

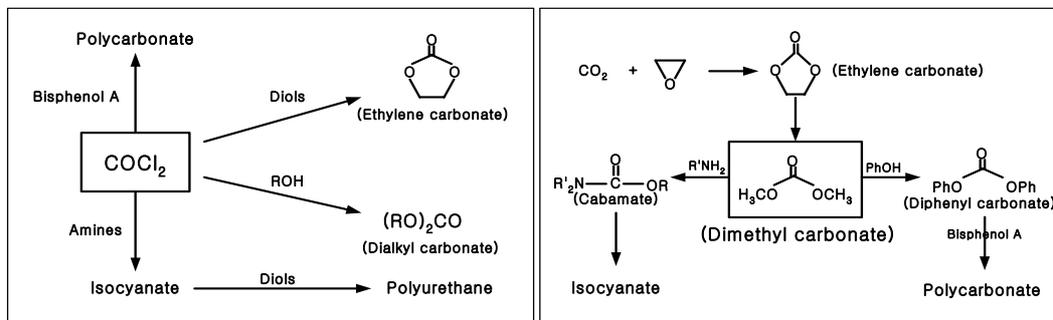
## 제 8 장 반응종류 제어시스템 설계

### 1. 서론

Phosgene은 독특한 반응성으로 인해 polycarbonate, isocyanate 등 다양한 물질을 생산하는 원료물질로 이용되고 있으나, 그 자체의 맹독성, 부식성 그리고 phosgene을 원료로 사용함으로써 필연적으로 부생되는 염화수소의 처리 등 많은 문제점을 내포하고 있다. 그러나 DMC (Dimethyl Carbonate)를 대체물질로 사용할 경우 이러한 문제를 완전히 해결할 수 있다고 알려져 있어 최근 DMC에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 연구의 일환으로 본 연구에서도 DMC 생산 공정에 대해 연구를 진행하였다.

DMC의 제조 공정에는 다양한 방법들이 있다. 그 중 EC (Ethylene carbonate)와 Methanol로부터 DMC를 생산하는 에스테르화교환 반응은 생성물이 DMC와 EG(Ethyleneglycol)로 모두 유용한 물질이고 CO<sub>2</sub>를 원료로 이용할 수 있기에 환경친화적인 공정으로 알려져 있다. 반면에 생산물과 반응물이 공비물을 형성하여 반응 후 분리를 위한 증류에 많은 에너지가 소모되며 전환율이 낮다는 문제점을 가지고 있어 이런 문제점을 해결하여야만 상업적으로 사용할 수 있다. 이에 이런 문제들을 해결하기 위한 공정으로 반응증류시스템을 선택하게 되었다.

반응증류시스템은 반응과 증류를 한 개의 증류탑에서 동시에 수행하는 것으로, 반응과 동시에 혼합물을 생성물과 미반응물로 분리함으로써 공비혼합물 형성에 따른 증류한계를 넘을 수 있고 반응열을 효과적으로 이용할 수 있어 에너지 효율 면에서도 매우 유리하다. 그러나 반응증류공정은 특유의 복잡함으로 인하여 공정을 안정적이며 효율적으로 운영하기 위해서는 적합한 운전조건과 제어시스템이 필요하다. 이에 반응증류 시스템에 맞는 운전조건을 찾고, 적합한 제어시스템을 구축하기 위해서 시스템에 대한 모사를 수행하였다.



[ 그림 8-1 ] Phosgene과 DMC를 이용한 다양한 생산 공정

## 2. Modeling of Reactive Distillation Column

### 2.1. Assumptions for Modeling

효율적인 모사를 진행하기 위해 적절한 가정조건이 필요하다. 이에 본 연구에서도 효과적인 모사를 위해 몇 가지 가정들을 도입하였다. 모사에 사용된 가정은 다음과 같다.

- (1) 증류탑 내의 압력은 변화하지 않는다고 가정한다.
- (2) 증류탑의 모든 단에서 기상과 액상은 평형을 이룬다고 가정한다.
- (3) 부산물의 생성은 무시한다.
- (4) 증류탑의 열손실은 무시한다.
- (5) 기상은 이상기체라고 가정한다.

증류탑 조업이 안정화된 상태를 유지하기 위해서 가장 먼저 안정화 될 필요가 있는 것이 압력이다. 본 연구에서는 탑내의 압력이 완전히 제어된다고 가정하여 압력의 변화가 없는 상태에서 모사하였다. 또한 공정에서는 DMC와 EG를 생산하는 주반응 외에도 다른 반응들이 존재한다. 이런 부반응들에 대한 kinetics는 잘 알려져 있지 않고 주반응에 비해 상대적으로 그 양이 적기 때문에 모사에서는 부반응을 무시하였다. 그 외에 각단에서 있을 수 있는 열 손실은 완전한 단열이라고 가정하여 무시하였다. 그리고 각 단에서는 기-액 평형을 이룬다고 가정하였다.

### 2.2. Physical properties and Reaction Kinetics

#### 2.2.1. Physical properties

시스템의 모사를 위해서는 각 반응물과 생성물에 관한 열역학적 물성 데이터가 필요하다. 이런 물성 데이터들로는 증기압, 밀도, 정압 열용량, 기화열, 엔탈피 등이 있다. 본 연구에서 필요한 열역학적 데이터는 경우 상용 모사기인 PROII의 database로 얻었다.

정상 상태 모사의 경우 변수들로 L(Liquid internal flow), V(Vapor internal flow), 온도를 선택하였는데 온도의 경우에는 정압 열용량이나 증기압 또는 평형 등을 계산하는데 도입되게 된다. 이 때 초기조건이 좋지 않으면 온도의 변화폭이 매우 커지는 경우가 발생한다. 이 때 열역학적 물성치들은 온도에 따라 일정한 경향성을 가져야만 모사 결과가 타당성을 가지게 된다. 이에 열역학적 물성치들이 일정한 경향성을 갖게 하기 위해서 간단한 다항식으로 regression한 결과를 사용하였다.

< 표 8-1 > 각 성분들의 물성치

	MeOH	EC	DMC	EG
Normal Boiling Temp. (°C)	64.70	238.00	90.35	197.30
Critical Temp. (°C)	239.43	516.85	274.85	446.55
Critical Press. (kg/cm <sup>2</sup> )	82.555	69.035	45.887	87.420
Heat of Formation (cal/mol)	-48004.92	-121070.98	-136166.05	-91945.64

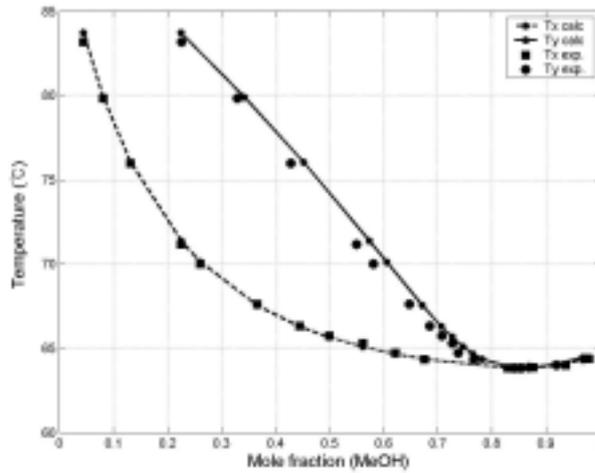
모사를 하기위해서 필요한 것이 평형에 대한 관계식이다. 평형에 대한 관계식은 다음과 같은 기본 형태를 사용한다.

