

연속 반응이 일어나는 연속류 교반조 반응기의 제어

김종업, 이현구\*  
한국동력자원연구소, 서울대학교\*

Control of a Continuous Flow Stirred Tank Reactor with Consecutive Reactions.

Chongyoup Kim, Hyun-Ku rhee  
Korea Institute of Energy and Resources, Seoul National University

Abstract

Theoretical studies are performed for a non-isothermal CFSTR in which consecutive reactions take place. The local dynamic stability of an unstable steady state is investigated with relation to variations in the controller gain when the temperature is subjected to a proportional control. The control has significant influences upon the stability of the high temperature steady state as well as that of the intermediate steady state.

1. 서론

Autothermic state에 관한 Van Heerden [1]의 보고를 효시로 1950년대 이후 화학반응기의 안정성, 감응성 및 제어에 관하여 많은 연구가 있었다. 50 및 60년대에는 주로 Amundson 과 Aris의 주도로 이론이 연구되었고, 70년대 들어서 Poore가 Hopf Bifurcation 이론을 도입하여 steady state를 체계적으로 분류함으로써 이론이 정립되고, Schmitz는 다수해 및 이들의 안정성에 관하여 실험적인 뒷받침을 하여 주었다.

그러나 현재까지 발표된 수많은 논문들은 대개의 경우 A → B 형의 단일 반응계를 대상으로 하였으며, 연속 반응계와 같이 좀더 복잡한 반응계에 대하여는 70년대 후반에 Luss에 의하여 정상상태의 다중성을 중심으로 본격적인 연구가 시작되었다. Luss 전에는 Westerterp [2] 이 유동화 반응기에서 무수프탈산의 합성을 예로 해석하여 이 계에는 5

개의 정상상태가 존재할 수 있음을 보이고, 반응기 온도의 안전 한계때문에 원하는 선택도와 높은 전환율을 얻을 수 없음을 보였다. 연속반응계의 안정성에 관하여는 Sabo 와 Dranoff [3]가 처음으로 중간정상상태 (Middle steady state)의 불안정성에 관하여 보고하였고, Liapunov의 직접법으로 점근적 안정 영역을 구하였다. 다수해와 이들의 안정성에 관하여는 Hlavacek 들 [4]에 의하여 체계적인 연구가 시작되었고, Cohen 과 Keener [5]는 Multi-scale analysis를 이용하여 Bifurcating orbit를 해석하였으며, Halbe와 Poore [6]는 다차원계에서의 Hopf Bifurcation Theorem을 이용하여 두개의 연속반응계를 해석하였다. 또한 Westerterp 들 [7, 8]은 연속 및 병행반응이 일어나는 Plug flow reactor를 해석하여 Van Welsenaere와 Froment[9]의 이론에 기초를 두고 Selectivity와 안전영역을 고려하여 온도 이탈영역을 구하였다.

이와같이 최근들어서 복잡한 반응계에 관하여 점점 더 많은 연구가 시도되고 있다. 연속반응계의 해석은 그 이론이 실제 시스템에 직접 적용 될 뿐 아니라, 중합반응같은 좀 더 복잡한 반응계의 해석의 기초가 되므로 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 계의 방정식이 3 개의 상미분 방정식으로 표시되는 Continuous Flow Stirred Tank Reactor (CFSTR)에 대하여 다중 정상상태 및 이들의 안정성을 검토하고, 불안정한 중간 정상상태의 제어에 관하여 연구 하였다.

## 2. 수학적 모델

두개의 비가역 연속반응( A → B → C )이 모두 발열반응이고, 각 반응물에 대하여 1 차반응으로 진행되며, 반응기 벽의 온도가 일정하고, 열전달 양이 반응물의 온도와 반응기벽의 온도차이에 비례하고, 물성치들이 온도에 무관한 함수로 표시될 때 CFSTR의 물질 및 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\theta(dC_A/dt) = C_{Af} - C_A - \theta k_1 C_A \quad (1)$$

$$\theta(dC_B/dt) = C_{Bf} - C_B - \theta k_2 C_B + \theta k_1 C_A \quad (2)$$

$$\theta(dT/dt) = T_f - T + \theta J_1 k_1 C_A + \theta J_2 k_2 C_B - \kappa(T - T_w) \quad (3)$$

