

## 산업용 회분식 반응기에서의 반응열 측정과 응용에 관한 연구

\*방성호(학), 이용수(학), 이석호(정)\*, 이광순(정)

서강 대학교 이공대학 화학공학과

\*삼성 엔지니어링(주)

A Study on Reaction Heat Measurement and its Applications  
of Industrial Batch Reactor

Sung Ho Bang, Yong Soo Lee, Seok Ho Yi\*, Kwang Soon Lee

Dept. of Chem. Eng., Sogang University

\*Samsung Eng. Co., Ltd.

## ABSTRACT

In operational point of view, the batch reactor is quite different from the continuous reactor in that it is completely in unsteady states. This makes process variables swing over wide ranges and the process disclose its nonlinearities. For the most part these nonlinearities are due to reaction heat. Accordingly it is very important to know the informations of reaction heat. This paper presents the method of reaction heat measurement in industrial batch reactor which furnishes the limited measurable points. The informations of reaction heat are utilized in modeling of the batch reactor as well as deciding the stability and control variables.

## 1. 서론

회분식 반응기는 화학, 식품, 제약 등 여러 제조분야에서 매우 중요한 단위공정으로 그 위치를 점하고 있으며 또한 고가의 소량 다품종 생산을 추구하는 최근의 산업 구조 변화 추세에 따라 그 중요성이 점점증하고 있다.

회분식 반응기는 연속식 반응기와는 달리 넓은 조업범위에 걸쳐 운전이 이루어지므로 비선형성이 심하게 나타난다. 이와같은 비선형성의 가장 큰 원인은 반응열이며 이에 따라 반응열 측정은 공정해석과 제어계 구성에 중요한 정보로 작용한다. 최근에 반응열 측정장치(DTA) 개발에 관한 연구가 진

행되고 있는 것도 이와같은 맥락에서 비롯된 것이다. 그러나 산업용 회분식 반응기는 DTA 처럼 이상적인 조건하에서 운전되는 것이 아니므로 반응열을 측정함에 있어 여러가지 제약 조건이 따르게 된다.

본 연구에서는 제한된 측정치만을 제공하는 산업용 반응기 상황에 대해 적용이 가능한 반응열 추정 방법을 개발하였다. 이와 같이 구한 반응열 추정방법을 전산기 모사로 검증하였고, 공정의 안정성 여부 판단 및 제어변수 결정에 이용하였다. 또한 산업용 회분식 반응기 제어계 구성에도 이를 응용하였다.

## 2. 반응열 추정

반응기와 재킷에 대해 열 수지식을 세워 측정 가능한 변수로부터 반응열을 추정할 수 있도록 식을 정리한다.

## 2-1. 열 수지식

## 2-1-1. 반응기에 관한 열수지식

그림 1. 과 같은 회분식 반응기에 대한 열 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$M \cdot C_p \frac{dT_r}{dt} = 2\pi R \cdot U \int_0^L [T_j(t, z) - T_r(t)] dz + Q(t) \quad (1)$$

여기서 M : 반응기 내의 반응물의 총질량  
 Cp: 반응기 내의 반응물의 열용량  
 U : 반응기와 재킷 사이의 열전달 계수  
 A : 반응기와 재킷 사이의 열전달 면적  
 Q : 반응에 의한 발열량  
 R : 반응기의 반경  
 L : 재킷의 높이

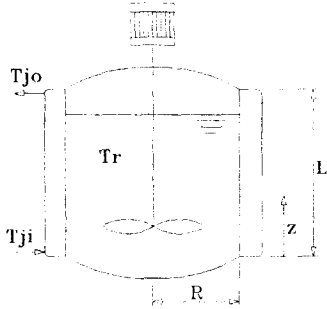


그림 1. 회분식 반응기의 개략도

이때 반응기 내의 온도는 완전 혼합으로 균일하다고 가정하여 시간 만의 함수로 고려한다.

### 2-1-2. 재킷에 관한 열수지식

재킷 내의 냉각수는 일정한 경로를 통해 이동하므로 냉각수의 흐름을 관형흐름(plug flow)으로 가정하여 그림 2. 에 나타난 대상부피에 대한 열수지식을 세운다.

