

회분식 반응열 분석 시스템의 개발과 응용

◦ 이 기 형, 이 대 옥, 정 상 태*, 이 광 순

서강대학교 화학공학과

*럭키중앙연구소

Development and Application of A batch reaction calorimeter

Kihyoung Lee, Daewook Lee, Sangtae Jeong*, Kwangsoon Lee

Dept. of Chem. Eng., Sogang Univ.

*Lucky R&D center

A batch reaction calorimeter is the device for estimating reaction heat along time. Reaction heat formation data are very important for batch reactor behavior analysis and operation. So, many types of reaction calorimeter have been introduced and used. In this study, we analyze the dynamic characteristics of the batch reaction calorimeter that is designed in our laboratory. And we introduce suitable temperature control system. As a result, we analyze reaction heat formation data obtained by simulation and introduce its application examples.

서 언

회분식 반응열 분석 시스템은 열수지식을 그 근본 원리로 하여 실제공정과 최대한 비슷한 상황에서 운전된 정보로부터 반응열의 시간에 따른 패턴을 추정해내는 장치이다.

반응열 생성량에 관한 정확한 정보는 반응기의 설계, 반응 온도 제어계의 구성, 그리고 반응기의 최적 운전 recipe의 개발등 반응기의 거동 해석과 운전에 매우 중요한 자료로 활용된다. 또한 농도 분석이 병행된다면 반응 구조의 해석이나 반응 상수의 결정과 같이 reaction kinetics와 직접 관련된 분석에도 활용이 가능하다.

이와같은 반응열 생성량 분석을 위해 소위 DTA(Dynamic Thermal Analyzer)라 불리는 반응열 분석 시스템이 여러 원리와 방법에 의해 제시되고 활용되어 왔다. 이러한 필요성과 연구 결과에 의해 1981년 Ciba-Geigy사에서 BSC-1이라 명명된 반응열 분석 시스템이 상업화된 바 있으며, 이를 개량하여 1985년 독일의 Mettler사가 RC-1이라는 시스템을 소개한 바 있는데, 이것이 현재 상용화된 반응열 분석 시스템으로는 유일한 것이다. 그러나, 이와 같은 상업화된 시스템은 정밀도를 위하여 지나치게 소형으로 제작됨으로써 공업용 반응기에 대한 Scale-up자료로 삼기에는 한계를 지니고 있으며, 지나친 고가 판매로 구매가 쉽지않은 문제점을 가지고

있다.

회분식 반응열 분석 시스템은 화학공학적인 기초 원리인 열수지식을 그 근본으로 하고 있으며, 충분한 기초 분석만 수행된다면 상당한 정밀도를 보장할 수 있게끔 제작이 가능하므로 실제 산업 현장에서는 직접 제작하여 활용하고 있는 예들이 많이 보고되고 있다. 하지만 이러한 것들은 대부분 특정 목적 즉, 특정한 반응에만 활용이 가능하므로 범용의 목적으로는 사용이 불가능한 형편이다.

본 논문에서는 범용의 목적으로 자체 개발한 회분식 반응열 분석 시스템을 소개하고, 그 동특성을 해석하였다. 또한, 정확한 반응열 분석을 위해서 요구되는 온도의 제어계를 제시하고 분석하였으며, 수치모사를 통해 얻어진 반응열 생성량에 관한 자료를 분석하고 그 결과의 응용예를 제시하였다.

본 문

1. 회분식 반응열 분석 시스템의 반응열 계산 원리

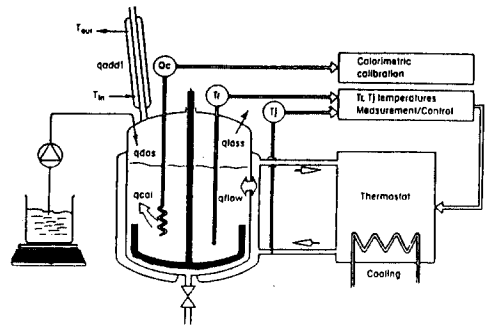


그림1. 반응열 계산 원리

회분식 반응열 분석 시스템은 서론에서 언급했듯이 열수지 식에 근본을 두고 있는 것으로 반응열 분석을 위해 필요한 일반적인 열적 요인들이 그림-1 에 잘 나타나 있다.