- $C_i$  : concentration
- $T$  : reactor temperature
- $\theta$  : mean residence time
- $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$  : reaction constant
- $J_i$  : heat production
- $\kappa$  : heat removal rate
- $T_w$  : wall temperature
- $f$  : feed condition

위의 비선형 방정식은 파라미터 값에 따라 1 - 5 개의 정상상태가 존재 할 수 있으며, 다중 정상상태의 존재 여부와 중복도는 다음과 같은 방법으로 정상상태 조업곡선을 구하면 알 수 있다. 먼저 식 (1) 에서 부터 정상상태에서  $T$  를 구하면

$$T_s = (E_1/R) / \ln\left(\frac{C_A k_{10} \theta}{C_{Af} - C_A}\right) \quad (4)$$

이고, 식 (2)를  $C_B$  에 대하여 풀면

$$C_B = (C_{Af} - C_A) / (1 + \theta k_2 e^{-E_2/RT}) \quad (5)$$

이 된다. 위의 두 식을 에너지 수지식 (3)에 대입하여 정돈하면

$$T^* = (T_f + \kappa T_w) / (1 + \kappa) = T - [(J_1 + J_2)(C_{Af} - C_A) - J_2 C_B] / (1 + \kappa) \quad (6)$$

가 된다. 여기서  $C_A$  와  $T^*$  를  $\kappa$  를 파라미터로 하여 <표 1>에 나타난 수치값을 이용 하여 그리면

<그림 1>과 같이 된다. 그림에서 열전달 계수가 작을 때에는 feed 조건에 따라 1 - 5 개의 정상상태가 존재하며, 값이 클 때에는 정상상태가 유일하게 결정된다.

정상상태의 다중성을 결정하는 또 다른 방법으로는 열 제거 및 열 발생 곡선의 교점에 의한 방법이 있다. 식 (1), (2)의 정상상태에서의 값을 식 (3)에 대입하여 정돈하면,

$$(1 + \kappa)(T - T^*) = J_1 C_{Af} \frac{\theta k_1}{1 + \theta k_1} \left(1 + \frac{J_2 \theta k_2}{J_1 (1 + \theta k_2)}\right) \quad (7)$$

Table 1. Numerical values of system and operating parameters.

$k_{10}$	5.00E18/sec	$C_{Af}$	0.02 mol/cc
$k_{20}$	8.24E24/sec	$C_{Bf}$	0.0
$E_1/R$	16500 K	$T_f$	308.8 K
$E_2/R$	25140 K	$T_w$	298 K
$J_1$	3500 cc K/mol	$\kappa$	0.2
$J_2$	3000 cc K/mol	$\theta$	1200 sec

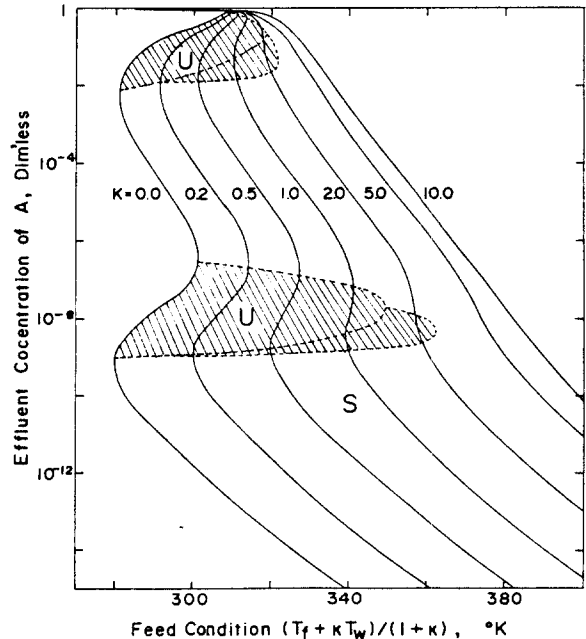


Fig. 1. Steady state operating curves.