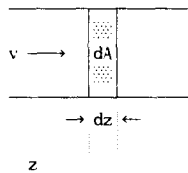


그림 2. 관형흐름의 대상부피

$$\frac{\partial(\rho C_{pj} \cdot S \cdot dz \cdot T_j)}{\partial t} = v \rho C_{pj} \cdot S \cdot T_j|_z - v \rho C_{pj} \cdot S \cdot T_j|_{z+dz} + U \cdot dA (T_r - T_j)$$

$$\text{초기조건} \begin{cases} T_r(t=0) = T_{ro} \\ T_j(t=0, z) = T_{ro} \end{cases}$$

여기서  $\rho$  : 냉각수의 밀도  
 Cpj: 냉각수의 열용량  
 S : 관의 단면적  
 v : 냉각수의 선속도

양변을  $\rho C_{pj} \cdot S \cdot dz$  로 나누면

$$\frac{\partial T_j}{\partial t} = -v \frac{T_j|_{z+dz} - T_j|_z}{dz} + \frac{U \cdot dA (T_r - T_j)}{\rho S \cdot dz \cdot C_{pj}}$$

$$\frac{dA}{\rho S \cdot dz} \cong \frac{A}{M_j}$$

$$\therefore \frac{\partial T_j}{\partial t} + v \frac{\partial T_j}{\partial z} = \frac{UA}{M_j C_{pj}} (T_r - T_j) \quad (2)$$

### 2-2. 치환

식(1) 로 부터

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{\alpha}{L} \int_0^L [T_j(t, z) - T_r(t)] dz + q(t)$$

여기서  $\alpha \equiv UA / MC_p$   
 $q \equiv Q / MC_p$

다음과 같은 변이변수를 도입하여 첫 식을 정리한다.

$$Y \equiv T_r - T_{ro}, \quad X \equiv T_j - T_{ro}$$

$$\frac{dY}{dt} = \frac{\alpha}{L} \int_0^L X(t, z) dz - \alpha \cdot Y(t) + q(t) \quad (3)$$

같은 방법으로 식(2) 를 정리하면 다음과 같다.

$$\therefore \frac{\partial X}{\partial t} + v \frac{\partial X}{\partial z} = \beta (Y - X) \quad (4)$$

여기서  $\beta \equiv UA / M_j C_{pj}$

### 2-3. Laplace 변환

식(3) 을 Laplace 변환 시키면

$$Y(s) = \frac{\alpha/L}{s+\alpha} \int_0^L X(t, z) dz + \frac{1}{s+\alpha} q(s) \quad (5)$$

식(4) 를 Laplace 변환 시키면

$$\therefore \frac{dX}{dz} + \frac{\beta+s}{v} X = \frac{\beta}{v} Y \quad (6)$$

위의 상미분 방정식의 해를 구하면 다음과 같다.

$$X(s, z) = X(s, z=0) \text{Exp}\left[-\frac{\beta+s}{v} z\right] + \frac{\beta}{\beta+s} \left[1 - \text{Exp}\left[-\frac{\beta+s}{v} z\right]\right] Y(s) \quad (7)$$

식(6) 과 (7) 으로부터 q(s) 에 관한 식을 유도한다.

$$q(s) = (s+\alpha) Y(s) - \frac{\alpha\beta}{s+\beta} Y(s) - \frac{\alpha/d}{s+\beta} [X(s, z=0) - X(s, z=L)] \quad (8)$$

여기서  $d = L/v$  : 재킷내의 냉각수의 지연시간

#### 2-4. q 계산

q 를 계산하기 위해 다음과 같은 변수를 도입한다.

$$Z \equiv \frac{1}{s+\beta} \left\{ \frac{\alpha}{d} [X(s, z=0) - X(s, z=L)] - \alpha\beta x(s) \right\} \quad (9)$$

Tustin 의 근사법을 적용하여 식(9) 를 정리한다.

$$Z_k = \left( \frac{2-T\beta}{2+T\beta} \right) Z_{k-1} + \left( \frac{T}{2+T\beta} \right) W_k \quad (10)$$

여기서  $T$  : 샘플링 시간

$$W_k = \frac{\alpha}{d} (Tj_{o,k} + Tj_{o,k} - Tj_{i,k} - Tj_{i,k-1}) - \alpha\beta(Y_k + Y_{k-1})$$