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f^0 \quad (1)$$

기본 형태의 평형관계식에서 앞에서의 가정과 같이 기상을 이상기체라 하였고, 액상에 대한 보정치인 activity coefficient는 식(2)을 이용하여 Multi component에서 NRTL 식을 이용하여 구하였다. NRTL 식에 필요한 매개변수의 경우 대부분 The properties of Gases and Liquids(fifth edition)와 각종 열역학적 database에서 구하였고, 특히 DMC와 methanol의 경우 그 모사에 끼치는 영향력이 크다고 판단하여 Fig.2 와 같이 실험결과를 이용하여 estimation하여 그 결과 값을 사용하였다.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (2)$$

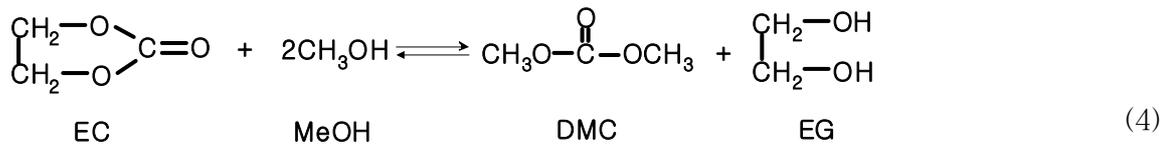
$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (3)$$



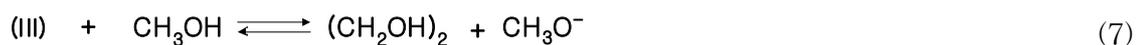
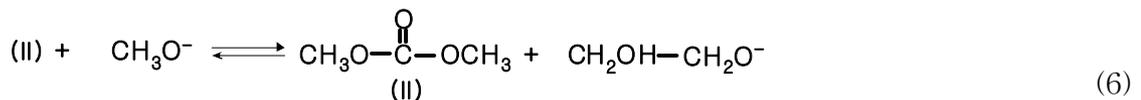
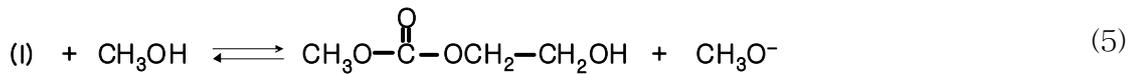
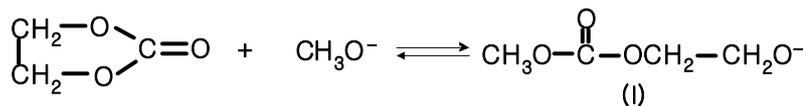
[ 그림 8-2 ] NRTL parameter estimation 결과 (methanol과 DMC)

### 2.2.2. Reaction Kinetics

Methanol과 EC를 이용한 전체적인 에스테르화 교환 반응은 다음과 같이 이루어진다.



균일계 촉매를 이용하였을 때 세부적인 반응은 핵치환 반응에 의해 다음과 같은 순서로 진행되게 된다.



위의 반응 중에서 가장 느린 반응은 (6)번 반응으로, 이 반응이 속도 결정 단계이다. Kinetics equation을 구성하여 보면 (8)식과 같이 구성할 수 있고, Fang이 수행한 실험에

의하면 각 parameter의 값은 Table.1에서와 같다.[3]

$$r_{EC} = \frac{dC_{EC}}{dt} = k_+ C_{EC} C_{CH_3OH} - k_- \frac{C_{EG} C_{DMC}}{C_{CH_3OH}} \quad (8)$$

< 표 8-2 > (8)식에서 제시한 반응식에 대한 parameters

	Active energy (kJ mol <sup>-1</sup> )	Rate constant
Forward reaction	13.06	$k_+ = 1.3246^{-13060/RT}$
Reverse reaction	28.60	$k_- = 15022^{-28600/RT}$

## 2.3. Steady State modeling

### 2.3.1. Governing equation

증류탑을 모사하기 위한 governing equation은 크게 두 가지가 존재한다. 그 중 하나는 각각의 단에서 기-액 평형을 가정한 MESH equation (Material balance, vapor-liquid Equilibria equation, mole fraction Summation and Heat balance)이고, 다른 하나는 기상과 액상 사이의 물질전달을 이용하는 MERQ equation (Material balance, Energy balance, Rate equations for mass transfer, and phase equilibrium at the vapor-liquid interface)이다. MERQ equation의 경우 몇몇 연구자들 (Sundmacher and Goffman, 1995)에 의해 제안되어졌는데, 기-액상의 물질전달을 포함하고 있기 때문에 MESH equation을 이용하는 것보다 복잡하고 보다 큰 연산능력(computational power)을 필요로 한다. 그리고 MESH equation에 비해 보다 많은 매개변수를 알아야만 식을 구성할 수 있다. 이렇게 많은 요구조건에도 불구하고 MERQ를 이용한 대부분의 모사 결과에서 큰 개선효과를 나타내지 못했다. 이에 본 연구에서는 MESH model을 사용하였다.

MESH equation은 다음과 같이 구성되어진다. [4]

1. M equations : Material balance for each component

(C equations for each stage)

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (9)$$

2. E equations : phase Equilibrium relation for each component

(C equations for each stage)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} \quad (10)$$

where  $K_{i,j}$  is the phase equilibrium ratio

3. S equations : mole fraction Summations (one for each stage)

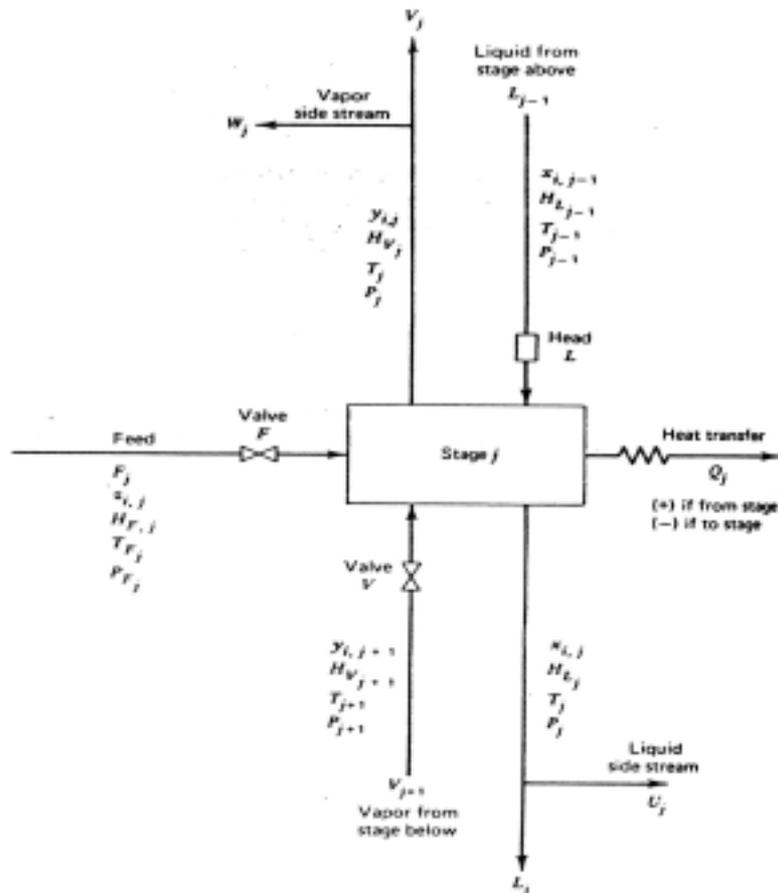
$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1.0 = 0, \quad (S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (11)$$

where  $(S_x)_j = U_j/L_j$ ,  $(S_y)_j = W_j/V_j$

4. H equation : energy balance (one for each stage)

$$H_j = L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{j+1}H_{V_{j+1}} + F_jH_{F_j} - (L_j + U_j)H_{L_j} - (V_j + W_j)H_{V_j} - Q_j = 0 \quad (12)$$

where kinetic and potential energy changes are ignored.



