

연속식 공중합 반응기의 모델링 및 제어기 설계

Modeling and Controller Design for a Continuous Copolymerization Reactor

황우현 · 이현구

서울대학교 화학공학과 (Tel: 880-7405; Fax: 888-7295; E-mail: hkrhee@plaza.snu.ac.kr)

Abstracts A mathematical model is developed for thermal solution copolymerization of styrene and acrylonitrile in a continuous stirred tank reactor (CSTR). Computational studies are carried out with the continuous copolymerization system model developed in this work to give the monomer conversion, copolymer composition and the average molecular weights of the copolymer. By performing the dynamic analysis of the reaction system, the polymer properties against the changes in the operating conditions are determined quantitatively. The cascade PID and fuzzy controller show satisfactory performances for both set point tracking and disturbance rejection. Especially, the fuzzy controller is superior to the PID controller.

Keywords SAN, copolymerization, thermal initiation, modeling, fuzzy control

1. 서론

고분자 중합에 있어서 반응조건은 고분자의 물성을 결정하는데 매우 중요한 작용을 하기 때문에 중합이 일어나는 반응기의 설계 및 조업 조건의 설정에 대해서 많은 사람이 연구를 수행하고 있다[1]. 자유라디칼 공중합에서 반응기구는 개시반응, 성장반응, 연쇄 이동반응, 정지반응 등을 고려하여 반응 속도식을 개발하고 있지만, 단중합에서 유도한 수식 모델보다 훨씬 복잡하기 때문에 이와 같은 모델을 이용하여 공중합체의 물성에 많은 영향을 주는 공중합체의 조성, 평균 분자량 및 다분산도를 계산하는 것은 많은 어려움을 가지고 있다.

본 연구에서는 열적으로 개시되는 스티렌과 아크릴로니트릴의 용액 공중합 반응에 대하여 수식모델을 개발하여 단중합 반응의 수식모델과 유사한 형태로 단순화하였다. 또한 이 반응속도 모델을 연속류 교반탱크 반응기(CSTR)에 적용하여 반응 조건이 공중합체의 물성에 미치는 영향을 수치모사하여 기준 반응계에 대한 제어 구조를 설계하였다.

2. 공중합의 모델식

본 연구에서 스티렌 (M_1)과 아크릴로니트릴 (M_2)의 자유라디칼 공중합은 Table 1과 같이 열적 개시반응, 성장반응, 연쇄 이동반응 및 정지 반응으로 이루어진다고 가정하였다. 개시반응에서는 단량체들이 열적으로 일차 라디칼 ϕ 를 생성하고, 이 라디칼들이 단량체 M_1 또는 M_2 와 결합하여 중합이 개시된다. 여기서 D_1 과 D_2 는 단량체들이 결합하여 생긴 Diels-Alder adducts 들 이고, $R_{m,n,i}$ 는 생성된 활성 라디칼을 나타낸다.

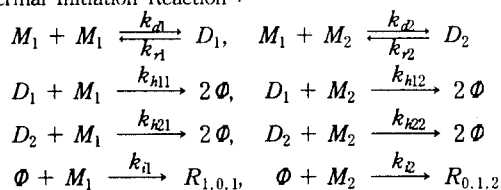
열적으로 개시된 스티렌과 아크릴로니트릴은 성장반응에서 단량체와 연속적으로 반응하여 더 큰 분자량을 가진 활성고분자 라디칼을 생성한다.

성장하고 있는 라디칼이 다른 분자로 부터 전자를 빼앗게 되면 성장반응이 중지되고 전자를 잃은 분자는 새로운 라디칼이 되어 새로

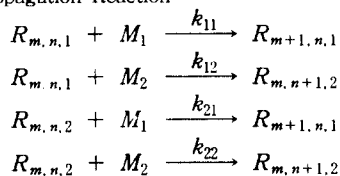
운 성장반응을 시작하게 된다. 본 연구에서는 활성 고분자가 단량체 또는 용매 분자와 반응하는 단량체로의 연쇄 이동반응과 용매로의 연쇄 이동반응을 고려하였다.

