

목 차

제1장 서론

1. 연구개요
2. 문헌조사

제2장 반응증류공정 해석과 모사화

1. 서론
2. 반응증류 공정해석
3. 반응증류 공정구성
4. 반응증류 공정모사
5. 결론

제3장 DMC 합성실험1 - 균일계 촉매

1. 시약
2. 실험방법 및 장치
3. 분석방법
4. 회분식 반응의 결과 및 고찰
5. 반응속도론의 고찰

제4장 DMC 합성실험2 - 불균일계 촉매

1. 불균일계 촉매의 제조 및 배경
2. 불균일계 촉매의 제조
3. 실험 방법 및 장치
4. 반응결과 및 고찰
5. 반응속도론의 고찰

제5장 공정모사

1. 기액평형 및 물성자료
2. Aspen Plus를 사용한 공정모사

제6장 소규모 Pilot 설비 및 실험결과

1. 설계서
2. 균일계 시스템 실험

3. 불균일계 시스템 실험

제7장 상용공정 예비설계

1. 설계기준
2. 공정설명
3. 장치
4. 계장
5. 배관

제8장 반응중류 제어시스템 설계

1. 서론
2. Modeling of Reactive Distillation Column
3. Simulation Results of RD system for DMC Production
4. Control of RD System
5. 결론

제9장 부록

1. 특허 및 논문조사

그림 목차

- [그림 1-1] Phosgene process.
- [그림 1-2] DMC를 이용한 non-phosgene process.
- [그림 2-1] 화학반응평형과 화학양론선(Stoichiometric lines)
- [그림 2-2] 증류선(Distillation lines)
- [그림 2-3] 반응증류선 및 반응공비
- [그림 2-4] $a + b \leftrightarrow 2c$ 반응에서 반응증류선과 반응공비
- [그림 2-5] $a + b \leftrightarrow c$ 반응 및 a-b 저비점 공비를 형성하는 삼성분계에서 반응공비
- [그림 2-6a] 반응-증류 연속공정($a + b \leftrightarrow c$ 반응)
- [그림 2-6b] 반응증류공정($a + b \leftrightarrow c$ 반응)
- [그림 2-7a] 반응-증류 연속공정($c \leftrightarrow a + b$ 분해반응)
- [그림 2-7b] 반응증류공정($c \leftrightarrow a + b$ 분해반응)
- [그림 2-8] 반응증류탑의 평형단 모델
- [그림 2-9] 반응증류탑의 비평형단 모델
- [그림 2-10] 반응을 포함하지 않은 증류탑 내의 농도분포
- [그림 2-11] 반응(9~11단)을 포함한 증류탑 내의 농도분포
- [그림 3-1] 회분식 에스테르교환반응장치의 개략도
- [그림 3-2] 에스테르교환반응에 의한 DMC합성에서의 GC크로마토그램
- [그림 3-3] 평형조성과 DMC 수율에 미치는 반응온도의 영향 (촉매: KOH, 압력: Autogeneous)
- [그림 3-4] 평형조성과 DMC 수율에 미치는 반응온도의 영향 (촉매: K_2CO_3 , 압력: Autogeneous)
- [그림 3-5] 평형조성과 DMC수율에 미치는 MeOH/EC몰비의 영향(1) (촉매: K_2CO_3 , 압력: Autogeneous, 온도: 100℃)
- [그림 3-6] 평형조성과 DMC수율에 미치는 MeOH/EC몰비의 영향(2) (촉매: K_2CO_3 , 압력: Autogeneous, 온도: 100℃)
- [그림 3-7] 평형조성과 DMC수율에 미치는 촉매 무게함량의 영향 (촉매: K_2CO_3 , 압력: Autogeneous, 온도: 100℃)
- [그림 3-8] 에스테르교환반응에 대한 여러 가지 촉매들의 활성화조사 (온도:100℃, 압력:Autogeneous, MeOH/EC=2/1, 촉매함량: 1wt.%)
- [그림 3-9] 에스테르교환반응에 대한 여러 가지 촉매들의 활성화조사 (EC합성반응[EO+CO₂→EC]을 위한 우수촉매의 적용) (온도:100℃, 압력:Autogeneous, MeOH/EC=2/1, 촉매함량: 1wt.%)

