

## 반응증류공정을 이용한 에틸 터셔리부틸 이스 제조

박중기, 조성철, 한상섭, 양정일  
한국에너지기술연구원, 대전시 유성구 장동 71-2

Preparation of Ethyl tert-Butyl Ether Using Reactive Distillation Process

Jongkee Park, Sung-Chul Cho, Sang-Sup Han, and Jung-Il Yang  
Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yusung-gu, Daejeon

### 1. 서론

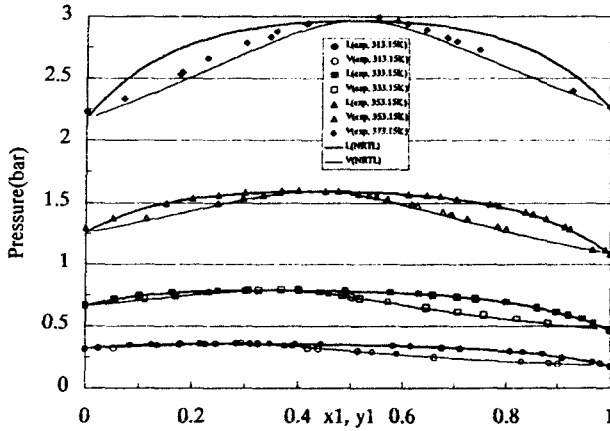
미국의 캘리포니아에서는 1995년도부터 휘발유의 옥탄가 향상제로 첨가되는 메틸 터셔리부틸 이스(Methyl tert-Butyl Ether, MTBE)의 사용을 금지시켰다. MTBE의 사용이 금지된 가장 큰 이유는 MTBE의 물에 대한 용해도가 높아서 주유소 지하저장 탱크를 통하여 지하수를 오염시키고 저장탱크 바닥의 물을 배출시킴으로 인하여 지표수도 오염시키는 문제가 있었기 때문이다. 또한 MTBE의 경우 증기압이 상대적으로 높아서 주유중에 대기로 배출되는 문제가 있다. MTBE를 대체할 수 있는 Fuel Oxygenate로 에탄올, 에틸 터셔리부틸 이스(Ethyl tert-Butyl Ether, ETBE), 터셔리아밀 메틸 이스(tert-Amyl Methyl Ether), 등이 있다. 이 중에서 ETBE는 생물공정으로 생성되는 에탄올을 원료로 할 수 있기 때문에 최근에 많은 관심을 받고 있다. ETBE의 경우 상압 비점이 72.8℃로 MTBE의 것(55.3℃)보다 높고 옥탄가도 MTBE보다 높거나 유사하므로 우수한 연료첨가제이다<sup><1></sup>.

ETBE는 에탄올과 이소부틴, 혹은 에탄올과 터셔리부틸 알콜(tert-Butyl Alcohol, TBA)을 원료로 하여 합성되는 것으로 알려져 있다. 에탄올과 TBA를 원료로 할 경우 반응으로 물이 생성되는데, 물은 ETBE 그리고 TBA와 각각 공비점을 형성하고 ETBE와 TBA도 공비점을 형성한다. 그러므로 반응과 분리를 연속적으로 수행하면 많은 에너지가 소비되어 ETBE의 생산 원단위가 높아진다. 본 연구에서 시도된 반응증류공정은 하나의 유니트에서 반응과 분리를 수행하여 분리 및 반응에 있어서 써너지 효과를 얻고자 하는 것이다. 최적의 반응증류공정의 설계 및 운전조건을 얻기 위하여 반응속도, 구성성분간의 기액 상평형, 그리고 혼합물의 엔탈피 등을 알아야 하고 이에 기초한 반응증류 공정에 대한 모델링과 전산모사가 필요하다.

본 연구에서는 ETBE 반응증류공정 설계에 기본이 되는 반응속도, 반응열, 그리고 기액 상평형 자료를 수집 혹은 추정하고 모델링하는 일과 반응증류공정에 대한 모델링과 전산프로그램을 하였으며 실증실험과 전산모사를 통하여 상용화 공정 설계를 위한 기초자료를 확보하였다. 반응속도에 대한 자료는 문헌에 나타난 자료를 주로 이용하였다<sup><2></sup>.

### 2. 기액 상평형

구성 성분간의 기액 상평형 해석을 위하여 NRTL 모델을 이용하였다<sup><3></sup>. NRTL 모델의 경우 각 이성분 혼합물에 대하여 3개의 이성분 상호작용변수( $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$ , 그리고  $\alpha_{ij}$ )가 있다.