[ 그림 8-3 ] 일반적인 평형단의 모습

### 2.3.2. Numerical solution technique (Naphtali-Sandholm Algorithm)

앞에서 언급한 MESH equation을 이용해 정상상태 모사를 수행하는 방법은 여러 가지

가 존재한다. 이중 Naphtali-Sandholm 알고리즘은 증류탑에 대한 정상상태 모사에 많이 쓰이는 방법이다. Naphtali-Sandholm 알고리즘은 Fig. 4.과 같은 형태로 정상상태 모사에 관한 식을 구성하게 되는데 탑상과 탑저에 대해서 Table 2와 같은 대안들이 존재한다.

알고리즘에 나오는 식들을 살펴보면 식 (13)와 같은 조건을 만족시켜 주기 위해서 MESH 식과  $H_1$ ,  $H_N$ 식으로 residue function을 만들어서 (17)식과 같이 Newton-Raphson 방법을 이용하여 변화량을 계산하여 주고 residue function이 줄어드는 방향으로 계산을 진행하여 그 결과를 얻게 된다.

$$\tau_3 = \sum_{j=1}^N \left\{ (H_j)^2 + \sum_{i=1}^C [(M_{i,j})^2 + (E_{i,j})^2] \right\} \leq \epsilon_3 \quad (13)$$

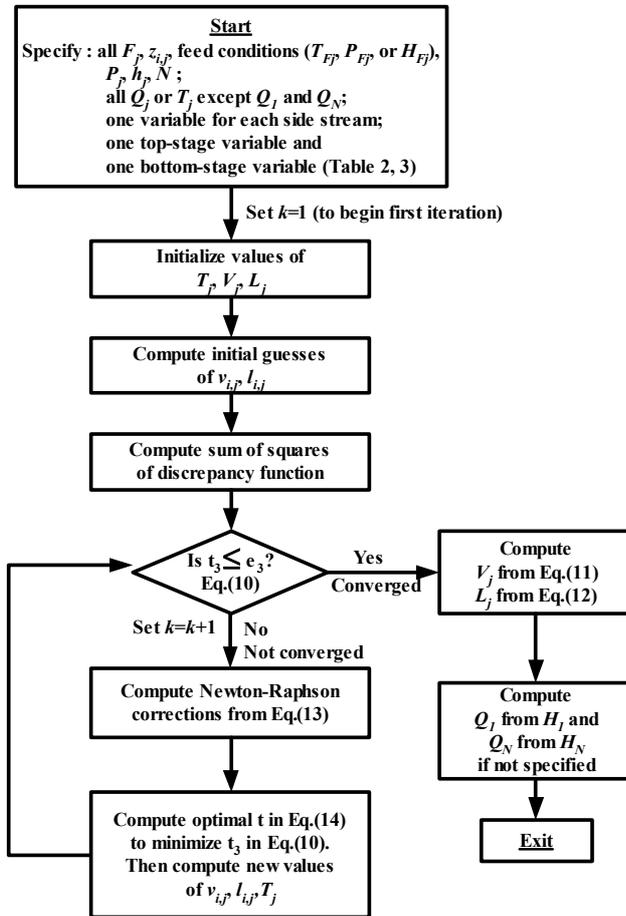
$$V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j} \quad (14)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j} \quad (15)$$

$$\Delta \mathbf{X}^{(k)} = - \left[ \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{X}} \right)^{-1} \right]^{(k)} \mathbf{F}^{(k)} \quad (16)$$

$$\mathbf{X}^{(k+1)} = \mathbf{X}^{(k)} + t \Delta \mathbf{X}^{(k)} \quad (17)$$

본 연구에서는 제시되어진 대안들 중에서 실험에 적합한 것들을 사용하였다.  $H_1$ 의 경우에는, 실제 실험에서 조절할 수 있는 것이 탑상에서의 생산량이기 때문에  $\sum v_{i,1} - D = 0$ 을 사용하였고,  $H_N$  즉 탑저의 경우에는 이런 대안 외로 enthalpy balance 식을 구성하여 사용하였다.



[ 그림 8-4 ] Algorithm for Naphtali-Sandholm Simultaneous Correction (SC) method

< 표 8-3 > Alternative functions for  $H_1$  and  $H_N$

Specification	Replacement for $H_1$	Replacement for $H_N$
Reflux or reboil (boilup) ratio, $(L/D)$ or $(V/B)$	$\sum l_{i,1} - (L/D)\sum v_{i,1} = 0$	$\sum v_{i,N} - (V/B)\sum l_{i,N} = 0$
Stage temperatur, $T_D$ or $T_B$	$T_1 - T_D = 0$	$T_N - T_B = 0$
Product flow rate, $D$ or $B$	$\sum v_{i,1} - D = 0$	$\sum l_{i,N} - B = 0$
Component flow rate in product, $d_i$ or $b_i$	$v_{i,1} - d_i = 0$	$l_{i,N} - b_i = 0$
Component mole fraction in product, $y_{iD}$ or $x_{iB}$	$v_{i,1} - \left(\sum v_{i,1}\right)y_{iD} = 0$	$l_{i,N} - \left(\sum l_{i,N}\right)x_{iB} = 0$

### 2.3.3. Dynamic modeling

동적 모사의 경우 시간에 따라 state가 변화하는 것에 대해 고려하여야 한다. 증류탑에는 각 단의 보유량, 단에서 각 성분들의 조성, 각 단내의 총 엔탈피 등이 변수로 존재하고 이들을 알면 공정을 설명할 수 있기 때문에 이들을 state로 정의할 수 있다.

이 때 단의 보유량, 성분들의 조성, 총 엔탈피를 모두 state로 놓게 되는 경우에 기체의 조성 and 온도는 압력과 액체의 조성을 이용하여 bubble T 방법을 사용하여 구할 수 있다. 또 summation 식을 이용하여 C개의 성분들 가운데 C - 1개의 성분의 조성만 알게 되면 모든 조성을 알 수 있기 때문에 필요한 미분방정식은 N(C+1)개가 된다. 그리고 N(C+1)개의 미분방정식을 풀기 위해서 internal flow의 량을 구해야 하는데, internal liquid flow를 구하기 위해서는 francis weir 식과 압력과 internal vapor flow에 관계식이 추가로 필요하다.

이런 경우 알아야 할 data들도 많아지고, 계산양도 늘어나기 때문에 몇 가지 가정을 하여 간략화 된 모사 방법을 선택하였다. 필요한 가정은 단을 통해 나가는 질량과 엔탈피가 입·출입이 같다는 것이고, 이 때 단의 보유량과 단의 총 엔탈피가 일정하게 유지되기 때문에 total mass balance 식과 total 엔탈피 balance식을 이용하여 internal flow를 구할 수 있게 된다. 이렇게 되면 N(C-1)개의 미분방정식만으로 동적모사가 가능하게 된다. 결

과적으로 미분방정식은 table 4에서 볼 수 있는 component mass balance 식만으로 구성할 수 있다.

< 표 8-4 > Component mass balance equation

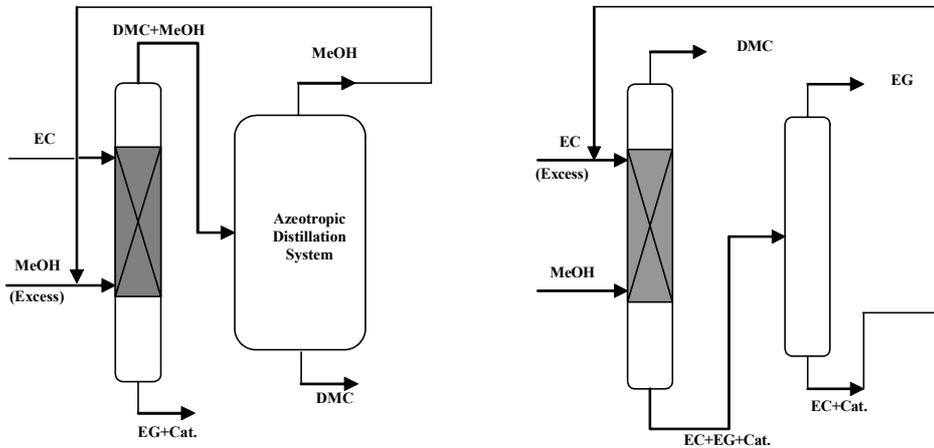
	Component mass balance equation
Total condenser	$\frac{dM_1 x_i}{dt} = V_2 y_{i,2} - (L_1 - L_D) x_{i,1}$
plate j	$\frac{dM_j x_{i,j}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j}$
feed plate p	$\frac{dM_p x_{i,p}}{dt} = V_{p+1} y_{i,p+1} + L_{p-1} x_{i,p-1} - V_p y_{i,p} - L_p x_{i,p} + FZ_{i,F}$
reaction plate j	$\frac{dM_j x_{i,j}}{dt} = V_{j+1} y_{i,j+1} + L_{j-1} x_{i,j-1} - V_j y_{i,j} - L_j x_{i,j} + \Delta R_{i,j}$
reboiler	$\frac{dM_n x_{i,n}}{dt} = L_{n-1} x_{i,n-1} - V_n y_{i,n} - L_B x_{i,n}$

