

# PET 직접 에스테르화 중합 반응기의 모델링 및 시물레이션과 에너지적 분석

김주열\*, 권태인\*, 여영구\*

## Modeling and Simulation on a Direct Esterification Reactor for PET Polymerization and energy analysis

Ju-Youl Kim, Tae-In Kwon, and Yeong-Koo Yeo

**Key Words:** PET, Modeling, Polymerization Reactor, Energy

### Abstract

PET는 합성섬유, 필름, 음료수병, 성형 플라스틱 등의 다양한 용도를 가지고 있으며 특히 섬유 원료부분에서는 전세계의 약 40%이상을 차지하고 있는 상업적 입장에서 아주 중요한 소재이다.[1] 그러나, PET 제조공정은 긴 반응시간과 높은 반응온도, 대용량의 다단계 공정시설을 필요로 하는 대표적인 에너지 다소비 공정으로서 현대의 치열한 고분자 제품의 시장경쟁 상황에서 에너지 투입량 감축을 위한 공정의 해석 및 개발과 그로 인한 생산원가의 절감이 필수적이다.

본 연구에서는 실제 공장에서 사용되는 단일 연속식 직접 에스테르화 반응기(CSTR Direct Esterification Reactor)를 모델링하고 Van Krevelen[2]의 Group contribution method로 계산된 올리고머의 열용량값을 이용하여 에너지 소모량을 계산하였다. 모델링 결과는 모두 실제 공장의 자료와 비교되었으며 가장 제어하기 쉬운 변수에 따른 반응물의 물성과 에너지 소모량을 분석하였다. 또한 압력이 일정한 조건 하에서 입력변화에 따른 반응기의 동적 모델링을 동시에 수행하였으며 투입에너지량과 반응기의 운전지표와의 관계를 분석하였다. 이러한 연구는 실제 공정분석과 최적화에 있어서 소모 에너지를 고려한 보다 정확한 지표를 제시하고 에너지 사용의 효율성을 높이는 데 기여할 수 있다.

### 기호설명

$F$ : Flow Rate	- <i>Superscript, Subscript</i>
$C$ : Concentration	$i, in$ : Input $o, out$ : Output
$t$ : Time(min) or Temperature( $^{\circ}C$ )	$v$ : Vapor $R$ : Reflux
$T$ : Temperature(K)	$t-$ : terminal $b-$ : bound
$W$ : Weight of Reaction Mixture(kg)	$OLG$ : Oligomer $l$ : liquid
$R$ : Reaction Rate( $mol / kg \cdot t$ )	$s$ : solid
$k$ : Kinetic Parameter	$mix$ : Reaction Mixture
$K$ : Equilibrium Constant	$TPA$ : terephthalic Acid
$H$ : Enthalpy(J)	$EG$ : Ethylene Glycol
$C_p$ : Heat Capacity( $J / kg \cdot K$ )	$DEG$ : Diethylene Glycol
$\lambda$ : Latent Heat( $kJ / kgmol$ )	
$\rho$ : Density( $kg / L$ )	

### 1. 서론

PET 합성 반응기 중 직접 에스테르화(Direct Esterification) 반응기에 대한 모델링은 80년대 중 후반부터 Ravindranath[3], Yamada[4] 등에 의해, 최근에는 Gang[5]등에 의해 실행되었으며 이러한 연구들은 대부분 각 반응기의 물질수지에 기반한 제품의 물성분석에 초점을 맞추었다. 그러나 실제 화학공정에 서는 생산물의 물성뿐만이 아니라 반응온도를 유지하기 위한 적절한 에너지 공급 역시 중요하다. 특히 PET 중합공정처럼 긴 반응시간과 제한된 수율, 고온의 반응온도로 인한 많은 에너지 소모등을 특성으로 하는 재래식 에스

\* 한양대학교 화학공학과

테르화 공정의 경우 에너지 소모량에 관한 분석은 반응기의 운전비용과 직결될 뿐만 아니라 새로운 대체 에너지를 개발하는 데 있어서도 필수적으로 선행되어야 할 중심과제이다. PET 반응기의 에너지 모델링은 Yamada[4]에 의해 기초적으로 수행되었으나 많은 가정과 고분자 물성 추정치의 어려움으로 인해 실제 공정에 이용되기는 어렵다.