[그림 1] 에탄올(1)과 ETBE(2) 이성분 혼합물의 상평형(p-x-y선도)

여 계산한 결과 예를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]에 나타낸 실험자료는 문헌에 나타난 것이며<sup>4)</sup> 실선은 NRTL 모델을 이용하여 계산한 것이다. [그림 1]에 나타낸 바와 같이 NRTL 모델은 상평형을 잘 해석하는 것을 알 수 있다

일반적으로  $\alpha_{ij}$ 값은 0.3으로 고정하는데, 본 연구에서도 0.3으로 하였으며  $\tau_{ij}$ 값은 다음과 같이 온도 의존항으로 표현하였다.

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (1)$$

ETBE 반응증류공정에 관련된 물질의 이성분 상호작용 변수를 실험자료 혹은 Aspen Plus에 내장된 값을 <표 1>과 <표 2>에 나타내었다. 에탄올(1)과 ETBE(2)이성분계의 상평형 자료(문헌치)와 NRTL모델을 이용

<표 1> 이성분 상호작용변수( $a_{ij}$ )

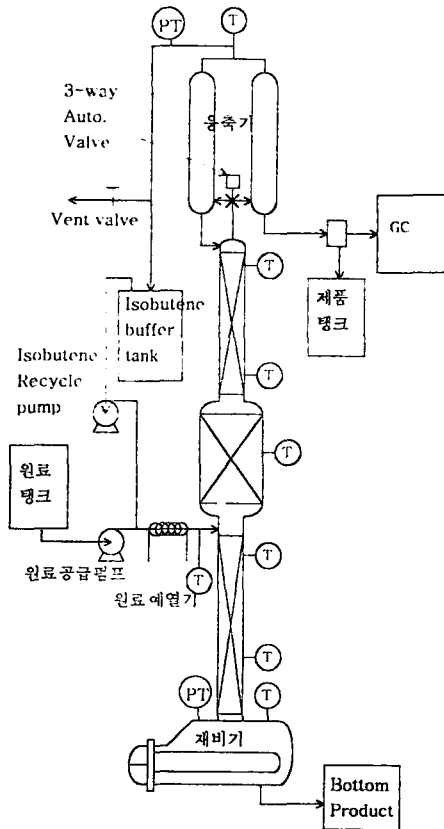
j \ i	ETBE	ETOH	Water	TBA
ETBE		0.61362	2.5758	0.0
ETOH	-0.45991		3.4578	0.0
Water	5.1189	-0.80090		0.68680
TBA	0.0	0.0	7.0893	

<표 2> 이성분 상호작용변수( $b_{ij}$ )

j \ i	ETBE	ETOH	Water	TBA
ETBE		-13.287	1006.8	-219.03
ETOH	438.82		-586.081	-205.56
Water	-746.26	246.18		203.42
TBA	438.64	191.94	-1372.4	

### 3. 반응증류 실험

본 연구에서 사용된 반응증류실험장치의 개략도를 [그림 2]에 나타내었다. 장치는 자동으로 운전되게 하였는데 각부의 온도 및 압력 자료 수집 그리고 제어기 구동을 위한 프로그램



[그림 2] ETBE 반응증류장치 개략도

소부틴이 배출되어 손실이 발생하는 것으로 나타났다(공급된 터셔리부탄올의 약 20%는 ETBE로 전환되는데 사용되지 않고 이소부틴으로 배출됨). 전반적으로 환류비가 증가하면 제품에 함유되는 물의 농도가 낮아지는 경향을 나타내고 있으며 ETBE의 분율이 높아지는 것을 알 수 있다.

<표 3>에 나타난 실험 번호 1번에 대하여 탑 내의 온도분포를 [그림 3]에 나타내었다. 제비기 내의 온도는 약 100℃로 유지되는 것을 알 수 있고(물이 탑저로 배출됨) 탑의 높이에 따라 점진적으로 상승하여 촉매층에서는 약 63℃정도로 유지되고 탑정의 온도는 약 55℃정도인 것을 알 수 있다.