가 되며, 여기서 좌변은 열제거, 우변은 열발생을 나타내는데 이 두선을 정상상태온도 T를 축으로 하여 그리면, <그림 2>와 같이되어 두선의 교점이 정상상태를 나타낸다

### 3. Local Dynamic Stability

과도상태 방정식이

$$dx/dt = \underline{A} x \quad (8)$$

와 같이 표시되는 선형계에 대하여 행렬  $\underline{A}$ 의 고유치의 실수부가 모두 0보다 작을때 이계는 안정하다. Liapunov의 기본 선형화 정리에 의하면 비선형 계에 대하여는 정상상태를 중심으로하여 선형화 하고 이 선형화 할 때 계산되는 Jacobian Matrix를 해석하면 미소변위에 대한 안정성, 즉 Local Dynamic Stability를 결정 할 수가 있다. <표 2> 에는 <표 1>에서 주어진 파라메터 값에 의하여 결정되는 5개의 정상상태에서의 고유치를 구하여 나타내었다. 일반적으로는 안정성을 결정하기 위하여 고유치를 직접 구하지 않고, 고유치의 실수부를 조사하기 위하여 Routh-Hurwitz 법을 적용하면 특성방정식이

$$\lambda^3 + C_1 \lambda^2 + C_2 \lambda + C_3 = 0 \quad (9)$$

인 계에 대하여

$$C_1 > 0, C_1 C_2 > C_3, C_3 > 0 \quad (10)$$

으로 정리되고, 이와 같은 조건을 <그림 1>의 각 정상상태에 적용하면 Local Dynamic Stability가 쉽게 결정 되며, 그 결과를 <그림 1>에 불안정한 정상상태와 안정한 정상상태를 각각 U 및 S로 표시하여 구분하여 나타 내었다.

Table 2. Eigenvalues at steady states.

SS	T <sub>s</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>3</sub>
A	309.4	-0.8134	-0.9564	-1.000
B	322.5	-0.9693	-1.000	1.359
C	365.6	-14.32	-1.033 +0.042i	-1.033 -0.042i
D	389.7	-245.5	-0.9476	2.659
E	414.2	-3001.	-35.51	-1.250

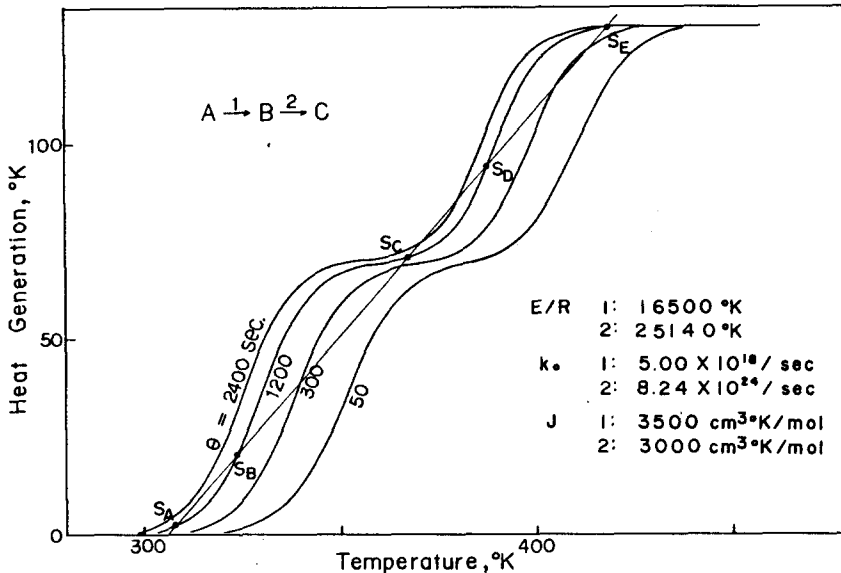


Fig. 2. Heat removal and generation curves.

#### 4. 불안정한 정상상태의 제어

정상상태  $S_B$  는 불안정한 안장점으로서 조업불가능이지만 적절한 제어에 의하여 안정화시킬 수 있다. 정상상태  $S_B$  를 제어점으로 하여 온도에 대한 비례제어 (Proportional Control)를 적용하면 에너지 수지식에 다음 항이 추가 된다.

$$\dot{Q} = -K_C (T - T_{S_B}) \quad (11)$$

이 경우에 열제거선의 기울기가  $1 + \kappa + K_C$ 로 표시되므로 정상상태  $S_C$  도 그 위치가 바뀌게 된다. <그림 3>에는 이러한 관계를 열발생 곡선의 왼쪽 시그모이드 부분과는 교점이 없는 경우에 대하여 아랫쪽 시그모이드 부분에서의 상태를 표시하였다. 또한 <표 3>에는  $K_C$  값에 따른  $S_B$  점에서의 고유치의 변화를 표시하였다.  $K_C$  가 커짐에 따라 불안정한 정상상태  $S_B$  가 안정하여 지며, 그 임계점은 열제거선과 열 발생 곡선이  $S_B$  에서 서로 접할 때이며, 이때  $K_C = 0.9683$  이다.