## 2. 연속식 반응기 정상상태 모델링

### 2.1 반응 및 반응기 개요

직접 에스테르화 반응에 사용되는 반응기는 아래와 같은 단일 연속식 교반 탱크 반응기(CSTR)로서 증류탑과 믹서가 달려있다.

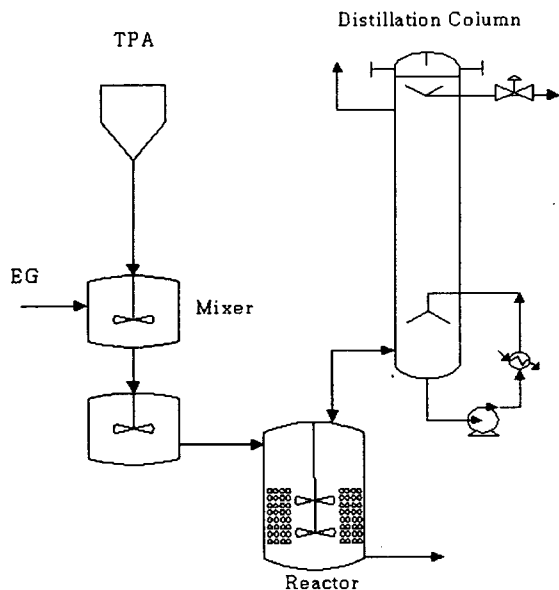
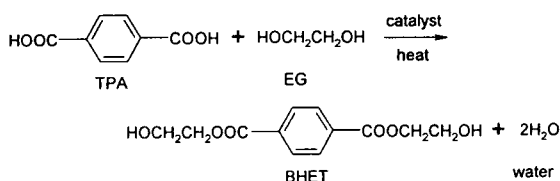


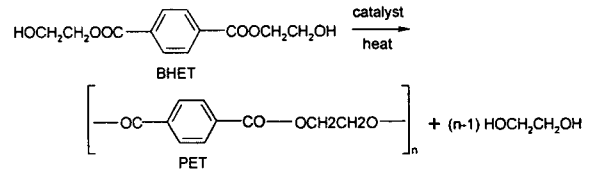
그림3. Continuous Direct Esterification Reactor

다음은 PET 중합의 기본적인 반응 메커니즘을 나타낸 것이다.

#### a. 에스테르화 반응



#### b. 축합반응



부가반응은 DEG 생성반응만을 고려하였다.

### 2.2 물질 및 에너지 수지

#### 2.2.1 물질 수지(Material Balance)

전체반응 메커니즘을 고분자 세그먼트 접근(polymer segment approach)을 통해 분석하였고 고려된 고분자 세그먼트와 반응식 및 반응속도 상수는 Gang[5]의 논문의 값을 사용하였다. 단, DEG 생성 반응속도 상수는 Reimschuessel[6]의 연속식 반응기 실험에서 구한 자료를 사용하였다. 고액 평형에서는 Yamada[4]의 용해도 데이터가, 기액 평형에서는 Rault의 법칙이 적용되었으며 이러한 자료에 기반해 이 반응기의 물질 수지식을 아래에 나타내었다.