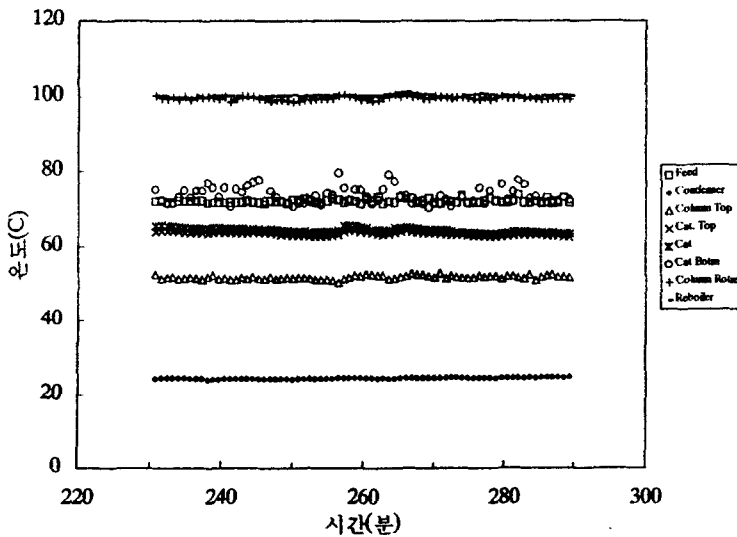
은 LabView를 이용하였다.

제비기에 공급되는 스팀의 양은 제비기 내의 온도와 탑저와 탑정의 압력차(탑내 압력강하)를 PID 제어로 하여 출력값의 평균을 취하여 스팀 공급밸브를 구동하였다. 공급 원료의 온도는 예열기를 PID로 제어하였으며 탑정압력도 vent valve를 PID로 제어하였다.

실험에 사용된 에탄올과 터셔리 부탄올에는 각각 7 wt%의 물을 함유하고 있다. 에탄올과 물, 그리고 터셔리부탄올과 물의 이성분 혼합물은 공비점을 형성하므로 일반적으로 고순도로 정제하는 것이 어렵고 많은 에너지가 소비되므로 본 연구에서는 물을 함유하고 있는 원료를 사용하였다. 실험에서 에탄올과 터셔리부탄올의 몰비를 2.0, 1.75, 그리고 1.5에 대하여 실험을 실시하였다. 몰비를 이보다 낮게 유지할 경우 탑정으로 터셔리부탄올이 배출되었으므로(TBA의 완전전환이 불가능하여) 실험은 에탄올을 과량으로 사용하는 경우에 한정하였다. 실험결과 일부를 <표 3>에 나타내었다. <표 3>에서 원료비는 원료에서 에탄올과 터셔리부탄올의 몰수의 비를 나타낸다. <표 3>에 나타난 바와 같이 탑정으로 배출되는 제품에는 터셔리부탄올이 거의 존재하지 않으며(99%이상 전환) 조건에 따라 다르지만 물의 함량을 2.5%이하의 수준으로 유지할 수 있다. 탑정으로 상당량의 이

<표 3> 실험조건 및 제품 농도

번호	원료비	환류비	공급유량 (ml/min)	제품농도							
				wt%				mol%			
				H2O	ETOH	TBA	ETBE	H2O	ETOH	TBA	ETBE
1	2	20	9.5	2.2	32.6	0.3	65.1	7.6	48.5	0.3	43.6
2	1.75	12	11.2	4.0	37.3	0.4	58.3	13.8	50.4	0.3	35.5
3	1.75	15	10	3.0	32.9	0.3	63.8	11.0	47.3	0.3	41.4
4	1.5	12	10.2	4.5	39.2	0.4	55.9	15.1	51.5	0.3	33.1
5	1.5	15	9.7	3.0	35.8	0.2	61.0	10.8	50.4	0.2	38.7
6	1.5	20	8.2	2.1	33.4	0.3	64.2	7.9	49.2	0.3	42.6
7	1.5	25	7.5	1.9	34.1	0.2	63.8	7.2	50.3	0.2	42.4



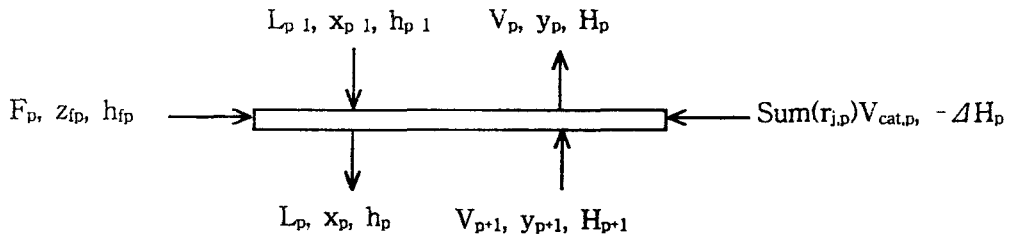
[그림 3] 탑 내의 온도분포

#### 4. 공정 모델링 및 전산모사

반응 증류공정은 증류탑 내의 일정부분에 촉매를 충전하여 분리와 반응이 동시에 수행되게 하는 공정으로 반응원료가 일정부분에 농축되게 하고 반응생성물은 연속적으로 제거되게 하여 반응전환율을 높여 공정의 효율을 향상시키기 위한 것이다. 반응증류공정에 대한 모델링을 위하여 구성 성분간의 상평형, 반응속도, 그리고 혼합물의 엔탈피 등의 자료가 필요하다.

