

회분식 중합 반응기에서의 분자량 분포제어 전략

° 김인선, 유기윤, 이현구
서울대학교 화학공학과

Strategy for Molecular Weight Distribution Control in a Batch Polymerization Reactor System

In SunKim, Kee Youn Yoo and Hyun-Ku Rhee
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

ABSTRACTS. A mathematical model is developed to represent the batch reactor for free radical polymerization of PMMA. The model is validated by comparing the simulation result with the experimental data. A computational scheme is proposed to determine the trajectory of the reactor temperature that will produce polymer product having the desired molecular weight distribution. For this instantaneous number average chain length and polydispersity are introduced to calculate the reactor temperature. The former is assumed to be a second order polynomial of the sum of the living and dead polymer concentrations. Various reactor temperature trajectories are observed depending on the reactor conditions and prescribed molecular weight distribution. Fuzzy and PID control algorithms are applied to trace the reactor temperature trajectory. While the PID control gives rise to an overshoot when the trajectory changes its direction, the fuzzy controller yields a more satisfactory performance because it secures information on the trajectory pattern.

성을 결정하여 주는 주요한 요인이라는 점에 착안하여 최종 물질의 평균 분자량과 다분산도(polydispersity)를 조건으로 주고 이를 충족시켜 주는 반응기 온도의 시간에 따른 변화 궤도를 구하고 이를 구현하는 제어 전략을 모색하였다.

이론 전개

고분자 물질의 분자량 분포는 고분자 제품의 성질(기계적 강도, 성형 특성, 투명도 등)과 밀접하게 관련되는 물성이다. 따라서 고분자 물질이 원하는 분자량 분포를 갖도록 반응기 운전 조건을 설정하여 주는 문제는 오랜 기간 주요 연구 대상이 되어 왔다. 먼저 원하는 전환율에서 특정의 평균 분자량 및 분자량 분포를 가지는 고분자를 만들기 위한 반응기 운전 조건(시간에 따른 온도의 궤도)을 살펴보고자 한다.

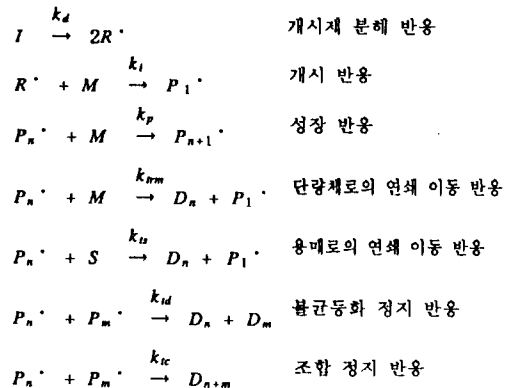
본 연구의 대상이 되는 PMMA 자유 라디칼 용액 중합 반응의 메카니즘은 다음과 같다.

서론

회분식 공정은 산업 현장에서는 널리 사용되고 있으나 해석상의 복잡성으로 말미암아 이론적인 연구가 충분히 이루어지지 못한 공정이다. 고분자 중합 반응 공정은 화학적인 반응 메카니즘이 난해하고 반응 조건을 설정하기 어렵기 때문에 실험적인 자료만을 근거로 하여 회분식 반응기가 설계, 운전 되어 왔다. 최근에는 산업의 발달과 더불어 고분자 제품의 고급화, 다양화, 정밀화 등의 추세가 급속하게 진행되면서, 운전의 유연성과 편리성을 갖춘 회분식 공정에 의한 고분자 물질의 생산 체계가 꾸준히 증가하고 있는 실정이다.

중합 반응기의 제어는 제어 대상을 설정하기 어렵고 제어의 복잡한 온도 의존성과 반응 혼합물의 높은 점성으로 인하여 반응기의 동특성이 매우 복잡하게 나타나며, 중합체의 구조와 물성을 측정하기가 어렵기 때문에 많은 난점을 지니고 있다. 회분식 고분자 중합 반응기에 대하여는 대체로 온도제어 및 개시제 농도의 변화에 따른 최적화 방침을 제시하는 연구가 많이 수행되고 있다.