$$F^I + F^R = F^O + F^V$$

$$W(dC_1^I / dt) = F^I C_1^I - F^O C_1^O + W \{-R_1 - R_3\}$$

$$W(dC_2^I / dt) = F^I C_2^I - F^O C_2^O + W \{-R_1 - R_2 + R_3\} - F^I C_2^I + F^R C_2^R$$

$$W(dC_3^I / dt) = F^I C_3^I - F^O C_3^O + W \{R_1 + R_2 - R_3 - R_4 - 2R_5 - 2R_6\}$$

$$W(dC_4^I / dt) = F^I C_4^I - F^O C_4^O + W \{R_1 - R_2 + R_3 - R_4\}$$

$$W(dC_5^I / dt) = F^I C_5^I - F^O C_5^O + W \{R_3 + R_4 + R_5\}$$

$$W(dC_6^I / dt) = F^I C_6^I - F^O C_6^O + W \{R_2 + R_4\}$$

$$W(dC_7^I / dt) = F^I C_7^I - F^O C_7^O + W \{R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_6\} - F^I C_7^I + F^R C_7^R$$

$$W(dC_8^I / dt) = F^I C_8^I - F^O C_8^O + W R_6$$

Symbol	Descriptions	Molecular Structure
TPA(1)	Terephthalic acid	<chem>HOOC-C6H4-COOH</chem>
EG(2)	Ethylene glycol	<chem>HOCH2CH2OH</chem>
W(7)	Water	<chem>H2O</chem>
t-EG(3)	EG end group	<chem>HOCH2CH2O~</chem>
t-TPA(4)	TPA end group	<chem>HOOC-C6H4-O~</chem>
b-EG(5)	EG repeat unit	<chem>~OCH2CH2O~</chem>
b-TPA(6)	TPA repeat unit	<chem>~OC-C6H4-CO~</chem>
b-DEG(8)	Diethylene glycol repeat unit	<chem>~OCH2CH2OCH2CH2O~</chem>

그림 2. Reaction Mixture의 각 성분을 구성하는 segment들

NO	Reactions	Rate Constants		Reaction Rate
		Forward	Reverse	
1	$EG + TPA \rightleftharpoons t-EG + t-TPA + W$	$k_1$	$k_1/K_1$	$R_1 = 4k_1C_1C_2 - (k_1/K_1)C_3C_4C_7$
2	$EG + t-TPA \rightleftharpoons t-EG + b-TPA + W$	$k_2$	$k_2/K_2$	$R_2 = 2k_2C_1C_2 - 2(k_2/K_2)C_6C_7$
3	$t-EG + TPA \rightleftharpoons b-EG + t-TPA + W$	$k_3$	$k_3/K_3$	$R_3 = 2k_3C_3C_2 - (k_3/K_3)C_4C_7$
4	$t-EG + t-TPA \rightleftharpoons b-EG + b-TPA + W$	$k_4$	$k_4/K_4$	$R_4 = k_4C_3C_4 - 2(k_4/K_4)C_6C_7$
5	$t-EG + t-EG \rightleftharpoons b-EG + EG$	$k_5$	$k_5/K_5$	$R_5 = k_5C_3C_2 - 4(k_5/K_5)C_6C_7$
6	$t-EG + t-EG \rightleftharpoons b-DEG + W$	$k_6$	-	$R_6 = k_6C_3C_2$

• Kinetic Parameters {  $k_i = AC_{tot} \exp(-E_i/RT)$ ,  $C_{acid} = 2C_1 + C_2$ ,  $\rho = 1.160 \text{ kg/L}$  }

	Preexponent Factor	Activation Energy	Equilibrium Constant( $K_i$ )
$k_1, k_2$	$4.68 \times 10^5 \text{ (L/mol)}^2/\text{min}$	18.0 kcal/mol	2.50
$k_3, k_4$	$2.34 \times 10^5 \text{ (L/mol)}^2/\text{min}$	18.0 kcal/mol	1.25
$k_5$	$3.64 \times 10^6 \text{ (L/mol)}^2/\text{min}$	18.0 kcal/mol	0.50
$k_6$	$1.04 \times 10^6 \text{ (L/mol)} / \text{min}$	28.8 kcal/mol	-