불안정한 정상상태  $S_B$  를 대상으로 온도에 대한 비례제어를 적용하면,  $K_C = 0.9683$ 을 경계로 하여  $S_B$  점은 안정하여 지지만,  $S_B$  점이 유일한 정상상태가 아니므로 이러한 제어가 다른 정상상태에 미치는 영향을 조사하여야 한다. 제어에 의하여 생기는 정상상태는 우선  $K_C > 0.9683$ 일때에 제어점

$S_B$  가 열 발생 곡선의 변곡점 I보다 낮은 온도쪽에 있는 본 예의 경우 <그림 3>에 나타난 바와 같이 제어점보다 높은 온도에서 중간 정상상태와 고온 정상상태를 갖는다. 이때  $K_C$  값이 더욱 커지면 열제거선과 열 발생곡선이 다시 높은 온도에서의 점  $S_D$  에서 접한후 (이때  $K_C = 1.338$ )부터 정상상태가 유일하게 된다. 따라서  $0.9683 < K_C < 1.338$  에서 점  $S_B$  는 안정하여 지면서 이 계는 3개의 정상상태를 갖는다.

고온 정상상태와 중간 정상상태의 안정도는 다음과 같이 해석 될 수 있다. 이 경우에는 열제거선

Table 3. Variation in eigenvalues with  $K_C$ .

$K_C$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
0	-1.0	-0.97	1.36
0.5	-1.0	-0.85	0.75
0.9683	-1.0	-0.58	0.00
1.0	-1.0	-0.52	-0.09
1.1	-1.0	-0.35 + 0.23i	-0.35 - 0.23i
3.0	-1.0	-1.30 + 1.03i	-1.30 - 1.03i
7.0	-1.0	-1.66	-4.95

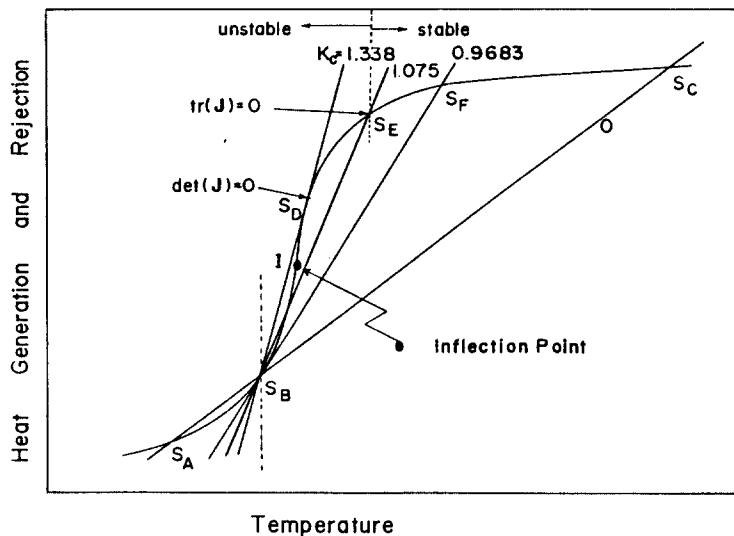


Fig. 3. The effect of control on the heat removal line.

과 열 발생곡선의 왼쪽 시그모이드 부분과는 교점이 없으며, 아랫쪽 시그모이드 부분에서는  $E_1/R \ll E_2/R$  이므로, 이 반응 계에서  $B \rightarrow C$  반응의 영향은 거의 무시 할 수 있고, 따라서 반응계의 안정성은 단일 반응  $A \rightarrow B$ 에 대한 방정식에 의하여 결정 된다. 이는 <표 3>에서 보는 바와 같이  $\lambda_1 = -1 = \text{일정}$  이므로 그 영향이 없음이 입증 된다. 따라서 안정성을 조사하기 위한 Jacobian  $J$ 는  $2 \times 2$  행렬로 간단히 주어지고, 안정성을 조사하기 위한 고유 방정식은

$$\lambda^2 - \text{tr}(J)\lambda + \det(J) = 0 \quad (12)$$

으로 간단히 정리된다.

