

고분자물성에 대한 온도케도 계산

남대우, 강신춘
한양대학교 화학공학과

Calculation of reactor temperature profile
for polymer physical properties

Dae-woo Nam, Shin-choon Kang
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

1. 서론

고분자의 기계적 성질은 분자량 분포에 상당히 의존한다. 충격강도, 필름의 강도와 경도 등은 MWD(molecular weight distribution)를 좁힘으로서 개선된다. (Martin, 1982) 그러나 긴 사슬 고분자는 가공 특성이 나쁘다. 일반적으로 가공 특성을 개선하기 위해서 짧은 사슬 고분자를 섞는데, 이 때 추가적으로 에너지, 비용, 시간이 들게 된다.

본 연구에서는 원하는 MWD를 갖는 고분자를 얻기위한 반응 온도케도 계산 알고리즘인 이단계 방법(Takamatsu, 1988)으로 반응기 온도케도를 구하였다.

회분식 반응기는 매우 비선형적이고, 시간 변이성을 나타내며 조업범위가 넓으므로 원하는 조업조건을 유지하기가 매우 어렵다. 이런 회분식 반응기를 퍼지 적응 알고리즘을 이용하여 적응모델을 계산하였다.

2. 이론

이용된 회분식 MMA 중합에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(C_i V)}{dt} &= -k_d C_i \\ \frac{1}{V} \frac{d(C_R V)}{dt} &= 2fk_d C_i - k_i C_R C_m \\ \frac{1}{V} \frac{d(C_m V)}{dt} &= k_i C_R C_m + (k_p + k_{tm}) \sum_{n=1}^{\infty} C_{p_n} C_m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(C_{p_1} V)}{dt} &= -k_p C_m C_{p_1} + k_i C_R C_m + (k_{tm} C_m + k_{ts} C_s) \left[\sum_{n=1}^{\infty} C_{p_n} - C_{p_1} \right] \\ &\quad - (k_{tc} + k_{td}) C_{p_1} \sum_{n=1}^{\infty} C_{p_n} \\ &\quad \vdots \qquad \qquad \qquad \vdots \\ \frac{1}{V} \frac{d(C_{p_n} V)}{dt} &= k_p C_m (C_{p_{n-1}} - C_{p_n}) - (k_{tm} C_m + k_{ts} C_s) C_{p_n} \\ &\quad - (k_{tc} + k_{td}) C_{p_n} \sum_{m=1}^{\infty} C_{p_m} \end{aligned}$$

QSSA(quasi-steady state assumption)와 LCH(long chain hypothesis)를 도입하여 활성고분자와 비활성고분자의 0차, 1차 및 2차모멘트를 유도하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \left(\frac{2fk_d C_i}{k_t} \right) \\ \lambda_1 &= \frac{[(k_{tc} + k_{td}) \lambda_0 + k_p C_m + k_{tm} C_m + k_{ts} C_s] \lambda_0}{k_{tm} C_m + k_{ts} C_s + k_p \lambda_0} \\ \lambda_2 &= \left(1 + \frac{2k_p C_m}{k_{tm} C_m + k_{ts} C_s + k_p \lambda_0} \right) \lambda_1 \\ \frac{d\mu_0}{dt} &= [(k_{tm} C_m + k_{ts} C_s) \lambda_0 + (k_{td} + 0.5k_{tc}) \lambda_0^2] V(t) \\ \frac{d\mu_1}{dt} &= [(k_{tm} C_m + k_{ts} C_s) \lambda_1 + k_p \lambda_0 \lambda_1] V(t) \\ \frac{d\mu_2}{dt} &= [(k_{tm} C_m + k_{ts} C_s) \lambda_2 + k_p \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2] V(t) \end{aligned}$$

최적온도제도 계산에는 이단계 방법(Takamatsu, 1988)을 사용하였다. 원하는 물성치의 전환율을 $x_m^*(t_f)$, 수평균 중합정도를 $P_N^*(t_f)$, 분산도를 $HI^*(t_f)$ 라 하였을 때, 이를 만족하는 비활성고분자의 각 모멘트는 μ_{0f}^* , μ_{1f}^* , μ_{2f}^* 이므로,

$$\begin{aligned} \mu_{1f}^* &= \int_0^{\mu_{2f}^*} \hat{p}_n d\mu_0 \\ \frac{\mu_{2f}^*}{\hat{h}_i} &= \int_0^{\mu_{0f}^*} \hat{p}_n d\mu_0 \end{aligned}$$

위의 두식을 만족하는 p_n^* 을 구해서 $(p_n^* - p_n)^2$ 를 최소화 시키는 온도를 구할 수 있다. p_n 형태는 다음과 같은 네가지 형태를 취하였다.

