

## 반회분 에스테르화 반응기의 최적화

이용효, 박선원  
한국과학기술원 화학공학과

### Optimization of a Semi-Batch Esterification Reactor

Yung Hyo Lee and Sun Won Park  
Department of Chemical Engineering  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

#### Abstract

A scheme of dynamic optimization for batch reactor has been developed and applied to a semi-batch esterification reactor. To obtain optimal operating conditions for the given semi-batch reactor system with complex reaction kinetic and process constraints, a general nonlinear programming solver and finite element techniques have been introduced. The optimization results for the complex reactor system have been compared with those of Kumar et al. [1984] to show better optimization performance. The proposed optimizing scheme has been applied to the free end time problem to obtain the realistic operating condition. The results can supply valuable information for economic operation of the given batch esterification reactor.

#### 1. 서론

반회분 에스테르화 반응기의 최적화는 주어진 목적함수를 최대 혹은 최소화 하는 반응기내 온도나 압력 등의 운전 조건 profile을 구하는 것이다. Batch plant를 대상으로 하는 공정 자동화의 제증구조에 있어서, 최적화 시스템에 의해 생성된 최적 공정조건 profile들은 목표값을 추적하는 제어제에 참조 궤적 (reference trajectory)들을 제시하는 기능을 수행하게 된다.

반회분 에스테르화 반응기의 최적화에 관한 연구로는 Pontryagin의 maximum principle [Denn, 1969]<sup>(4)</sup>에 근거하여 two-point-boundary-value 문제 (TPBVP)로 만든 후 이를 control vector iteration (CVI) 등의 방법에 의해 최적 온도 profile 해를 구하는 시도가 Kumar et al. [1984, 1987]에 의해 행해진 바 있다.<sup>(9,10)</sup> 그러나, maximum principle에 의한 방법은 시스템의 제약조건을 고려하기에는 그 한계점이 크다. 따라서, 이러한 접근 방법은 복잡한 제약조건들이 존재하는 회분 반응기의 실운전 조건을 최적화하는데 이용되기에는 어렵고, 단지 이상적인 해의 형태만을 제시한다.

본 연구에서는 장치 및 반응의 복잡한 제약조건들을 고려한, 보다 일반적인 최적제어 문제를 풀기 위해, (i) 유한요소법(finite element method)에 근거하여 piece-wise polynomial로 표현된 profile을 사용하고, (ii) 일반적인 제약조건을 가지는 비선형 최적화 문제의 해를 구하는데 널리 사용되는 Nonlinear Programming (NLP) solver를 사용하여 그 최적해를 구하고자 하고자 하였다. 적용 대상으로 산업적으로 매우 중요한 위치를 차지하는 PET 중합 공정의 1단계 반응인, Dimethyl terephthalate (DMT)와 Ethylene glycol (EG)를 에스테르화 반응시켜 bis-hydroxyethyl terephthalate (BHET) 단량체를 제조하는 반회분 반응기를 선정하여, 이의 실제 조업시에 고려되어야 할 여러 중요한 장치 및 반응상의 제약조건들을 만족시키는 최적 온도 profile을 비롯한 여러 운전 조건들을 탐색해 보고자 하였다.

#### 2. 최적화 문제 정의

PET 중합공정의 첫 단계인 에스테르화 반응기에 대해 Kumar et al. [1984]에 의해 설정된 목적 함수는 Table 1의  $J_1$ 의 형태이다. Table에서  $X$ 는 반응의 전환율이며,  $C_{m,n}$ 는 여재하고자하는 생성물들의 농도를 벡터 형태로 표현한 것이다.  $C_{m,n}^*$ 는 이러한 생성물들의 허용 농도 수준을 표시한다. 그들의 연구 결과에 따르면, 가중치 (weighting factor)인  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 의 상대적인 값에 의존하여 최적온도 profile이 크게 변한다. 그러나 이러한 가중치들은 또다시 최적화 되어야할 판단변수 (decision variable)가 되며, 이들을 결정하는 적절한 방법이 제시되어 있지 않다.