- [그림 3-10] 에스테르교환반응에 대한 KX (X:7B원소)촉매의 활성조사
(온도:100°C, 압력:Autogeneous, MeOH/EC=2/1, 촉매함량: 1wt.%)
- [그림 3-11] 에스테르교환반응에 대한 여러 가지 포타습화합물의 촉매 활성조사 (온도:100°C, 압력:Autogeneous, MeOH/EC=2/1,촉매함량:1wt.%)
- [그림 3-12] 여러 가지 촉매에서 에스테르교환반응에 대한 $-(dC_A/dt)$ 대 C_A 의 플롯
(●:LiOH, ▲:NaOH, ▽:KOH, ■:K₂CO₃, 온도:25°C, 압력:50psig(질소가압), MeOH/EC=10/1, 촉매 함량:1wt.%)
- [그림 3-13] KOH촉매를 이용한 에스테르 교환반응에서 정반응에 대한 $-(dC_{EC}/dt)$ 대 C_{EC} 의 log 플롯
- [그림 3-14] 반응속도상수 와 반응온도에 대한 상관관계
- [그림 3-15] KOH촉매를 이용한 에스테르 교환반응에서 역반응에 대한 $-(dC_{EC}/dt)$ 대 C_{EC} 의 log 플롯
- [그림 3-16] KOH촉매를 이용한 에스테르 교환반응에서 역반응에 대한 $-(dC_{EC}/dt)/C_{EC}^{2.15}$ 대 C_{DMC}/C_{EG} 의 log 플롯
- [그림 4-1] 불균일계 촉매에 의한 디메틸카보네이트의 합성실험장치 개략도
- [그림 4-2] 불균일계 촉매에 의한 디메틸카보네이트의 합성실험장치
- [그림 4-3] XRD 분석결과 (A) 순수한 MgO (B) K/MgO (C) 반응후의 K/MgO
- [그림 4-4] MgO 의 SEM 분석결과
- [그림 4-5] 반응전 K/MgO 의 SEM 분석결과
- [그림 4-6] 반응후 K/MgO 의 SEM 분석결과
- [그림 4-7] 디메틸카보네이트의 수율에 미치는 반응온도의 영향. (LHSV: 0.1 - 1.0, 반응물의 유량: 2.5-25 ml/h, 반응원료 몰비 (MeOH/EC)= 4.0, MgO 출처: Nakarai Chem. Co., 촉매: 550°C에서 소성된 K/MgO 분말, K 함량: 5 wt.%)
- [그림 4-8] 디메틸카보네이트의 수율에 미치는 반응온도의 영향. (LHSV: 0.1 - 1.0, 반응물의 유량: 2.5-25 ml/h, 반응원료 몰비 (MeOH/EC)= 4.0, MgO 출처: Nakarai Chem. Co., 촉매: 550°C에서 소성된 K/MgO 분말, K 함량: 5 wt.%)
- [그림 4-9] K/MgO 펠릿촉매의 디메틸카보네이트합성을 위한 장기 활성실험. (LHSV: 0.1 h⁻¹, 반응물의 유량: 2.5 ml/h, 반응원료의 반응몰비 (MeOH/EC): 4.0, 촉매: 300°C에서 소성된 펠릿형 촉매, 반응온도: 125°C, 총 실험가동시간:약 1400 h≒ 2 달)
- [그림 4-10] EC의 몰유속이 전환율에 미치는 영향
- [그림 4-11] 여러 가지 몰유속조건에서 반응온도가 전환율에 미치는 영향
- [그림 4-12] 반응속도상수 와 반응온도에 대한 상관관계

- [그림 4-13] 초기농도 4.38 mol 조건하에서 실험값(도형)과 이론값(점선)의 비교
- [그림 4-14] 초기농도 3.24 mol 조건하에서 실험값(도형)과 이론값(점선)의 비교
- [그림 4-15] 초기농도 2.57 mol 조건하에서 실험값(도형)과 이론값(점선)의 비교
- [그림 6-1] 리보일러 온도의 영향
- [그림 6-2] 촉매량의 영향
- [그림 6-3] MeOH/EC 몰비의 영향
- [그림 6-4] Feed량 증가에 대한 영향
- [그림 6-5] 환류비의 영향
- [그림 6-6] 반응증류 불균일계 장치의 개략도
- [그림 6-7] 1/4" 스테인리스 라시링과 K/MgO 촉매
- [그림 6-8] 리보일러 온도의 영향 (EC 공급량: 0.111 l/h)
- [그림 6-9] 리보일러 온도의 영향 (EC 공급량: 0.222 l/h)
- [그림 6-10] MeOH/EC 몰비의 영향
- [그림 6-11] EC 공급량의 영향
- [그림 6-12] 리보일러 열공급량의 영향 (EC 공급량: 0.056 l/h)
- [그림 6-13] 리보일러 열공급량의 영향 (EC 공급량: 0.111 l/h)
- [그림 8-1] Phosgene과 DMC를 이용한 다양한 생산 공정
- [그림 8-2] NRTL parameter estimation 결과 (methanol과 DMC)
- [그림 8-3] 일반적인 평형단의 모습
- [그림 8-4] Algorithm for Naphtali-Sandholm Simultaneous Correction (SC) method
- [그림 8-5] Methanol and EC excess process for DMC production
- [그림 8-6] 메탄올과 DMC의 기-액 평형 그래프 (a) 1기압 (b) 10기압
- [그림 8-7] Steady state simulation result of methanol excess process
- [그림 8-8] Steady state simulation results of EC excess process
- [그림 8-9] Schematic diagram of control system in DMC manufacturing process
- [그림 8-10] PI control을 통한 온도 제어에서 외란과 조작변수의 변화
- [그림 8-11] PI control을 통한 온도 제어에서 주요 변수들의 변화
- [그림 8-12] Feed ration control을 병행한 PI control에서 외란과 조작변수의 변화
- [그림 8-13] Feed ratio control을 병행한 PI control을 통한 온도 제어에서 요 변수들의 변화
- [그림 8-14] Feed ratio control을 병행한 PI control에 조작변수의 한계가 존재할 때 외란과 조작변수의 변화
- [그림 8-15] Feed ratio control을 병행한 PI control에 조작변수의 한계가 존재할 때 주요 변수들의 변화
- [그림 8-16] MPC를 통하여 공정을 제어할 때 외란과 조작변수들의 변화