### 3 Simulation Results of RD system for DMC Production

#### 3.1. Configurations of the RD system

##### 3.1.1. MeOH/ EC rich cases

반응 증류탑을 이용하여 반응을 진행 시켰을 때, 최적의 경우라면 반응증류탑으로 반응 물 수 만큼의 feed가 들어가면 순수한 DMC와 EG를 생산할 수 있을 것이고 이 때 미 반응물도 없을 것이다. 그러나 반응의 특성상 이런 이상적인 경우가 아니라 미반응물과 생성물이 공비물을 형성하여 공정 효율 역시 크게 나빠지기 때문에 반응물을 과량으로 주입하는 공정이 필요하게 된다. 이를 해결하기 위해 두 가지 Configuration을 제시 할 수 있는데, 이는 methanol 과량 공정과 EC 과량 공정이다.



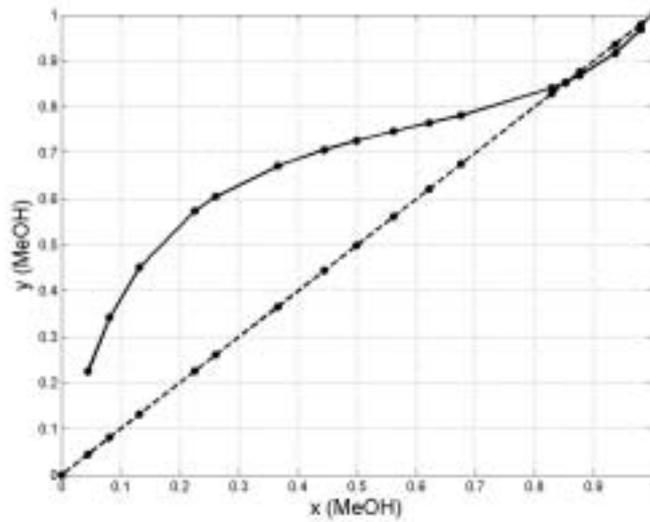
[ 그림 8-5 ] Methanol and EC excess process for DMC production

Fig.5에서 보는 것과 같이 두 가지 configuration은 distillation column의 구성에 따라 그 형태가 다르기 때문에 보다 나은 공정을 판단을 위해서는 모사를 통하여 그 결과를 비교해야 한다.

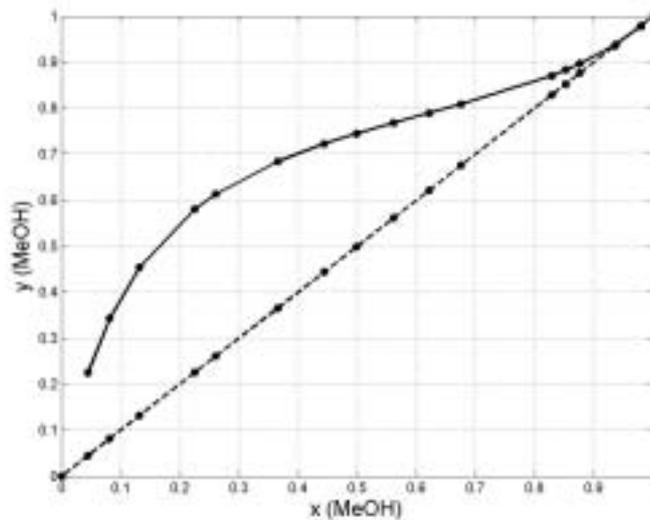
### 3.1.2. Azeotropic distillation column

반응증류시스템을 통하여 생산되어진 생산물들은 경우에 따라 공비조성물을 이루기 때문에 이를 분리하여 원료를 recycle하기 위해서 azeotropic distillation column이 필요하다. Fig.6에서 보는 것과 같이 압력의 변화에 따라 공비조성물의 공비점이 변화하기 때문에 이를 통하여 거의 순수한 생산물을 얻을 수 있고, 나머지 물질은 반응물로 recycle 시킬 수 있다.

이런 상황을 고려하여 모사에서도 azeotropic distillation column에 대한 모사가 필요하다. azeotropic distillation column을 실제 증류탑으로 모사하기에는 시스템이 너무 복잡해지기 때문에 이를 간략하게 모사할 필요가 있다. 실제 공정의 경우에는 반응증류탑의 top product가 공비물을 분리하기 위한 증류탑을 거쳐 반응증류탑의 recycle feed로 들어가기 위해서는 얼마간의 시간이 소요된다. 이런 점을 고려하여 first order의 time lag을 가지는 ideal separator를 가정하여 모사하였다.



(a)



(b)

[ 그림 8-6 ] 메탄올과 DMC의 기-액 평형 그래프 (a) 1기압 (b) 10기압

### 3.2. Operating Conditions

정상 상태 모사에서 수지식의 개수와 변수들의 개수를 비교해보면 자유도가 2라는 사실을 알 수 있다. 이에 모사를 수행하기 위해서는 2개의 변수에 대한 정보를 결정해 주어야 한다. 이에 실험에서 쉽게 변화 시킬 수 있다고 판단되는 top product의 량과 재비기로 주입되는 열량에 대한 정보를 결정해 주었다. 또 Chlorobenzene과 ethylbenzene을 이용하여 실험을 한 결과 증류탑의 이론단수가 재비기 포함하여 27단 정도임을 확인하였기

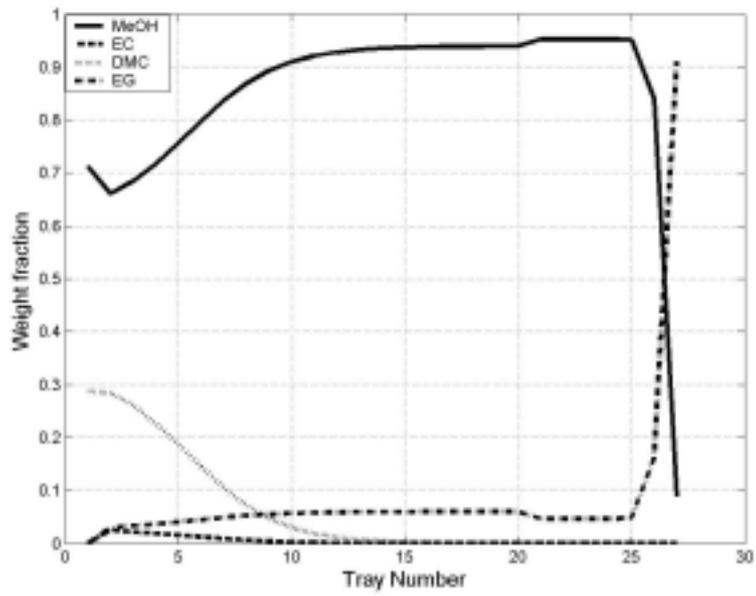
에 모사에서도 27단으로 모사하였으며 반응단의 경우 균일계 촉매가 들어가는 5단 밑으로 모두 반응이 일어난다고 생각하고 모사하였다. 그 외에 공정에 대한 조업조건은 다음과 같다.

