

온라인 2단계 방법을 이용한 회분식 PS 중합반응기의 온도제어

Temperature Control of a Batch PS Polymerization Reactor Using On-line Two-step Method

°이병모, 노형준, 유기윤, 이현구

서울대학교 화학공학과(Tel : +82-2-880-7405(409); Fax : +82-2-888-7295; E-mail : hkrhee@plaza.snu.ac.kr)

Abstracts The on-line calculation method is developed to obtain the temperature trajectory that brings the reactants to the desired state in batch styrene polymerization reactor. The temperature trajectory is obtained by applying the moments of the polymer concentration to the 2-step calculation method. The computer simulation is also carried out to verify the superiority of the on-line method to the off-line one. When a temperature disturbance of constant size is introduced, the off-line results shows considerable deviation from the target degree of polymerization. The on-line strategy set up a new trajectory to reach the desired state by using the current state of the reactor. Therefore, the on-line strategy deals with the changes of the system more adequately than the off-line strategy.

Keywords On-line two-step method, Batch reactor, Styrene polymerization, Temperature trajectory

1. 서 론

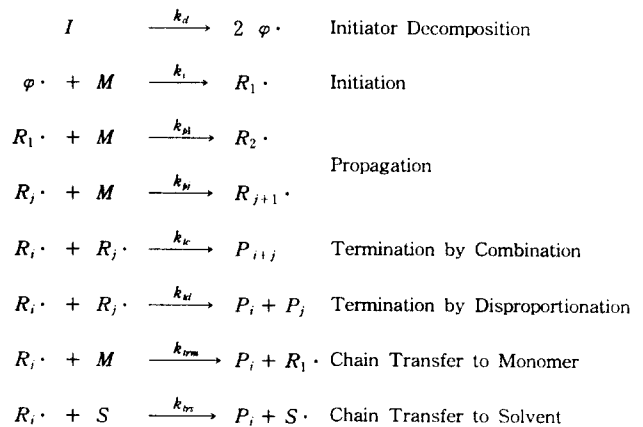
고분자 제품의 물성은 분자량 분포와 밀접한 관계가 있음이 최근의 여러 연구를 통하여 알려져 있다. 사슬이 긴 고분자가 더 나은 기계적 성질을 가지지만 가공성의 문제로 인하여 사슬이 짧은 고분자를 혼합하여 가공하는 것이 일반적이다. 그러나 이러한 방법은 에너지와 시간의 낭비를 초래하여 비효율적이다. 따라서 중합반응 도중에 고분자제품의 분자량분포를 사용목적에 적합하도록 제어할 수 있는 방법을 개발하는 연구가 필요하다.

Takamatsu 등[5]과 Chang과 Lai[2]는 원하는 물성치의 고분자 제품을 얻을 수 있는 2단계방법을 제시하였다. 원하는 전환율, 다분산도 및 중합도로부터 최종 고분자 농도의 모멘트를 구한 후 원하는 물성을 지닌 순간중합도 궤도로부터 온도궤도를 구하였다. 그러나 이 방법을 실제로 반응기에 적용할 때 반응도중의 외란이나 불완전한 제어로 인하여 원하는 목표값을 정확히 추적하기가 어렵기 때문에 반응기의 상태를 수치로 추정하고 다시 온도궤도를 수정하여 제어하는 전략이 필요하다.

본 연구에서는 회분식 폴리스티렌 중합반응기를 대상으로 하여 온라인 2단계방법을 개발하여 원하는 분자량분포를 생성하는 온도궤도를 구하였다. 또한 수치모사를 통하여 온도추적오차가 존재할 때 오프라인 궤도를 추적한 결과와 온라인으로 갱신된 궤도를 추적한 결과를 비교하였다.

2. 중합 반응 모델링

폴리스티렌 중합반응의 반응기구는 다음과 같다.



위의 반응식들에 나타난 반응기구들에 근거하여 반응에 참여하는 각 성분에 대한 반응 속도식 과 활성고분자 및 비활성고분자 농도의 모멘트들에 대한 속도식을 표 1에 나타내었다.