[그림 8-17] MPC를 통하여 공정을 제어할 때 주요 변수들의 변화

[그림 8-18] Feed ratio control를 병행한 MPC를 수행하여 공정을 제어할 때 외란과
조작변수들의 변화

[그림 8-19] Feed ratio control를 병행한 MPC를 수행하여 공정을 제어할 때 주요 변
수들의 변화

표 목차

- < 표 2-1 > 모사화에 사용한 증류탑 운전조건
- < 표 3-1 > 에스테르교환반응에 사용된 촉매
- < 표 3-2 > 에스테르교환반응 2단계용 촉매
- < 표 3-3 > GC 분석조건
- < 표 3-4 > KOH를 촉매로 사용한 에스테르교환반응 결과
- < 표 3-5 > K_2CO_3 를 촉매로 사용한 에스테르교환반응 결과
- < 표 3-6 > 여러 가지 촉매로 사용한 에스테르교환반응 결과
- < 표 3-7 > 에스테르교환반응에 사용된 KOH, NaOH, LiOH, K_2CO_3 의 촉매활성비교
(온도: 25°C, 압력: 50psig(질소가압), 촉매함량: 0.088wt.%, 원료공급몰비: MeOH/EC=4.0)
- < 표 3-8 > KOH, NaOH, LiOH, K_2CO_3 촉매를 사용한 에스테르교환반응에서의 속도 파라미터(k, α) (온도: 25°C, 압력: 50psig(질소가압), 촉매함량: 0.088wt.%, 원료공급몰비: MeOH/EC=4.0)
- < 표 3-9 > 에스테르 교환반응에서 반응차수와 속도상수
- < 표 4-1 > 여러 가지 불균일계촉매를 사용한 경우 에스테르교환반응의 결과
(촉매함량: 1.0wt%(초기반응물 기준), 반응시간: 반응평형도달까지)
- < 표 4-2 > K/MgO 소성온도에 따른 펠릿의 내구성
- < 표 4-3 > 각 K담지량에 따른 K/MgO (550°C 소성) 촉매의 비표면적
- < 표 4-4 > 에스테르 교환반응에서 반응차수와 속도상수
- < 표 6-1 > 리보일러 온도 변화 실험
- < 표 6-2 > 촉매량 변화 실험
- < 표 6-3 > 몰비(MeOH/EC) 변화 실험
- < 표 6-4 > Feed량 증가 실험
- < 표 6-5 > 환류비 변화 실험
- < 표 6-6 > 리보일러 온도 변화 실험(EC 공급량: 0.111 l/h)
- < 표 6-7 > 리보일러 온도 변화 실험(EC 공급량: 0.222 l/h)
- < 표 6-8 > 몰비(MeOH/EC) 변화 실험
- < 표 6-9 > EC량 변화 실험
- < 표 6-10 > 리보일러 열공급량 변화 실험(EC 공급량: 0.056 l/h)
- < 표 6-11 > 리보일러 열공급량 변화 실험(EC 공급량: 0.056 l/h)
- < 표 8-1 > 각 성분들의 물성치
- < 표 8-2 > (8)식에서 제시한 반응식에 대한 parameters

< 표 8-3 > Alternative functions for H_1 and H_N

< 표 8-4 > Component mass balance equation

< 표 8-5 > 모사에 필요한 조업조건들

< 표 8-6 > Comparison result of methanol excess process and EC excess process