식(10) 을 식(8) 에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

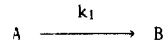
$$q_k = \hat{Y}_k + \alpha \cdot Y_k + Z_k \quad (11) \\ = \hat{Tr}_{,k} + \alpha \cdot Tr_{,k} + Z_k$$

산업용 회분식 반응기에서 반응기의 열전달계수 및 열전달 면적, 반응물과 냉각수의 질량 및 열용량에 대한 정보는 얻을 수 있으므로 측정가능한 반응기 온도, 재킷 입구와 출구의 온도만으로 반응기 내에서 발생하는 반응열의 추정이 가능하다.

### 3. 전산기 모사

위에서 유도한 반응열 추정방법의 효용성을 검증하기 위해 몇가지 반응모델에 대해 적용하였다.

#### 3-1. 1차 반응

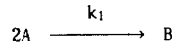


1차 반응에 의한 반응물의 물질 수지식과 반응열 모델은 다음과 같다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot \text{Exp}(-E_1/RT) \cdot C_A \\ Q_1 = \Delta H_r \cdot k_1 \cdot V \cdot \text{Exp}(-E_1/RT) \cdot C_A$$

위의 모델로부터 반응열을 모사하여 반응기 모델을 구성한 다음 반응기 온도와 재킷의 입구와 출구의 온도로 부터 역으로 반응열을 추정하였다. 그림 3.에 나타낸 바와 같이 추정한 반응열과 반응열 모델로부터 주어진 반응열을 비교해 본 결과 적용한 반응열 추정방법이 우수함을 확인할 수 있었다.

#### 3-2. 2차 반응

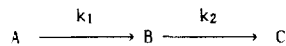


등몰 2차 반응에 의한 반응물의 물질 수지식과 반응열 모델은 다음과 같다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot \text{Exp}(-E_1/RT) \cdot C_A^2 \\ Q_1 = \Delta H_r \cdot k_1 \cdot V \cdot \text{Exp}(-E_1/RT) \cdot C_A^2$$

그림 4.에 반응열 추정결과를 나타내었다. 1차 반응때와 마찬가지로 주어진 반응열을 잘 추정함을 알 수 있다.

#### 3-3. 연쇄 반응



연쇄 반응에 의한 반응물의 물질 수지식과 반응열 모델은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 \cdot \text{Exp}(-E_1/RT) \cdot C_A \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_1 \cdot \text{Exp}(-E_1/RT) \cdot C_A - k_2 \cdot \text{Exp}(-E_2/RT) \cdot C_B \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_2 \cdot \text{Exp}(-E_2/RT) \cdot C_B \\ Q_1 &= \Delta H_{r1} \cdot k_1 \cdot V \cdot \text{Exp}(-E_1/RT) \cdot C_A \\ Q_2 &= \Delta H_{r2} \cdot k_2 \cdot V \cdot \text{Exp}(-E_2/RT) \cdot C_B \end{aligned}$$

그림 5.에 반응열 추정결과를 나타내었다. 역시 좋은 추정결과를 보이고 있다.

이상과 같이 여러가지 반응모델에 대해서 전산기 모사를 수행한 결과 제한된 변수만으로도 주어진 반응열을 잘 추정할 수 있을 것이다.

#### 4. 산업용 회분식 반응기에 적용

본 연구진이 개발한 반응열 추정 방법을 실제 운전중인 산업용 중합 반응기에 적용하여 제한된 측정치로부터 반응열을 추정하였다. 적용한 반응기는 G-ABS 를 생산하는 반응기로 반응기 내의 온도와 재킷의 입구와 출구의 온도만을 측정할 수 있다. 반응열 추정결과를 그림 6.에 나타내었다. 추정 결과에 나타난 바와 같이 이 반응은 반응초기에 극심한 반응열을 발생함을 알 수 있다.