식 (12)에서 중간 정상상태의 안정성을 조사하면 <그림 3>에서  $K_c = 0.9683$  일 때는  $S_B$  에서,  $K_c = 1.338$  일 때는  $S_D$  에서  $\det(J) = 0$  이고,  $\widehat{S_B I S_D}$  에서  $\det(J) < 0$  이므로 안정점이 되어 불안정하다. 고온 정상상태에서는  $K_c = 1.075$  일 때 점  $S_E$  에서  $\text{tr}(J) = 0$  이고, 이 때  $\det(J) > 0$  이므로 marginal stability가 형성 된다. 따라서  $K_c < 1.075$  일 때, 즉  $\widehat{S_E S_F S_C}$  에서 고온 정상상태는 안정하며  $K_c > 1.075$  일 때 즉  $\widehat{S_D S_E}$  에서 불안정하다.

이와 같이 local dynamic stability는  $\text{tr}(J)$  와  $\det(J)$ 로 결정이 되나, 비선형계의 특성으로  $\widehat{S_D S_F}$ 에서의 유한한 perturbation에 대한 특성은 원 방정식을 적분 하여야 하고, 비교적 작은 perturbation에 대한 response에 대하여는 Bifurcation 이론을 적용 할 수도 있다. <그림 4> 및 <그림 5>에는 각각  $K_c = 1.1, 1.2$  일 경우에 원 방정식을 적분하여  $K_c$  값의 변화에 따른 경로 (Trajectory)의 변화를 표시하였다. 정상상태가 3 개인 경우에는 불안정한 고온 정상상태 주위로 Limit cycle이 형성되고,  $K_c$  값이 충분히 클 때 안정한 축점이 된다.

여기서 주의 할 점은 <그림 4> 및 <그림 5>에서 system trajectory가 정상상태로 부터 상당히 멀리 벗어나는 점으로서, 이는 비록 local dynamic stability가  $A \rightarrow B$  반응에 의하여 결정이 되더라도, 전체적인 동특성은 역시  $B \rightarrow C$  반응의 영향을 크게 받기 때문이다. 이것은 시스템의 동특성 해석에 있어서 미소변위에 대한 안정성 해석만으로는

단일반응계보다 연속반응계에서 더 위험한 결과를 가져 올 수 있음을 암시하는 것이며, 따라서 연속반응계의 해석은 원 방정식 자체의 충분한 검토를 통하여 이루어 져야 할 것이다.

## 5. 정리

본 연구에서는 연속반응이 일어나는 비등온 연속류 교반조 반응기(CFSTR)에 대하여 물질 및 에너지 수지식을 비선형 3 원 연립미분 방정식으로 표시하고, 이 계의 동특성을 이론적으로 해석하였다. 정상상태 해석을 통하여 다수해의 존재를 보이고, 정상상태가 5 개 나타는 계에서 열발생곡선의 아래쪽 시그모이드 부분에서 얻어지는 불안정한 중간 정상상태를 비례제어 하는 경우에, gain 값에 따라 불안정한 정상상태가 안정해지는 과정을 해석하고, 또 제어 작용이 다른 정상상태에 미치는 영향을 조사하여, 이 경우에 있어서 고온 정상상태의 불안정성 및 limit cycle의 형성 과정을 예시하였다.

## References

- [1] Van Heerden, C., Ind. Eng. Chem., **45**, 1242 (1953).
- [2] Westerterp, K. R., Chem. Eng. Sci., **34**, 919 (1962).
- [3] Sabo, D. S. and J. S. Dranoff, AIChE J., **16**, 211 (1970).
- [4] Hlavacek, V., M. Kubicek and K. Visnak, Chem. Eng. Sci., **27**, 719 (1972).
- [5] Cohen, D. S. and J. P. Keener, Chem. Eng. Sci., **31**, 115 (1976).
- [6] Halbe, D. C. and A. B. Poore, Chem. Eng. J., **21**, 241 (1981).
- [7] Westerterp, K. R. and K. J. Ptansinski, Chem. Eng. Sci., **39**, 235 (1984).
- [8] Westerterp, K. R. and R. R. M. Overtoom, Chem. Eng. Sci., **40**, 155 (1985).
- [9] Van Welsenaere, R. J. and G. F. Froment, Chem. Eng. Sci., **25**, 1503 (1970).