Table 1. Mechanism of Free Radical Copolymerization

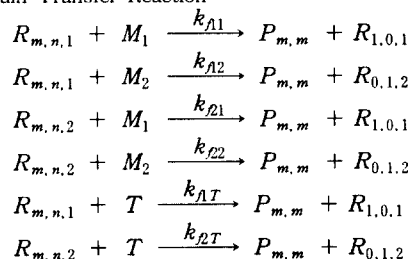
Thermal Initiation Reaction :



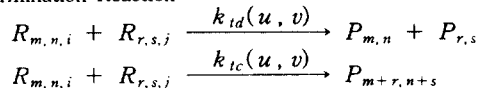
Propagation Reaction :



Chain Transfer Reaction :



Termination Reaction :



정지반응은 사슬길이가 u 와 v 인 활성 고분자 라디칼들이 서로 결합하여 사슬길이가 $u+v$ 인 비활성 고분자 $P_{m,r,n}$ 로 되는 조합 정지반응과 각각의 활성 고분자들이 활성을 잃고 비활성 고분자 $P_{m,n}$ 과 $P_{r,s}$ 로 되는 불균등화 정지반응으로 나눌 수 있다.

Table 1에 정리된 여러 반응기구들에 근거하여 유도된 각 성분에 대한 공중합 반응속도식에 PKRCM을 적용하여 단순화된 각 성분의 생성 속도식들을 Table 2에 나타내었다[2]. 열중합의 개시 반응속도 R_I 는 단량체의 농도 M 의 3승에 비례한다. 여기서 f_i 는 단량체 i 의 몰분율이며 k_I , k_{II} 및 k_{III} 는 열적 개시반응의 속도상수들이다.

Table 2. Rate of Formation of Radicals and Polymers

$$\begin{aligned}
 R_I &= (k_I f_1^3 + k_{II} f_1^2 f_2 + k_{III} f_1 f_2^2) M^3 \\
 r_M &= -R_I - \overline{k_p} M G - \overline{k_{fm}} M G \\
 r_{R_1} &= R_I - \overline{k_p} M R_{1,\bullet} - \overline{k_{fm}} M G - \overline{k_{JT}} T G - \overline{k_{t,1}} G^2 \\
 r_{P_1} &= \overline{k_{td,1}} G^2 \\
 r_{R_{u,\bullet}} &= \overline{k_p} M (R_{u-1,\bullet} - R_{u,\bullet}) - \overline{k_{fm}} M G - \overline{k_{JT}} T G - \overline{k_{t,u}} G^2 \\
 r_{P_{u,\bullet}} &= \overline{k_{fm}} M G + \overline{k_{JT}} T G + \frac{1}{2} \overline{k_{tc,u}} G^2 + \overline{k_{td,u}} G^2
 \end{aligned}$$

공중합체의 물성은 공중합체의 물조성, 평균 분자량 및 분자량 분포 등에 의하여 크게 달라지는데, 공중합체의 평균 분자량들은 생성된 고분자 농도의 0차, 1차 및 2차 모우멘트로부터 구할 수 있다. 활성고분자 라디칼 및 비활성고분자 농도의 모우멘트를 단순화한 반응속도식들에 적용하면 모우멘트 식이 단중합의 모우멘트 식과 같은 형태로 얻어진다. 활성고분자 농도와 비활성 고분자 농도의 0차, 1차 및 2차 모우멘트 속도식들을 Table 3에 정리하였다[3].

