'93 한국자동제어학술회의논문집 (1993. 10. 20~22)

산업용 회분식 반응기에서의 반응열 추정

방성호[1], °이대욱[2], 이광순[2], 이석호[3], 손종성[4], 윤상철[4]

[1]동양중앙연구소,
[2]서강대학교 화학공학과,
[3]삼성엔지니어링 주식회사,
[4]제일모직주식회사

Reaction Heat Estimation of Industrial Batch Reactors

Sung Ho Bang[1], °Dae Wook Lee[2], Kwang Soon Lee[2], Seok Ho Lee[3]
Jong Sung Son[4], and Sang Cheol Yoon[4]

[1] Tong Yang Central Laboratories
[2] Dept. of Chemical Engineering, Sogang University
[3] Samsung Engineering Co. Ltd.
[4] Cheil Industries Inc.

ABSTRACT

The heat of reaction has been estimated from heat balance relationships around the reactor. The heat balance equations were formulated with the assumptions that the reactor temperature is uniformly distributed and the jacket temperatures are axially distributed. We have obtained the temperature distribution of jacket contents by FDM. And then, we have rearranged the heat balance equations so that the heat of reaction can be estimated from the finite number of temperature mesaurements, i.e., temperatures of the reactor contents, at the jacket inlet and outlet, respectively.

The proposed method for reaction heat estimation were applied to industrial batch reactors ; one is ABS polymerization reactor and the other is SAN polymerization reactor. We have also examined the variation of overall heat transfer coefficients for the reactors during reaction.

1. 서론

회분식 반응기는 화학, 식품, 제약 등 여러 제조 분야에서 매우 중요한 단위 공정으로 그 위치를 점하고 있고 고가의 소량 다품종 생산을 추구하는 최근의 산업 구조 변화 추세에 따라 그 중요성이 점증하고 있다. 특히 각종 산업의 기초 소재인 고분자 물질은 대부분 회분식 반응기를 사용하고 생산하고 있다.

고분자 중합 반응과 같이 발열반응이 포함된 회분식 공정은 반응열로 인하여 심한 비선형성을 나타낸다. 따라서 어떠한 형태로든지 반응열을 추정할 수 있다면 추정된 반응열 정보는 공정 해석 및 운전 그리고 제어계 구성에 중요한 정보로 이용될 수 있다. 최근에 반응열 측정 장치(Dynamic Thermal Analyzer)개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 것도 위와 같은 이유라고 생각할 수 있다. 그러나 산업용 회분식 반응기는 재킷 입출구에서의 온도차를 무시할 수 없고 측정값이 제한되어 있는 등 반응열 분석 장치에서와 같이 이상적인 조건으로 운전되는 것이 아니므로 반응열을 추정함에 있어서 여러 가지 제약 조건이 따르게 된다.

본 연구에서는 한정된 측정값만을 가지고 산업용 반응기에서 발생되는 반응열을 추정할 수 있는 방법을 개발하였다. 이를 이용하여 실제로 운전중인 산업용 회분식 반응기(G-ABS 그리고 SAN 중합) 의 반응열 추

정에 적용하였다.

반응기에서 발생하는 반응열의 제열은 반응기 설계상의 총괄 열전달 계수로 정해지는데, 반응기의 이상이나 반응기 설계에 사용할 수 있는 중요한 값이다. 따라서, 반응이 진행되고 있는 동안, 총괄 열전달 계수의 변화 추이는 반응기 내부에서 일어나고 있는 열 전달 현상을 해석하는데 유용한 자료로 이용될 수 있다.

본 연구에서는 반응열을 추정하는 과정에서 반응이 진행됨에 따라 변하는 반응기의 총괄 열전달 계수를 살펴 보았는데 SAN의 경우 반응에 따라 큰 차이가 없지만 G-ABS의 경우는 반응이 시작되면 총괄 열전달 계수가 급격히 감소된다.

2. 반응기와 재킷 그리고 반응기 벽에 대한 모델링

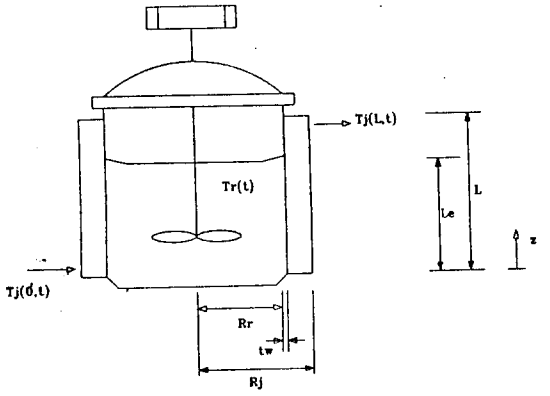

Fig. 2.1 Schematic diagram of the batch reactor

2-1 도입된 가정

열 수지식을 세우기에 앞서 다음과 같은 기본 가정을 도입한다.