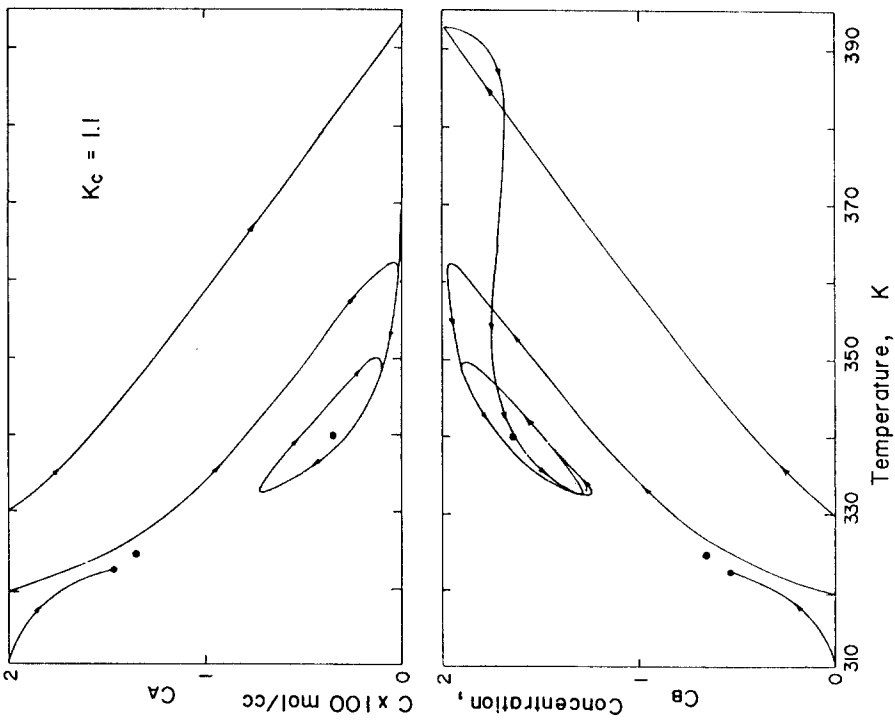


Fig. 4. Phase space portraits,  $K_c = 1.1$

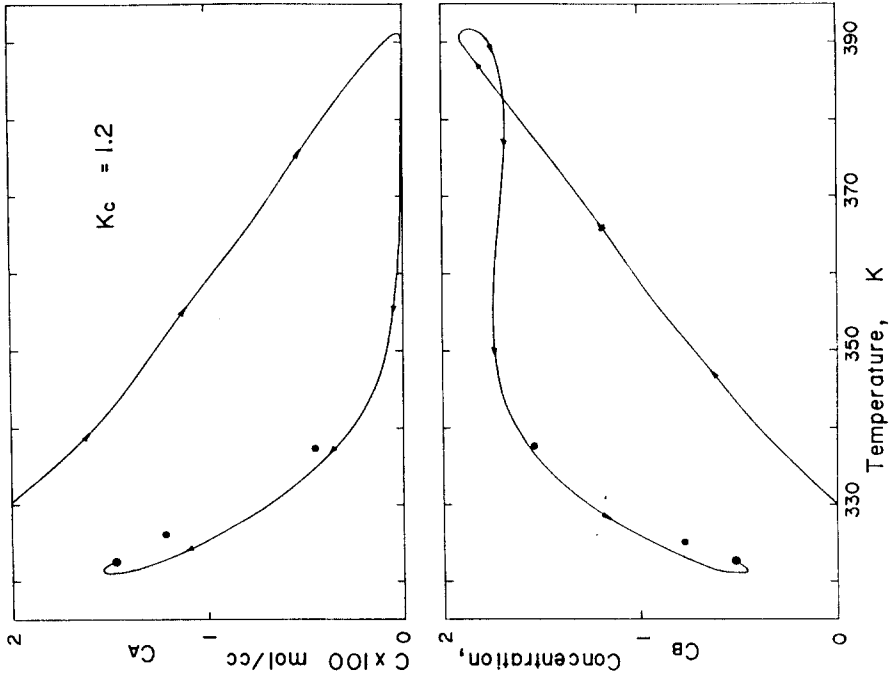


Fig. 5. Phase space portraits,  $K_c = 1.2$ .