본 연구에서는 자유 라디칼 중합 반응에 의하여 PMMA (Poly (methyl methacrylate))가 생성되는 회분식 중합 반응 장치계를 대상으로 하여 수학적 모델을 개발하였다. 또한 모델을 수치 모사하고 그 결과를 해석하여 여러 가지 파라미터들의 변화가 반응기의 성능과 고분자의 물성에 미치는 영향을 규명하였다. 최종 물질의 분자량 분포가 고분자 제품의 물



위에 주어진 반응 메카니즘에 기초하여 회분식 중합 반응기 내에서의 개시제, 단량체 및 용매 각각에 대한 물질 수지를 세우면 다음 식들을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(IV)}{dt} &= -k_d I \\ \frac{1}{V} \frac{d(MV)}{dt} &= -2fk_d I - k_p M G - k_{nm} M G \\ \frac{1}{V} \frac{d(SV)}{dt} &= -k_{ts} S G \end{aligned} \quad (1)$$

그리고 활성 고분자 및 비활성 고분자 각각의 총 농도와 그들의 1차 및 2차 모멘트에 대하여 수지식을 유도하면 다음 식들을 얻게 된다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(GV)}{dt} &= 2fk_d I - k_t G^2 \\ \frac{1}{V} \frac{d(G_1V)}{dt} &= 2fk_d I + k_p MG - k_t GG_1 \\ &\quad + k_{tm} M(G - G_1) + k_{tr} S(G - G_1) \\ \frac{1}{V} \frac{d(G_2V)}{dt} &= 2fk_d I + k_p M(2G_1 + G) - k_t GG_2 \\ &\quad + k_{tm} M(G - G_2) + k_{tr} S(G - G_2) \quad (2) \\ \frac{1}{V} \frac{d(FV)}{dt} &= \frac{1}{2} k_t G^2 + \frac{1}{2} k_{td} G^2 + k_{tm} MG + k_{tr} SG \\ \frac{1}{V} \frac{d(F_1V)}{dt} &= k_t GG_1 + k_{tm} MG_1 + k_{tr} SG_1 \\ \frac{1}{V} \frac{d(F_2V)}{dt} &= k_{tc} (GG_1 + G_1^2) + k_{td} GG_2 \\ &\quad + k_{tm} MG_2 + k_{tr} SG_2 \end{aligned}$$

여기서 활성 고분자 및 비활성 고분자 각각의 총농도에 대한 1차모멘트는 아래와 같이 정의된다.

$$\begin{aligned} G_i &= \sum_{n=1}^{\infty} n^i P_n(t) \quad i=0, 1, 2 \quad (3) \\ F_i &= \sum_{n=1}^{\infty} n^i D_n(t) \quad i=0, 1, 2 \end{aligned}$$

단, $P_n(t)$ 및 $D_n(t)$ 는 각각 시간 t 에서 중합도가 n 인 활성 고분자 및 비활성 고분자의 총농도이다.

또한 반응기내의 반응 혼합물에 대한 에너지 수지식은 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (\rho V C_{p,mean} T) = (-\Delta H) k_p MG - \frac{UA}{V} (T - T_f) \quad (4)$$

고분자 제품의 물성은 다음의 식들로 정의되는 반응 종결시의 평균 중합도 $Y_n(t_f)$ 와 다분산도 $PD(t_f)$ 에 의하여 좌우된다. 즉,

$$\begin{aligned} Y_n(t_f) &= \frac{F_1 + G_1}{F + G} \quad (5) \\ PD(t_f) &= \frac{(F + G)(F_2 + G_2)}{(F_1 + G_1)^2} \end{aligned}$$

그리고 단량체의 최종 전환율 $X(t_f)$ 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X(t_f) = \frac{V(0)M(0) - V(t_f)M(t_f)}{V(0)M(0)} \quad (6)$$

위의 식들로 부터 최종 전환율과 반응이 종결되었을 때의 활성 고분자 및 비활성 고분자농도의 1차 모멘트 사이에는 다음과 같은 관계가 성립함을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} (F_1(t_f) + G_1(t_f))V(t_f) &= V(0)M(0) - V(t_f)M(t_f) \\ &= X(t_f)V(0)M(0) \quad (7) \end{aligned}$$