첫째, 반응기 내의 온도는 균일하다.

둘째, 재킷 내의 냉각수를 일정한 경로를 따라 이동하는 관형 흐름(Plug flow)으로 가정하여 재킷 내의 온도를 재킷 벽면 축의 함수로 고려한다 (Fig.2.2).

세째, 대상 부피(Fig. 2.2)내의 온도는 균일하다.

Fig. 2.2 에서 $T_{wl}(L,t)$는 재킷쪽 벽면 온도, $T_j(z,t)$는 대상부피로 들어가는 냉각수의 온도, $T_j(z+dz,t)$는 대상부피에서 나가는 냉각수의 온도, v는 냉각수의 선속도 그리고 S는 재킷의 단면적이다.

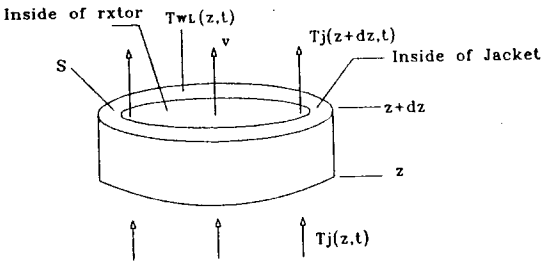

Fig. 2.2 Control volume of plug flow in jacket

2-2 반응물에 대한 열수지식

위와 같은 가정을 바탕으로 반응물에 대한 열수지식을 세우면 다음과 같다.

$$MC_{pr}\frac{dT_r}{dt} = \pi \overline{D} h_r \int_0^{L_e} T_{wo}(t,z) - T_r(t)\, dz + Q_r(t) + Q_{add}(t) \qquad (2.1)$$

2-3 재킷에 대한 열수지식

Fig. 2.2 의 대상 부피에 대하여 재킷에 대한 열수지식을 세우면 식 2.2와 같다.

$$\rho_j C_{pj} S \frac{\partial T_j(t,z)}{\partial t} + v \frac{\partial T_j(t,z)}{\partial z} = \pi \overline{D} h_j (T_{wL}(t,z) - T_j(t,z)) \qquad (2.2)$$

2-4 반응기벽에 대한 열수지식

반응물과 재킷 사이의 벽면(Fig. 2.3)에 대한 열수지식을 세우면 다음과 같다.

$$\rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w(t,w)}{\partial t} = k_w \frac{\partial^2 T_w(t,w)}{\partial w^2} \qquad (2.3)$$

Boundary conditions

$$\begin{cases} -k_w \dfrac{\partial T_w(t,w)}{\partial w}\Big|_{w=0,z=z} = h_r (T_r(t) - T_{wo}(t,z)) \\ k_w \dfrac{\partial T_w(t,w)}{\partial w}\Big|_{w=t_w,z=z} = h_j (T_j(t,z) - T_{wL}(t,z)) \end{cases}$$

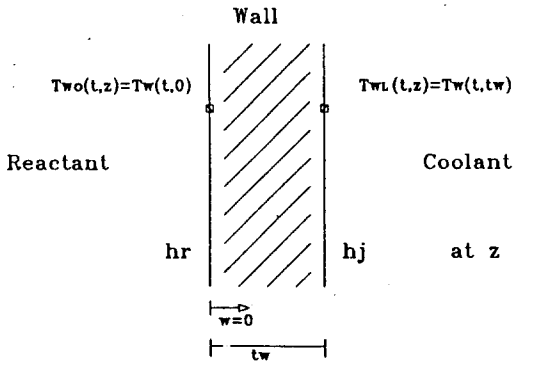

Fig. 2.3 Schematic diagram of the reactor wall

식 2.1, 2.2 그리고 2.3을 정리하면,

$$\frac{dT_r(t)}{dt} = \frac{a}{L_e}\int_0^{L_e} T_{wo}(t,z) - T_r(t)\,dz + q_r(t) + q_{add}(t) \tag{2.4}$$