① 열 수 지 식

그림-1 의 시스템으로 부터 반응열을 계산하기위한 열수지 식은 식-1 과 같다.

$$Q_r = Q_{acc} - Q_{cal} + Q_{flow} + Q_{dos} + Q_{sec} + Q_{add} \dots\dots\dots (1)$$

여기서,

Q_r : Reaction heat

$$Q_{acc} = m \cdot C_p \cdot \frac{dTr}{dt} \text{ : Heat of accumulation}$$

Q_{cal} = Heat input from Calibration heater

Q_{flow} = $U \cdot A \cdot (Tr - T_j)$: Heat exchange through - reactor wall

$$Q_{dos} = \frac{dm_d}{dt} \cdot C_{pd} \cdot (Tr - T_d) \text{ : dosing heat effect}$$

$$Q_{add} = \frac{dm_c}{dt} \cdot C_{pc} \cdot (T_{out} - T_{in}) \text{ : Condensing heat}$$

Q_{sec} : Heat loss

② 총괄열전달계수와 열용량의 Calibration

식-1 로부터 반응열 Q_r 을 계산하기위해서는 식의 좌변에 있는 각 항들을 독립적으로 고려할 수 있어야 한다. 특히, Heat of accumulation Q_{acc} 와 반응기벽을 통한 열교환 Q_{flow} 를 구하기위해서는 열용량 C_p 와 총괄열전달계수 U 를 정확히 아는 것이 중요하다.

우선, 총괄열전달계수 U 를 알기위해서는 반응을 시키지 않고 재킷의 온도(T_j)를 변화시키지 않으면서, Calibration heater를 이용해 반응물의 온도(Tr)를 일정하게 유지시켜야 한다. 이러한 운전조건하에서는 식-1 이 식-2 로 간략화되고 식-2 로부터 총괄열전달계수 U 를 추정할 수 있다.

$$U \cdot A = (Q_{cal} - Q_{sec} - Q_{add}) / (Tr - T_j) \dots\dots\dots (2)$$

열용량 C_p 를 알기위해서는 역시 반응을 시키지 않고, 반응물의 온도(Tr)를 일정한 기울기로 승온(dTr/dt)시키는 운전 조건이 필요하고, 이러한 운전 조건하에서는 식-1 이 식-3 으로 간략화되므로 열용량 C_p 의 추정이 가능해진다.

$$-m \cdot C_p \cdot \frac{dTr}{dt} = Q_{cal} + Q_{flow} + Q_{sec} + Q_{add} \dots\dots\dots (3)$$

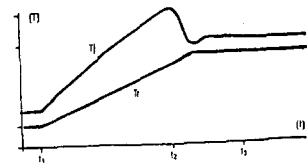
2. 온도제어를 위한 운전 Mode

회분식 반응열 분석 시스템은 최대한 실제와 비슷한 상황으로 운전되어야 하므로 실제 공정에서 많이 쓰이는 운전mode 를 잘 수행할 수 있어야 한다.

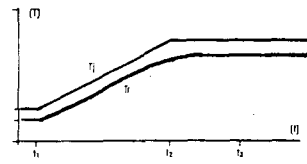
그림-2 에는 실제 공정에서 많이 사용되는 3 가지 운전mode 를 제시하였다.

- ① Tr -mode : 재킷의 온도(T_j)를 조작하여 반응물의 온도(Tr)를 일정하게 증가 또는 유지시키는 mode로서 실제 공정에서 가장 많이 사용되는 방법이다.
- ② T_j -mode : 재킷 온도가 일정한 패턴을 따라가도록 운전하는 mode로서 실제 공정에서는 수동으로 반응기의 온도(Tr)를 조절하는 데 주로 사용된다.
- ③ Adiabatic-mode : 반응기로부터 외부로의 열손실을 재킷에서 보상함으로써 단열과 같은 효과를 내며 운전하는 mode 이며, 주로 adiabatic temperature rising을 측정함으로써 safty test에 이용된다.

- Tr - mode



- T_j - mode



-adiabatic - mode

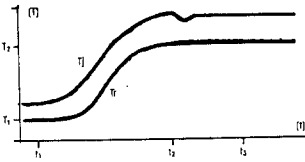


그림2. 회분식 반응열 분석 시스템의 온도제어를 위한 운전 mode

3. 시스템 개요

앞에서 언급된 내용에서 알 수 있듯이 정확한 반응열 생성량의 분석을 위해서는 정확한 온도의 제어와 반응열의 추정에 영향을 미치는 각 요소들에 대한 정확한 고려가 이루어져야한다. 이러한 요소들을 고려하여 자체 개발된 회분식 반응열 분석 시스템의 개략도를 그림-3 에 제시하였다.