Table 3. Moment Equations of Polymeric Radical and Dead Copolymer Concentrations

$$\begin{aligned}
 r_G &= R_I - \overline{k_t} G^2 \\
 r_{G_1} &= R_I + \overline{k_p} M G - (\overline{k_{fm}} M + \overline{k_{JT}} T + \overline{k_t} G) G_1 \\
 r_{G_2} &= R_I + \overline{k_p} M (2G_1 + G) + \overline{k_{fm}} M G - (\overline{k_{fm}} M + \overline{k_{JT}} T + \overline{k_t} G) G_1 \\
 r_H &= (\frac{1}{2} \overline{k_{tc}} + \overline{k_{td}}) G^2 - (\overline{k_{fm}} M + \overline{k_{JT}} T) G \\
 r_{H_1} &= (\overline{k_t} G + \overline{k_{fm}} M + \overline{k_{JT}} T) G_1 \\
 r_{H_2} &= (\overline{k_t} G + \overline{k_{fm}} M + \overline{k_{JT}} T) G_2 + \overline{k_{tc}} G_1^2
 \end{aligned}$$

용액 공중합 반응이 일어나는 연속류 교반탱크 반응기에 대한 물질수지로부터 다음과 같은 일차 상미분 방정식들을 얻을 수 있다.

$$\frac{d(XV)}{dt} = q_{in} X_{in} - q_{out} X + V r_X \quad (1)$$

여기서 X 는 M , G , G_1 , G_2 , H , H_1 , H_2 을 나타내고 q_{in} 및 q_{out} 은 각각 반응기 안으로 유입되는 반응물 및 유출되는 반응물의 부피유속을 나타내고, r_X 는 각 반응물의 생성 속도식을 나타낸다.

연속식 교반조 반응기에서 반응 혼합물에 대한 물질수지식들과 공중합체의 조성들 F_i 을 이용하면 SAN 수지의 수평균 분자량 및 무게평균 분자량은 다음 식들로부터 계산된다[4].

$$\begin{aligned}
 M_n &= \frac{\int_0^t \{ (r_{G_1} + r_{F_1}) V M_{av} - q_{out} (G_1 + F_1) M_{av} \} dt}{\int_0^t \{ (r_{G_1} + r_{F_1}) V - q_{out} (G + F) \} dt} \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_w &= \frac{\int_0^t \{ (r_{G_1} + r_{F_1}) V M_{av}^2 - q_{out} (G_2 + F_2) M_{av}^2 \} dt}{\int_0^t \{ (r_{G_1} + r_{F_1}) V M_{av} - q_{out} (G_1 + F_1) M_{av} \} dt} \quad (3)
 \end{aligned}$$

여기서 M_{av} 는 어떤 순간에 생성된 공중합체를 구성하는 단량체들의 평균 분자량으로 순간 공중합체 조성에 근거하여 계산되고, 반응기 안에 누적된 공중합체를 구성하는 단량체들의 평균 분자량 \overline{M}_{av} 는 반응기 안에 누적된 공중합체들의 평균조성을 이용하여 계산된다.

고분자 중합 반응기에 있어서는 원료 단량체와 생성된 고분자 물질의 밀도 차이로 인하여 전환율에 따라 반응물의 부피가 변화하게 된다. 특히 과잉이나 용액 중합의 경우에는 그 변화의 정도가 크기 때문에 이들을 고려하여야 한다. 따라서 이와같은 부피변화를 고려하기 위하여 총괄 물질 수지식으로부터 유도되는 부피관계식들을 반응물에 대한 물질수지식들과 함께 풀어야 한다.

3. 공중합 반응 속도상수

공중합에 있어서 속도상수는 각각의 단량체에 대한 단중합에서의 속도상수를 기반으로 하여 공중합의 반응 속도상수를 구할 수 있다. 성장반응에서 k_{11} 과 k_{22} 는 단중합에서의 값을 사용하였고, k_{12} 과 k_{21} 는 반응성비(r_1, r_2)를 이용하여 계산하였다.

중합 반응의 경우 높은 전환율에서 단량체의 확산이 성장반응을 유효하게 하기 때문에 본 연구에서는 이를 고려하기 위하여 자유부피 이론을 이용하여 성장반응 속도상수들을 계산하였다. 성장반응 속도상수와 마찬가지로 정지반응 속도상수도 단중합의 속도상수 자료를 이용하여 구하였다.