< 표 8-5 > 모사에 필요한 조업조건들

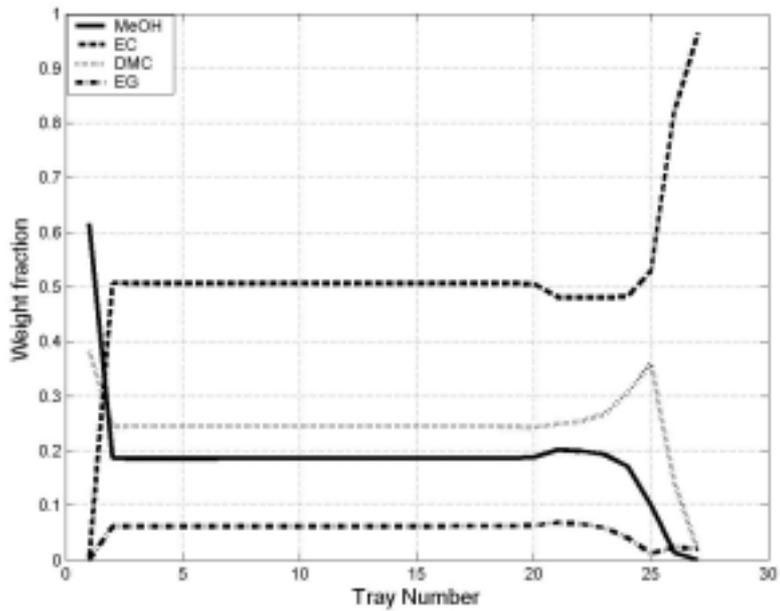
MeOH/EC ratio	9.12 : 1 / 1:8
Pressure	1.8kg/cm <sup>2</sup>
Pressure Drop	0.015kg/cm <sup>2</sup>
Column Temp.	78~82℃
Rebolier heat duty	600000J
Distillate rate	670g/Hr
Reaction region	5~27단

### 3.3. 모사 결과 및 비교 분석

앞에서 제시하였던 equation들과 많은 data들을 이용하여 methanol 과량 공정과 EC 과량공정에 대하여 정상 상태 모사를 수행하였다. 이 모사 결과는 Fig.7과 Fig.8 와 같다. Fig.8을 살펴보면 top product의 조성은 azeotrope를 이루고 있고, bottom product에서는 EC가 거의 보이지 않는 것을 볼 수 있었으며 계산에 의하면 EC의 conversion이 99%이상이 되는 것을 확인할 수 있었다. EC 과량 공정에 대한 모사 조건은 EC/methanol mole ratio가 8이었고, 그 외의 조건은 methanol 과량 공정과 같았다. 이 모사를 통하여 EC 과량 공정에 대한 결과를 예측하고, methanol 과량 공정의 결과와 비교하여 그 차이를 파악할 수 있었다. 이에 대해서 간략히 정리하여 보면 Table 6. 과 같다. Table 6.의 모사결과에서 보면 DMC 생산 공정에서 제시할 수 있는 configuration중 methanol을 과량으로 넣고 조업하는 것이 EC를 과량으로 넣고 조업하는 것 보다 유리한 것으로 보여 진다. 증류부가 길어질수록 DMC의 농도가 공기조성에 가까워지고, methanol이 완전히 반응하지 않는 공정의 특성상, EC 과량 공정의 경우 반응 증류의 전혀 가질 수 없으며 EC와 EG를 분리하기 위한 distillation column외에 Top에서 DMC를 분리하기 위한 distillation column을 더 필요로 하게 된다. 또 Top product의 생산량과 반응물의 전환율을 비교하여 보았을 경우에도 많은 차이를 보이기 때문에 생산의 효율성 면에서도 methanol 과량 공정이 유리할 것 판단되었다. 이에 이후에는 methanol 과량 공정에 대한 모사만을 진행하기로 한다.



[ 그림 8-7 ] Steady state simulation result of methanol excess process



[ 그림 8-8 ] Steady state simulation results of EC excess process

< 표 8-6 > Comparison result of methanol excess process and EC excess process

	Methanol excess	EC excess
Top product rate(g/Hr)	666.89	28.74
Bottom product rate(g/Hr)	145.00	783.15
Weight fraction of DMC in Top product (%)	28.77%	38.18%
Conversion (%)	99.5% (EC conversion)	47.31% (MeOH conversion)
DMC production rate (g/Hr)	191.86	10.97

## 4. Control of RD System

### 4.1. RD system 운전의 목적

반응증류시스템을 이용하여 DMC를 생산할 때 중요하게 생각해야 될 것들이 몇 가지 존재한다. 첫 번째는 공정의 목표인 DMC를 많이 생산하는 것이고, 두 번째로 공정의 효율을 고려하여 EC의 전환율을 최대화 하는 것이다. 그리고 앞서서도 언급하였듯이 공정에서 분리시에 들어가는 에너지가 많이 필요하기 때문에 공정에 필요한 에너지를 최소화 하는 것 또한 하나의 운전 목적이 될 수 있다. 그리고 EC의 경우 촉매가 존재할 때 온도가 140℃ 이상이 되면 분해되어 압력을 제어하는데 큰 영향을 미치기 때문에 bottom에서의 온도 역시 중요하게 생각하여야 한다. 이에 여러 가지 운전 목적을 만족시킬 수 있는 적절한 제어시스템이 구축이 필요하다.

### 4.2. Basic Regulatory Control systems

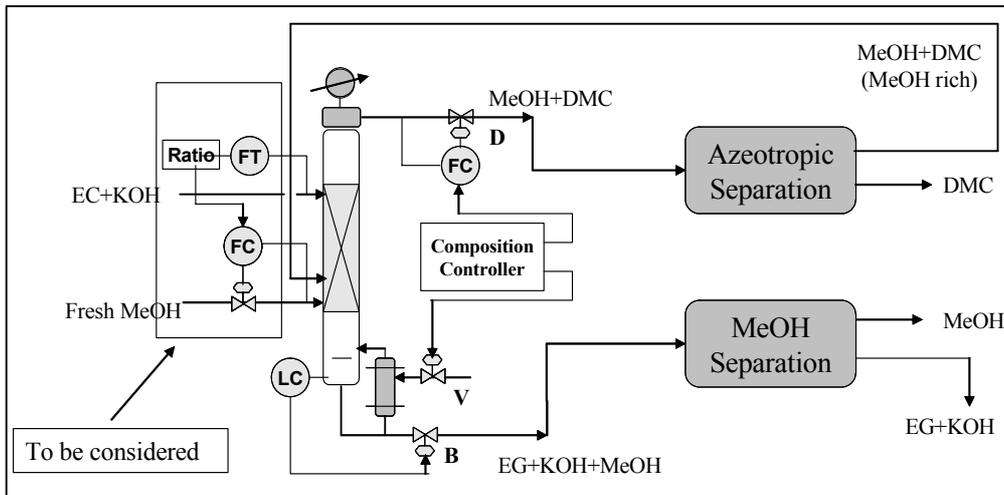
기본적으로 증류탑의 제어에는 다음과 같은 5가지 목적 변수가 존재한다.

- (1) reflux drum level control
- (2) bottom sump level control
- (3) pressure control
- (4) Top product composition
- (5) bottom product composition

모사된 상황을 살펴보면 가정에서 언급하였듯이 압력이 일정하게 유지되고 있고, 보다 효율적인 모사를 위하여 reflux drum이나 bottom sump의 level의 경우 완전제어 된다고 가정하였다. 이 경우에 우리가 관심 있게 제어해야 할 것은 top product와 bottom

product의 composition이다. 그 중 top product의 경우 공비조성물을 이루기 때문에 공비점에서 조성이 거의 변화하지 않는다.