이와 같은 관계식들을 이용하여 우리가 얻기 원하는 고분자

의 물성인 $X^*(t_f)$, $Y_n^*(t_f)$ 및 $PD^*(t_f)$ 를 아래와 같이 활성 고분자 농도와 비활성 고분자 농도의 모멘트들과 연관시킬 수 있다.

$$\begin{aligned} (F^*(t_f) + G^*(t_f))V(t_f) &= X^*(t_f)V(0)M(0)/Y_n^*(t_f) \\ (F_1^*(t_f) + G_1^*(t_f))V(t_f) &= X^*(t_f)V(0)M(0) \quad (8) \\ (F_2^*(t_f) + G_2^*(t_f))V(t_f) &= X^*(t_f)V(0)M(0)Y_n^*(t_f)PD^*(t_f) \end{aligned}$$

따라서 원하는 물성의 고분자 제품은 각각 활성 고분자 및 비활성 고분자 농도의 모멘트들을 제어함으로써 얻을 수 있다.

여기서는 반응기 내부의 온도를 조절하여 활성 고분자 및 비활성 고분자농도의 모멘트들을 원하는 값으로 만드는 계산법을 살펴보고자 한다. 순간 수 평균 중합도 및 순간 다분산도를 아래와 같이 정의 한다.

$$\begin{aligned} y_n &= \frac{\frac{d(F_1V)}{dt} + \frac{d(G_1V)}{dt}}{\frac{d(FV)}{dt} + \frac{d(GV)}{dt}} \quad (9) \\ h_i &= \frac{\left(\frac{d(FV)}{dt} + \frac{d(GV)}{dt} \right) \left(\frac{d(F_2V)}{dt} + \frac{d(G_2V)}{dt} \right)}{\left(\frac{d(F_1V)}{dt} + \frac{d(G_1V)}{dt} \right)^2} \end{aligned}$$

위의 식들을 정리하면 다음 식들을 얻을 수 있다.

$$\frac{d(F_1V + G_1V)}{d(FV + GV)} = y_n \quad (10)$$

$$\frac{d(F_2V + G_2V)}{d(FV + GV)} = h_i y_n^2$$

식 (10)의 각 식들을 $(F + G)V$ 로 적분하면 다음 식들을 얻는다.

$$(F_1^* + G_1^*)V_f = \int_0^{(F_f + G_f)V_f} y_n d[(F + G)V] \quad (11)$$

$$(F_2^* + G_2^*)V_f = \int_0^{(F_f + G_f)V_f} h_i y_n^2 d[(F + G)V]$$

우선 식(11)을 만족시키는 y_n 과 h_i 를 $(F + G)V$ 의 함수로 구하고, 그 다음으로 $(F + G)V$ 에 따라 y_n 과 h_i 를 만족시키는 온도를 계산하면 원하는 온도의 궤도를 결정할 수 있다.

계산의 편의를 위하여 여기서는 반응기를 운전하는 동안 h_i 가 일정하다고 가정하는데 실제로 반응과정에서 h_i 는 크게 변하지 않는 것으로 확인된다. 이렇게 하면 위의 식들은 다음과 같이 된다.

$$(F_1^* + G_1^*)V_f = \int_0^{(F_f + G_f)V_f} y_n d[(F + G)V] \quad (12)$$

$$(F_2^* + G_2^*)V_f / h_i = \int_0^{(F_f + G_f)V_f} y_n^2 d[(F + G)V]$$

이 식들은 y_n 을 표현하기 위한 2개의 자유도를 주게 되며 따라서 y_n 을 다음과 같이 2차식으로 가정한다.

$$y_n^* = y_n(0) + a_1(FV + GV) + a_2(FV + GV)^2 \quad (13)$$

여기서 $y_n(0)$ 는 반응 초기의 y_n 값이다. 식(13)에서 a_1 과 a_2 의

값을 구하면 원하는 물질의 고분자를 합성하는 y_n^* 의 계도를 구할 수 있게 된다.

