

회분식 PMMA 중합 반응기에서 최소시간을 고려한 최적 반응기 온도 궤도의 결정

안성모, 김인선, 이현구
서울대학교 화학공학과

Determination of the optimal temperature trajectory with minimum reaction time for a batch PMMA polymerization reactor

Sung Mo Ahn, In-Sun Kim and Hyun-Ku Rhee
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

회분식 고분자 중합 반응기의 제어 목적은 고분자 생성물의 물성을 제어하고 운전비용을 최소화하는 것이다. 따라서, 지난 20여년 동안 원하는 최종 전환율, 수평균 분자량 및 다분산도를 가지는 고분자를 생산하기 위한 최적온도 궤도와 개시제 투입 전략을 결정하기 위해서 회분식 고분자 중합 반응기에 최적제어 이론을 적용하는 연구가 수행되어 왔다.

Hick(1969)등은 전환율과 분자량의 편차를 나타내는 성능지수를 최소화하기 위해서 자유 라디칼 고분자 중합 반응기에 minimum principle을 적용하였으며 Yoshimoto(1968)등은 최소 시간을 얻기 위해서 자유 라디칼 고분자 중합 반응기에 minimum principle을 적용하였다. 또한 Chen(1981)등은 회분식 반응기에서 스타이렌의 자유 라디칼 중합 반응에 대하여 시간을 최소화하는 연구를 수행하였으며 Thomas(1984)등은 전환율과 수평균 분자량, 중량평균 분자량 각각의 편차로 구성되는 성능지수를 최소화하는 온도 궤도를 구하였다. 그러나 대부분 간략화된 모델식을 적용하였기 때문에 만족할 만한 결과를 얻지는 못하였다. 최근에 Ahn(1994)등은 정교한 모델식을 전개한 후 최적제어 이론을 적용하여 최적 온도 궤도를 계산하였으나 성능 지수에 최종 시간을 포함시키지 않았으므로 최소 반응시간을 시행-오차법으로 계산하였다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 Kwon(1975)등이 제안한 좌표 변환법(coordinate-transformation method)을 적용하여 시간을 종속변수로 설정한후 반응 시간을 최소화하는 최적 온도 궤도를 구하였다.

모델식 전개

Table 1. Generalized free radical solution polymerization reaction mechanism.

개시제 분해 반응	$I \xrightarrow{k_d} 2\varphi \cdot$	정지 반응	$R_i \cdot + R_j \cdot \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j}$ $R_i \cdot + R_j \cdot \xrightarrow{k_{tm}} P_i + R_j$
개시 반응	$\varphi \cdot + M \xrightarrow{k_i} R_1 \cdot$	연쇄이동반응	단량체 $R_i \cdot + M \xrightarrow{k_{tm}} P_i + R_1 \cdot$
성장 반응	$R_1 \cdot + M \xrightarrow{k_{p1}} R_2 \cdot$ $R_j \cdot + M \xrightarrow{k_{pj}} R_{j+1} \cdot$	용매	$R_i \cdot + S \xrightarrow{k_{sm}} P_i + S \cdot$

개시제와 용매로 각각 BPO(benzoyl peroxide)와 ethyl acetate를 사용하는 methylmethacrylate 자유라디칼 용액중합을 고려하며 화학 반응은 Table 1에 나타난 바와 같이 용매와 단량체로 사슬이 이동하는 과정을 포함하는 자유 라디칼 중합 반응 메카니즘을 따른다고 가정한다. 여기서 I, φ , M, R_i 과 P_j 는 각각 개