회분 반응기의 최적화에서 보다 중요한 issue인 최소 반응시간 문제는 Table 1의  $J_2$ 의 형태로 해서 여러 연구자들에 의해 수행된 바 있다 [Farber and Robert, 1986; Kwon and Evans, 1975].<sup>(5,11)</sup> 반응시간 최소화 문제의 해를 구하는 방법이 여러가지 보고되어 있으나, Kwon 과 Evans [1975]에 의해 제안된 방법이 효율적인 이유로 많이 알려져 있다. 이 방법은 적어도 하나의 상태변수가 단조변화 (monotonic) 변수인 비선형 시스템에 적용될 수 있다. 이 방법에서는 좌표변환을 통해 원래의 fixed-end-point, free-end-

time 문제를 free-end-point, fixed-end-time 문제로 바꾸게 된다. 따라서, 수치해법을 구하기위해 Hamiltonian의 steepest descent 방법이 사용될 수 있게 된다. 그러나 이러한 방법도 전술한 바와 같이 가중치  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  값들을 어떻게 적절하게 설정할 것인가 하는 문제를 남긴다.

Table 1. 회분반응기에서 정의될 수 있는 여러가지 목적 함수

고정반응시간 문제:

$$\min I_1 = -\alpha_1 X|_{t=t_f} + \sum_{i=2} \alpha_i (C_{uw,i} - C_{uw,i}^*)^2 \Big|_{t=t_f}$$

$$\text{subject to } t_f = t_f^*$$

$$\min J_1 = -X|_{t=t_f}$$

$$\text{subject to } t_f = t_f^*$$

$$|C_{uv} - C_{uv}^*| \leq \epsilon, \text{ or } C_{uv} \leq C_{uv}^*$$

최소반응시간 문제:

$$\min I_2 = \alpha_1 t_f - \alpha_2 X|_{t=t_f} + \sum_{i=3} \alpha_i (C_{uw,i} - C_{uw,i}^*)^2 \Big|_{t=t_f}$$

$$\min J_2 = t_f$$

$$\text{subject to } X|_{t=t_f} = X|_{t=t_f^*}$$

$$|C_{uv} - C_{uv}^*| \leq \epsilon, \text{ or } C_{uv} \leq C_{uv}^*$$

본 연구에서는 보다 현실적인 목적 함수들 Table 1의  $J_1$ 과  $J_2$ 와 같이 설정하였다. 이와 같은 형태의 목적함수는 최적화 시스템이 실험공정의 운전시스템에서 운용될 때 매우 유용하다. 생성 제품의 characterization을 통해 각 부반응물들의 함유량 수준이 결정 되면, 이에 따라 쉽게 목적함수와 제약조건들이 쉽게 결정된다. 왜냐하면,  $I_1$ 이나  $I_2$ 에서의 가중치 값은 별도의 판단 변수가 없기 때문이다.

### 3.1 반응 시스템 모델

DMT와 EG의 에스테르화 반응 mechanism에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 행해져 왔으며, 실제 반응기에 적용될 만한 모델은 Ravindranath 와 Mashelkar [1981]에 의해 비로소 만들어졌다.(16) 본 연구에서는 이들의 kinetic 모델을 그대로 사용하기로 한다.

사용되는 여러 조성에 대한 물질수지식들이 Table 2에 요약되어 있으며, 여기서 내포된 여러 속도 상수들의 값은 Kumar et al. [1984] paper의 것을 그대로 사용한다. 그리고, 초기 투입된 DMT와 EG 혼합물의 부피는 1L로 한다. 이때의  $E_m$ 과  $G$ 의 초기 mole수를 계산하면 다음과 같다. 이들 초기물수를  $e_{m0}$ ,  $g_0$ 라하고  $e_{m0}$ 에 대한  $e_n$ 의 몰비를  $F_m$ 이라 정의하면

$$e_{m0} = \frac{\rho_0 V_0}{(M_{Em} + F_m M_G)} \quad (1)$$

여기서, 실험적으로 구한  $\rho_0 = 1.088 \text{ kg/L}$ 이고, 분자량  $M_{Em}$ ,  $M_G$ 는 각각 0.097, 0.062 kg/mol이다. 이로부터,  $F_m = 1$ 일때  $e_{m0} = 6.843 \text{ mol}$ ,  $g_0 = 6.843 \text{ mol}$ 이 구해지며, 이 값을 본 연구에서는 초기 투입량으로 사용한다.