이제 2번째 단계로 y_n^* 의 계도를 주는 온도 T^* 를 계산하는 일을 고려해 보자. 이것은 주어진 활성고분자 및 비활성 고분자의 물질 수지식으로부터 얻는 아래의 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$y_n = \frac{2fk_dI + k_pMG + (k_{tm}M + k_{ms}S)G}{2fk_dI - 0.5k_tG^2 + (k_{tm}M + k_{ms}S)G} \quad (14)$$

위의 식과 미분 방정식으로 표현되는 물질 수지식들을 연립하여 계산하면 y_n 과 y_n^* 의 값이 같아지는 온도 T 를 구할 수 있고, 이것은 원하는 물질의 고분자를 합성하기 위한 시간에 따른 반응기 온도의 계도를 나타낸다.

동특성 해석

먼저 본 연구에서 개발된 모델의 유효성을 검증하기 위하여 문헌에 보고된 실험 결과와 모델용 수치 모사한 결과를 Fig. 1에 비교하여 나타내었다. 두 경우에 모두 실험치와 수치모사 결과가 잘 부합하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 두 경우에 모두 단량체의 전환율이 0.25 정도일 때 전환율이 급격히 증가하는 현상을 보이는데, 이는 점도가 높아지면 고분자가 받는 확산 저항이 단량체가 받는 확산 저항보다 상대적으로 커서 성장 반응에 비하여 정지 반응이 제한 되기 때문에 나타나는 현상(젤 효과)이다.

Fig. 2는 등온으로 운전할 때 반응기 온도에 따른 전환율과 수평균 분자량 그리고 다분산도의 변화 추이를 나타낸다. 반응기의 운전 온도가 낮을수록 평균 분자량은 커지고 다분산도는 작아지며 같은 전환율을 얻기 위한 반응 시간이 길어진다. 등온계에서 용매의 비율이 반응기의 거동에 미치는 영

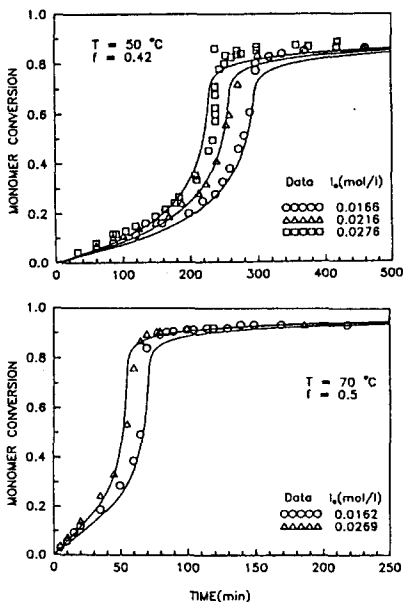


Fig. 1. Comparison of simulation results with the experimental data for isothermal bulk polymerization of PMMA.

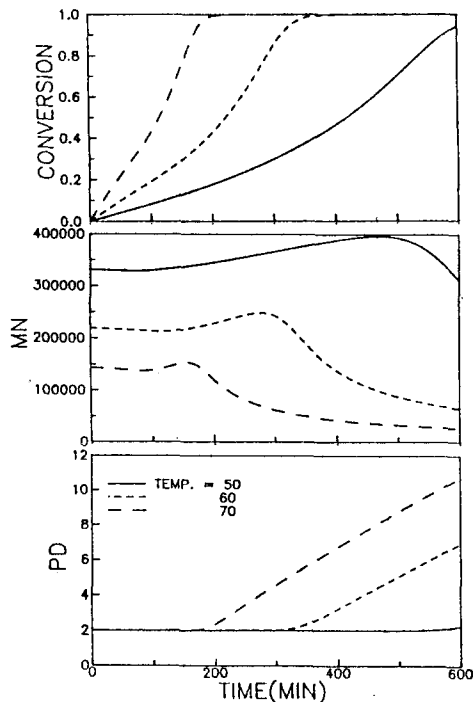


Fig. 2. Responses of the monomer conversion, the molecular weight and the polydispersity for various reactor temperatures.