시제, 자유 라디칼, 단량체, 활성 고분자와 비활성 고분자를 나타낸다. 반응 메카니즘으로부터 다음과 같이 회분식 중합 반응기내의 개시제, 단량체 및 용매의 농도, 그리고 활성고분자와 비활성고분자의 농도 및 1, 2차 모멘트에 대한 물질 수지식을 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(I)}{dt} &= -k_d I \\ \frac{1}{V} \frac{d(M)}{dt} &= -2fk_d I - (k_p + k_{trm})MG_0 \\ \frac{1}{V} \frac{d(S)}{dt} &= -k_{trS}SG_0 \\ \frac{1}{V} \frac{d(G_0)}{dt} &= 2fk_d I - k_t G_0^2 & \frac{1}{V} \frac{d(F_0)}{dt} &= \frac{1}{2} k_t G_0^2 + \frac{1}{2} k_{td} G_0^2 \\ & & & + (k_{trm}M + k_{trS})G_0 \\ \frac{1}{V} \frac{d(G_1)}{dt} &= 2fk_{d1} + k_p MG_0 - k_t G_0 G_1 & \frac{1}{V} \frac{d(F_1)}{dt} &= k_t G_0 G_1 + (k_{trm}M + k_{trS})G_1 \\ & + (k_{trm}M + k_{trS})(G_0 - G_1) \\ \frac{1}{V} \frac{d(G_2)}{dt} &= 2fk_{d2} + k_p M(G_0 + 2G_1) - k_t G_0 G_2 & \frac{1}{V} \frac{d(F_2)}{dt} &= k_{tc}(G_0 G_2 + G_1^2) + k_{td} G_0 G_2 \\ & + (k_{trm}M + k_{trS})(G_0 - G_2) & & + (k_{trm}M + k_{trS})G_2 \end{aligned}$$

I, M, S, G_k 및 F_k 는 각각 개시제, 단량체 및 용매의 농도, 그리고 활성 고분자 및 비활성 고분자의 농도와 그들의 k차 모멘트를 나타낸다. 또한 V는 반응 혼합물의 부피를 나타낸다. G_k 및 F_k(k=0, 1, 2)는 각각 다음과 같이 정의되며

$$G_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k R_j, \quad F_k = \sum_{j=1}^{\infty} j^k P_j$$

이들로부터 고분자의 수평균 분자량 Mn, 중량평균 분자량 Mw 및 다분산도 PD 는 아래와 같이 결정된다.

$$Mn = M_m \times \frac{(G_1 + F_1)}{(G_0 + F_0)}, \quad Mw = M_m \times \frac{(G_2 + F_2)}{(G_1 + F_1)}, \quad PD = \frac{Mw}{Mn}$$

본 연구의 대상인 methylmethacrylate 용액 중합은 전환율이 증가함에 따라서 부피가 많이 감소하게 된다. 따라서, 부피의 변화를 나타내는 식들을 물질수지로부터 유도하여 계산하였다. 자유 라디칼 고분자 중합 반응 모델에서 젤(또는 Trommsdorf) 효과는 Schmidt와 Ray(1981)가 제안한 자유부피 관계식으로 고려하였으며 중합 반응에 관계되는 반응속도 상수들은 Chang(1995)등이 실험데이터로부터 추정된 값들을 사용하였다(Table 2 참조). 여기서 T는 절대온도 K의 단위로 주어지며 하첨자 0은 전환율 0일 때의 값을 나타낸다.

Table 2. PMMA solution polymerization reaction rate constants(Chang, 1995).

개시 반응	k _d [1/s]	1.25 × 10 ⁸ exp(-35,473/RT)
성장 반응	k _{p0} [l/mol s]	2.94 × 10 ⁹ exp(-5,656/RT)
종결 반응	k _{t0} [l/mol s]	5.20 × 10 ⁴ exp(-1,394/RT)
단량체로의 연쇄 이동 반응	k _{trm} [l/mol s]	9.32 × 10 ⁴ exp(-13,971/RT)k _p
용매로의 연쇄 이동 반응	k _{trS} [l/mol s]	8.79 × 10 ⁵ exp(-42.6/RT)k _p
불균등화 반응	k _{td} [l/mol s]	1.83 × 10 ²⁷ exp(-44,467/RT)k _t

좌표 변환(Coordinate-transformation)과 최적제어 이론의 적용

앞에서 제시된 물질수지식들을 다음과 같이 일반적인 상미분 방정식의 형태로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= f(x, u, t), \quad x(t_0) = x_0 \\ x &= [I \ M \ S \ G_0 \ G_1 \ G_2 \ F_0 \ F_1 \ F_2 \ V_p] \end{aligned}$$

