.

최적화 문제를 구성하는 데 고려되야 할 변수는 재비기의 열량 Q, 환류비 R이다. 이와 함께 Feed의 온도도 최적화 되었다. 제약조건으로는 원료물질인 메탄올과 아세트산의 전환율이 사용되어 졌다. 따라서 최적화문제는 다음과 같이 구성된다.

Maximize Purity of MA ---------- (2)

$Q_{i,min} \leqq Q_i \leqq Q_{i,max}$ ---------- (3)

$R_{i,min} \leqq R_i \leqq R_{i,max}$ ---------- (4)

$F_{i,min} \leqq F_i \leqq F_{i,max}$ ---------- (5)

(i=1,...,N) ---------- (6)

Constraint

$C_{MAc} \geqq C_{HAc,min}$ ---------- (7)

$C_{MeOH} \geqq C_{MeOH,min}$ ---------- (8)

$\sum t_i = t_f$ ---------- (9)

여기서, N은 최적화 문제의 구간의 개수이다. 본 연구에서는 N=5이상에서 결과값이 크게 다르지 않으므로 N의 값을 5로 놓고 최적화를 수행하였다.

결론

1. 동적 최적화 결과

동적 모사기인 gPROMS를 이용하여 수학적 모델을 구성한 후 위의 최적화 문제를 gOPT를 사용하여 풀어 내어 최적 운전조건에 필요한 다음 공정 변수들의 최적값을 구할 수 있었다.

구간	Reflux Ratio	Reboiler Duty(W)	Process Time
1	80.1	$2.99*10^5$	$3.0*10^4$s
2	11.9	$5.02*10^5$	$3.2*10^4$s
3	11.3	$5.07*10^5$	$3.2*10^4$s
4	14.4	$3.02*10^5$	$3.2*10^4$s
5	20	$3.01*10^5$	$3.2*10^4$s
6	19	$3.05*10^5$	$3.2*10^4$s

Table1. Optimization Results

* Objective Function being Maximized : 0.905

2. 동적모사 결과

최적화 결과에서 구한 운전조건을 적용하여 동적모사한 결과는 다음과 같다.

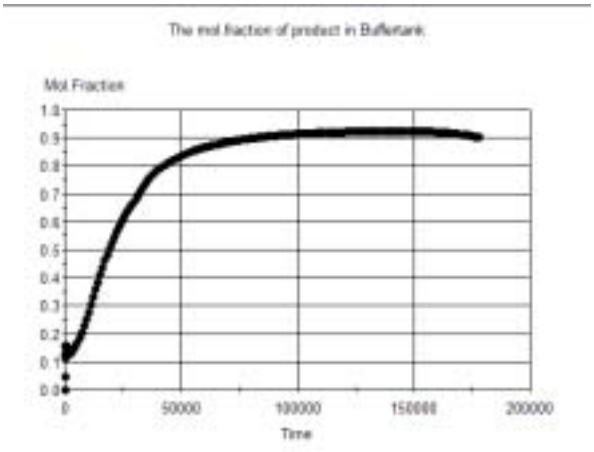


Figure2. Mol Fraction of MA in Product Tank

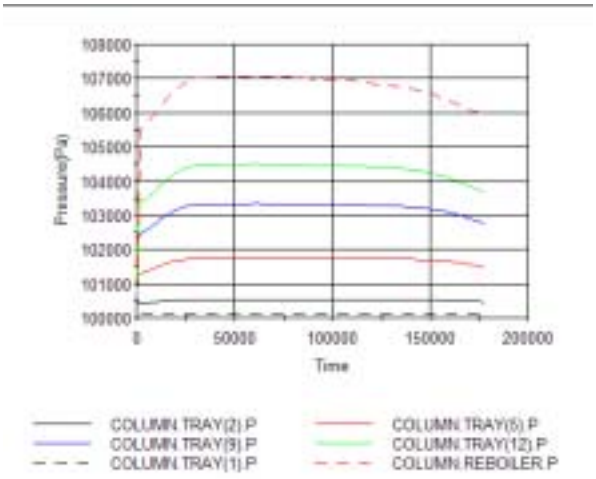
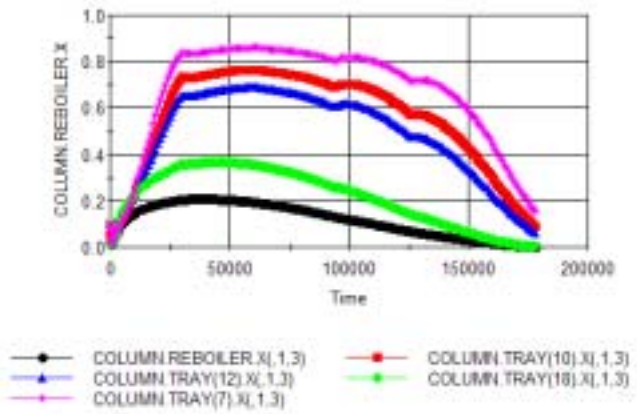