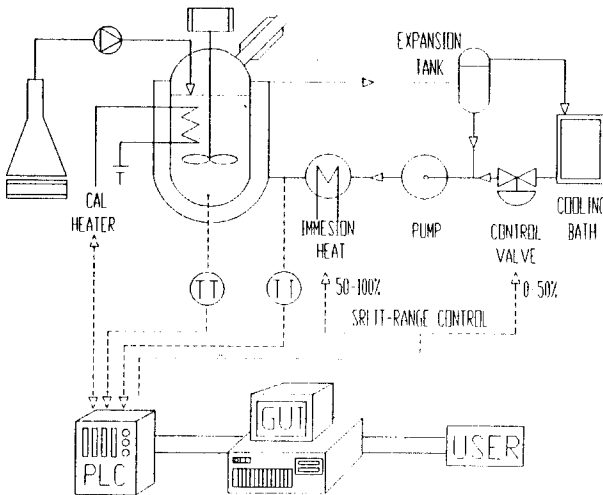


그림3. 회분식 반응열 분석 시스템

본 시스템의 장치구성은 최대 용량 2 리터의 유리 반응기와 펌프, immersion heater, control valve, expansion tank 및 항온조등으로 되어있다. 반응물의 온도제어를 위해 열매체가 펌프를 통해 순환되도록 하였으며 순환경로 내부에 immersion heater 설치하여 열매체의 heating이 가능하도록 하였다. Cooling시에는 control valve를 통해 항온조내의

coolant가 순환 경로속으로 유입되도록 하였다. 여기서 사용되는 immersion heater와 control valve는 split-range control algorithm을 통해 제어된다.

반응기에는 반응중간에 반응물이나 촉매를 투입할 수 있는 dosing 장치와 휘발성이 강한 반응물의 증기를 응축시키기 위한 condenser가 부착되어 있고, 총괄열전달계수와 열용량의 추정 및 보다 정확한 온도제어를 위한 calibration heater가 내부에 설치되어 있다.

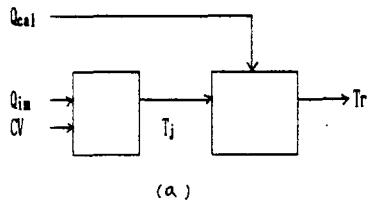
센서를 통해 측정된 데이터(온도, 유량, 소비전력등)들은 PLC를 통해 Personal computer의 hard disk에 기록되어 반응열 분석에 사용되고, 온도제어는 PID - Cascade 알고리즘을 사용하였으며 PLC 에 Down-load된 프로그램에 의해 수행된다.

Software는 자체 한글처리와 차후 확장성을 및 사용자 편의를 위한 GUI(Graphic User Interface)를 구현하여, 본 시스템에 대한 풍부한 지식없이도 충분히 사용가능하게 하였다.

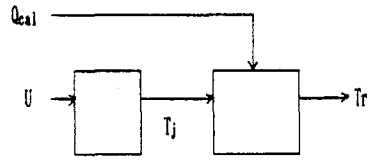
4. 제어계의 구성

정확한 반응열 분석을 위해서는 정밀한 온도제어가 필요하다. 제어성능의 향상을 위해 본 연구에서는 calibration heater를 반응물의 온도제어에 이용하였다. 그런데 calibration heater를 제어에 사용하게되면 정상상태에서 calibration heater와 immersion heater 그리고 control valve 사이에 control output을 분배하는 과정에서 redundancy문제가 발생하게 된다.

정상상태 redundancy문제에 관한 이해를 돕기위해 그림-4를 제시한다. 본 시스템에서 사용되는 actuator는 3가지이며 그림-4-a에서 보듯이 calibration heater, immersion heater 그리고, control valve 이다. 이 중에서 immersion heater와 control valve를 split-range control(0-50% : control valve, 50-100% : immersion heater) 하게되면 하나의 Control outout U(그림4-b)로 처리할 수 있다.(여기서 U는 immersion heater나 control valve중 한가지에 기준하면 되므로 본 연구에서는 immersion heater에 기준하였다.) 하지만 Calibration heater에의한 정상상태 redundancy문제는 여전히 남게된다. 즉, 정상상태에서 반응기 온도 T_r 를 일정하게 유지하기위해 필요한 control output 은 $U + Q_{cal}$ (=constant)로 표시할 수 있고 그림4-c 에서 보듯이 $U + Q_{cal}$ 을 상수로 만드는 U 와 Q_{cal} 의 값은 무수히 많이 존재(대각선상의 모든 점)하게 된다.