이때 u 는 제어 입력, t 는 시간을 나타낸다. 제어 입력 u 가 선택되고 x 에 대한 초기 조건이 주어지면 위 식의 해는 유일하게 결정된다. 위와 같이 대상계에 대한 미분 방정식이 주어질 때 최적 제어 이론을 적용하기 위해서는 최종 시간에 특정한 값에 도달하기를 원하는 대상 변수를 설정해야 한다. 이러한 경우에 최종 시간이 고정되므로 최소 반응 시간을 수치적으로 계산해 내는 일이 어렵게 된다. 따라서, 시간에 따라 단조 증가하거나 단조 감소하는 변수를 새로운 독립변수로 선정하면 시간이 종속 변수로 설정되므로 최종 시간을 성능지수에 포함시켜 최소화할 수 있다. 본 연구에서는 단량체의 농도가 시간에 따라 단조 감소하므로 이를 독립 변수로 변환하였다. 따라서 상미분 방정식은 다음과 같이 변환된다.

$$x_2 \rightarrow \tau, \quad t \rightarrow y_1, \quad x_i \rightarrow y_i, \quad F_2 = \frac{1}{f_2}, \quad F_i = \frac{f_i}{f_2} (i \neq 2)$$

$$\frac{dy}{dt} = F(y, u, \tau)$$

이와 같이 변환된 식을 사용하고 원하는 전환율을 독립 변수 τ 의 최종값 τ_f 로 설정하면 시간이 종속 변수가 되므로 성능 지수를 다음과 같이 정할 수 있다.

$$J(\tau_f) = \rho_1 y_1 + \rho_2 \left[\frac{Mn(\tau_f)}{Mn_d} - 1 \right]^2 + \rho_3 \left[\frac{Mw(\tau_f)}{Mw_d} - 1 \right]^2$$

여기서 y_1 은 시간을 변환시킨 변수이며 Mn 과 Mw 는 각각 수평균 분자량 및 중량평균 분자량을 나타내며 첨자 d 는 목표값을 나타낸다. τ_f 는 원하는 최종전환율이다. 그리고 ρ_1 , ρ_2 및 ρ_3 는 각 목표 변수에 대한 가중치이다. 성능 지수 J 를 최소화시키는 제어 입력 $u^*(\tau)$ 를 계산해내는 것이 목표이다. 이러한 경우에 $u^*(\tau)$ 를 최적제어라고 부르며 $y^*(\tau)$ 를 최적 궤도라고 한다. $u^*(\tau)$ 를 계산하기 위해서 Hamiltonian H 를 다음과 같이 정의하며 이때 $\lambda(\tau)$ 를 costate 벡터 또는 adjoint 벡터라고 부른다. Costate 벡터는 canonical 방정식을 만족해야 한다. 또한 $u(\tau)$ 가 최적제어 $u^*(\tau)$ 로 되기 위한 필요 조건은 제어 벡터 $u(\tau)$ 에 대한 Hamiltonian H 의 기울기가 최적 궤도에 따라서 0이 되는 것이며 costate 식에 대한 경계 조건은 최종전환율 τ_f 에서 설정되고 이것은 성능지수 J 의 도함수들로 주어진다.

$$H(y, u, \tau) = \lambda^T F(y, u, \tau) = \sum_{i=1}^{10} \lambda_i F_i$$

$$-\lambda = \frac{\partial H}{\partial y} \Rightarrow -\lambda_i = \frac{\partial (\sum_{i=1}^{10} \lambda_i F_i)}{\partial y_i} (\tau \leq \tau_f)$$

$$0 = \frac{\partial H}{\partial u} = \frac{\partial F^T}{\partial u} \lambda \quad \lambda^T(\tau_f) = \frac{\partial J}{\partial y} \Big|_{\tau_f}$$

최적온도 궤도의 계산

독립변수인 전환율을 0.7로 고정시키고 원하는 수평균 분자량을 80,000, 중량평균 분자량을 136,000으로 설정한 후 최적 온도 궤도를 구하였다. Fig. 1은 전 구간을 각각 5, 10, 50, 100개로 나누어서 계산한 경우를 나타내고 있다. 전 구간을 작게 구획하여도 원하는 목표값에 수렴함을 알 수 있으며 세밀히 구획할수록 좀더 정확히 목표값에 수렴한다. 그러나, 세밀히 구획할수록 계산 시간이 길어지는 단점이 있게 된다. Fig. 2는 다분산도를 1.7로 고정시키고 원하는 수평균 분자량을 80,000에서 120,000까지 변화 시키면서 최적 온도 궤도를 구한 것이다. 이러한 경우에 목표 분자량이 클수록 최소 반응 시간이 길어짐을 알 수 있으며 온도 궤도의 모양은 비슷한 형태를 가지게 된다.