각 반응의 속도상수 값들은 Arrhenius 형태를 따른다고 가정하였으며, 수치모사에 사용한 반응 속도상수들을 Table 4에 정리하였다. 이러한 값들은 문헌에서 적절한 것을 각각 선정하였으며 이외의 속도상수와 물성자료들은 회분식 공중합 반응기에서 실험한 데이터와 문헌의 데이터를 수치 모사함으로써 최적화하여 구한 값을 사용하였다[3].

Table 4. Reaction Rate Constants used in this Study.

Parameters	Values
k_I [$\ell^2/\text{mol}^2\cdot\text{sec}$]	$4.14 \times 10^4 \exp(-12,278/T)$
k_{II} [$\ell^2/\text{mol}^2\cdot\text{sec}$]	$2.03 \times 10^6 \exp(-3,231/T)$
k_{III} [$\ell^2/\text{mol}^2\cdot\text{sec}$]	$1.14 \times 10^7 \exp(-14,164/T)$
$(k_{11})_0$ [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$2.17 \times 10^7 \exp(-3,905/T)$
$(k_{22})_0$ [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$1.56 \times 10^{12} \exp(-7,776/T)$
k_{11} [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$8.20 \times 10^9 \exp(-1,747/T)$
k_{22} [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$1.71 \times 10^{14} \exp(-4,648/T)$
k_{11} [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$2.0 \times 10^6 \exp(-5,837/T)$
k_{22} [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$1.5 \times 10^4 k_{11}$
k_{12} [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$5.0 \times k_{11}$
k_{21} [$\ell/\text{mol}\cdot\text{sec}$]	$30.0 \times k_{22}$

T : Absolute temperature in K

4. 수치모사 및 토론

본 연구에서는 실제 산업적으로 운전되는 SAN 용액 공중합이 일어나는 반응기에 대한 수치모사를 수행하기 위하여 아래의 반응 조건, 즉 원료 스티렌의 무게분율이 0.7이며 반응기 온도는 160℃이

고 원료 단량체와 용매(에틸 벤젠)의 주입 유량이 1.0 l/sec로 유지할 때를 기준 반응계로 설정하였다. 연속식 중합 반응기에서 초기에는 시간에 따라 반응물의 성질이 변화하다가 정상상태에 도달하면 열 및 물질 수지의 균형이 이루어져 조업시간에 관계없이 반응물의 성질이 일정하게 유지된다. 중합반응기에서 정상상태에 이르는 시간은 반응기의 크기, 유량, 중합 반응속도 등에 따라 크게 변화한다. 특히 전환율 및 물성에 영향을 미칠 수 있는 조업 변수로는 반응 온도, 용매 분율, 유입유량 및 원료 단량체들의 조성을 들 수 있다.

반응 온도와 반응 속도의 관계는 반응 온도가 상승하면 반응속도가 커지게 되어 특정 시간당 전환율은 커지게 된다. 반응기의 온도와 용매의 분율을 변화시켰을 때 전환율의 변화를 각각 Fig. 1 과 Fig. 2에 도시하였다. 본 연구에서 설정한 기준 반응계에서 전환율에 크게 영향을 미치는 조업조건은 반응기의 온도와 용매 분율이었고 유입유량 및 원료 단량체의 조성은 거의 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다.

SAN의 공중합에서 평균 분자량은 반응온도, 용매분율 및 원료 단량체들의 조성에 따라 크게 좌우되었지만 유입유량의 변화에는 거의 영향을 받지 않았다. 반응온도가 무게 평균 분자량에 미치는 영향을 검토하기 위하여 그 관계를 Fig. 3에 도시하였는데, 정상상태 온도가 증가함에 따라 무게 평균 분자량이 감소함을 알 수 있다.