표 1. 스티렌 중합반응의 속도식 및 모멘트식

TABLE 1. Rate and moment equations for styrene polymerization

$r_I = -k_d I$
$r_M = -2fk_d I - k_p M G_0 - k_{trm} M G_0$
$r_S = -k_{trS} S G_0$
$r_{G_0} = 2fk_d I - k_t G_0^2$
$r_{G_1} = 2fk_d I + k_p M G_0 - k_t G_0 G_1 + k_{trm} M(G_0 - G_1) + k_{trS} S(G_0 - G_1)$
$r_{G_2} = 2fk_d I - k_t G_0 G_2 + k_{trm} M(G_0 - G_1) + k_{trS} S(G_0 - G_1) + k_p M(G_0 + 2G_1)$
$r_{F_0} = (\frac{1}{2}k_{ic} + k_{id})G_0^2 + k_{trm} M G_0 + k_{trS} S G_0$
$r_{F_1} = (k_t G_0 + k_{trm} M + k_{trS} S)G_1$
$r_{F_2} = (k_{id} G_0 + k_{trm} M + k_{trS} S)G_2 + k_{ic}(G_0 G_2 + G_1^2)$

3. 2단계 방법

2단계 방법은 현재의 반응상태를 기준으로 하여 원하는 반응상태로 갈 수 있는 온도 궤도 또는 개시제 농도 궤도를 계산하는 방법으로서 기존의 최적화 방법에 비하여 도달가능성의 여부를 미리 계산하기 전에 알 수 있으며 계산시간이 매우 짧은 장점이 있다.

3.1 오프라인(off-line) 온도궤도 계산

활성 및 비활성 고분자에 대한 k -차 농도모멘트는 다음과 같이 정의된다.

$$G_k(t) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n^k R_n(t) \quad (1)$$

$$F_k(t) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} n^k P_n(t) \quad (k = 0, 1, 2) \quad (2)$$

여기서 $P_n(t)$ 은 n 개의 사슬을 가진 고분자의 농도이다. 또한, 활성 고분자농도의 모멘트, 비활성 고분자농도의 모멘트와 수평균 중합도 및 다분산도 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$Y_n(t) = \{F_1(t) + G_1(t)\} / \{F_0(t) + G_0(t)\} \quad (3)$$

$$PD(t) = \frac{\{F_0(t) + G_0(t)\}\{F_2(t) + G_2(t)\}}{\{F_1(t) + G_1(t)\}^2} \quad (4)$$

그리고, 단량체의 최종 전환율을 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$X(t_f) \equiv \frac{V(0)M(0) - V(t_f)M(t_f)}{V(0)M(0)} \quad (5)$$

여기서 $M(t)$ 는 시간 t 에서의 단량체 농도이다. 또한 고분자농도의 모멘트 식의 정의로부터 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\{F_1(t_f) + G_1(t_f)\} V(t_f) = V(0)M(0) - V(t_f)M(t_f) \quad (6)$$

따라서 최종의 고분자농도의 1차 모멘트와 전환율 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\{F_1^*(t_f) + G_1^*(t_f)\} V(t_f) = X^*(t_f) V(0) M(0) \quad (7)$$

원하는 제품의 수평균중합도와 다분산도를 지정해주면 다음과 같이 최종 고분자농도의 0차 및 2차 모멘트를 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \{F_0^*(t_f) + G_0^*(t_f)\} V(t_f) \\ = V(0) M(0) X^*(t_f) / Y_n^*(t_f) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \{F_2^*(t_f) + G_2^*(t_f)\} V(t_f) \\ = V(0) M(0) X^*(t_f) Y_n^*(t_f) PD^*(t_f) \end{aligned} \quad (9)$$

순간 수평균분자량과 순간 다분산도를 다음과 같이 정의한다.

$$y_n \equiv \frac{\frac{d(F_1 V)}{dt} + \frac{d(G_1 V)}{dt}}{\frac{d(F_0 V)}{dt} + \frac{d(G_0 V)}{dt}} \quad (10)$$

$$hi \equiv \frac{\left(\frac{d(F_0 V)}{dt} + \frac{d(G_0 V)}{dt} \right) \left(\frac{d(F_2 V)}{dt} + \frac{d(G_2 V)}{dt} \right)}{\left(\frac{d(F_1 V)}{dt} + \frac{d(G_1 V)}{dt} \right)^2}$$

식 (10)을 정리하면 아래와 같다.

$$\frac{d(F_1 V + G_1 V)}{d(F_0 V + G_0 V)} = y_n \quad (11)$$

$$\frac{d(F_2 V + G_2 V)}{d(F_0 V + G_0 V)} = hi y_n^2 \quad (12)$$

식 (11)과 (12)를 적분하여 다음 식들을 얻는다.