반응증류탑을 다단탑으로 간주하였으며(충전탑의 경우 HETP를 고려한 단) 탑 내의 단의 번호는 응축기를 0, 최상단을 1번단으로 하고 단의 번호는 하부로 갈수록 증가하게 하였으며 재비기는 N+1번단으로 하였다.

반응 증류단에서의 물질 및 에너지 흐름을 [그림 4]에 나타내었다. [그림 4]는 p번째에 대한 것으로  $L_p$ 는 p단에서 나가는 액상의 몰유량이고  $V_p$ 는 p단에서 나가는 기상의 몰유량이다.  $F_p$ 는 p단이 공급단일 경우 공급유속을 나타낸다. 공급단이 아닐 경우에는 0의 값을 가진다.  $h_p$ ,  $H_p$ , 그리고  $h_{fp}$ 는 각각  $L_p$ ,  $V_p$ 의, 그리고  $F_p$ 의 엔탈피를 나타내고  $x$ ,  $y$ , 그리고  $z$ 는 각각 액상, 기상, 그리고 원료의 조성을 나타낸다.  $r_{j,p}$ 는 p단에서 반응으로 인한 j성분의 생성속도(mol/(hr. cat. volume), 촉매단위 부피당 생성속도)이고  $V_{cat,p}$ 는 p단에 충전된 촉매의 부피를 나타내며  $-\Delta H_p$ 는 p단에서 반응으로 생성되는 열을 나타낸다.



[그림 4] 반응 증류단에서의 물질 및 에너지 흐름

반응 증류단에 대한 총괄 물질수지는 다음과 같이 표현된다.

$$L_{p-1} - L_p - V_p + V_{p+1} + F_p + V_{cat,p} \sum_{j=1}^{NC} (r_{p,j}) = 0 \quad (2)$$

상기 (2)식에서 마지막 항은 반응으로 생성되는 성분의 합을 나타낸다(반응으로 소멸되는 성분에 대해서는 음의 값). 유사한 방법으로 j성분에 대한 물질수지는 다음과 같이 된다.

$$l_{j,p-1} - l_{j,p} - v_{j,p} + v_{j,p+1} + F_{j,p} + V_{cat,p} r_{j,p} = 0 \quad (3)$$

그리고, 탑은 단열되어 있으며 길이 방향으로 열전달이 없다고 가정하면 p 단에 대한 에너지 수지는 다음과 같이 표현된다.

$$L_{p-1}h_{p-1} - L_ph_p - V_pH_p + V_{p+1}H_{p+1} + F_ph_{fp} + (-\Delta H_p) = 0 \quad (4)$$

(4)식에서  $-\Delta H_p$ 는 p단(반응단)에서의 반응열로 인한 엔탈피 증가속도이다. (2), (3), 그리고 (4)식에서 반응이 일어나지 않는 일반적인 분리단의 경우에는 반응속도 항과 반응열에 대한 항의 값은 0이다.

증류 분리단과 반응단에서의 상평형 관계는 각단에서 기상과 액상의 온도 및 압력은 동일하고 기상과 액상의 농도는 상평형관계식으로 설명된다. 각 단에서 물질수지, 에너지수지, 그리고 반응 및 상평형 관계식을 이용하면 반응증류공정의 거동을 해석할 수 있다.

<표 3>에 나타낸 실험결과 실험번호 1의 조건에 대한 전산모사결과를 실험결과와 비교하

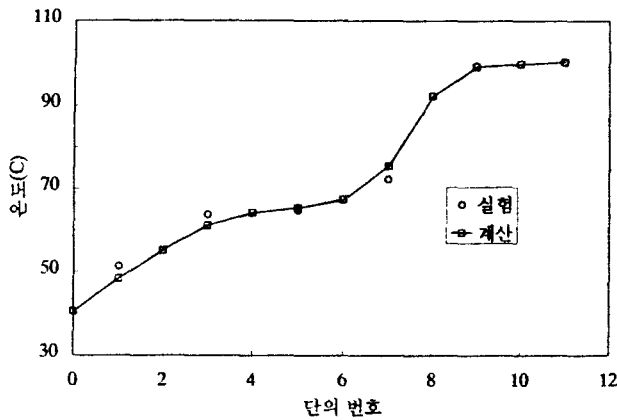


그림 5 탑내의 온도분포

실험결과와 비교하면 물의 조성은 1.7%, 에탄올의 조성은 3.8%가 높게 계산되었으며 ETBE의 경우 5.3% 낮게 계산되었다. 이와 같은 차이는 실험오차, 상평형 계산 및 반응속도 계산의 오차 등에 기인하는 것으로 예상된다. 전산모사는 공정 최적화를 위하여 활용될 것으로 판단된다. 실험으로 측정된 탑 내의 온도분포와 계산으로 구해진 온도분포를 [그림 5]에 나타내었다. [그림 5]에 나타낸 바와 같이 전산모사 결과는 탑 내의 온도분포를 재현하는 것을 알 수 있다.