Figure3. Pressure in several trays

Figure2는 메틸아세테이트의 생산물저장탱크에서의 몰분율이다. 공정 끝부분에서 약간 순도가 떨어지는데 그 이유는 시간이 지날 수록 반응 부산물인 물이 많아져서 위로 올라가기 때문이다.

Figure4. The mol fraction of MA in Several trays

Figure5. The liquid mol fraction of all materials in reboiler



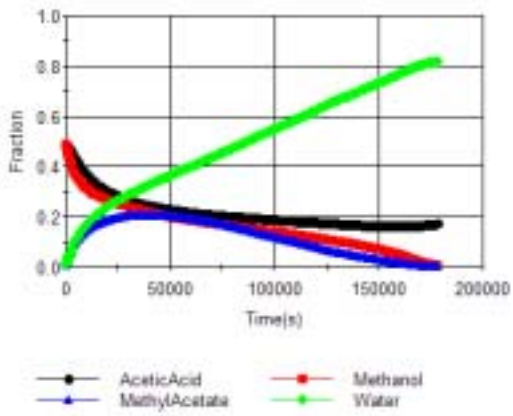


Figure4는 몇몇 단에서의 메틸아세테이트 액상의 몰분율이며, Figure5는 재비기에서의 각 성분의 액상몰분율이다. 여기서 공정이 진행될수록 재비기에서의 물의 몰분율이 늘어나는 것을 알수 있다. 이는 반응이 진행되면서 반응물들이 감소하며, 또 주생성물인 메틸아세테이트는 탑상으로 분리되므로 상대적으로 물이 재비기에 남게 되어 이런 결과가 나오는 것이다.

2. 결과 정리

본 연구의 목적은 운전개시부터의 최적화를 수행하여 최적 운전 조건을 찾아내는 것이었다. 그 결과로 반응 재비기를 사용한 회분 반응증류공정의 운전개시부터 최적 운전조건을 이용하여 동적 모사한 결과 높은 순도의 MA를 얻을 수 있음을 증명하였다.

참고문헌

1. Gregor Fernholz, Sebastian Engell, Andrzej Gorak: "Optimal operation of semi-batch reactive distillation column", Computers & Chemical Eng. vol.24 1569-1575, 2000
2. Agreda, V.H., Partin, L.R., Heise, W.H.: "High purity methyl acetate via reactive distillation", Chemical Engineering Progress, vol.86(2) 40-46, 1990
3. R.Taylor and R.Krishna: "Modelling reactive distillation(Review Paper)", Chemical Engineering Science vol.55 5183-5229, 2000
4. 문 일, 이인범 공역: "체계적인 화학공정설계", 아진출판사, 1998
5. S.R.Ismail, P.Proios, E.N.Pistikopoulos: "Modular Synthesis Framework for Combined Separation/Reaction Systems", AIChE Journal Vol.47,No.3, March 2001
6. Steinar Hauan, Amy R.Ciric, Arthur W.Westerberg, Kristian M.Lien: "Difference point in extractive and reactive cascades I - Basic properties and analysis", Chemical Engineering Science vol.55 3145-3159, 2000
7. Daeho Ko and Lorenz T. Biegler: "Simulation and optimization of PSA for CO2 sequestration," CO project review at DOE of NETL, Pittsburgh, PA, USA, February 12, (2002)
8. T.Popken, L.Gotze and J.Gmehling: " Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis", Ind. Eng. Chem.Res. 39, 2601-2611, 2000