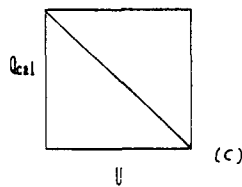


(a)



(b)

$$U + Q_{cal} = \text{const.}$$



(c)

그림4. 제어계의 redundancy 문제

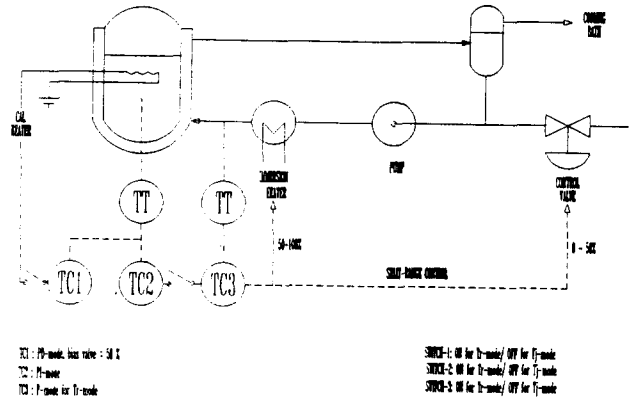
Calibration heater를 제어목적에 사용함으로써 보다 향상된 제어 성능을 보이며 위에서 제시된 정상상태 redundancy의 문제점을 해결한 제어계를 block-diagram과 함께 그림-5에 제시하였다.

그림-5에서 제시된 제어계는 calibration heater와 immersion heater(or control valve)를 독립적으로 제어하는 것을 보여주고 있다. Calibration heater는 반응물과 직접 접촉하고 있으므로 그 동특성이 immersion heater나 control valve에 비해 매우 빠르다. 따라서 정상상태에서 setpoint를 약간씩 벗어나므로 인해 생기는 오차를 빠르게 없애기 위해 제어기 G_{c1} 에는 미분기가 포함(PD)되도록 하였다. 물론 정상상태에서 제어기 G_{c1} 의 output은 50%로 설정되어있다.

제어기 G_{c2} 에는 setpoint변화에 대한 reset기능을 가질 수 있도록 적분기가 포함된 제어기(PID)를 사용하였다.

5. 제시된 제어계의 안정성을 위한 분석

그림-5에서 제시된 제어계의 안정성을 위한 분석의 편의를 위해 그림-5의 block-diagram을 간략화한 그림-6를 사용하기로 한다.



TC1: P-mode, bias reset = 50%
 TC2: P-mode
 TC3: P-mode for Tr-mode

SH-PC-1: ON for Tr-mode/ OFF for Tj-mode
 SH-PC-2: ON for Tr-mode/ OFF for Tj-mode
 SH-PC-3: ON for Tr-mode/ OFF for Tj-mode

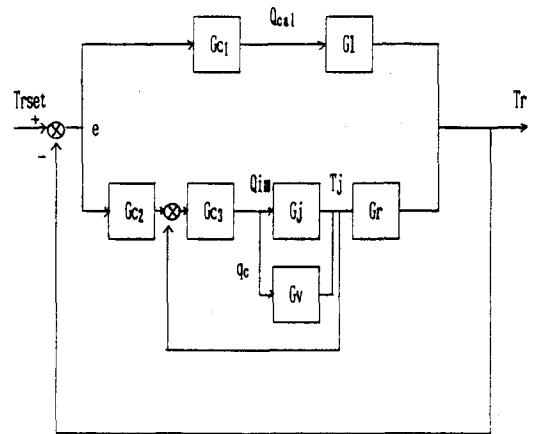
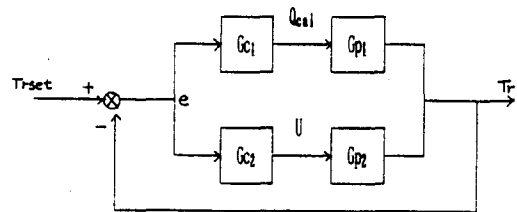