EC의 경우 끓는점이 상당히 높기 때문에 top에서 존재할 수가 없다. 이에 EC의 전환율에 가장 큰 영향을 미치는 것이 bottom에서의 EC 조성이 된다. 이에 공정의 중요변수인 EC 전환율을 제어하기 위해 반응증류탑의 bottom에서 EC에 대한 composition을 control 하여야 하며, 그 이외에 앞에서 제시한 운전 목적을 만족시키는 제어를 하는 것으로 제어시스템의 목적을 요약할 수 있다.



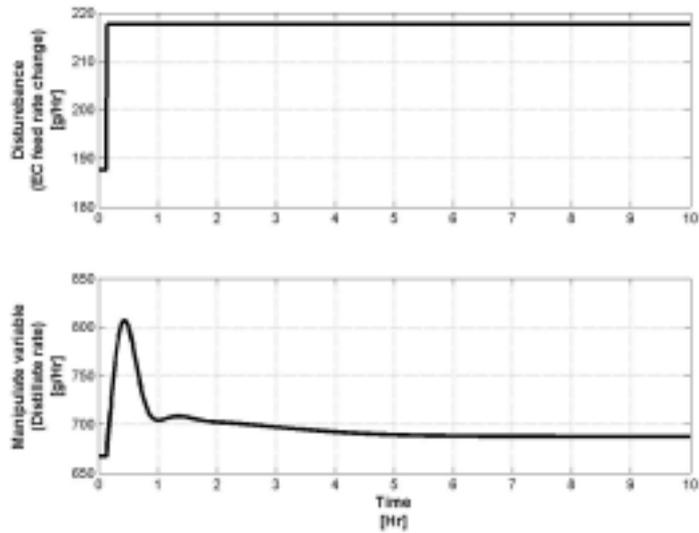
[ 그림 8-9 ] Schematic diagram of control system in DMC manufacturing process

### 4.3. Controls for Unit Objectives

#### 4.3.1. PI control

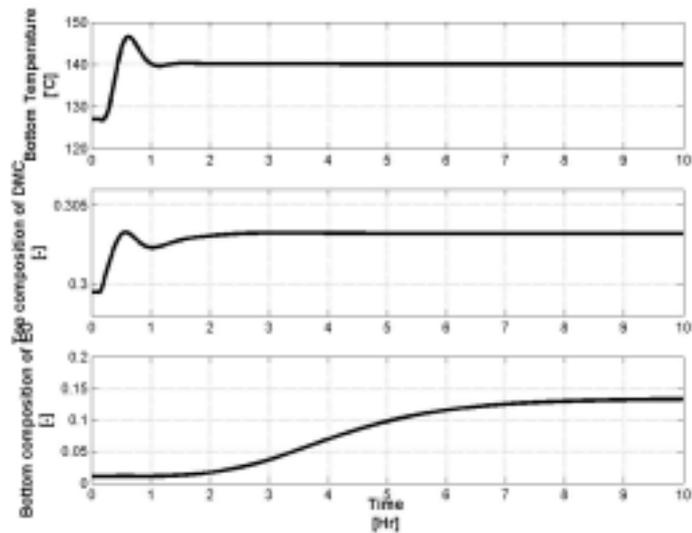
구성되어진 반응증류시스템의 경우 제어를 위해 조절할 수 있는 변수가 2개 존재한다. 이를 이용하여 앞에서 언급한 공정의 목적을 만족시켜야 한다. 변화시킬 수 있는 변수 중에서 bottom heat duty의 경우 변화량에 비하여 그 제어되어지는 변수들의 변화가 미미하여 제어에 큰 영향을 줄 수 없다고 판단되었다. 그래서 두 개의 변수 중 distillate rate를 조작변수로 하여 공정의 중요 변수중 하나인 bottom에서의 온도 제어를 PI controller를 이용하여 실시하였다. 피제어 변수로 공정의 목적에서 제시한 것들이 몇 가지 존재하나 조성의 경우 실제상황에서 실시간으로 제어하기 어렵다는 문제점을 가지고 있기에 실제상황에서도 유효한 bottom에 대한 온도제어를 실시하였다.

regulatory control을 위하여 외란을 주어야 하는데 외란으로 주어질 수 있는 것들 중에서 EC feed rate를 변화시키는 것이 제어 효과를 가장 확실히 볼 수 있으므로 EC feed rate를 변화시켜 제어 되는 형태를 살펴보았다.

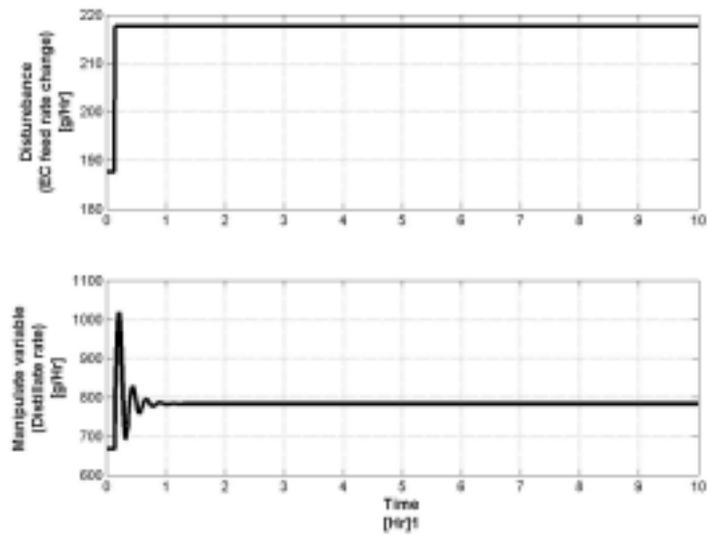


[ 그림 8-10 ] PI control을 통한 온도 제어에서 외란과 조작변수의 변화

Feed ratio control을 하지 않은 경우 Fig.10. 에서 보는 것과 같이 EC feed rate을 변화시켰을 때 manipulate variable인 distillate의 변화는 위와 같았고, 그에 대해서 제어 되는 결과는 Fig. 11에서 보는 것과 같았다. Fig. 11.에서 bottom temperature를 살펴보면 빠른 시간에 목표치인 140도를 유지하는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 EC 전환율과 밀접한 관계가 있는 bottom에서의 EC 조성의 경우 1%정도를 유지하다가 13%이상으로 상승하였다. 이 때 EC의 전환율을 계산해보면 80%대를 나타내기 때문에 99%에 비교할 때 공정의 효율이 나빠진 것을 확인할 수 있다.