$$(F_{1f}^* + G_{1f}^*) V_f = \int_0^{(F_{0f}^* + G_{0f}^*) V_f} y_n d[(F_0 + G_0) V] \quad (13)$$

$$(F_{2f}^* + G_{2f}^*) V_f = \int_0^{(F_{0f}^* + G_{0f}^*) V_f} hi y_n^2 d[(F_0 + G_0) V] \quad (14)$$

1단계

식 (13)과 (14)를 만족하도록 y_n 과 hi 를 결정하면 된다. 계산의 편의를 위해 hi 가 일정하다고 가정하는데 실제로 반응과정에서 hi 는 거의 일정한 것으로 확인되었다. 이 두 식은 2개의 자유도를 가지게 되어 y_n 을 다음과 같이 $[(F_0 + G_0) V]$ 의 2차 함수로 가정하기로 한다. 계수 a_1 과 a_2 는 식 (13)과 (14)를 대수적으로 만족하도록 결정할 수 있다.

$$y_n = y_n(0) + a_1[(F_0 + G_0) V] + a_2[(F_0 + G_0) V]^2 \quad (15)$$

2단계

표 1에 나타낸 고분자농도의 모멘트식으로부터 다음과 같이 순간 수평균분자량에 대한 식을 유도한다.

$$\begin{aligned} y_n &= \frac{d(F_1 + G_1)}{d(F_0 + G_0)} \\ &= \frac{(k_{trm}[M] + k_{trS}[S])G_1 + (k_{ic} + k_{id})G_0 G_1}{(k_{trm}[M] + k_{trS}[S])G_0 + (k_{ic}/2 + k_{id})G_0^2} \end{aligned} \quad (16)$$

식 (16)을 풀어서 해를 구하면 원하는 물성을 지닌 고분자를 얻기 위한 반응기 온도의 궤도를 구할 수 있다.

3.2 온라인(on-line) 온도궤도 계산

반응이 진행되는 중간에 임의의 시간 t 에서 궤도를 갱신하고자 할 때에는 식 (13)과 (14)의 적분식을 다음과 같이 바꾸어 전개하면 편리하다.

$$(F_{1f}^* + G_{1f}^*)V_f - [(F_1 + G_1)V](t) = \int_{[(F_0 + G_0)V](t)}^{(F_{0f}^* + G_{0f}^*)V_f} y_n d[(F_0 + G_0)V] \quad (17)$$

$$(F_{2f}^* + G_{2f}^*)V_f - [(F_2 + G_2)V](t) = \int_{[(F_0 + G_0)V](t)}^{(F_{0f}^* + G_{0f}^*)V_f} h_i y_n^2 d[(F_0 + G_0)V] \quad (18)$$

또한 y_n 식을 시간 t 에서 다음과 같이 놓는다.

$$y_n = y_n(t) + a_1(t)\{(F_0 + G_0)V - [(F_0 + G_0)V](t)\} + a_2(t)\{[(F_0 + G_0)V]^2 - [(F_0 + G_0)V]^2(t)\} \quad (19)$$

외란 없이 이상적인 경우에 다음 식이 성립하므로 식 (15)와 식 (19)는 같아진다.

$$y_n(0) = y_n(t) - a_1[(F_0 + G_0)V](t) - a_2[(F_0 + G_0)V]^2(t) \quad (20)$$

그러나, 실제 공정에서는 외란 때문에 식 (20)은 성립하지 않고 식 (19)는 식 (15)와는 다른 식이 된다. 식 (19)를 식 (17)과 식 (18)에 대입하여 2차식의 계수 $a_1(t)$ 와 $a_2(t)$ 를 구하면 다음과 같다.