그림3. Reaction Mechanisms and Kinetic Parameters

### 2.2.2 에너지 수지(Energy Balance)

$$\frac{dH_{mix}}{dt} = H_{in} + H_R - H_{out} - H_v + Q$$

$$H_{in} = \int_0^t C_{ps}^{TPA} F_{TPA}^i dt + \int_0^t C_{pl}^{EG} F_{EG}^i dt$$

$$H_R = \int_0^t C_{pl}^{EG} F_{EG}^R dt + \int_0^t C_{pl}^{H2O} F_{H2O}^R dt$$

$$H_{out} = \int_0^t C_p^{mix} F^o dt = \int_0^t C_p^{EG} F_{EG}^o dt + \int_0^t C_p^{H2O} F_{H2O}^o dt + \int_0^t C_p^{TPA} F_{TPA}^o dt + \int_0^t C_p^{OLG} F_{OLG}^o dt$$

$$H_v = \int_0^t C_p^{EG} F_{EG}^v dt + \int_0^t C_p^{H2O} F_{H2O}^v dt$$

$$C_p(298)^{OLG} = \frac{n_{t-TPA} \times 243.2 + n_{t-EG} \times 60.8 + n_{b-DEG} \times 157.2 + n_{t-TPA} \times 277.1 + n_{t-EG} \times 105.6}{(n_{t-TPA} + n_{t-EG}) \cdot 2} \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}$$

$$C_p^{OLG} = C_p(298)^{OLG} [0.106 + 3 \times 10^{-3} T]$$

$$C_{ps}^{TPA} = 1202 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

$$C_{pl}^{EG} = (0.00090216t + 0.5289) \times 4184, \quad 0 \leq t \leq 178$$

$$C_{pl}^{EG} = (0.00032t + 0.6328) \times 4184, \quad 178 \leq t$$

$$C_{pv}^{EG} = (35.70 + 0.2483T - 1.497 \times 10^{-4} T^2 + 3.010 \times 10^{-8} T^3) \times 0.06207^{-1}$$

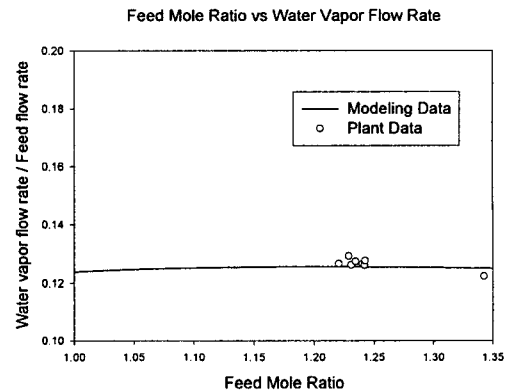
$$C_{pl}^{H2O} = (50.81069 + 0.212936T - 6.309691 \times 10^{-4} T^2 + 6.483055 \times 10^{-7} T^3), \quad 273.15 \leq T \leq 623.15$$

$$C_{pv}^{H2O} = (7.701 + 4.595 \times 10^{-4} T + 2.521 \times 10^{-6} T^2 - 0.859 \times 10^{-9} T^3) \times 4.184 \times 0.01802^{-1}$$

$$\lambda_{EG} = 52509 \text{ kJ/kgmol} \quad \lambda_{EG} = 40656 \text{ kJ/kgmol}$$

### 2.3 시물레이션 결과

연속식 직접 에스테르화 공정에 대한 모델링의 결과는 다변수 뉴턴-랩슨 방법을 이용하여 구하였다. 실제 공장의 자료들을 분석하여 비슷한 조건들끼리 Set으로 묶은 다음 같은 조건 아래에서의 모델링의 결과와 비교하였다. 약간의 오차가 있으나 이것은 실제 공장에서 기록되지 않는 약간의 EG 첨가량에 기인한 것이다. 고려한 반응조건들로부터 중합도는 3~4, Acid End Group의 전환율은 86~88%, 산가(Acid Value)는 1.16~1.2mol/kg로서 실제 공장의 Data와 일치하였으며 발생하는 EG와 물 증기량도 동일하였다. 사용되는 열매체의 출입온도와 유출온도를 통해 계산되는 실제 열전달량 역시 모델링에서 추정된 소모 열량과 허용할 수 있는 오차 범위 안에 들었다.