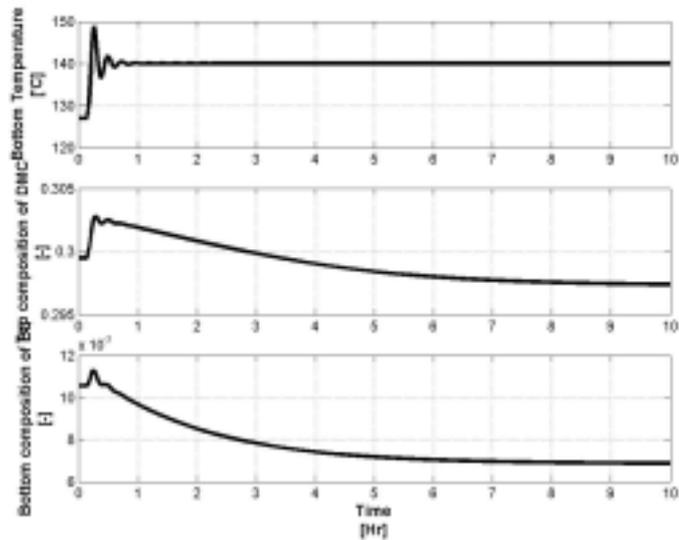


[ 그림 8-11 ] PI control을 통한 온도 제어에서 주요 변수들의 변화



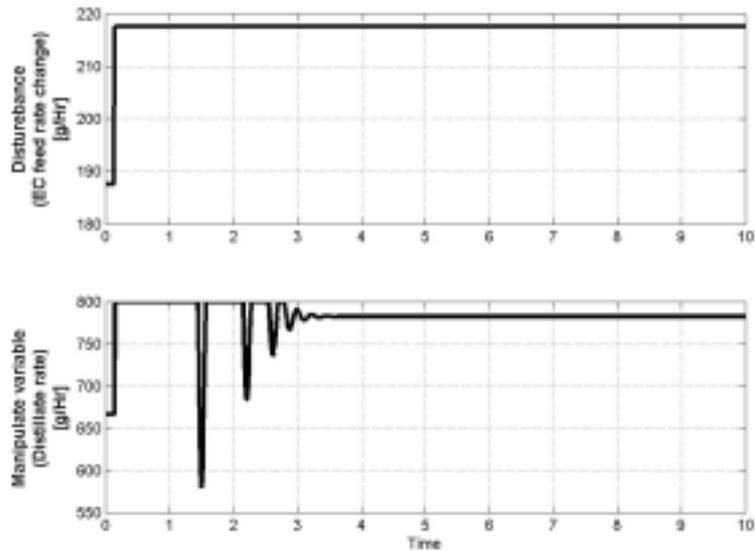
[ 그림 8-12 ] Feed ration control을 병행한 PI control에서 외란과 조작변수의 변화

Fig.10과 Fig.11을 통하여 PI control을 통하여 제어 했을 경우 공정의 중요 목적중 하나인 EC 전환율을 만족시킬 수 없다는 사실을 알 수 있었다. 앞에서 발생한 EC 전환율의 감소는 최초에 주어진 feed ratio에서 methanol이 적어졌기 때문에 발생하였다고 판단할 수 있다. 이에 PI control과 feed ratio control을 병행하여 실시하였다.

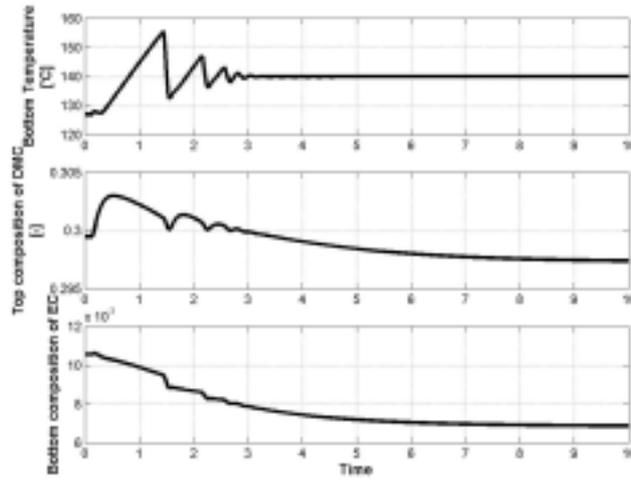


[ 그림 8-13 ] Feed ratio control을 병행한 PI control을 통한 온도 제어에서 주요 변수들의 변화

Fig.13에서 나타난 결과를 보면 EC 전환율의 척도인 bottom에서의 EC 조성의 경우 개선된 결과를 나타냈고 bottom에서의 온도역시 잘 제어 되고 있는 모습을 보이고 있다. 이로써 feed ratio control을 통해서 EC 전환율을 개선할 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 다만 Fig.12를 살펴보면 MV인 distillate rate의 변화의 폭이 너무 크다는 문제점을 가지고 있다. 실제의 경우 distillate rate를 변화 시킬 수 있는 한계가 존재할 수 있기 때문에 top에서 생산되는 distillate 양이 너무 큰 폭으로 변화하지 못하도록 그 한계를 설정해준 다음 feed ratio control과 병행하여 bottom 온도를 제어하기 위한 PI control을 실시하였다. Distillate rate의 한계는 800g/Hr로 설정하였고, 이에 대한 동적모사 결과는 Fig.14와 Fig.15에서 보는 것과 같다. Distillate rate양의 한계가 존재하지 않는 것과 비교하여 온도제어에 대한 성능이 크게 줄어든 것을 확인할 수 있으며, 급격히 움직이는 MV 값은 공정의 안정적인 운전에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단된다.



[ 그림 8-14 ] Feed ratio control을 병행한 PI control에 조작변수의 한계가 존재할 때 외란과 조작변수의 변화



[ 그림 8-15 ] Feed ratio control을 병행한 PI control에 조작변수의 한계가 존재할 때 주요 변수들의 변화

#### 4.3.2. MPC(Model predictive control)

PI controller를 이용하여 제어해 본 결과, 변화 시킬 수 있는 조작변수가 하나였기에 본래의 공정의 또 다른 목적인 DMC 생산량 최대화와 에너지 소비량 최소화라는 소기의 목적을 달성하기는 어려웠다. 이에 보다 여러 가지 목적함수를 동시에 만족시킬 수 있는 제어 방법인 MPC를 제안하였다.

MPC의 경우 dynamic matrix를 구성하여 앞으로의 결과를 예측할 수 있기 때문에 PI control 보다 효율적으로 제어할 수 있다. 또한 여러 가지 목적 함수에 맞게 설계할 수 있으며, constraint도 적용 가능하기 때문에 공정의 목적에 맞는 구성이 가능하다.

목적함수의 경우 본 시스템의 목적에 맞게 다음과 같이 구성하다.

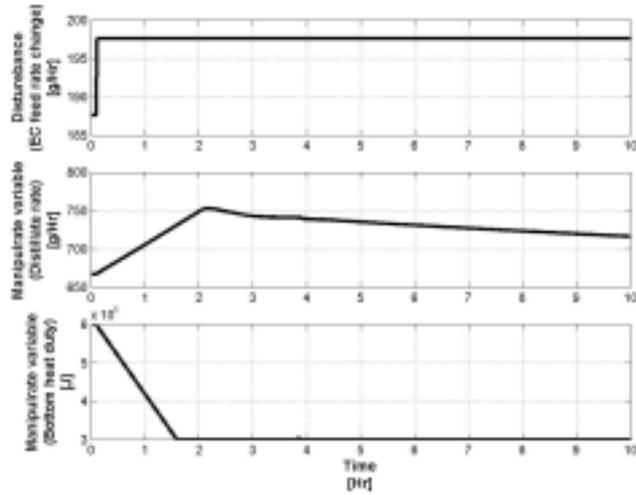
$$\min [-w_1 \times U_1 + w_2 \times U_2 + (\Delta U \times w_1 \times \Delta U)]$$

$U_1$  : Distillate flow rate,  $U_2$  : Reboiler heat duty

$y_2$  : EC composition in bottom

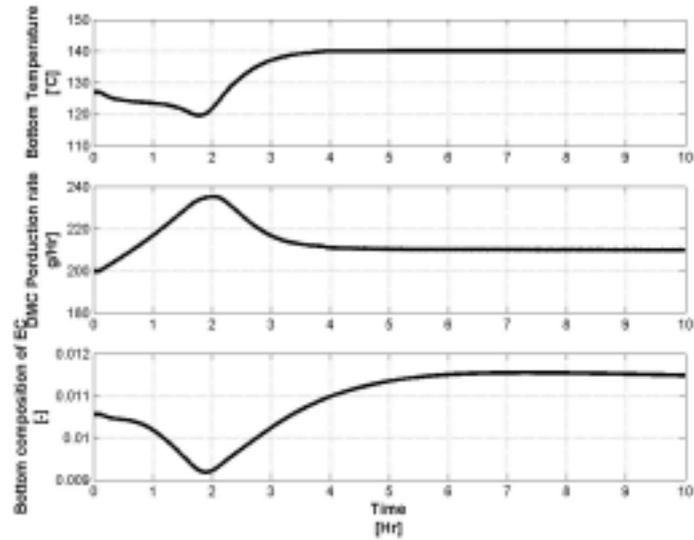
$w_i$  : Weighting factor

이는 DMC의 생산량을 최대화와 에너지 소비량을 최소화고 EC 전환율에 직접적인 관계가 있는 bottom에서의 EC composition을 일정수준으로 유지하고 하며 MV값들의 움직임은 최소화 하는 방법으로 구성하였다. EC 전환율이 최대화 된다는 것은 DMC의 생산량이 늘어났다는 것을 의미하기 때문에 top에서의 distillate rate이 늘어나며 동시에 EC 전환율이 증가하는 것은 DMC 생산량이 증가한다는 것과 일치된다.