$$\frac{\partial T_j(t,z)}{\partial t} + v\frac{\partial T_j(t,z)}{\partial z} = \beta(T_{wL}(t,z) - T_j(t,z)) \tag{2.5}$$

$$\frac{\partial T_w(t,w)}{\partial w} = a_w \frac{\partial^2 T_w(t,w)}{\partial w^2} \tag{2.6}$$

$$\begin{cases} -k_w \dfrac{\partial T_w(t,w)}{\partial w}\Big|_{w=0,z=z} = h_r(T_r(t) - T_{wo}(t,z)) \\ k_w \dfrac{\partial T_w(t,w)}{\partial w}\Big|_{w=t_w,z=z} = h_j(T_j(t,z) - T_{wL}(t,z)) \end{cases}$$

여기서, $a = \dfrac{A\,h_r}{MC_{pr}}$, $q_r(t) = \dfrac{Q_r(t)}{MC_{pr}}$ $a_w = \dfrac{k_w}{\rho_w C_{pw}}$

$$q_{add}(t) = \frac{Q_{add}(t)}{MC_{pr}} \quad \beta = \frac{\overline{D}h_j}{\rho_j C_{pj}(R_j^2 - (R_r + t_w)^2)}$$

3. 반응기 벽의 효과

회분식 반응기에서 발생하는 반응열은 반응기 벽을 통하여 냉각수에 전달되기 때문에 반응기 벽이 열전달에 끼치는 영향을 살펴볼 필요가 있다. 다음과 같은 경우에 반응기 벽의 시간에 따른 온도분포를 알아보자. 반응물, 반응기 벽 그리고 재킷의 온도가 각각 T_1으로 일정하게 유지되고 있다고 했을때, 반응기 온도가 T_2로 변했다고 가정해보자. Collocation Method를 이용해 시간에 따른 반응기 벽의 온도분포를 구하면 Fig. 3.1과 같다. Fig. 3.1은 초기온도 50 ℃ 에서 반응기 온도가 순간적으로 60 ℃로 변한 경우이다. 계산에 사용된 물성은 산업용 회분식 반응기의 설계 자료와 운전 자료를 참고로 하였다.

Fig. 3.1을 살펴보면 반응기 벽 온도는 반응물의 온도가 변한 후 약 1분 만에 정상상태에 도달하였다. 이 값은 산업용 회분식 반응기의 시정수를 생각한다면 무시해도 될만큼 작은 값이다. 따라서, 식 2.4, 2.5 그리고 2.6은 다음과 같이 간소화 된다.

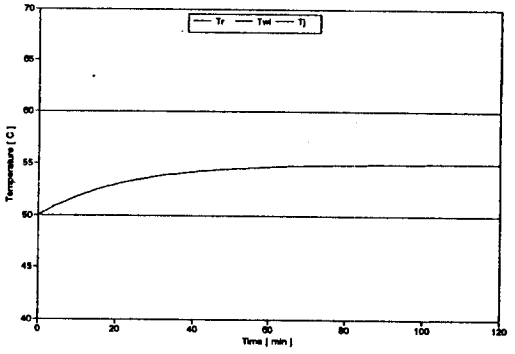

Fig. 3.1 Tempearture distribution of the reactor wall

$$\frac{dT_r(t)}{dt} = \frac{a}{L_e}\int_0^{L_e} T_j(t,z) - T_r(t)\,dz + q_r(t) + q_{add}(t) \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial T_j(t,z)}{\partial t} + v\frac{\partial T_j(t,z)}{\partial z} = \beta(T_r(t) - T_j(t,z)) \tag{3.2}$$

여기서, $q_r(t) = \dfrac{Q_r(t)}{MC_{pr}}$ $q_{add}(t) = \dfrac{Q_{add}(t)}{MC_{pr}}$

$$a = \frac{A\,U}{MC_{pr}}, \quad \beta = \frac{\overline{D}U}{\rho_j C_{pj}(R_j^2 - (R_r + t_w)^2)}$$

4. 제한된 측정값을 이용한 반응열 추정

식 3.1의 $q_r(t)$를 구하기 위해서는 먼저 식 3.2를 풀어야한다. 식 3.2는 1차 hyperbolic type PDE 로서 고유의 특성 곡선 (characteristic curve ; 식 4.1) 을 따라서 해가 존재한다.

$$dz = v\,dt \tag{4.1}$$

· 식 4.1에서 v 는 냉각수의 선속도인데, 대상 회분식 반응기에서는 펌프를 이용하여 일정한 유량으로 냉각수를 순환시키므로 v 는 거의 일정하다. 그러므로 식 3.2의 해는 $\frac{dt}{dz} = \frac{1}{v}$ 인 직선을 따라 존재하게 된다