$$\begin{aligned}
 \text{a) } p_n &= \begin{cases} p_{n0} & 0 \leq \mu_0 \leq b \\ p_{n0} + a & \mu_0 > b \end{cases} & \text{b) } p_n &= p_{n0} + a\mu_0^b \\
 \text{c) } p_n &= p_{n0} + \mu_0(\mu_0 - a) + b\mu_0^3 & \text{d) } p_n &= p_{n0} + b\mu_0(\mu_0 - a) + b\mu_0^3
 \end{aligned}$$

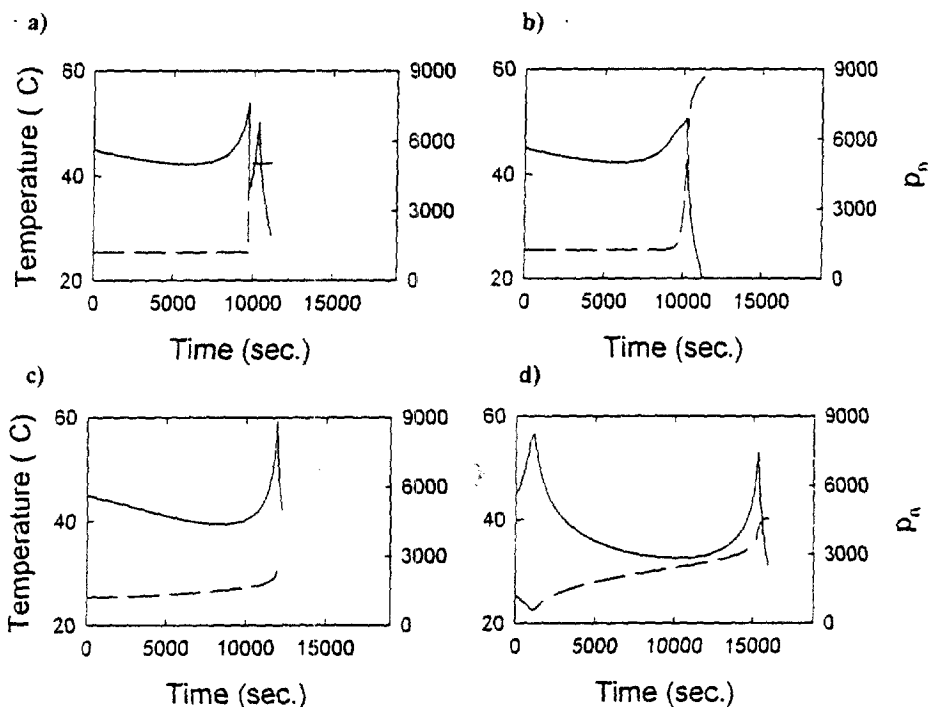


Fig. 1. Optimal reactor temperature profile for various p_n types.

그림 1은 계상중합에 관한 온도케도들인데 이중에서 물리적 타당성을 고려하면 b), c) 와 d)가 타당성이 있다.

퍼지 적응 알고리즘을 사용해서 입력이 u_n 과 T_R 이고, 출력이 ΔT_R 인 회분식 반응기에 대한 적응모델을 구성하였다. 이 때 사용된 퍼지 identifier는 직렬-병렬 혼합형태이고, 비퍼지화 방법은 Gaussian형태의 멤버십함수를 사용한 중심평균 방법을 사용하였다.

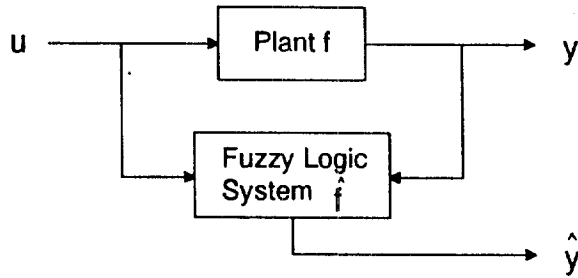


Fig. 2. Basic scheme of series-parallel identification model using fuzzy logic systems

$$f_k(x) = \frac{\sum_{i=1}^M A'(k) \exp(-|x - x_0|^2 / \sigma^2)}{\sum_{i=1}^M B'(k) \exp(-|x - x_0|^2 / \sigma^2)}$$

3. 결론

원하는 MWD를 얻을 수 있는 반응기 최적온도케도는 p_n 의 형태에 따라 여러 지를 얻을 수 있다. 하지만 물리적으로 타당성을 갖는 것을 선택해야 한다. 급격한 p_n 의 변화, 온도의 변화를 되도록이면 피하는 것이 좋으므로, b), c), d)의 p_n 형태가 적절하다.

구현된 퍼지 적응모델은 회분식 반응기를 잘 표현하므로 이를 이용해서 퍼지 적응 제어기를 설계할 수 있다.

참고문헌

1. Martin, J. R., Nunes, R. W., Johnson, J. F.: *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 205(1988).
2. Takamatsu, T., Suteaki, S., Yoshik, O.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 93(1988).
3. Wang, L., X.: *Adaptive Fuzzy Systems and Control*, Prnetice Hall.(1994).