구한 모델이 실제 Data를 잘 반영한다고 할 수 있으므로 여러가지 조업조건을 변화시켜 보고 그 결과를 살펴보았다. TPA에 대한 EG의 극도로 낮은 용해도에 따라 TPA에 대한 EG의 입력 몰비와 압력이 아무리 변화하여도 에너지 소모량의 증가율이 EG 증기 유출량(vapor flow rate)의 증가율과 거의 일치하였고 이에 따라 동적 모사와

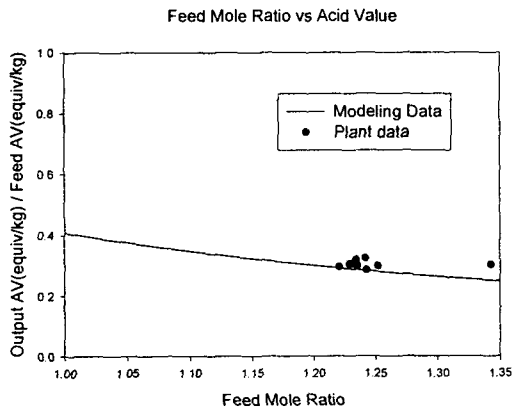


그림 2. Comparison of Modeling Result with Plant Data

(온도 : 259℃, 압력 : 1.19atm, 체류시간 : 3.8hr)  
 최적화 및 새로운 에너지원의 개발 문제에서 에너지 소모량에 대한 고려가 EG 증기 유출량의 크기를 제어하는 것과 동일함을 알 수 있었다.

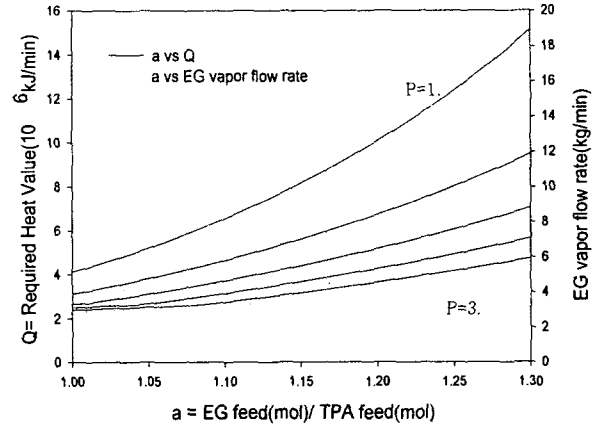


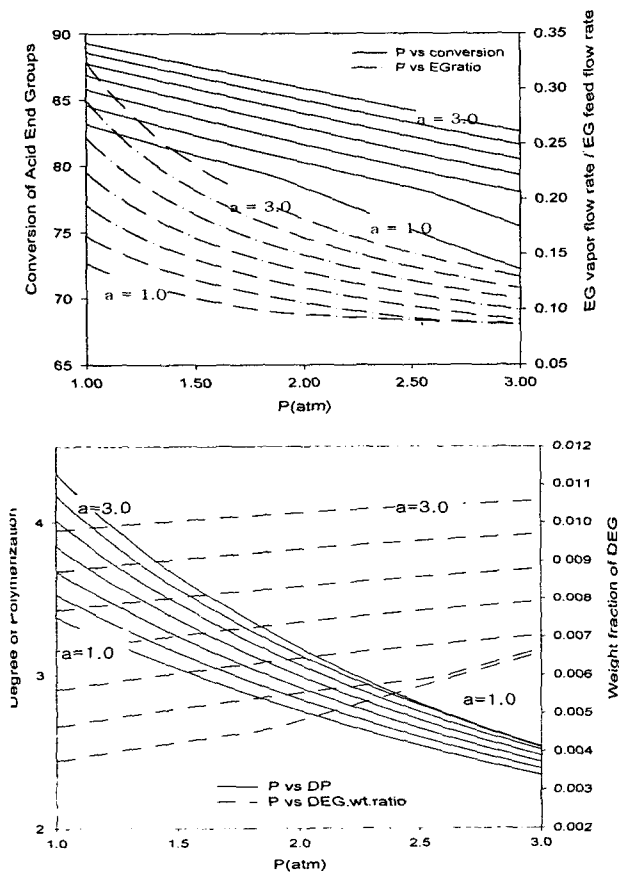
그림 3. Simulation Result in Condition of Real Plant