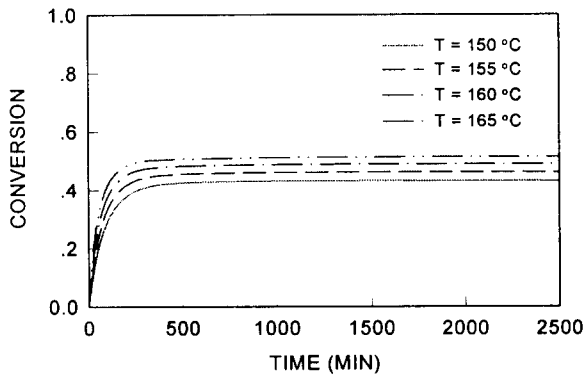


Fig. 1. The monomer conversion histories at various reactor temperatures.

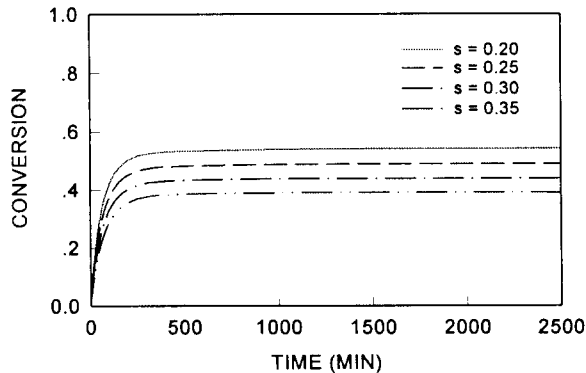


Fig. 2. The monomer conversion histories with various feed solvent weight fractions.

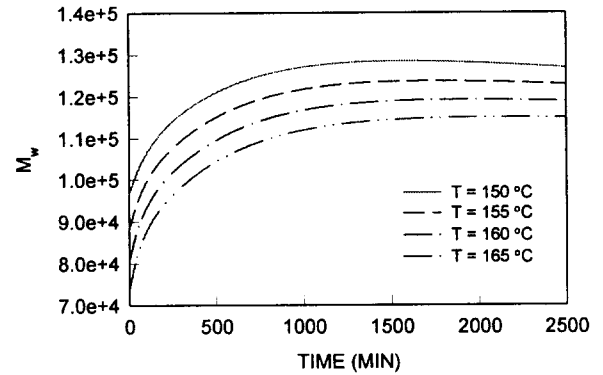


Fig. 3. The histories of weight-average molecular weight at various reactor temperatures.

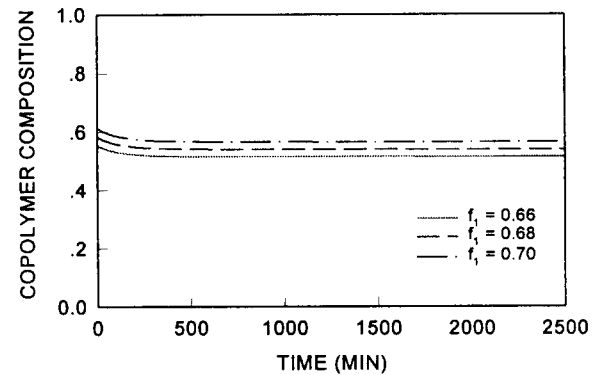


Fig. 4. The copolymer composition histories with various feed monomer compositions.

반응온도의 상승은 자유라디칼의 생성속도를 증가시켜 반응속도의 증가 및 성장 라디칼의 조합에 의한 정지 반응의 기회를 상대적으로 크게 함으로써 분자량은 감소하게 된다.