반응이 진행함에 따라, 휘발성이 큰 부생성물들과 기화된 반응물로 인해 회분 반응기내의 액상 반응혼합물의 부피가 시간에 따라 변하게 된다. 이를 고려하여, 반응물의 부피변화를 다음과 같이 놓는다.

$$V(t) = V_0 - V^v(t) - m_{uv}(t)\hat{V}_M - w_{uv}(t)\hat{V}_W - a_{uv}(t)\hat{V}_A \quad (2)$$

여기서,  $V(t)$  시간  $t$ 에서의 액상 반응혼합물의 부피이고,  $V^v(t)$ 는 시간  $t$ 에서 기화되어 반응기의 기상영역에 채류하는 성분 (EG)의 총량 (액화 상태의 부피로 환산된 량임)을 나타낸다.  $m_{10t}$ ,  $w_{10t}$ ,  $a_{10t}$ 는 각각 methanol, water, acetaldehyde의 시간  $t$ 까지 총생성량이며,  $\hat{V}_M$ ,  $\hat{V}_W$ ,  $\hat{V}_A$ 는 각성분의 mole당 부피를 나타낸다.

Table 2. 반회분 에스테르화 반응의 반응혼합물 부피변화를 고려한 물질수지식

$$f_1 = \frac{dE_m}{dt} = V(-R_1 - R_2), \quad f_2 = \frac{dG}{dt} = V(-R_1 + R_3 - R_7)$$

$$f_3 = \frac{dE_g}{dt} = V(-R_1 - R_2 - 2R_3 - R_4 - R_5 - R_6 + R_7 - R_8 - R_{10})$$

$$f_4 = \frac{dZ}{dt} = V(R_2 + R_3 + R_8 - R_9 + R_{10})$$

$$f_5 = \frac{dE_c}{dt} = V(R_4 + R_5 + R_6 - R_7 - R_8 + R_9)$$

$$f_6 = \frac{dI}{dt} = V(R_5 + R_6), \quad f_7 = \frac{dE_w}{dt} = V(R_9 - R_{10})$$