그림5. 제어계 구성도



where

$$G_{c1} = K_{c1} (1 + \tau_D S)$$

$$G_{c2} = K_{c2} [1 + 1/(\tau_I S) + \tau_D S]$$

$$G_{p1} = K_1 / (\tau_1 S + 1)$$

$$G_{p2} = K_2 e^{-dS} / (\tau_2 S + 1)$$

$$K_1 = K_2$$

$$\tau_1 < \tau_2$$

그림6. 안정성 분석을 위해 간략화된 block-diagram

① 안정성 향상 효과

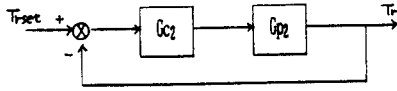


그림7. Calibration heater를 사용하지 않은 경우의 제어계 구성 block-diagram

그림-7 은 calibration heater를 사용하지 않고 immersion heater와 control valve만으로 제어계를 구성한 경우의 block-diagram 이다. 만일 이 제어계가 안정하다고 가정하면 open loop transfer function은 식-4 와 같고 그에 대한 대략적인 Nyquist-diagram을 그리면 그림-8-a 와 같다.

$$GOL2 = Gc2 \cdot Gp2 \dots\dots\dots (4)$$

만약 $Gc1 = Kc1 \cdot (1 + \tau D \cdot S) = (\tau_1 \cdot S + 1)$, $GOL1 = Kp1$

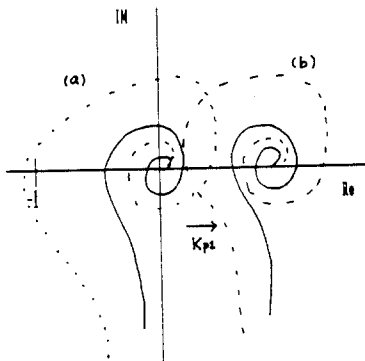


그림8. Nyquist-diagram을 이용한 안정성의 비교

그림-8-b 는 그림-7 의 제어계에 calibration heater를 첨가한 형태인 그림-6 의 제어계에 대한 Nyquist-diagram을 대략적으로 그린 것이다. 그림-8-b에 대한 open loop transfer function은 식-5와 같다.

$$GOL = GOL1 + GOL2 = Gc1 \cdot Gp1 + Gc2 \cdot Gp2 \dots\dots\dots (5)$$

그림-8 에서 보듯이 calibration heater를 제어목적에 사용하면 Nyquist-diagram이 (b)처럼 좌표상의 오른쪽으로 이동하게 되므로 제어기 Gc2 의 gain 을 (a)의 제어계에서 보다 크게 해도 안정성이 보장될 수 있는 효과를 가져온다.

② Calibration heater의 비선형성에 의한 영향

Calibration heater는 immersion heater에 비해 용량이 작으므로 그림-9과 같은 비선형성을 띠게될 가능성이 크다. 이

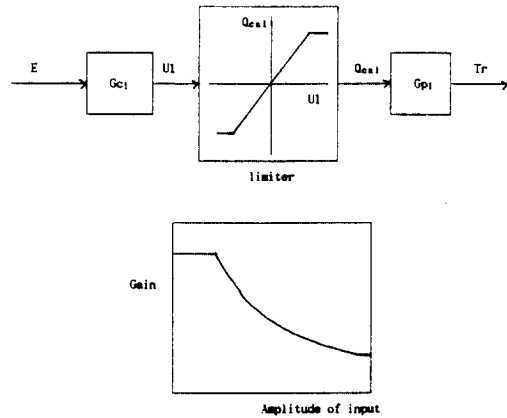


그림9. Calibration heater의 비선형성

러한 비선형성이 나타나는 영역에서는 큰 제어오차에 대해서 gain작아지는 바람직스럽지못한 현상이 나타나게 된다. 이러한 영향으로 그림-10 에서 보듯이 Nyquist-diagram이 다시 왼쪽으로 이동하게되어 안정성이 나빠질 수 있다. 하지만 calibration heater를 사용하지 않았을 때 (그림-7) 보다 안정성이 저하될 수는 없으므로 그림-6의 Loop2가 안정하다면 calibration heater의 비선형성으로 인해 전체 시스템이 불안정해지지는 않는다.