SAN의 용액 공중합에서 전환율 및 평균 분자량 이외에 중요한 물성중의 하나가 공중합체의 조성이다. 반응온도, 용매 분율 및 유입 유량과 같은 조업조건이 바뀌어도 공중합체의 조성은 변화하지 않지만 공급되는 단량체의 조성을 변화시켰을 때 Fig. 4와 같이 변화됨을 수치모사를 통하여 확인하였다. 공중합체의 조성을 일정하게 유지하기 위해서 공급되는 단량체의 조성을 제어하여야 한다. 아크릴로니트릴의 함량이 증가할수록 SAN 수지의 기계적 성질은 향상되지만 공비조성에서 멀어짐으로 인하여 조성이 불균일하게되며 황변 현상이 발생할 우려가 있다. 그러므로 공업적으로 이용하고 있는 SAN 수지 제조공정에서는 공비 조성에서 많이 벗어나지 않는 범위에서 조업을 하고 있다.

5. 제어기 설계 및 구현

고분자 중합 반응기를 제어하는 궁극적인 목적은 생성 고분자의 물성을 조절하는 것이라고 할 수 있다. 원하는 물성을 갖는 고분자를 얻기 위해서는 무엇보다도 실시간으로 고분자의 물성

을 측정하는 것이 중요하다. 그러나 현실적으로 고분자의 물성을 실시간으로 측정하는데에는 많은 어려움이 있기 때문에 고분자의 물성에 영향을 미치면서 측정 가능한 간접적인 변수들을 측정하여 그 변수들을 제어함으로써 원하는 물성의 고분자를 생성할 수 있다. 본 연구에서는 반응기의 온도를 제어 변수로 설정하고 반응기 자켓의 온도를 조작 변수로 설정하여 제어 연구를 수행하였으며, 이를 위하여 먼저 다단 PID 제어제와 퍼지 제어제를 설계하여 구현하였다.

Fig. 5는 다단 PID 제어제를 사용하여 전환율이 정상상태에 이른 후에 계단 변화를 주었을 때 이를 추적한 결과를 보여주고 있다. 정상상태로 운전이 되다가 10분이 지난 후에 전환율을 0.1 만큼 계단변화를 시켰을 때 다단 PID 제어제를 이용하여 전환율의 변화를 추적한 결과를 보여 주고 있는데, 반응기 온도의 변화에 비하여 자켓 온도의 변화가 더 크게 나타남을 알 수 있다. 본 연구에서 설계한 다단 PID 제어제는 전반적으로 만족할 만한 성능을 보여주고 있다. 또한 Fig. 6은 공급되는 반응혼합물의 온도가 계단 변화를 하였을 때 다단 PID 제어기를 사용하여 전환율을 일정하게 유지하고자 하는 경우에 전환율의 변화와 반응기 및 자켓의 온도 변화를 보여주고 있는데, 이와 같은 외란이 작용했을 때도 좋은 제어 성능을 얻을 수 있음을 관찰하였다.

그러나 계단 변화가 도입된 후에 새로운 정상상태에 도달하는 시간이 오래 걸리고 오버슈트가 크게 나타나고 있는데, 이는 주 제어기의 파라미터들이 공정의 비선형성으로 인하여 정확하게 결정될 수 없었기 때문이다. 그러므로 퍼지 제어기를 설계하여 주 제어기로 사용하여 성능을 비교하였다. 본 연구에서는 Mamdani의 직접추론법과 무게 중심법에 의한 비퍼지화 방법을 채택하였고 규칙 베이스는 전건부(premise)와 후건부(consequence)로 구성된 제어규칙을 사용하였다. 그 결과 다단 PID 제어제보다 퍼지 제어제의 성능이 훨씬 뛰어나함을 확인하였다.

6. 결론

스티렌과 아크릴로니트릴의 용액 공중합이 일어나는 연속식 교반조 반응기에서 최적의 조업 조건으로 중합을 수행하기 위해서 고분자 중합 반응에 대한 속도식을 개발하여 중합 반응기의 거동을 모사하였고 또한 제어기를 설계하여 이를 구현하였다.