(온도: 259℃, 압력 : atm, 체류시간 : 4.1hr)

### 3. 연속식 반응기의 동적 모델링

#### 3.1 연속식 중합 반응기의 동적 거동 분석

일반적으로 다품종 생산을 위해서는 회분식 반응기(batch reactor)나 반회분식 반응기(semi-batch reactor)가 적합하나 고분자 반응기 같이 생산량이 많거나 연속공정(continuous process)으로 조업을 해야 할 경우 소비장의 다양한 제품 사양 요구를 충족시키기 위해 조업 조건을 바꾸어 한 연속 공정으로부터 사양이 다른 여러 종류의 제품들을 생산하는 사양 변경 조업(grade change operation)을 수행하게 된다. PET를 생산하는 실제 공정에서도 수급변화에 따른 원료투입량의 조절, 공장의 노후화나 조업 실패로 인한 여러 가지 반응조건 변화, 공장의 startup, shutdown시에 다양한 동적 반응기 운전이 실행되고 있다. 연속 공정의 개시 조업(start-up operation)이나 사양 변경 조업의 경우 정상 상태(steady state)에 도달하기 전까지의 생산되는 제품은 원하는 제품 사양을 갖추지 못하게 되어 싼값에 판매하거나 폐기 처분하므로 고분자 반응기의 동적거동을 분석하고 이해하는 문제는 대단히 중요하다. 실제 PET 직접 에스테르화 반응기는 압력이 일정하도록 운전되므로 압력을 일정하게 고정시키고 Runge-Kutta 4차 방법을 이용하여 물질수지 및 에너지 수지식을 풀어 시간에 따른 반응기 거



동을 분석하였다.

