

화학공정 최적화-반응 분리 동시 공정

한명완
충남대학교 화학공학과

1. 서론

화학산업계에서 원료는 여러 단계의 화학 공정을 거쳐서 우리가 원하는 제품으로 만들어지게 된다. 이를 공정들은 크게 반응 공정과 분리 공정으로 나뉘어질 수 있으며 대부분 반응이 이루어진 후 분리를 행하는 방식으로 공정이 구성되어 왔다. 또한 많은 경우에 전체적인 수율을 증가시키기 위하여 미반응물 혹은 중간체를 다시 재순환시키게 된다. 화학공정구조를 최적화하는 방법으로서, 반응과 분리가 하나의 공정에서 동시에 이루어지는 반응-분리 동시 공정은 종종 화학공정의 투자 및 조업비용을 현격히 줄일 수 있는 기회를 제공한다. 이와 같은 경제적인 이득은 원료 사용량의 감소, 높아진 반응 전화율 혹은 선택도의 증진에 따른 재순환 비용의 감소 등으로부터 얻어진다. 반응 분리 동시 공정의 개념을 그림 1에 나타내었다. 반응-분리 동시 공정의 예로서 반응 종류, 반응 추출, 반응 흡수, 반응 결정화, 반응 흡착 등을 들 수 있다. 본 고에서는 반응-분리 동시 공정의 특징들에 대해 알아보고 대표적인 반응 분리 공정들에 대해 소개하고자 한다.

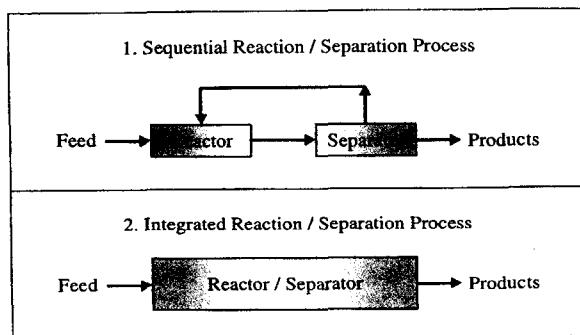


그림 1. 반응 및 분리계의 조합.

2. 반응 분리 동시 공정

모든 반응 분리 공정의 기본 아이디어는 새로운 상(phase)를 도입하는 것이다. 반응이 반응상에서 일어나는 동안 두 번째 상이 전달상 (transport phase)으로 작용하는 것이다. 각 상에서 화학물질의 물성, 예를 들어 상대휘발도나 용해도가 다르기 때문에 각 상에서 물질의 농도가 서로

다르게 된다. 대부분의 경우 새로 도입된 상은 반응 생성물을 반응 영역에서 재거하는 데 사용이 된다. 이와 같은 방법에 의하여 반응 영역에서 해당 화학 성분의 농도를 낮게 유지하여, 평형반응에서 도달할 수 있는 전화율에 영향을 주게 된다. 화학 평형에 의해 반응 전화율이 제한이 되는 경우에도 매우 높은 반응 전화율을 얻을 수 있다.

전달상은 반응 영역에 반응물질을 공급하는 역할을 할 수 있다. 느린 확산율 속에 의한 반응 물질의 반응영역에의 공급이 반응물을 회석하거나 단과 단 사이로 공급하지 않고도 가능해진다. 특히 부반응이 있는 반응계들의 경우 이런 반응물 공급 방법은 반응 선택도를 크게 증진시킨다. 반응 분리 동시 공정의 예들을 그림 2에 나타내었다.

reactive distillation
⇒ reaction in liquid phase; added: gaseous phase
reactive extraction
⇒ reaction in one liquid phase or in the interfacial area; added: second liquid phase
reactive stripping
⇒ reaction in liquid phase; added: gaseous phase
reactive membrane process
⇒ reaction occurs on one side of the membrane or in the membrane; second phase: either liquid or gaseous
reactive adsorption
⇒ reaction in liquid phase; added: solid phase
reactive crystallization
⇒ reaction in liquid phase; added: solid phase

그림 2. 반응분리 동시 공정들.