$$f_8 = \frac{dM}{dt} = V(R_1 + R_2), \quad f_9 = \frac{dW}{dt} = V(R_7 + R_8)$$

$$f_{10} = \frac{dA}{dt} = V(R_4 + R_{10})$$

where

$$|D| = |DEG| + |E_{DEG}|$$

$$R_1 = k_1 (2[E_m][G] - [E_g][M]/K_1)$$

$$R_2 = k_2 ([E_m][E_g] - 2[Z][M]/K_2)$$

$$R_3 = k_3 ([E_g]^2 - 4[Z][G]/K_3), \quad R_4 = k_4 [E_g]$$

$$R_5 = 2k_5 [E_g][G], \quad R_6 = k_6 [E_g]^2$$

$$R_7 = k_7 (2[E_c][G] - [E_g][W]/K_7)$$

$$R_8 = k_8 ([E_c][E_g] - 2[Z][W]/K_8)$$

$$R_9 = k_9 [Z], \quad R_{10} = k_3 [E_v][E_g]$$

$$m_{in}(t) = \int_0^t f_8 dt, \quad w_{in}(t) = \int_0^t f_9 dt,$$

$$a_{in}(t) = \int_0^t f_9 dt$$

$$V(t) = V_0 - m_{in}(t)\hat{V}_M - w_{in}(t)\hat{V}_W - a_{in}(t)\hat{V}_A$$

$$[M] = [W] - [A] \approx 0$$

### 3.2 기액 평형 모델

에스테르화 반응은 보통 상압 하에서, 140°C 정도에서 240°C의 온도 범위에서 수행된다. 그런데 반응물인 EG의 끓는점은 197.6°C로 반응 중에 EG는 기화하여 반응기의 기상영역과 증류탑내에 상당량이 체류하게 되며, 이것이 반응에 영향을 미치게 된다. 그러나, 이 현상을 고려하려는 보다 중요한 이유는 반응 초기에 온도를 급격히 올릴 경우 기화되는 EG 양이 너무 커져 반응물이 돌발적으로 증류탑을 통과해 나가 버리는 현상 (flooding)이 발생하기 때문이다. 이로 인해 원하는 품질의 생성물을 얻지 못할 뿐 아니라 flooding시에 DMT, BHET등도 함께 빠져나가 증류탑 및 도판내에서 고화 (solidification) 되어 설비에 치명적인 손상을 주게 된다. 따라서 반응 온도 조건 설정시에 이 현상은 매우 엄격한 제약조건으로 고려되어야 한다.

Flash tank에 대한 물질 수지식은 Table 3과 같다. 여기서  $N_T(t)$ 는 시간  $t$ 에서의 반응기내 전체 반응혼합물의 mole수이며,  $N_L(t)$ ,  $N_V(t)$ 는 액상 및 기상 물질의 mole수이다.  $x_i$ 와  $y_i$ 는 각각 액상 및 기상 상태의 성분  $i$ 의 mole분율을 표시한다. acetaldehyde의 증기압은 매우 높기 때문에 형성되자마자 기화된다고 가정한다. 형성된 oligomer들은 비휘발성 이라고 간주할 수 있다. 그리고 acetaldehyde를 제외한 기화 성분들에 대해 Raoult의 법칙이 적용된다고 가정한다.

Table 3. 기액 평형 모델식

$$N_T(t) = N_L(t) + N_V(t) \quad (3)$$

$$m(t) = N_L(t)x_M(t) + N_V(t)y_M(t) \quad (4)$$

$$g(t) = N_L(t)x_G(t) + N_V(t)y_G(t) \quad (5)$$

$$w(t) = N_L(t)x_W(t) + N_V(t)y_W(t) \quad (6)$$

$$y_M(t) = \frac{x_M(t)P_M^*(T)}{P_T} \quad (7)$$

$$y_G(t) = \frac{x_G(t)P_G^*(T)}{P_T} \quad (8)$$

$$y_W(t) = \frac{x_W(t)P_W^*(T)}{P_T} \quad (9)$$

$$y_M(t) + y_G(t) + y_W(t) + y_A(t) = 1 \quad (10)$$

$$\text{where } y_A(t) = a(t) / N_V(t)$$

### 3.3 공정 제약조건 설정

첫번째로, 반응 온도 변화율은 다음과 같은 장치 고유의 제약조건을 가진다.

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{L,c} \leq \frac{dT}{dt} \leq \left. \frac{dT}{dt} \right|_{U,c} \quad (11)$$

여기서, 온도변화율의 상·하한 값은 안전성을 고려해 마진을 두어 일정한 값으로 놓을 수 있다고 가정한다.

두번째로, 앞에서 논한 바와 같이 flooding은 공정에 심각한 문제를 야기하므로, 최적 반응 온도 profile을 구하는데 매우 중요한 제약조건으로 간주되어야 한다. 본 연구에서는 기상 영역에 체류하는 EG 증기의 부피가 반응기의 빈공간 크기를 고려하여 일정 수준 이하가 되도록 하는 방법을 사용한다. 즉, 식 (2)의  $V^v(t)$  값에 제약조건을 부가한다:

$$V^v(t) \leq V_c^v \quad (12)$$

여기서  $V_c^v$  값은 반응기와 증류탑의 크기와 안전성을 고려해 마진을 두어 적절히 주어진다 가정한다.

## 4. 최적화 해법

회분 반응기와 같은 동적 특성이 지배적인 공정의 최적화는 최적제어 (optimal control)라는 연구분야에서 이론적으로 광범위하게 다루고 있다. 즉, Table 1에서 정의된 최적화 문제는 초기값이 주어진 시스템의 최적제어 문제가 되며 다음과 같이 벡터 형태로 기술 될 수 있다.