공중합이 일어나는 연속식 공중합 반응에 대하여 개시반응, 성장반응, 연쇄이동반응 및 정지반응을 고려하여 연속식 교반조 반응기에 대한 수식 모델을 개발하여 여러 가지 조업조건들이 중합 반응기의 동특성에 미치는 영향을 조사하였다. 단량체의 전환율과 평균 분자량에 크게 영향을 미치는 운전 조건은 반응기의 온도와 용매분율이었지만, 공중합체의 조성에는 공급되는 단량체의 조성만이 영향을 미칠 수 있음을 수치모사를 통하여 확인하였다.

단량체의 전환율을 제어 변수로 설정하고 반응기의 온도를 조작 변수로 설정하여 제어 연구를 수행하였으며, 이를 위하여 다단 PID 제어제와 퍼지 제어제를 설계하여 구현하였다. 단량체의 전환율을 단위계단으로 변화시켰을 때와 공급되는 반응혼합물의 온도가 외란으로 작용했을 때 만족할 만한 제어 성능을 얻었다.

참고문헌

- [1] Ellis, M. F., T. W. Taylor and K. F. Jensen, "On-Line Molecular Weight Distribution Estimation and Control in Batch Polymerization," *AIChE J.*, **40**(3), 445(1994).
- [2] 유기윤, 황우현, 백종은, 이현구, "공중합에서 확산이 율속하는 반응속도식의 모델링. I. 공중합 속도식의 단순화 및 전환율의 계산," *화학공학*, **33**(6), 184(1995).

- [3] Hwang, W. H., Yoo, K. Y. and Rhee, H. K., "Modeling of Bulk Copolymerization Reactor using Chain-Length Dependent Rate Constants," *J. Applied Polymer Sci.*, accepted(1996).
- [4] 황우현, 유기윤, 이현구, "용액 공중합을 위한 연속식 교반조 반응기의 모델링 및 해석," '95 한국자동제어 학술회의 논문집, Seoul, 2, 681(1995).

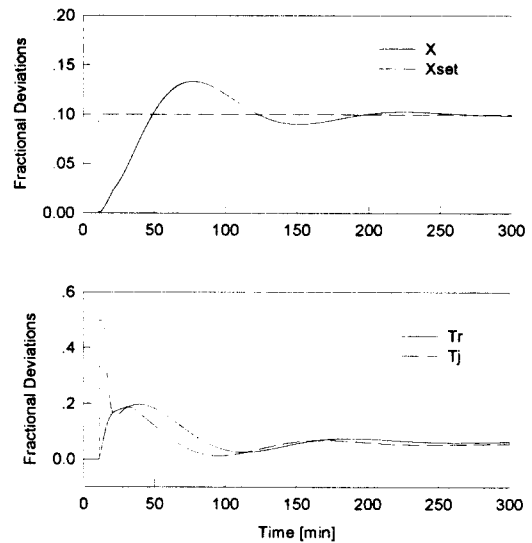


Fig. 5. Fractional deviations of conversion, and reactor and jacket temperatures for a setpoint change of 0.1 in conversion.

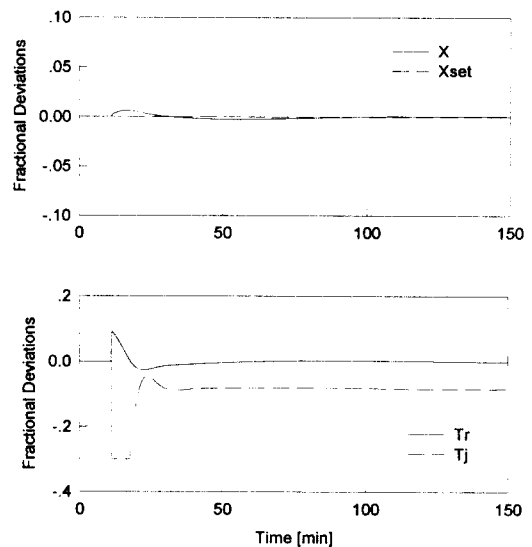


Fig. 6. Fractional deviations of conversion, and reactor and jacket temperatures for a disturbance in the feed temperature.