#### 5. 응용

추정한 반응열을 가지고 회분식 반응기 모델링에 응용하고자 한다. 반응열을 단지 반응기 온도만의 함수로 고려하면 다음과 같은 선형화가 가능하다.

$$q \approx q_0 + \frac{dq}{dT_r} (T_r - T_{r0}) = \frac{dq}{dT_r} Y$$

위의 근사를 적용하고 재킷내의 온도분포 변화가 크지 않으면 식(3)을 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} &= \frac{a}{L} \int_0^L X(t, z) dz - a \cdot Y(t) + q(t) \\ &\approx a \cdot X - a \cdot Y + \frac{dq}{dT_r} Y \\ \therefore \tau \frac{dY}{dt} + Y &= K \cdot X \end{aligned} \quad (12)$$

$$\text{여기서 } K = \frac{a}{a - \frac{dq}{dT_r}}, \quad \tau = \frac{1}{a - \frac{dq}{dT_r}}$$

따라서 추정한 반응열의 반응기 온도에 대한 1차 도함수로부터 회분식 반응기 공정의 이득과 시정수를 구할 수 있고 이로부터 공정의 안정성 여부 판단 및 제어변수 결정에 응용할 수 있다. 기존의 회분식 반응기 모델링에 관한 연구는 반응 메커니즘을 규명하고 반응열을 모델링하는 방향으로 이루어졌다. 이와같은 방법은 복잡한 반응 메커니즘을 규명해야 하는 난점을 가지고 있고 모델의 복잡성 때문에 실용적으로 응용하기 어렵다. 반면에 본 연구진이 개발한 방법은 반응 메커니즘에 대한 정보 없이 제한된 측정치로부터 추정한 반응열만을 이용하여 공정변수를 구할 수 있다.

앞서 살펴 본 산업용 중합 반응기에서 추정한 반응열로부터 공정의 이득과 시정수를 구한 결과를 그림 7.에 나타내었다. 반응시작부터 반응기 온도가 최고점에 도달하는 구간에서 공정이득과 시정수가 음수로 나타남을 알 수 있다. 이는 반응초기에 극심한 반응열이 발생하여 공정 자체가 불안정한 상태에 있다는 것을 의미한다.

#### 6. 결론

본 연구에서 제한된 측정치로부터 반응열을 추정할 수 있는 방법을 개발하였다. 이는 측정치가 제한되어 있는 산업용 회분식 반응기에 적용할 수 있다. 또한 추정한 반응열로부터 공정변수를 구하는 방법을 개발하였다. 이로부터 회분식 반응기 공정의 안정성 여부 판단과 제어변수 결정에 응용할 수 있다.

참고 문헌

- [1] Nowicki, P.L., "Improve Reactor Control", Chemical Engineering Progress, pp32-36 (1991)
- [2] Penlidis, A., MacGregor, J.F., and Hamielec, A.E., "Dynamic Modeling of Emulsion Polymerization Reactors", AIChE, Vol.31, No.6, pp881-889 (1985)
- [3] Poehlein, G.W., and Dougherty, D.J., "Continuous Emulsion Polymerization", Rubber Chem. and Techn., 50, 601 (1984)
- [4] Ray, W.H., "Dynamic Modeling of Polymerization Reactors", IFAC PRP4 Automation. Ghent. Belgium, 587 (1980)
- [5] Schork, F.J., Chu, G., and Ray, W.H., "On-line Monitoring of Emulsion Polymerization Reactor Dynamics", Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization, D.R.Bassett and A.E.Hamielec Eds., ACS Symp. Ser., 165 (1981)

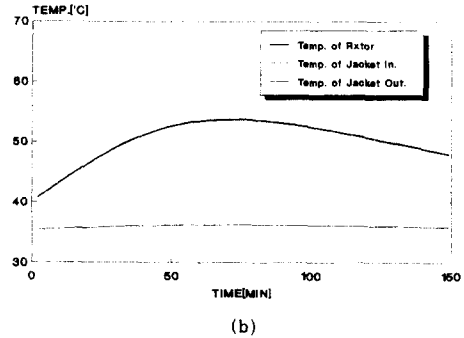
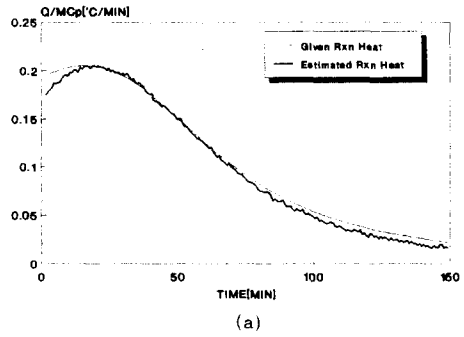


