

**PMMA 물성 조절을 위한 회분식
반응기 온도 추적 제어 및 실험 연구**

조홍제, 강신춘
한양대학교 화학공학과

**Batch Reactor Temperature Tracking Control and
Experimental Study for PMMA Physical Properties Regulation**

Hong-jae Cho, Shin-choon Kang
Dept. of Chem. Eng., Hanyang University

1. 서론

중합 반응기 제어는 중합 반응 공학분야에서 중요한 연구분야이다.[1] 특히 회분식 중합 반응기는 산업 현장에서 다양한 고분자물질을 생산하기 위해 널리 사용되어지고 있다. 고분자 중합반응계에 대한 속도론적 연구 및 모델링에 관한 많은 연구가 되어왔으며, 특히 연속교반 반응기에 관한 이론 및 실험을 통하여 연구되어져왔으나[2], 회분식 반응기의 경우 조작방법이 복잡하고 동특성이 매우 비선형이며 공정을 묘사하는 매개변수들이 시간에 따라 변하는 경우가 많을 뿐만 아니라 생성고분자의 물성을 실시간으로 측정할 수 없기 때문에 실험을 한 연구사례는 소수의 논문에서 찾아볼 수 있다. 본 연구실에서 이미 중합반응계의 수학적 모델을 근거한 여러반응조건하에서 원하는 물성을 갖는 고분자를 생성하기 위한 반응기 온도 궤도를 계산한 바있다.[8]

본 연구에서는 회분식 PMMA중합반응기에 대한 실험연구를 통하여 반응장치계의 설계 및 조업데이터를 얻고 최적시스템를 구성하는데 보탬이 되고자한다.

한편 원하는 전환율,수평균분자량,분산도를 갖는 PMMA를 얻을 수 있는 반응 온도 궤도를 구하여 이 온도궤도를 추적하는 실험을 통해 얻은 고분자의 물성치와 비교하여 온도 궤도 계산을 검증하고자 하였으며, 같은 물성치를 다른 방법, 즉 반응시간을 줄이거나 단량체와 용매의 비율, 개시제의 양을 다르게 반응시키더라도 똑같은 물성치를 갖는 온도 궤도를 찾아서 이 온도 궤도를 추적하는 실험을 통하여 개선된 시스템을 구축하여 생산비용을 절감하고자한다.

2. 이론

중합반응기의 온도 제어 목적은 고분자의 물성을 조절하는 것이다. 따라서 반응

기의 온도를 원하는 온도로 유지하기 위해서는 외부에서 열을 가해주거나 제거해 주어야한다. 외부에서의 열전달이 고려되므로 물질수지식 이외에 에너지수지식이 필요하고 반응기특성을 고려해야한다.

화학공정의 동적 거동은 일련의 비선형 상미분방정식으로 표현된다. 비선형인 단일 입력, 단일 출력(SISO) 및 측정가능한 외란이 고려된 공정의 상태공간 모델식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x) + g(x)u + \hat{d} \\ y &= h(x) \end{aligned}$$

여기서 $x \in \mathbb{R}^n$ 는 상태변수이고, $u \in \mathbb{R}$ 은 조작변수이며, $y \in \mathbb{R}$ 은 출력변수이다. 주어진 계의 상대차수(relative order, r)를 $r=1$ 이라고 정하면 조작변수가 직접 출력변수에 영향을 주어 효율적인 선택이라 할 수 있다. 계(system)가 설정된 궤도를 추적하는 동안 외란이 측정가능하거나 계산가능하다면 피드포워드 제어법칙(feedforward control law)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$u = \frac{dy_{sp}/dt - f(\hat{x}) - d}{g(\hat{x})}$$

시간에 따른 반응물의 mC_p 의 변화와 열손실을 무시한 반응기에 대한 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{mC_p} + \frac{UA(T_j - T)}{mC_p}$$

T를 상태변수 x로 놓고 상태 공간 모델식을 도입하면 다음과 같이된다.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{Q}{mC_p} + \frac{UA}{mC_p} u - \frac{UA}{mC_p} x \\ u &= \frac{mC_p}{UA} \dot{x} - \frac{Q}{UA} + x \\ y = h(x) &= x = T \\ u &= T_j \end{aligned}$$

여기서 반응기의 온도는 시간에 따라 변하는 온도 궤도를 따라가야하므로

$$\dot{x} \text{는 } \frac{dT_{sp}}{dt} \text{이다.}$$

외란 추정에 대한 피드포워드 제어는 모델의 불확실성에 의해 오차가 발생하므로 이를 보상하기위하여 피드백제어와 결합시키면 다음의 식을 얻는다.

$$u = \frac{FB(y_{sp} - y) + dy_{sp}/dt - f(\hat{x}) - d}{g(\hat{x})}$$

즉 계산된 온도궤도를 추적하기 위해서 제어법칙은 다음과 같다.

$$u = \frac{mc}{UA} \dot{x} - \frac{Q}{UA} + x + FB(T_{sp} - T)$$

에너지 수지식 상에 포함되어 있는 열발생 속도 Q는 직접 측정하기가 곤란하기 때문에 모사로 추정하였다.