### 3.2 시뮬레이션 결과

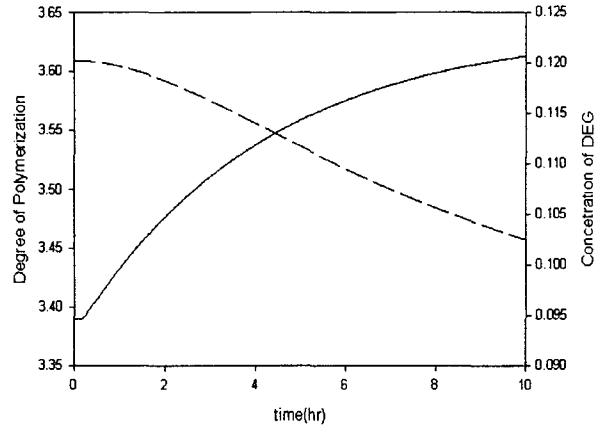
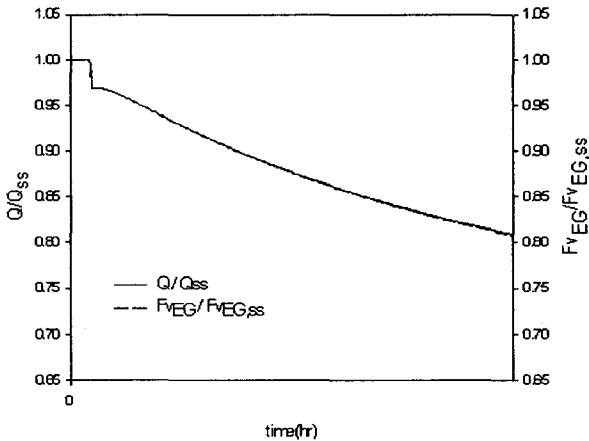
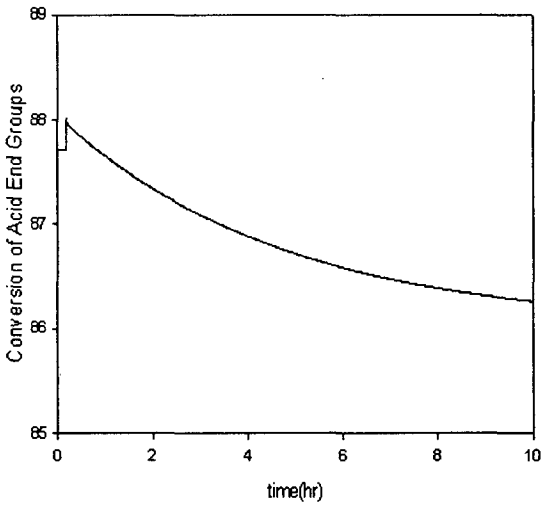
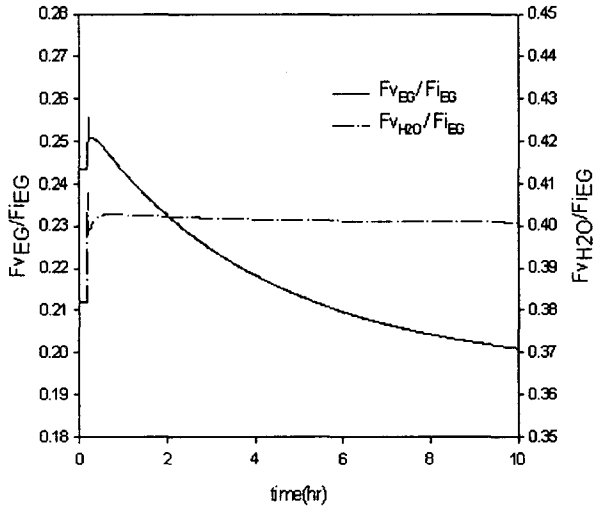


그림 4. 그림 5. Feed Mole Ratio(2.4 → 1.5)에 변화를 주었을 때  
(온도: 259°C, 압력: 1.2atm, 체류시간: 4.1hr)

### 4. 결론

본 연구에서는 PET의 Direct Esterification 반응을 정상상태와 동적상태 모두에서 모델링 및 시뮬레이션하고 그 결과를 공장 데이터와 비교하여 검증하였으며 에너지적 관점에서 반응기 모델을 분석하였다. TPA의 EG에 대한 극도의 낮은 용해도 때문에 다른 조건에 상관없이 에너지 소비량은 EG 증기의 유출량과 그 경향이 일치하였다. 이에 따라 최적화 및 새로운 에너지원의 개발문제에서 에너지 소모량에 대한 고려가 EG 증기 유출량(vapor flow rate)의 크기를 제어하는 것 즉, 허용가능한 범위 안에서 최소의 몰비(Feed Mole Ratio)로 원료를 투입하는 것과 동일함을 알 수 있었다. 또한 에너지 투입량 조절이라는 복잡한 변수보다 원료 몰비(Feed Mole Ratio)라는 보다 간단한 변수의 조절을 통해 공정을 제어할 수 있다는 사실은 주목할 만한 성과이다.

### 참고문헌

- [1] Shin, J-H.; Lee, Y-H.; Park, S-W., Chem. Eng. J., 1999, 75, 47-55.
- [2] Krevelen, D. W. van, "Properties of

- Polymers", 3rd, Amsterdam, New York, Elsevier, 1990
- [3] Ravindranath, K.; Mashelkar, R. A., Polym. Eng. Sci, 1982, 22, 610~618
- [4] Yamada, T., J. Appl. Polym. and Sci, 1992, 45, 1919~1936
- [5] Gang, C-K.; Lee, B-C.; Ihm, D-W.; Tremblay, D. A., J. Polym. Sci., 1997, 63, 163~174
- [6] Reimschuessel, H. K.; Debona, B. T.; Murthy, A. K. S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, 17, 3217