목적 제어 함수는

$$J = \theta[x(t_f), t_f] + \int_0^{t_f} \phi[x(t), u(t), p(t), t] dt \quad (13)$$

상태 변수들의 dynamics는

$$\dot{x}(t) = f[x(t), u(t), p(t), t], \quad x(t_0) = x_0 \quad (14)$$

대수식들로 표현되는 장치 및 공정상의 제약조건은

$$g[x(t), u(t), \dot{u}(t), p(t), t] = 0 \quad (15)$$

$$h[x(t), u(t), \dot{u}(t), p(t), t] \geq 0 \quad (16)$$

반응 종료 시각  $t_f$ 에서의 조건은

$$\zeta[x(t_f), p(t_f), u(t_f), t_f] \geq 0 \quad (17)$$

여기서,  $x(t)$ 는 상미분 방정식으로 표현될 수 있는 상태변수이며,  $u(t)$ 는 구하고자하는 제어 개체들이다. 또한  $p(t)$ 는 대수식으로 표현되는 시스템의 시변 parameter들이다.  $u \leq u(t) \leq u^*$ 의

형태의 제약조건만을 가지는 최적제어 문제에 관한 해석적(analytic) 혹은 수치적 해를 구하는 것은 최적제어 이론에 의해 가능하다. 그러나 식 (15) 나 (16)과 같은 일반적인 제약조건들을 포함시킬 때는 계산이 너무 복잡해져서 해를 구하는 것이 불가능해진다 [Sage and White, 1977].<sup>(17)</sup>

반면에 Curtthrell과 Biegler [1987]는 미분방정식과 대수식들을 제약조건으로 가지는 복잡한 최적제어 문제를 풀기위한 일관된 방법을 제시하였다. 그들은 미분방정식들을 piecewise polynomial과 orthogonal collocation을 사용해 이산화하여 만든 대수식들로 NLP 문제를 formulation한 후, SQP나 GRG같은 최적화 solver를 사용하여 최적해를 구하는 방법을 사용하였다. 회분식 발효공정의 최적화에 이 방법을 적용한 연구가 Curtthrell과 Biegler[1989]에 의해 수행된 바 있다.<sup>(3)</sup>

이러한 복잡한 제약조건을 포함하는 최적제어 문제에 대한 또 다른 접근방법이 Jang et al. [1989]에 의해 시도되었다.<sup>(7)</sup> 그들은 조작변수들만 ( $N-1$ )차 다항식으로 근사화하고 상태 변수들은 비선형 계획법에 의해 최적해를 탐색할 때, 각 iteration에서 상태방정식들을 직접 적분하여 구하는 방법을 제안하였다. Jang은 이러한 방법을 MICO (mixed integration collocation optimization)라고 명명하였다.

그밖에도 직교다항식 (orthogonal polynomial) 혹은 cubic B-spline등에 의한 근사식을 사용하여 최적제어 문제의 해를 구하고자하는 노력이 여러 연구자들에 의해 행해졌다 [Lynn et al., 1970; Neuman et al., 1973; Wong et al., 1982; Bapat et al., 1985] (13, 14, 15, 16, 1, 21)

본 연구에서 채택한 scheme은 Jang의 MICO방법에 근거를 둔다. 그러나, Jang의 approach와 달리 control profile의 근사식으로서 piecewise polynomial를 사용한다. 이는 단일 ( $N-1$ )차 다항식을 사용하는 것보다 최적해에 더 잘 근사되도록 하기 위함이다. 따라서, control profile  $u(t)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$u(t) = \sum_{i=1}^{NE} u_i \Psi_i \quad (18)$$

여기서  $\Psi_i$ 는 여러 형태로 정의 될 수 있는 trial 함수이다. 본 연구에서는 cubic spline 과 1차 polynomial을 사용하였다.  $NE$ 는 미리 지정된 유한요소 갯수이며,  $u_i$ 는 각 knot에서의 control variable profile의 값을 표시한다.