식 3.2의 해는 Fig. 4.1의 특성 직선을 따라 수치 적분 (numerical integration) 하므로써 얻을 수 있다. 시간 t_i 에서 수치 적분하여 구한 해를 $T_j(t_i,z_i)$라고 한다면 t_i 에서 발생하는 반응열은 식 3.1로 부터, 식 4.2와 같이 표현된다.

$$q_r(t_i) = \left.\frac{dT_r}{dt}\right|_{t=t_i} - \frac{a}{L_e}\sum_{k=1}^{n} T_j(t_i,z_k) - T_r(t_i)\, dz_k - q_{add}(t_i) \qquad (4.2)$$

식 4.2 에서 오른쪽 첫번째 항은 반응기 자료를 smoothing(Sectional qubic spline 근사) 하여 구하였고 마지막 항은 반응이 없는 초기 자료를 가지고 식 4.2를 적용하여 구하였다. 그리고, 반응기 dimension과 운전조건 (L, R_r, t_w, M, A, R_j, v, L_e), 반응물과 냉각수의 물성 (· C_{pr}, C_{pj}, ρ_j)등은 반응기의 설계자료와 운전자료로 부터 취하였다. 총괄 열전달계수는 측정된 재킷 출구 온도와 추정된 재킷 출구 온도가 잘 맞도록 단변수 최적화 기법을 이용하여 시간에 따라 구하였다.

식 4.2를 살펴보면 반응열 추정에 사용되는 측정값은 $T_r(t)$, $T_j(t,0)$ 그리고 $T_j(t,L)$의 세개 뿐이다. 따라서, 본 연구에서 개발한 반응열 추정 방법은 측정값이 제한 되어있고 재킷 입출구에 온도차가 존재하는 산업용 회분식 반응기의 반응열 추정에 적용할 수 있다.

5. 산업용 회분식 반응기에의 적용

본 연구에서 개발한 반응열 추정방법으로 실제 운전중인 반응기에서 발생하는 반응열을 추정하였다.

5-1 대상공정

본 연구의 대상이 된 반응기는 (주) 제일모직 여천공장의 G-ABS (Grafted Acrylonitrile - Butadiene - Styrene)를 생산하는 중합 반응기와 SAN(Styrene - AcryloNitrile)을 생산하는 중합반응기 였다. G-ABS는 styrene-acrylonitrile 의 연속상에 butadine 의 분산상이 접목된 형태이다.

5-2 반응열 추정 결과

G-ABS와 SAN 중합 반응기에서 발생하는 반응열을 추정한 결과를 Fig. 5.1에 나타내었다. G-ABS의 경우는 반응초기에 반응열이 크게 발생하고 반응기 온도가 최고점에 도달했을때 대부분의 반응이 종결되어 그 이후로는 반응열이 거의 발생하지 않는다.

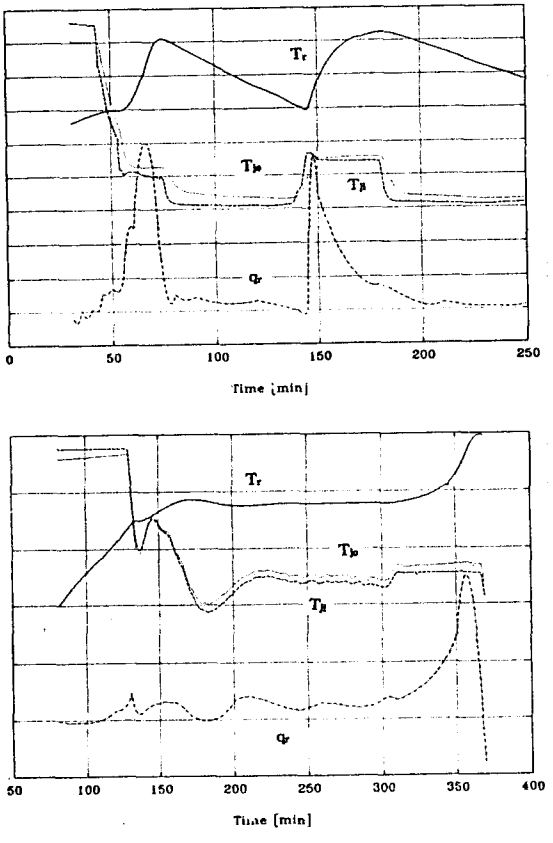

Fig.5.1 Results of the estimation of heat of reaction in the G-ABS(top) and SAN polymerization reactors.