였다. 전산모사시 입력한 조건과 계산된 제품조성을 <표 5>에 나타내었다. <표 5>에 나타낸 평형단의 수는 계산에 의한 결과(제품 조성)가 실험결과와 가장 잘 일치하는 것으로 하였다. 계산결과에서 기상으로 거의 전량 배출되는 이소부틴의 양을 제외한 물, 에탄올, 그리고 ETBE의 mol%는 각각 8.7%, 56.7%, 그리고 34.6%으로 나타났다. 실험

<표 5> 전산모사시 입력된 조건 및 결과

조건	값	조건	값
평형단의 수	10	Rectifying Section(단)	3
축매단의 수	3	Stripping Section(단)	4
각 축매단의 Volume(L)	1.7L	원료공급위치(상단에서)	7번단
원료공급유량(mol/hr)	9.84	이소부틴 환류유량(mol/hr)*	1.2
환류비	15	탑저제품 유량(mol/hr)	4.4
원료조성(mol%)			
물	15.8	ETOH	48.9
TBA	24.5	이소부틴	10.8
계산된 탑정제품 조성(mol%)			
물	7.2	ETOH	47.1
TBA	0.0	ETBE	28.7
이소부틴	17.0		

\* 0.45 L/min을 몰유량으로 환산한 값

## 5. 결 론

물을 함유하고 있는 에탄올과 터셔리부탄올을 원료로 하여 자동차 원료 옥탄가 향상제로 사용할 수 있는 ETBE를 생산하기 위한 반응증류공정에 대한 실험 및 전산모사를 실시하였다. 원료에는 에탄올을 터셔리부탄올보다 과량으로(몰비 1.75이상) 사용하여야 하는 것을 알았다. 공정실험으로 터셔리부탄올이 99%이상 전환되는 것을 확인하였으며 원료와 반응으로 생성되는 물은 탑저로 거의 배출되고 제품에는 약 2wt%의 물이 함유되는 것으로 나타났다.

공정의 최적화를 위하여 전산모사를 실시하였으며 전산모사결과는 실험결과를 일정수준 이상으로 예측하는 것으로 나타났지만 실험결과와 비교하여 제품에 함유되는 물의 함량을 실험값보다 다소 높게 예측하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 ETBE에 대한 물의 용해도 예측의 오류에서 발생하는 것으로 판단되며 정확한 평형 예측을 위한 모델이 개선되면 공정의 거동을 보다 정확히 예측할 수 있을 것이다.

제품에는 상당량의 에탄올이 함유되는데(최대 60%) 자동차 연료 첨가제로 사용할 경우에는 문제가 없지만 용제나 다른 용도로 사용하기 위해서는 2차적인 정제공정이 요구된다. 또한 제품에는 상당량의 물(약 2wt%)이 함유되는데, 수분의 함양을 감소시키기 위해서는 추가적인 탈수공정(예; 흡착공정)이 필요하다.

반응 증류탑의 탑정으로 상당량의 이소부탄(터셔리부탄올의 탈수로 생성됨)이 배출되는데, 실험에서는 회수하여 촉매층 하단으로 재순환시켰지만 여전히 많은 양이 배출되는 것을 확인하였다(원료로 공급된 터셔리부탄올의 20%이상이 이소부탄으로 탈수되어 배출됨). 배출되는 이소부탄이 에탄올과 완전히 반응하기 위하여 촉매 충전 양을 획기적으로 늘리는 방안과 반응 증류탑의 압력을 높게 유지하여 반응온도를 상승시키는 방안에 대한 부차적인 연구가 필요하다.

## 6. 참고문헌

1. Ancillotti, F. and V. Fattore, *Fuel Processsing Technology*, **57**, 163, 1998.
2. Yin, X., B. Yang, and S. Goto, *International Journal of Chemical Kinetics*, **27**, 1065, 1995.
3. Prausnitz, J. M., R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Second Edition, Prentice Hall, Englewood Cliff, 1986.
4. Kammerer, K., S. Schnabel, D. Silkenbaumer, and R. N. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria*, **162**, 289, 1999.