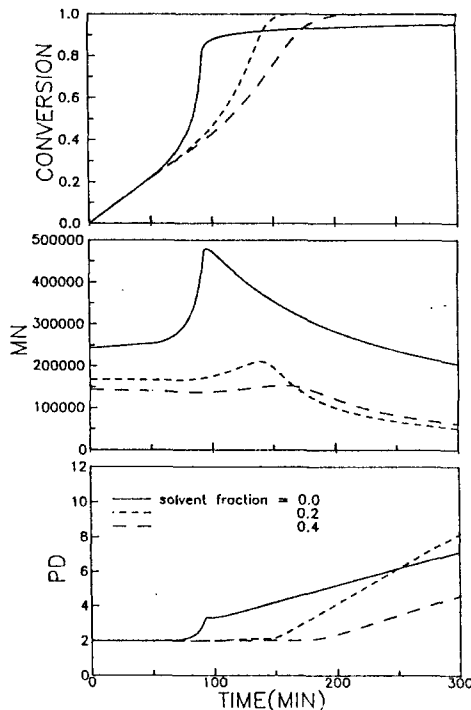


Fig. 3. Responses of the monomer conversion, the molecular weight and the polydispersity for various solvent fractions.

항을 Fig. 3에 나타내었는데, 용매 분율이 작을수록 수 평균 분자량과 다분산도가 커지고 겔 효과(gel effect)가 빨리 나타나기 때문에 중합 반응 속도가 빨라진다.

퍼지 제어

산업현장에서 운전되고 있는 피분식 중합 반응기의 온도의 제도는 대부분의 경우 반응 전반기에는 경사함수의 형태로 증가하며 반응 후반기에는 일정한 온도를 유지하여 주는 경우가 많다. 이와 같은 형태의 반응기 온도의 변화를 실현하기 위하여 퍼지제어기와 PID제어기를 적용하여 온도 제어를 수행하였다. 퍼지제어를 적용하기 위하여 control rule matrix를 Table 1과 같이 구성하였으며 CONTROL INPUT과 ERROR 및 Δ ERROR의 membership function들을 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 설정하였다. 반응기 자체의 온도를 조작변수로 선택하였으며 자체 온도의 상한과 하한값은 각각 93℃와 18℃로 하였다.

Table 1. Control Rule Matrix

		ERROR					
		LN	SN	ZO	SP	LP	
Δ ERROR	PO	SH	SH	SL	VL	VL	
	ZZO	SH	SH	M	SL	SL	
	NE	VH	VH	SH	SL	SL	

- ERROR : LP-Large Positive, SP-Small Positive
LN-Large Negative, SN-Small Negative
ZO-Zero
- Δ ERROR : PO-Positive, NE-Negative, ZZO-Zero
- CONTROL INPUT :
VH-Very High, SH-Small High,
VL-Very Low, SL-Small Low,
M-Medium

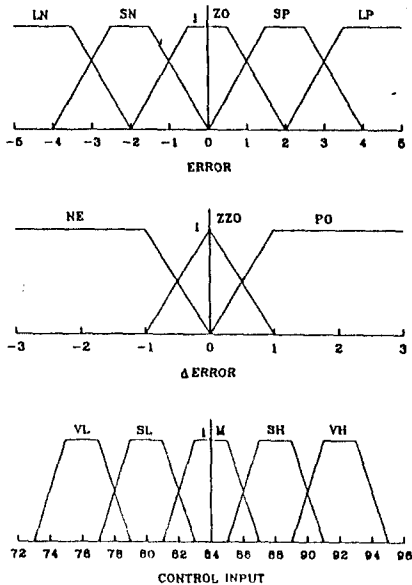


Fig. 4. Shapes of the membership functions.

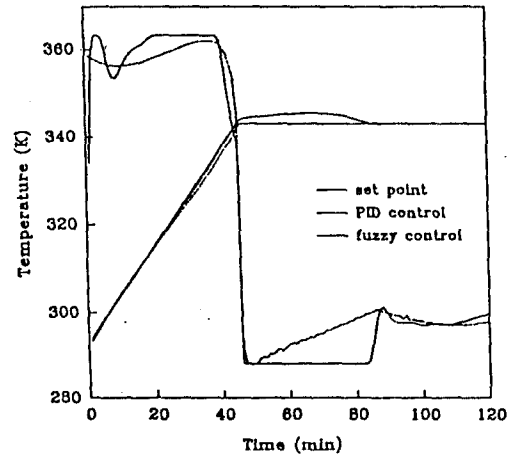


Fig. 5. Comparison between the performances of Fuzzy and PID Controllers.