5-3 총괄 열전달 계수의 추정

본 연구에서 제안한 반응기 모델을 이용한 반응열 추정 식을 검증하기 위하여 재킷 입구에 측정한 온도를 입력하고 재킷 출구에서 추정된 온도와 측정된 온도를 비교하는 방법을 사용하였다. 각 반응기에 대하여 추정된 재킷 출구 온도와 측정된 재킷 출구 온도를 Fig. 5.2에 보였다.

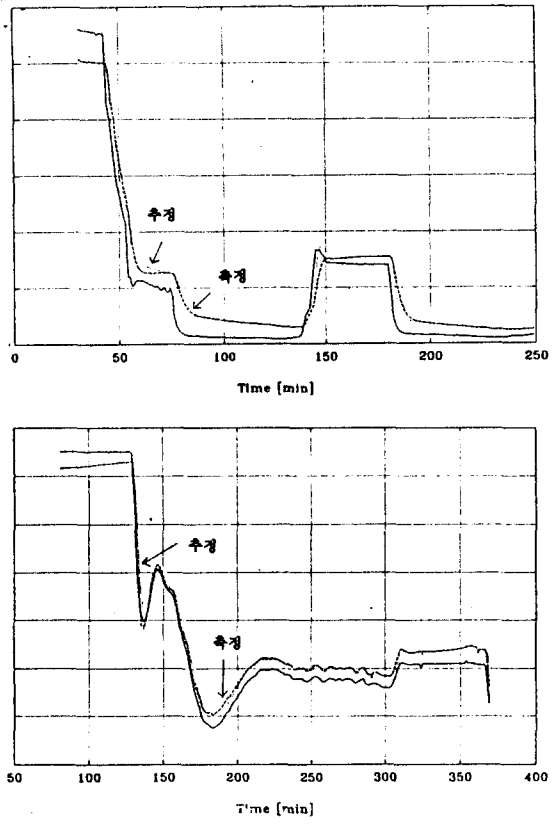

Fig.5.2 Comparison between estimated T_{jo} and measured T_{jo}
(Top ; G-ABS, Bottom ; SAN)

반응기에 대한 여러가지 물성과 사양 그리고 운전 조건등은 비교적 정확히 알수 있지만 총괄 열전달 계수는 반응이 진행됨에 따라 변할 수 있고 배치 수가 증가함에 따라 변할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 총괄 열전달 계수를 파라미터로 사용하여 추정한 재킷 출구 온도가 측정한 재킷 출구 온도에 맞도록 최적화 하였다. 각 반응기에 대하여 추정한 총괄 열전달 계수를 Fig. 5.3 에 나타내었다.

Fig. 5.3 에서 G-ABS 반응기의 경우를 살펴보면 반응이 시작되면 총괄 열전달 계수가 급격히 감소한 다음에 일정한 값으로 유지되고 있슴을 알 수 있다. 이는 반응이 진행됨에 따라 열전달을 방해하는 물질이 반응기 내벽에 들러 붙기 때문으로 생각된다. 이것과는 달리 SAN 반응기의 경우는 반응시작 부터 거의 일정한 열전달 계수를 보이고 있다. 이것을 G-ABS 반응기의 경우와 비교하여 생각한다면 반응이 진행되어도 반응기 벽에 열전달을 방해하는 물질이 쌓이지 않는다고 해석할 수 있다.

실제 반응기를 살펴보면, 위의 해석과 마찬가지로 G-ABS의 경우는 반응에 따라 반응기 내벽에 열전달을 방해하는 물질이 생기고 SAN의 경우에는 생기지 않는다.