연속변수인  $u(t)$  대신 이산화된 제어 변수  $u_i$ 를 최적화에 사용하면, 식 (13) ~ (17)의 최적제어 문제는 다음과 같이 수정된 NLP문제로 바뀐다.

$$\min_{u_1, u_2, \dots, u_{NE}} J = \theta[x(t_f), t_f] + \int_0^{t_f} \phi[x(t), u(t), p(t), t] dt \quad (19)$$

$$\text{subject to } g[x(t_j), u(t_j), \dot{u}(t_j), p(t_j), t_j] = 0$$

$$h[x(t_j), u(t_j), \dot{u}(t_j), p(t_j), t_j] \geq 0$$

$$\zeta[x(t_f), p(t_f), u(t_f), t_f] \geq 0$$

여기서  $j = 1, \dots, NC$  인데,  $NC$ 는 제약조건식 계산하는 시간축상의 제약조건 계산 위치의 수 ( $NC \geq NE$ )이며, 구해진 최적해의 제약조건 이탈 정도가 미리 정해진 허용범위 내에 들도록 적절히 정해져야 한다.  $NC$ 가 커지면 제약조건식의 갯수가 그만큼 증가하므로, 처음 시도에서는  $NC = NE$  를 사용해 보고 결과에 따라 증감시켜 적절한 값을 결정하도록 한다.  $x(t)$ 는 시스템 모델인 식 (14)를 직접 적분하여 구한다. 자유 종료시간 (free end time) 문제의 경우,  $\zeta \geq 0$  조건을 식 (14)의 적분시 매 step ( $t = k\Delta t, k = 1, \dots, \infty$ ) 마다 확인하여  $t_f$  값을 구한다. NLP Solver로는 SQP (successive quadratic programming) 를 사용한다. 새로 제안하는 NLP를 사용한 최적화 scheme을 DONLP (Dynamic Optimization with Nonlinear Programming)라고 칭하고, 그 흐름도는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

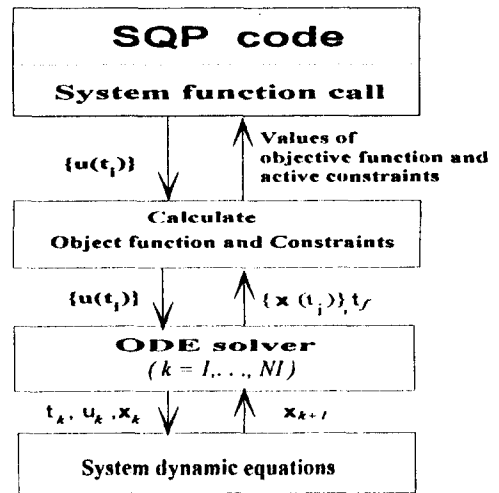


Fig. 1 DONLP의 흐름도

## 5. 결과 및 분석

설정된 최적화 문제는 SQP code [Schittkowski, 1980]를 사용하여 해를 구하고자 하였고, 수행은 HP9000 series 847 (Speed = 53 Mips) 시스템에서 행하였다.<sup>(18)</sup>

### 5.1 CVI 방법과의 성능 비교

에스테르화 회분 반응기의 최적화를 위해 제안된 DONLP를 Kumar et al. [1984]에 의해 행해진 CVI 방법에 의한 결과와 비교하여 제안된 DONLP의 성능을 평가하고 Kumar의 연구 결과를 고찰한다.

Kumar에 의해 설정된 목적함수는 Table 1의  $I_1$  형태이다. 그들은 반응혼합물의 부피변화와 기화되는 EG의 양을 무시할 수 있으며, 반응에 의해 발생되는 methanol, water, acetaldehyde는 발생 즉시 기화된다고 가정하고 최적화를 수행하였다. 또한 공정상의 모든 제약조건은 없다고 가정하고 (즉, unconstrained problem), CVI방법으로 최적해를 구하였다. 이와 동일한 조건

하에서 DONLP방법으로 구해진 최적 온도 profile과 CVI에 의한 것과의 비교 결과를 Fig 2에 보였다.