3. 자유도

한 단위공정에 둘 혹은 그 이상의 기능을 부여하는 것은 반응 분리에서의 자유도가 종래의 반응 및 그 이후의 분리 공정에서의 자유도보다 높아지는 것을 생각해야 된다. 그러나 반응 분리 동시 공정의 경우 종래의 순차적인 공정 배열에 비해 자유도가 낮아진다. 그림 3의 경우 반응기와 막분리 모듈을 통합하는 것에 대해 나타낸 것이다. 이와 같은 구성의 한 단점은 종래 공정에 비해 보다 많은 설비가 요구됨에 따라 장치비가 증대되는 것이다. 반응 기능과 분리 기능이 분리된 경우 대부분의 설계변수들이 따로 설정될 수 있다. 예를 들면 반응기의 온도, 압력은 분리모듈의 온도, 압력과 다르게 설정될 수 있다. 그러나 반응과 분리가 한 공정으로 통합되면 자유도는 줄어들게 된다. 온도는 막의 양쪽이 같게 된다. 압력의 경우 다르게 되나 압력차는 막의 기계적 안정

성에 의해 제한을 받는다. 완전 통합된 반응기에서 분리 막은 분리인자 뿐 아니라 화학반응의 촉매로 작용한다. 모든 매개 변수는 서로 종속되어 있다. 즉 한 조업 변수가 결정되면 다른 변수들이 그에 따라 정해진다는 것이다.

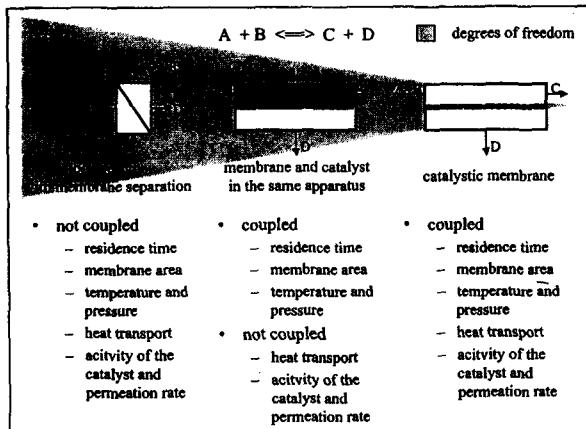


그림 3. 반응과 막 분리의 조합에 따른 자유도의 감소.

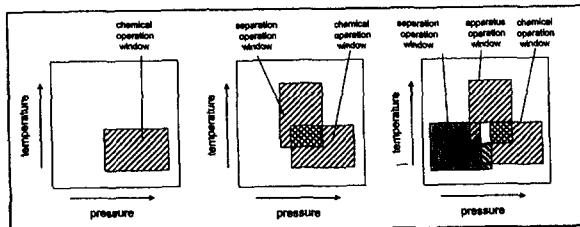


그림 4. 조업창의 중첩.

반응 분리 통합 공정의 공정 합성은 상당히 복잡하고 어렵다. 반응과 분리를 동시에 수행하는 것은 반응 조업영역과 분리조업영역이 중첩 된다는 것을 의미한다. 즉 그림 4에 나타낸 바와 같이 겹친 영역에서 만조업이 가능하기 때문에 조업영역이 상당히 줄어들게 된다는 점이다. 기본적으로 이 점에 의해 반응 분리 동시 공정의 이용이 제한을 받는다.

4. 반응 분리 공정의 공정 합성

그림 5는 반응 분리 동시 공정의 합성 순서를 보여준다. 이 방법은 여러 결정 단계로 이루어져 있다. 첫째 단계가 반응 분리가 가능한지 판단하는 것으로 판단 기준들이 검토되어야 한다. 예를 들어 반응물에 고체 물질들이 존재하면 반응종류는 가능하지 않다. 두 번째 단계가 반응계를 분석하는 것이다. 즉 반응과 분리를 통합하는 것이 좋은 것인지 평가하는 것이다. 반응 분리 동시 공정을 사용하는 것이 유익하다면 반응 및 촉매를 고려한 반응 조업 영역과 분리 조업영역이 검토되어야 한다. 가장 중요한 것은 상변화가 분리 효과를 일으킬 수 있어야 한다는 것이다. 반응과 분리

영역이 중첩되면 원하는 기능들을 갖는 기기들이 획득 가능할지 알아본다.

화학공정의 전체적인 성능 면에서 반응 분리 동시공정의 도입은 다음의 요소들에 의해 경제성 증진에 도움을 줄 수 있다.

- 화학 반응 측면
- 분리 측면
- 에너지 통합 측면

반응 전화율을 높이거나 반응 선택도를 높이는 것은 전체 공정에 영향을 미치게 된다. 같은 양의 제품을 생산하는데 필요한 원료를 줄일 수 있을 뿐 아니라 생성 부산물의 감소로 분리 부담이 줄어들게 된다. 제품 정제를 하는 데 반응 엔탈피를 이용하여 공정 에너지 비용을 절감할 수 있다.