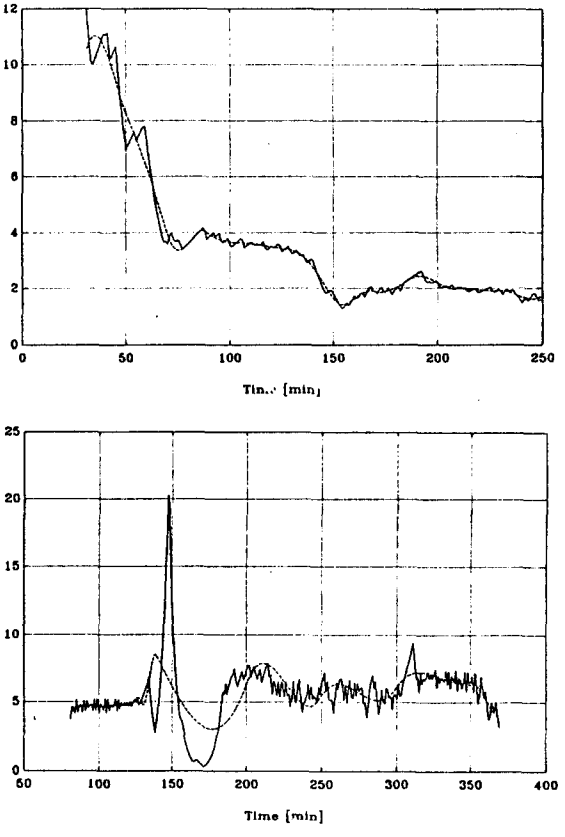

Fig.5.3 Results of the estimation of overall heat transfer coefficient for the G-ABS(top) and SAN polymerization reactors.

6. 결 론

본 연구에서는 반응기와 재킷에 대한 열 수지식으로부터 한정된 온도 측정값만으로 반응열을 추정할 수 있는 방법을 개발하였다.

제안한 반응열 추정방법을 G-ABS 그리고 SAN을 생산하는 산업용 중합 반응기에 적용하였다. 반응열을

추정하는 과정에서 반응 공정 해석에 유용한 총괄 열전달계수의 변화 추이를 추정할 수 있었다.

추정한 반응열과 총괄 열전달 계수는 반응기 설계, 반응 공정의 이해 그리고 반응열을 이용한 온도 제어계 구성에 중요한 정보로 이용될 수 있다.

7. 사 용 기 호

$T_r(t)$: 반응물 온도 [℃]
R_r : 반응기 반경 [m]
R_j : 재킷 반경 [m]
t_w : 반응기 벽의 두께 [m]
L : 반응기의 높이 [m]
L_e : 반응물의 높이 [m]
z : 벽면 축 [m]
$T_j(z,t)$: 벽면 축에 따른 냉각수의 온도 [℃]
v : 냉각수의 선속도 [m/min]
S : 재킷의 단면적 [m^2]
C_{pr} : 반응물의 열용량 [Kcal / Kg ℃]
M : 반응물의 총질량 [Kg]
h_r : 반응기쪽 개별 열전달 계수 [Kcal / m^2 hr ℃]
$\overline{D}$: 대수 평균 지름 [m]
$Q_{add}(t)$: 단위시간당의 열손실,
교반열등 부가적인 열효과 [Kcal / hr]
$q_{add}(t)$: $Q_{add}(t)/(M_r\ C_{pr})$
$Q_r(t)$: 단위시간당위 반응열 [Kcal / hr]
$q_r(t)$: $Q_r(t)/(M_r\ C_{pr})$
ρ_j : 냉각수의 밀도 [Kg / m^3]
C_{pj} : 냉각수의 열용량 [Kcal / Kg ℃]
h_j : 재킷쪽 개별 열전달 계수 [Kcal / m^2 hr ℃]
$T_w(t,0)$: 반응기쪽 벽면 온도 = $T_{wo}(t,z)$ [℃]
$T_w(t,w)$: 재킷쪽 벽면 온도 = $T_{wL}(t,z)$ [℃]
w : 벽 두께 축 [m]

8. 참 고 문 헌

1. Penlidis, A., J. F. MacGregor, and A. E. Hamielec, "Dynamic Modeling of Emulsion Polymerization Reactors", AIChE, Vol. 31, No. 6, 881-889 (1985)
2. Poehlein, G.W., and D. J. Dougherty, "Continuous Elmulsion Polymerization", Rubber Chem. and Techn., 50, 601 (1984)
3. Ray, W. H., "Dynamic Modeling of Polymerization Reactors", IFAC PRP4 Automation. Ghent. Belgium, 587 (1980)
4. S. J. Farlow, "Partial Differential Equations for Scientists & Engineers", John Wiley & Sons, 1982
5. Alkis Constantinides, "Applied Numerical Methods with Personal Computers" McGraw-Hill, 1987
6. G. D. Smith, "Numerical Solution of PDE ; FDM", 2nd Ed., Oxford, 1978
7. 방성호, "산업용 회분식 반응기에서의 온도제어와 반응열 추정", 석사학위 논문, 서강대학교, 1992