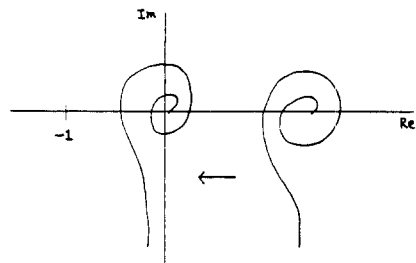


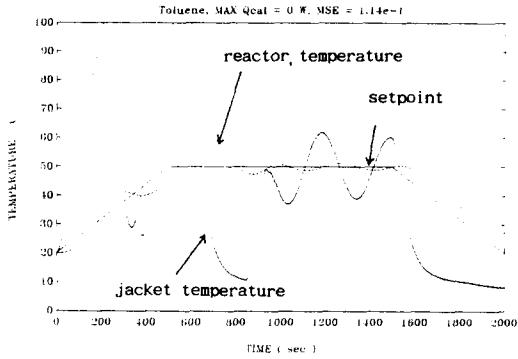
그림10. Calibration heater의 비선형성이 안정성에 미치는 영향

결 과

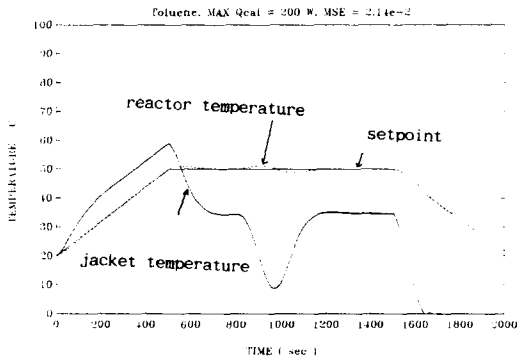
그림11 은 물루연을 예로들어 제어성능을 모사하고, 그 결과를 이용하여 반응열을 추정한 결과이다. 실제 반응열은 시간이 800에서 1000 초 사이에 최대 순간 발열량이 200 W(900 초에서)인 포물선 형태를 가정하였다. 수치모사 결과에서 보

뜻이 calibration heater를 사용하면 더욱 개선된 제어성능을 얻을 수 있으며, 그로부터 계산된 반응열 추정치도 실제와 거의 비슷함을 알 수 있다.

① 온도 제어 결과

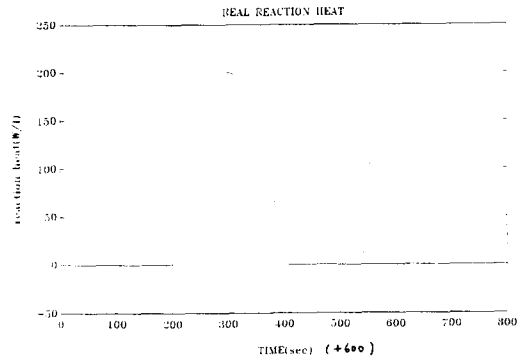


(a) Calibration heater를 사용하지 않았을 경우

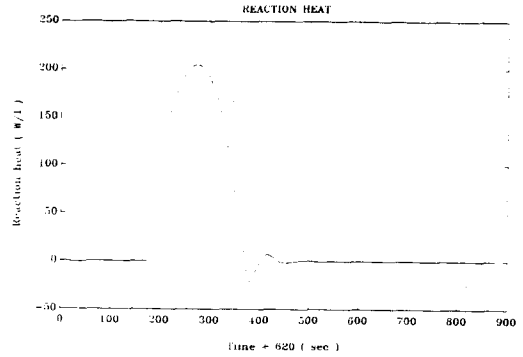


(b) Calibration heater를 사용하였을 경우

② 반응열 추정 결과



실제로 입력한 반응열 모델



계산에의해 추정된 반응열

그림11. 수치모사를 통한 제어성능 실험 및 반응열 추정

참고 문헌

1. L. G. Karlsen, H. Soeberg and J. Villadson, *Thermochemica Acta*, 72(1984), 83-94
2. Lars Guldbæk Karlsen and John Villadson, *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, No. 5, pp. 1153-1164, 1987
3. Lars Guldbæk Karlsen and John Villadson, *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, No. 5, pp. 1165-1173, 1987
4. Meister, D. Mastering exothermicity, in-house information exchange, Ciba-Geigy, 1985 (in German)