Fig. 5는 퍼지제어와 PID제어를 각각 적용하여 수치모사한 결과를 나타내고 있다. PID 제어의 경우 경사 함수로 주어지는 온도제도는 잘 추적하고 있으나, 운전 형태가 일정 온도를 유지하는 단계로 전환되면 자체 온도를 하한값으로 내리더라도 반응기의 온도를 목표값으로 유지시켜 주지 못한다. 퍼지제어의 경우에 경사함수 형태의 제도 추적 성능은 PID제어의 경우보다 못하지만, 운전형태가 일정온도를 유지하는 단계로 전환 되었을때 PID제어의 경우와는 달리 오버 슈트가 발생하지 않는다. 이와 같은 현상은 PID제어의 경우에 반응기의 운전형태가 바뀌는 것에 대한 사전 정보를 갖고 있지 않으나 퍼지제어에서는 퍼지 룰에 그러한 지식이 포함되어 있기 때문에 나타나는 것이다.

반응기 온도의 제도 계산

대부분의 경우 평균 분자량이 클수록, 그리고 다분산도가 작을수록 좋은 물성의 고분자 제품이 된다. 원하는 물성의 고분자를 얻기 위한 반응기 온도의 제도는 물리적으로 가능한 조업조건과 제어 가능한 범위내에 존재하여야 한다.

본 연구에서는 반응기 운전 조건과 원하는 고분자의 물성을 Table 2에 나타낸 바와 같이 4가지 경우로 설정하여 반응기 온도의 제도를 계산하였다.

Table 2. Initial reactor conditions and the desired final conversion, number average degree of polymerization and polydispersity for four different cases.

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
SOLVENT FRACTION	0	0.4	0	0.4
$T(t_0)$	70℃	70℃	50℃	50℃
$X(t_f)$	0.7	0.7	0.7	0.7
$Y_n(t_f)$	4300	1800~2400	13000	3200~4700
$PD(t_f)$	2.10~3.00	2.02	2.15~3.00	2.00

Case 1과 Case 3은 용매를 사용하지 않기 때문에 초기의 반응기 온도가 같은 Case 2와 Case 4에 비하여 수평균 중합도가 높게 되며 따라서 요구되는 수평균 중합도를 Case 2와 Case 4보다 높게 설정하였다. 또한 Case 1과 Case 2를 비교 하면 용매를 사용한 Case 2의 다분산도가 Case 1보다 작는데 이는 동특성 해석의 결과 용매를 많이 사용하면 다분산도가 작아지는 특성을 반영한 것이다.

Fig. 6과 Fig. 7은 Case 1에 비하여 시간경과에 따른 반응기 온도의 궤도와 전환율 및 고분자 물성의 변화 추이를 나타낸다. 반응기 온도의 궤도는 반응초기에 상승하다 약 10분 정도에 peak를 이룬뒤 하강하며 약 30-50분 정도에 다시 완만하게 상승하다가 원하는 전환율에 접근하면서 다시 급격히 상승한다. 그러나 요구되는 다분산도의 값이 작을 경우 (2.1인 경우)에는 반응 초기의 peak를 이루는 현상이 나타나

지 않는다. 시간에 따른 전환율의 변화를 보면 대체로 반응 후반기에 급격히 증가하는 현상을 보인다.

Case 2, Case 3 및 Case 4의 경우에 수치모사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Case 2의 경우 반응기 온도의 궤도는 용매가 없는 경우와는 달리 반응이 시작되면서 온도가 내려가고 약 60분 후부터 다시 완만하게 상승하다 반응 후반기에 다시 하강하는 형태를 보인다. 반응기의 초기 온도가 50°C인 경우(Case 3 및 Case 4)에 일은 반응기 온도의 궤도는 Case 1의 경우와는 달리 반응 초기의 peak가 나타나지 않는다.

한편 이와같은 온도의 궤도를 추적하기 위하여 PID제어 알고리즘을 적용하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 온도 궤도의 변화 방향이 바뀔 때(상승에서 하강 또는 하강에서 상승으로)에 오버슈트가 생기고 오차가 커지는 현상을 보이나 대체로 설정된 궤도를 잘 추적하는 것으로 나타난다.