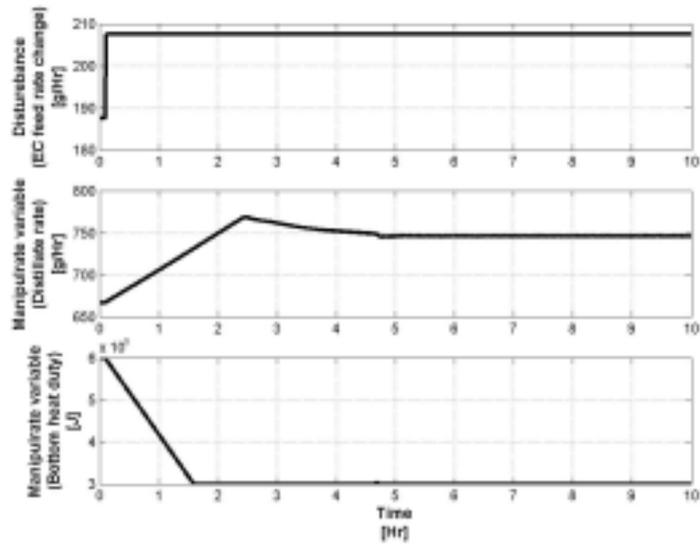


[그림 8-16] MPC를 통하여 공정을 제어할 때 외란과 조작변수들의 변화

MPC를 통한 제어의 결과는 Fig.16과 Fig.17과 같다. Fig.17을 살펴보면, constraint로 140도를 주었기 때문에 140도를 넘어 가지 않는 형태를 나타내고 있다. 또 DMC 생산량 또한 그 주어진 constraints를 만족시키며, 최대화 하는 결과를 나타내고 있으며 EC 조성 또한 PI control과 비교하였을 때 낮은 수준에서 유지하고 있는 것을 확인할 수 있다.

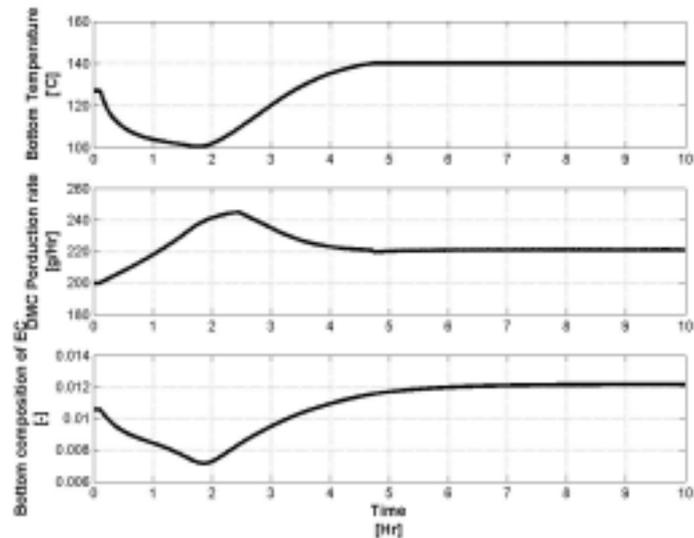


[ 그림 8-17 ] MPC를 통하여 공정을 제어할 때 주요 변수들의 변화



[ 그림 8-18 ] Feed ratio control를 병행한 MPC를 수행하여 공정을 제어할 때 외란과 조작변수들의 변화

Feed ratio control과 MPC를 병행한 결과는 Fig.18과 Fig.19와 같다. Feed ratio control을 사용하지 않은 MPC의 결과와 크게 차이가 나지 않는 것으로 보아 feed ration control이 없을 때에도 feed ratio control을 통해 할 수 있는 일을 MPC가 해 줄 수 있다는 사실을 알 수 있다.



[ 그림 8-19 ] Feed ratio control를 병행한 MPC를 수행하여 공정을 제어할 때 주요 변수들의 변화

## 5. 결 론

반응증류시스템을 이용한 DMC 생산 공정에는 여러 가지 장점이 있으나, 반면 그 특성상 공정을 운전하기 위한 적합한 운전조건과 제어시스템이 필요하다. 이런 운전조건과 제어시스템을 구축하기에 앞서 반응증류시스템을 이용한 DMC 생산 공정의 특성상 나타나는 공비조성물에 대한 문제를 해결하기 위해 시행할 수 있는 두 가지 configuration을 제시하였다. MESH equation과 여러 물성들을 이용하여 수행한 정상상태 모사의 결과를 통하여 두 가지 configuration에 대한 모사 결과를 비교함으로써 methanol을 과량으로 주입한 공정에서 보다 나은 결과를 얻을 수 있었다. methanol 과량 공정의 경우 EC 과량 공정에 비하여 탑상에서 DMC의 조성은 낮지만, DMC 생산량이라든가 증류탑의 효율적 이용 측면 그리고 반응물의 전환율 등을 살펴보았을 때 methanol 과량 공정이 보다 효율적인 것을 알 수 있었다.

반응 증류 시스템에 대한 제어 구조 결정하기 위해 PI control과 MPC를 수행하였는데, 결과적으로 공정의 목적에 맞는 운영을 위해서는 MPC가 우수하다는 결론을 얻었다. PI control의 경우 하나의 목적을 고려할 수 있지만, 공정의 여러 가지 목적을 동시에 만족시키기에는 그 한계가 나타났다. 반면 MPC의 경우는 구성되어진 dynamic matrix를 이용, 여러 변수들이 미래에 어떻게 변화하는지 예측할 수 있어 보다 효율적인 제어가 가능하였고, 여러 가지 목적함수와 constraints를 동시에 고려할 수 있기 때문에 반응증류시스템에 적합한 제어구조를 구축할 수 있었다. 다만 MPC의 경우 컴퓨터의 연산능력이 더욱 많이 필요하기 때문에 이에 대한 고려가 필요할 것이다.

### < R e f e r e n c e s >

- [1] Franco Rivetti, "The role of Dimethylcarbonate in the replacement of hazardous," International Journal of Control, Vol. 23, No. 4, pp. 123-145, 1989.
- [2] Kai Sundmacher and Achim Kienle, "Reactive Distillation", WILEY-VCH, 2003
- [3] Yun-Jin Fang and Wen-De Xiao, "Experimental and modeling studies on a homogeneous reactive distillation system for dimethyl carbonate synthesis by transesterification," Separation and purification technology, Vol. 34, pp255-263,2004
- [4] Martin G. Sneeby, Moses O. Tade, Ravindra Datta, and Terence N. Smith, "ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 1. Steady-State Simulation and Design Aspects", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp 1855-1869, 1997
- [5] Hu-Ping Luo, Wen-De Xiao and Kai-Hong Zhu, "Isobaric vapor-liquid

equilibria of alkyl carbonates with alcohols", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 175, pp 91-105, 2000

- [6] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz and John P. O'connell, "The Properties of Gases and Liquid", McGraw-Hill International Editions, Boston , 2001
- [7] Martin G. Sneeby, Moses O. Tade, Ravindra Datta, and Terence N. Smith, "ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 2. Dynamic Simulation and Control Aspects", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp 1870-1881, 1997