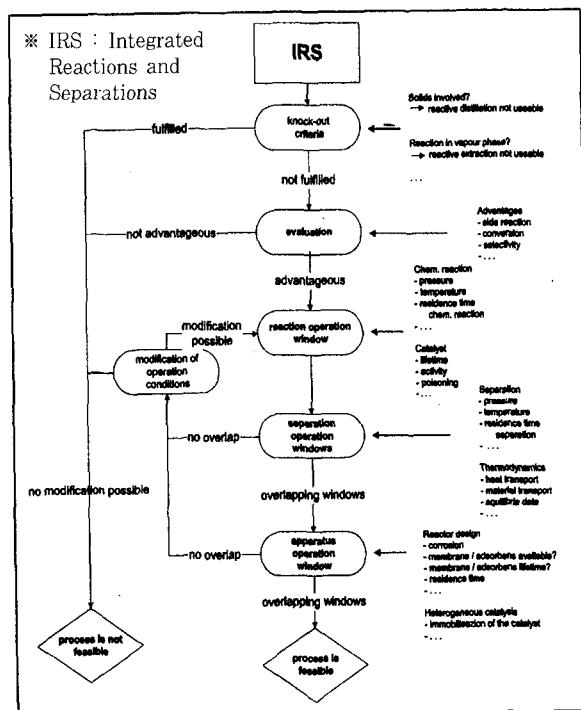


그림 5. 반응 분리 동시 공정의 합성 순서.

5. 반응 분리 동시 공정들

5.1. 반응증류

반응증류는 반응과 증류가 한 용기 내에서 일어나도록 하는 것으로서 과거 20년 동안 정유 및 화학산업계에서 가장 성공적인 새로운 공정기술로서 부상하였다. 최근의 에스테르화 및 에테르화에서의 상업적인 성공은 반응증류가 대량 생산의 경우나 원료에 불순물이 포함된 경우에도 적용될 수 있음을 증명하였다. 반응증류의 고전적인 예로

서는 Eastman 화학회사의 메틸아세테이트 제조공정이다. Task 분석에 의한 공정 합성은 기존의 반응기 및 분리공정들을 고도로 집적화된 반응-증류탑으로 대체되도록 하였다. 그 결과 그림 6에 나타난 바와 같이 28개의 주요 공정기기들이 3개로 줄어들었다. 반응증류 공정의 다른 적용 예로서는 MTBE, ETBE, TAME등 에테르 화합물 제조, 에틸렌 옥사이드의 에틸렌 글리콜로의 수화 반응, 디엔 및 방향족 화합물의 수소화 반응들을 들 수 있다.

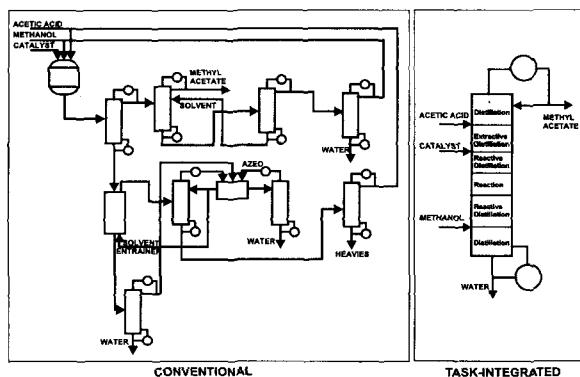


그림 6. Eastman 회사의 메틸아세테이트 제조 공정의 최적화.