결론

본 연구에서는 PMMA 중합 반응에 대한 모델식을 대상으로 좌표 변환법을 적

용하여 시간항을 독립변수에서 종속변수로 변환시켰다. 이렇게 변환된 모델식에 최종 시간을 포함한 성능 지수를 최소화하는 최적 제어 이론을 적용하였으며 이로부터 최소 반응 시간을 고려한 최적 온도 궤도를 계산하였다. 이와 같이 최소 반응 시간을 고려한 최적 온도 궤도를 계산하는 방법을 실제 공정에 적용하면 공정의 운전비용을 절감하고 조업 조건을 설정하는데 많은 효과를 도모할 수 있을 것으로 사료된다.

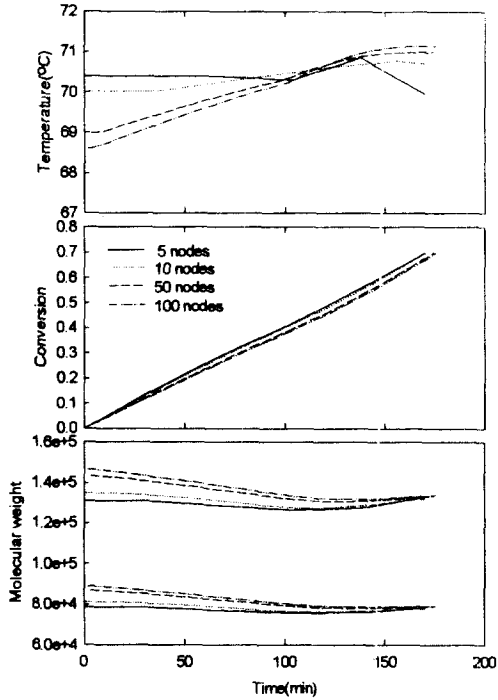


Fig. 1. Temperature trajectories and corresponding variations in monomer conversion and average molecular weights for various numbers of node ($X_d=0.7$, $M_n=80,000$, $PD_d=1.7$).

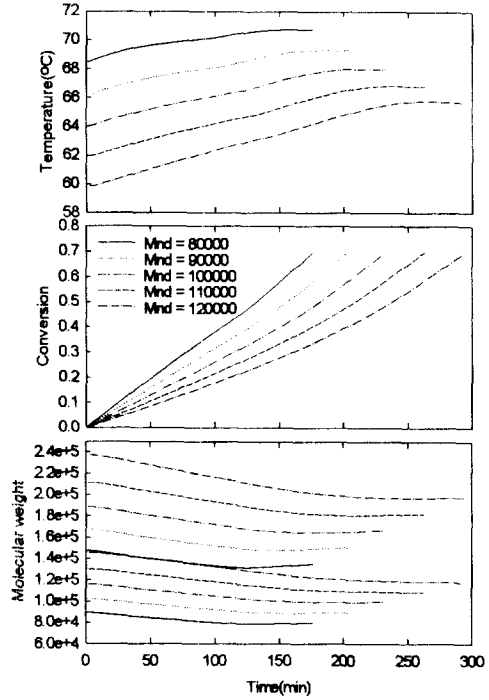


Fig. 2. Temperature trajectories and corresponding variations in monomer conversion and average molecular weights for various values of the desired number average molecular weight ($X_d=0.7$, $PD_d=1.7$).

감사

본 연구는 공정산업의 지능자동화 연구센터(ARC)를 통한 한국과학재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

1. J. Hicks, A. Mohan and W. H. Ray, *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 590(1969).
2. Y. Yosimoto, H. Yanagawa, T. Suzuki, T. Araki and Y. Inaba, *Intern. Chem. Eng.*, 11, 147(1971).
3. S. A. Chen and W. F. Jeng, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 735(1978).
4. I. M. Thomas and C. Kiparissides, *Can. J. Chem. Eng.*, 62, 284(1984).
5. A. D. Schmidt and W. H. Ray., *Chem. Eng. Sci.*, 36, 1401(1981).
6. Y. D. Kwon and L. B. Evans, *AIChE J.*, 17, 1158(1975).
7. S. M. Ahn, I. S. Kim and H. K. Rhee, *Proc. of 9th Korean Automatic Control Conf.*, Taejon, Vol. II, 1432(1994).
8. S. C. Chang, *Ph. D. Thesis*, Dept. of Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ(1995).