$$a_1(t) = \frac{2M_1}{M_2^2} - \frac{2y_n(t)}{M_1} - \frac{2}{3}\{(F_{0f}^* + G_{0f}^*)V_f + 2[(F_0 + G_0)V](t)\}a_2(t) \quad (21)$$

$$a_2(t) = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha} \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{2}{135}M_0^5$$

$$\beta = \frac{1}{9}M_0^2\{M_1 - y_n(t)M_0\} \quad (23)$$

$$\gamma = \frac{4}{3}\frac{M_1^2}{M_0} - \frac{2}{3}y_n(t)M_1 + \frac{y_n^2(t)M_0}{3} - \frac{M_2}{h_i}$$

$$M_0 = (F_{0f}^* + G_{0f}^*)V_f - [(F_0 + G_0)V](t)$$

$$M_1 = (F_{1f}^* + G_{1f}^*)V_f - [(F_1 + G_1)V](t) \quad (24)$$

$$M_2 = (F_{2f}^* + G_{2f}^*)V_f - [(F_2 + G_2)V](t)$$

4. 수치 모사

4.1 수치 모사

이상에서 설명한 2단계 방법과 고분자 중합 모델을 써서 수치 모사를 수행하였는데 이 수치모사의 개념도를 그림 1에 나타내었다.

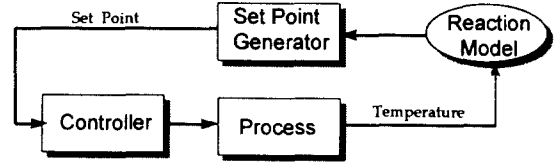


그림 1 온라인 2단계 방법을 이용한 수치모사의 개념도.

Fig. 1 The schematic diagram of the numerical simulation with on-line two-step method.

온도궤도는 일정한 양만큼의 0차모멘트가 증가할 때마다 다시 계산되어 제어기에 입력된다. 그러나 외란으로 말미암아 공정은 이 온도궤도를 다소 벗어나게 된다. 다음번 온도궤도 계산을 위하여 중합모델에 외란이 개입된 공정의 온도를 사용하여 고분자 농도의 모멘트값들을 구하고 새 궤도를 구하게 된다.

4.2 수치 모사 결과

본 연구에서는 공정이 목표값보다 일정온도만큼 일관되게 높도록 외란이 작용한다고 가정하고 수치모사를 수행하였다. 외란에 해당하는 온도의 크기를 변화시키며 수행한 모사를 그림 2에 나타내었는데 온라인으로 실시한 결과는 외란이 커져도 목표값에 잘 도달하는 반면 오프라인으로 실시한 결과는 외란이 커질수록 목표값으로부터 더 멀어짐을 볼 수 있다.

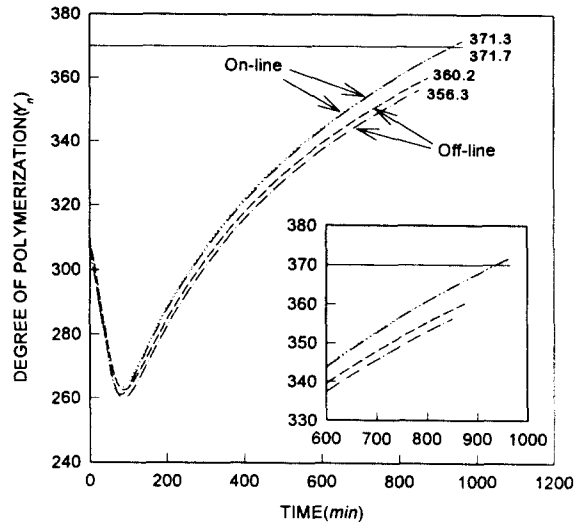


그림 2 반응기 온도외란이 존재할 때 Y_n 의 시간에 따른 변화.

Fig. 2 Time evolution of Y_n in the presence of external disturbance.

또한 목표중합도를 변화시켜 가며 모사를 수행한 결과 온라인으로 실시한 결과는 목표값에 제대로 도달하였으나 오프라인으로 실시한 결과는 중합도가 목표값보다 대략 10정도 작게 나왔다. 그 결과를 표 2에 나타내었다. 오프라인으로 수행한 결과가 목표값과 많은 차이가 나는 것은 외란으로 인하여 반응기의 온도가 목표온도보다 더 높아졌기 때문인데 이는 중합도가 목표값보다 작게 나온 것을 보고 알 수 있다. 한편, 온라인으로 수행한 결과가 외란에도 불구하고 목표치와 잘 맞는 이유는 외란이 발생한 상태를 바탕으로 목표값에 도달할 수 있는 새로운 온도의 궤도를 계산하여 추적하기 때문이다.

그림 3에는 온라인으로 실시한 모사와 오프라인으로 실시한 모사에 있어서 시간에 따른 온도의 변화를 나타내었다. 특히 (b)에서는 궤도가 갱신되는 점을 표시하였는데 반응 초기에 집중되어 있음을 알 수 있다. 그 이유는 초기에 반응이 빨리 진행되어 고분자농도의 0차 모멘트가 급속히 증가하기 때문이다.