5.2. 반응 흡착

Chromatographic reactor 혹은 periodic separating reactor에서 반응과 흡착을 병합하는 연구가 많이 진행되었다. Periodic separating reactor는 pressure swing adsorber와 periodic flow-forced reactor를 조합하는 것이다. Simulated moving reactor는 연속적인 향류의 크로마토그래프를 이용한 분리와 화학반응을 조합하는 것이다. 이러한 조합들은 educts와 제품들을 분리하여 높은 전화율과 수율을 얻을 수 있도록 한다. 반응물 입구와 출구에 대한 반응층의 이동은 회전계에서 이루어진다. 그림 7에 나타낸 것은 Rotating Cylindrical Annulus Chromatographic Reactor로서 이동상이 환모양의 반응기에 고르게 분포되어 있다. 반면에 원료흐름은 정지되어 한 구역에 제한되어 있다. 반응기의 회전덕분에 선택적으로 흡착된 성분들은 다른 경로를 거쳐 정해진 위치에 연속적으로 모이게 된다. 반대로 같은 효과를 얻기 위하여 반응기를 정지시키고 원료 주입을 연속적으로 회전시킬 수 있다. 이와 같은 반응기는 수용액상의 methyl formate의 가수분해, cyclohexane의 탈수소화에 의한 벤젠의 제조등에 이용될 수 있다. 다른 흥미로운 반응기로는 그림 8에 나타난 바와 같이 Gas-Solid-Solid Trickle Flow Reactor로서 미세한 흡착제가 촉매층을 흘러내려 가면서 반응영역으로부터 하나 혹은 그 이상의 생성물을 선택적으로 제거하는 것이다. 이에 따라 메탄을 합성의 경우 전화율을 평형전화율 이상으로 대폭 증대시킬 수 있다. Gas-Solid-Solid Trickle Flow Reactor와 기존

공정인 Lurgi 공정과 경제성을 비교해 보면 1일 1000톤 기준 공장의 경우 냉각수 50%, 재순환 에너지 70%, 원료 12%, 촉매 70%를 절감할 수 있다.

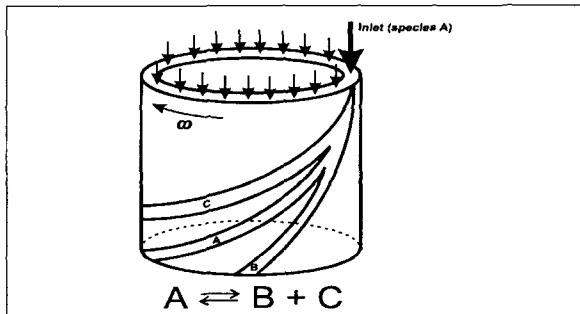


그림 7. Rotating Cylindrical Annulus Chromatographic Reactor.

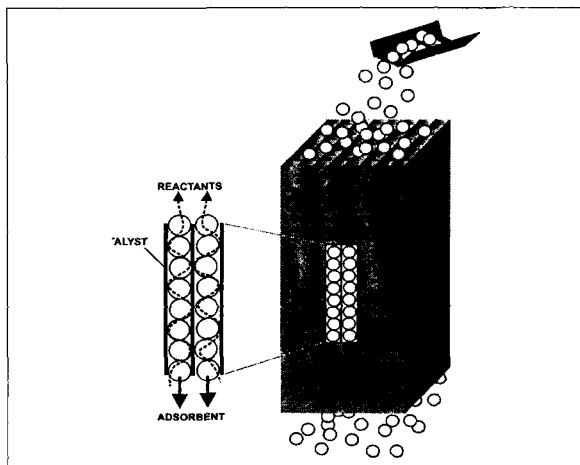


그림 8. 이동층 반응 흡착계.

막은 반응계에서 다양한 기능을 수행할 수 있다[7]. 이에 대하여 그림 8에 나타내었다. 막 반응기에 대한 연구는 상당히 많이 진척되어 있다. 그러나 대규모 산업계에의 막 반응기 응용은 아직 보고되어 있지 않다. 주된 이유는 막의 가격이 비교적 고가이며 그 외에 낮은 투과도, 밀봉 문제, 막의 기계적, 열적 취약성 등을 들 수 있다. 재료공학 분야의 발전은 이와 같은 문제점을 해결할 것으로 예상된다. 막 반응기의 화학분야의 응용은 다음과 같다.

- 탈수소화
- 메탄의 스텁 개질
- water gas shift reaction
- 부분 산화 반응
- 탄화수소의 oxidative dehydrogenation
- 메탄 산화를 통한 합성가스 제조

반면에 생명과학 분야 특히 제약 분야에서 막이 많이 사용된다. 특히 제약 분야에서 촉매반응이 일어나는 생물 반응기와

같이 사용된다. 예를 들어 DSM에서는 원치 않는 enantiomer의 racemisation과 함께 (R, S)-ibuprofen methylester의 가수분해를 거쳐 S-ibuprofen을 제조하는 데 이와 같은 조합을 적용하는 것이 연구되었다. 위 반응에 사용된 esterase는 생성물에 의하여 활성이 크게 떨어지게 된다. 이 문제를 해결하기 위하여 한외여과 막을 반응기와 조합하여 형성된 생성물을 반응기에서 바로 제거한다. 한외여과 막의 사용으로 전화율이 2배로 증가하였다.