그림 4. 2차 반응에서의 반응열 측정결과(a)와 반응기와 재킷의 온도(b)

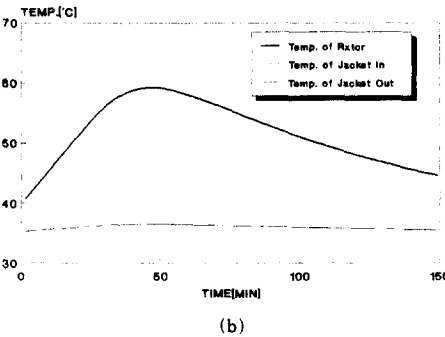
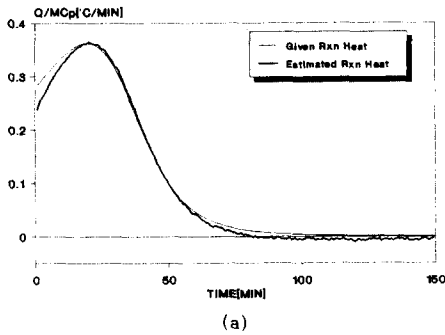


그림 3. 1차 반응에서의 반응열 측정결과(a)와 반응기와 재킷의 온도(b)

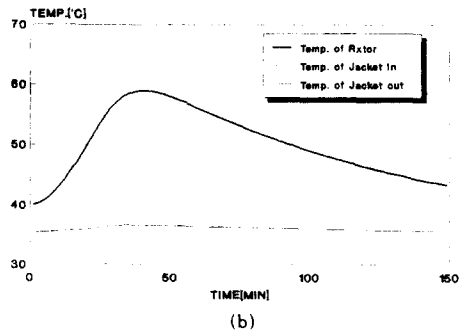
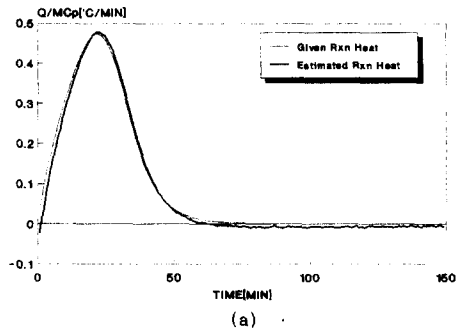
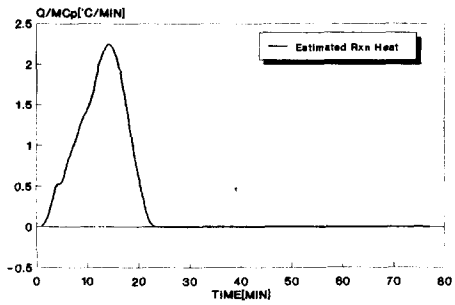
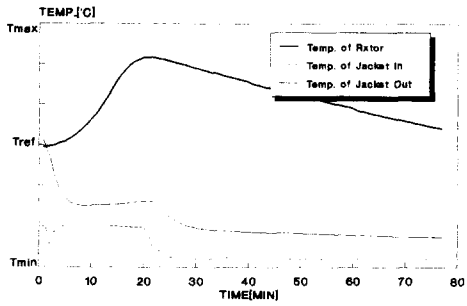


그림 5. 연쇄 반응에서의 반응열 측정결과(a)와 반응기와 재킷의 온도(b)



(a)



(b)

그림 6. 산업용 회분식 반응기에서의 반응열 측정결과(a)와 반응기와 재킷의 온도(b)

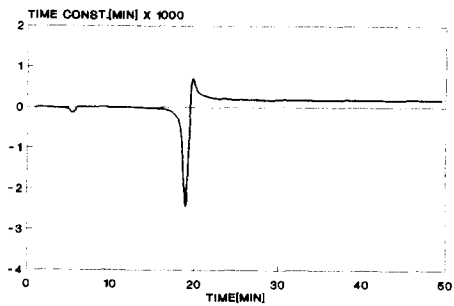


그림 7. 산업용 회분식 반응기의 공정 시정수