표 2. 다양한 목표값에 대한 온도궤도 추적결과

TABLE 2. The temperature trajectory tracking results for various objectives of polymer properties

	목표값	외란	온라인 추적	오프라인 추적
Y_n	370	0.7°C	371.3	360.2
PD	1.700		1.720	1.725
Y_n	370	1.0°C	371.7	356.3
PD	1.700		1.723	1.731
Y_n	360	0.5°C	361.4	353.7
PD	1.700		1.721	1.723
Y_n	380	0.5°C	380.7	372.2
PD	1.700		1.716	1.718

5. 결 론

본 연구에서는 회분식 폴리스티렌 중합반응기를 대상으로 온라인 2단계 방법을 써서 원하는 물성을 얻을 수 있는 온도궤도를 구하였다. 그러나 2단계 방법으로 구한 온도 궤도를 오프라인으로 추적할 경우에는 반응 도중의 외란으로 인하여 결국에는 원하는 물성을 얻지 못하게 된다. 이를 위하여 온라인 2단계 방법을 유도하고 이를 수치모사하여 오프라인 2단계 방법과 비교하였다. 수치모사 결과 반응도중에 반응물의 상태를 이용하여 2단계 방법을 써서 온도궤도를 갱신하고 이를 추적하는 것을 적절히 반복하면 도중의 외란에도 불구하고 원하는 최종 물성을 얻을 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 포항공과대학교 공정산업의 지능자동화연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

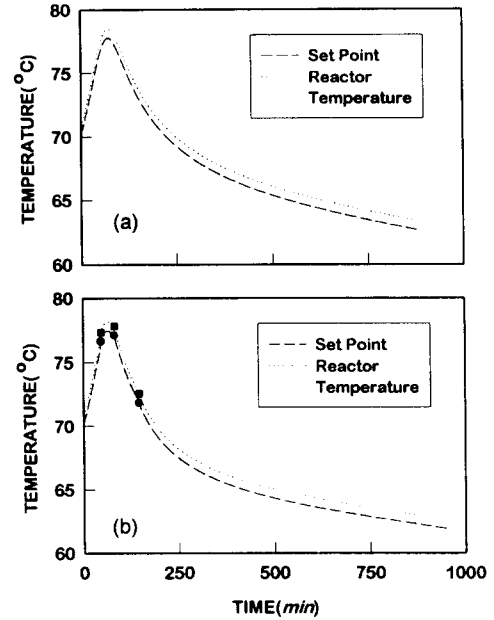


그림 3 2단계 방법으로 구한 온도궤도 및 온도추적.

(a) 오프라인 궤도 (b) 온라인 궤도

Fig. 3 The temperature trajectory obtained by two-step method and its follow-ups.

(a) Off-line Trajectory (b) On-line Trajectory

참고문헌

- [1] Chang J.-S., and S.-T. Chung, "On-Line Set-Point Optimization and Control of a Batch Polymerization Reactor," *J. Chin. I. Ch. E.*, 26, pp. 213-236, 1995.
- [2] Chang J.-S., and J.-L. Lai, "Computation of Optimal Temperature Policy for Molecular Weight Control in a Batch Polymerization Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, pp. 861-868, 1992.
- [3] Duerksen, J. H., A. E. Hamielec, and J. W. Hodgins, "Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part 1. Free Radical Polymerization in a Continuous Stirred-Tank Reactor," *AIChE J.*, 13, pp. 1081-1086, 1967.
- [4] Schuler, H., and Z. Suzhen, "Real-Time Estimation of the Chain Length Distribution in a Polymerization Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, 40, pp. 1891-1904, 1985.
- [5] Takamatsu, T., S. Shioya, and Y. Okada, "Molecular Weight Distribution Control in a Batch Polymerization Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, pp. 93-99, 1988.
- [6] 김인선, 유기윤, 이현구, "회분식 중합 반응기에서의 분자량 분포제어 전략", '93 한국자동제어학술회의 논문집, 국내학술편, pp. 766-771, 1993.
- [7] 정봉근, 이현구, "반응기 온도 궤도와 개시제 농도 궤도 추적에 의한 고분자 물성 제어", *화학공학의 이론과 응용*, 2, pp. 1507-1510, 1996.