5.3. 반응 추출

반응추출 공정은 반응과 액-액 상분리가 동시에 일어난다. 반응계에 섞이지 않는 상이 나타나거나 혹은 용매의 첨가에 의해 만들어질 수 있다. 반응 추출은 생성물의 수율을 획기적으로 증진시키거나 다중 반응계의 경우 선택도를 높이고 이에 따라 재순환량 및 폐기물 생성량을 줄일 수 있다. 액-액 추출과 반응의 조합은 종래의 기술로 분리하기 어려운 폐기물 부산물을 분리하는 데 사용될 수 있다.

5.4. 반응 결정화

반응결정화를 이용하는 산업적 중요성을 갖는 공정들은 파라 크실렌의 액상 산화를 통한 terephthalic acid의 제조, 액상 황산에 암모니아를 흡수시켜 ammonium sulfate를 제조하는 것들을 들 수 있다. 특별한 형태의 반응결정화로는 제약 업계에서 enantiomer를 분리하는 데 사용된다. 여기서 racemate는 특별한 광학활성물질과 반응하여 두 종류의 유도체를 생성시키고 이는 결정화에 의하여 쉽게 분리 될 수 있다.

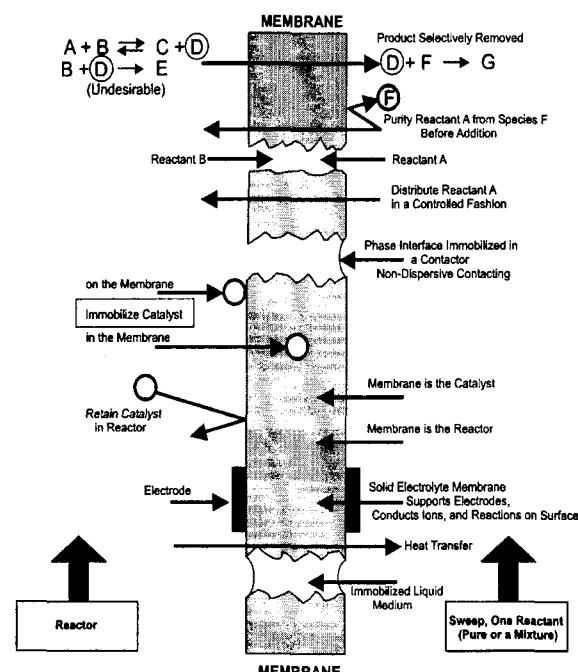


그림 9. 막반응기.

6. 결론

반응 분리 동시공정은 현재 학계 및 산업계에서 많은 연구가 진행되고 있다. 반응과 분리를 조합하는 것은 많은 경우에 보다 공정설계의 향상과 경제성의 증진에 기여하였다. 본고에서는 반응분리에 대해 살펴보고 반응 분리 공정의 예로서 반응증류, 반응흡착, 반응막, 반응 결정화등의 공정들에 대하여 알아보았다.

참고문헌

- Kulprathipanja, S.: *Reactive Separation Processes*, Taylor & Francis, 2002.
- Stankiewicz, A., "Reactive separations for process intensification: an industrial perspective," *Chemical Engineering and Processing*, 2003.
- J.J. Sirola, "An industrial perspective on process synthesis," *AIChE Symp. Ser.*, vol. 91, no. 304, pp. 222-233, 1995.
- M.F. Doherty, G. Buzard, "Reactive distillation by design," *Trans IChemE*, vol. 70, Part A, pp. 448, 1992.
- H. Agreda, L. R. Partin, W. H. Heise, "High-purity methyl-acetate via reactive distillation," *Chemical Engineering Progress*, vol. 86(2), pp. 40, 1990.
- M. Mazzotti, A. Kruglov, B. Neri, D. Gelosa, M. Morbidelli, "A continuous chromatographic reactor: SMBR," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 1827, 1996.
- K. K. Sirkar, P.V. Shanhag, A.S. Kovalli, "Membrane in a reactor: A functional perspective," *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 38, pp. 3715, 1999.

..... 저자약력



《한명완》

- 1982년 고려대학교 화학공학과 졸업(학사).
- 1984년 KAIST 화학공학과 졸업(석사).
- 1993년 KAIST 화학공학과 졸업(박사).
- 1984년~1996년 한국화학연구원 선임연구원.
- 1997년~현재 충남대학교 화학공학과 부교수.
- 관심분야 : 공정시스템.
- E-mail : mwhan@cnu.ac.kr