여기서

- 첫 번째항은 일정한 조성을 얻기 위해 필요한 온도변화량이다.
- 두 번째항은 발열량을 고려한 것이다.
- 세 번째항은 현재 반응기의 온도이다
- 네 번째항은 FB제어부분으로 모델의 오차를 상쇄시켜준다.

3. 실험절차

회분식 PMMA중합반응계는 자켓달린 반응기를 제작하여 ADVANTECH사의 PC-Labcard series를 이용하여 공정을 제어하고 조업상황을 감시하는 Computer control system을 구성하여 실험하였다. 반응기에 단량체와 용매를 채운 후 반응기와 단량체에 남아있는 산소를 제거하기 위해 기체질소를 사용하여 30분 동안 bubbling하였다. 개시제로는 AIBN를 사용하였다. 더운물이 담긴 탱크의 온도를 반응기의 온도보다 4°C높게 유지시켰으며, 자켓으로 들어오는 더운물과 찬물이 섞인 냉각수의 온도를 원하는 온도로 유지하기 위해 다단제어를 사용하여 찬물의 유량을 제어밸브로 조절하였다. 에너지 비용을 절감하기 위해 반응기 자켓에서 나온 냉각수를 더운물이 담긴 탱크로 순환시켰다. 반응기온도를 초기 설정온도 (333K)로 일정하도록 제어한 후 개시제를 투입하는 동시에 반응기온도가 미리 계산된 온도 궤도를 추적할 수 있도록 온도제어를 하였다. 반응동안 반응물의 물성치를 측정하기 위하여 매분 30분마다 10ml만큼 반응기에서 시료를 채취하여 단량체의 전환율을 측정하였으며 MW, PDI를 GPC로 측정하였다.

4. 결과

원하는 물성치를 갖는 생성물을 얻기위해서 계산하여 얻은 온도궤도를 추적하였다. 온도궤도 추적은 만족할 만큼 잘 쫓아갔으며, 생성물의 전환율과 분산도는 계산하여 얻은 수치와 거의 일치하였으며 분자량은 다소 차이가 있었다.

5. 참고문헌

1. C. Kravaris, R. A. Wright and J. F. Carrier : Com. chem. Engng Vol.

13,1989

2. Masoud Soroush and Costas Kravaris : Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32,
3. Masoud Soroush and Costas Kravaris : AIChE Journal. 1992, 9, Vol.38
4. Z. L. Wang, F. PLA and J. P. Corriou : Chem. Eng. Sci, Vol.50, No.13,1995
5. Prodromos Daoutidis and Panagiotis D. Christofides; Chem. Eng. Sci, Vol. 50
6. Wen Yen Chiu, Gregory M. Carratt, and David S. Soong; Macromolecules 1983,16,348-357
7. G. E. Elicabe and G. R. Meira; Polymer Eng. and Sci, 1988, Vol.28, No.3
8. 남대우, 강신춘; 공학석사 학위 논문, 한양대학교, 1995

Table 1. Some parameters of experimental system.

Item	scale
MMA	0.24 l
Toluene	0.358 l
AIBN	2g
Jacket Volume	0.86 l
Jacket Water Flowrate	$1.14 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$
V_{total}	600ml

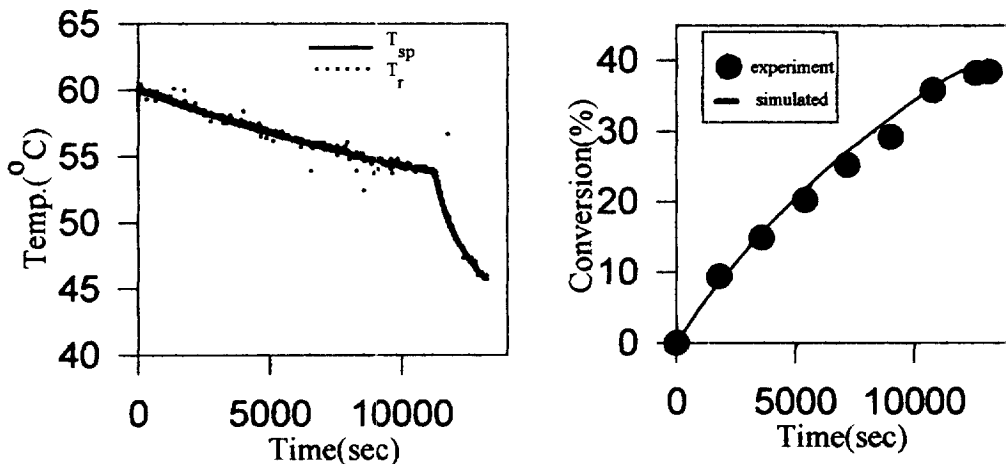


Fig. 1. Experimental results for tracking temperature track