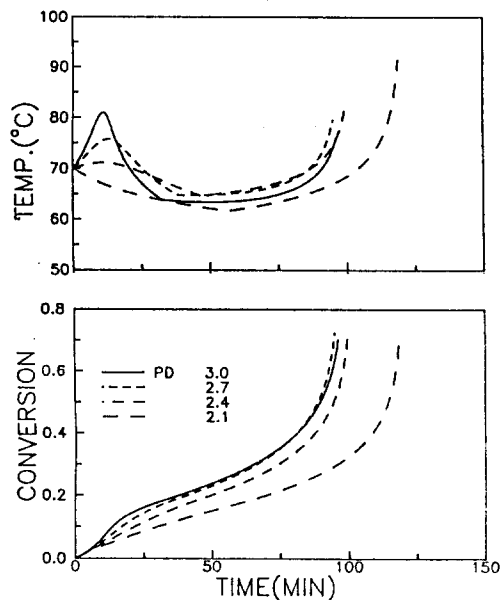


Fig. 6. Trajectories of the reactor temperature and the conversion ; solvent fraction=0 & MN=430,000.

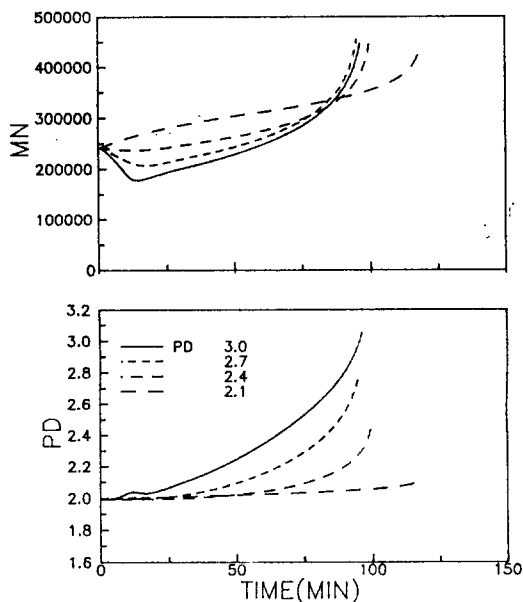


Fig. 7. Time profiles of the molecular weight and the polydispersity; solvent fraction=0 & MN=430,000.

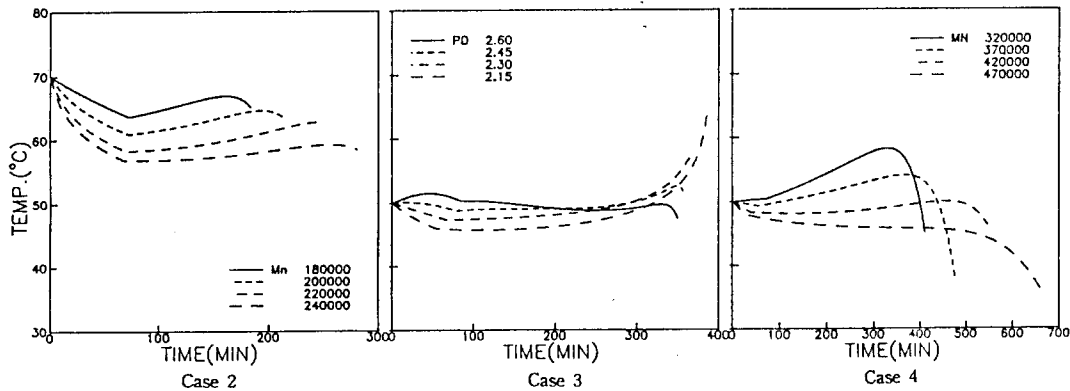


Fig. 8. Trajectories of the reactor temperature for Cases 2, 3, and 4.

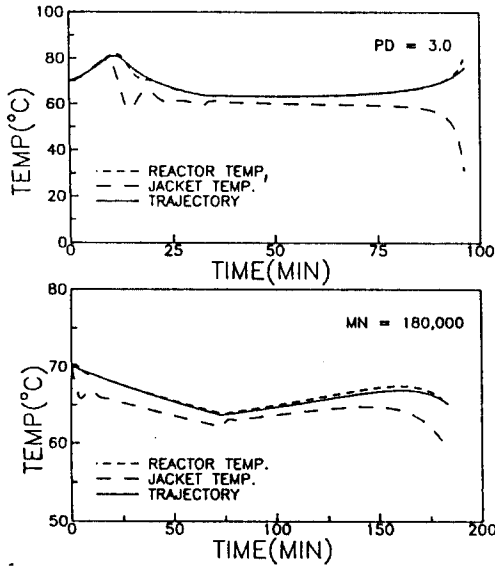


Fig. 9. PID control of the reactor temperature for Case 1 and Case 2.

결론

평균 분자량이 높은 고분자 물질을 합성하기 위하여는 용매의 분율과 반응기 온도를 낮게 하며, 좁은 분자량 분포(작은 다분산도 값)를 갖는 고분자 물질을 얻으려면 용매의 분율을 높인다.

퍼지제어를 적용하여 희박식 중합반응기의 온도제도를 추적하였으며, 퍼지 제어기는 반응기 운전형태의 전환에 대한 정보를 갖고 있기 때문에 PID제어에서 나타나는 오버슈트를 제거할 수 있다.

원하는 분자량 분포를 갖는 고분자 물질을 얻기 위한 반응기 온도의 제도를 구하였으며 반응기 온도의 제도는 요구되는 분자량 분포와 반응 조건에 따라 다른 형태를 보인다.

PID 제어 알고리즘을 이용하여 반응기 온도의 제도를 추적할 경우 온도 제도의 변화 방향이 바뀔때 오버슈트가 나타나지만 전체적으로 제도를 잘 추적하는 것으로 관찰된다.

감사

본 연구는 한국과학기술연구원 지정 공정산업의 지능자동화연구센터의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

사용 부호

A	: 총괄 열전달 면적	[dm ²]
F _i	: 비활성 고분자 농도의 i차 모멘트	[mol/l]

V	: 반응기 부피	[l]
X	: 전환율	[-]
y _n	: 순간 평균 중합도	[-]
Y _n	: 평균 중합도	[-]
G _i	: 활성 고분자 농도의 i차 모멘트	[mol/l]
h _i	: 순간 다분산도	[-]
I	: 개시제의 농도	[mol/l]
k _d	: 개시제 분해 반응의 속도 상수	[s ⁻¹]
k _p	: 성장 반응의 속도 상수	[l/mol · s]
k _t	: 정지 반응의 속도 상수	[l/mol · s]
k _{tc}	: 조합 정지 반응의 속도 상수	[l/mol · s]
k _{td}	: 불균등화 정지 반응의 속도 상수	[l/mol · s]
k _{trm}	: 단량체로의 연쇄 이동반응의 속도 상수	[l/mol · s]
k _{trn}	: 용매로의 연쇄 이동 반응의 속도 상수	[l/mol · s]
M	: 단량체의 농도	[mol/l]
MN	: 평균 분자량	[g/mol]
PD		

참고 문헌

1. T. Takeichiro, S. Shioya and Y. Okada, "Molecular weight distribution control in a batch polymerization reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 93(1988).
2. K. Y. Choi, "Copolymer composition control policies for semi batch free radical copolymerization processes," *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1429(1989).
3. G. Mashio and C. Moutier, "Polymerization reactor: The influence of gel effect in batch and continuous solution polymerization of methyl methacrylate," *J. Polym. Sci.*, 37, 825(1989).
4. K. Vassilios and L. Sirish, "Adaptive pole-assignment control of a batch polymerization reactor," *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1183(1989).
5. D. Bonvin, P. De Vallier and D. W. T. Rippin, "Application of estimation techniques to batch reactors 1. Modeling thermal effects," *Computers Chem. Eng.*, 11(1989).
6. J. Villermaux and C. Georgakis, "Current problems concerning batch reactors," *Int. Chem. Eng.*, 31, 434(1991).
7. G. Maschio, T. Bello and C. Scali, "Optimization batch polymerization reactors: Modeling and experimental results for suspension polymerization of methyl methacrylate," *Chem. Eng. Sci.*, 47, 2609(1992).
8. J. Shyong and J. Lai, "Computation of optimal temperature policy for molecular weight control in a batch polymerization reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 861(1992).