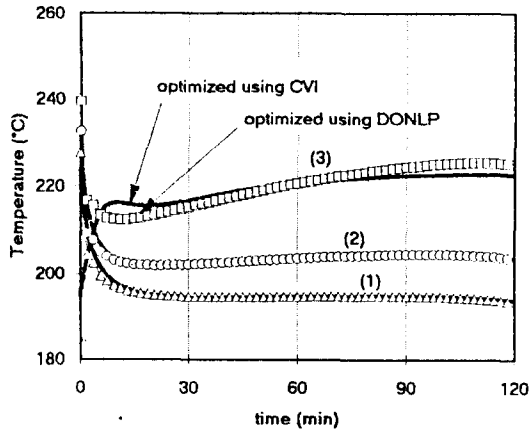


Figure 2. CVI와 DONLP 방법에 의해 구해진 최적 온도 profile의 상호 비교,  $NE=64$ ,  $NI=640$ ,  $\alpha_1=1.0$ ,  $\alpha_2=1.0$ : (1)  $F_m=0.75$ , (2)  $F_m=1$ , (3)  $F_m=1.25$ .

DONLP에서, 유한요소 갯수 (NE)는 64로 하고 trial 함수는 1차 다항식으로 하였다. NE를 8, 16, 32, 64, 128, ... 로 늘려가며 최적화 하였을 때 PI (performance index)의 값은 작아지고 반면에 계산시간 (CPU time)은 커진다. 이 상반된 최적화 성능치를 절충하여 NE = 64로 하였다. 또한, Figure에서 보듯이 온도 profile은 반응 초기에 매우 급격히 변화한다. 이러한 stiff한 거동 때문에 trial 함수를 cubic spline으로 할 경우에는 초기 부분에서 굴곡(wave)이 나타나 물리적인 의미를 상실한다. 이는 cubic spline이 가지는 interpolation특성에 기인한다. 따라서 이 경우에는 1차 다항식을 trial함수로 사용하여 문제를 해결하였다. 또한, 가중치들 ( $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ )의 값을 1.0으로 고정시키고,  $F_m$ 값을 변화 시켜가며 최적해를 구하였다. 흥미로운 것은  $F_m=0.75$ 인 경우에 반응 초기 부분의 profile의 형태가 상당히 다르다는 것이다. 또한, DONLP 결과가 CVI보다 performance index (PI)인  $I_f$ 의 값이 더 작게 구해졌다. 사실, CVI방법은 최적해에 접근함에 따라 Hamiltonian의 온도 미분값 (이는 다음 iteration에서 최적 profile 탐색 방향이 됨)의 변화가 매우 작아져 최적해로의 접근이 극히 느려져 최적해에 도달하지 못하는 경우가 발생한다. 또한, CVI는 초기 가정치에 의존하여 해가 변하는 경우가 있으나, DONLP의 해는 거의 초기 가정치에 무관하다.

## 5.2 공정 제약조건들을 고려한 문제

### 5.2.1 최적화 수행 환경 결정

앞에서 행해진 제약조건이 없는 경우의 최적 해는 stiff한 profile이기 때문에 1차 다항식을 사용하는 것이 불가피하였고 해의 정확성을 보장하기 위해 유한요소 갯수를 크게 하였다 (즉,  $NE=64$ ). 그러나 이번의 제약조건을 고려한 경우의 최적화

해는 (결과적으로) stiff하지 않으므로, 가끔적 유한요소의 갯수를 감소시켜 (즉, 제어변수의 수와 제약조건식의 수를 줄여) 최적화 계산 시간을 크게 줄이는 효과를 얻고자 하였다. 유한요소 수를 줄임에 따른 해의 정확성 상실을 보상하기 위해 trial함수를 cubic spline으로 하였다. Cubic spline을 trial 함수로 하면 인접한 두 유한요소 사이 (knot)에서 연속성과 미분 가능성이 보장되기 때문에 반응속도 모델식들의 적분과 제약조건식들의 계산에 있어서 오차를 줄일 수 있다. 전반적으로 사용되는 최적화 수행 환경은 Table 4와 같다.

Table 4. 최적화 수행 환경

trial 함수	cubic spline
유한 요소 수 (NE)	32 *
제약조건식 계산 위치의 수 (NC)	$NE \times 2$ *
적분 시간 증가치 ( $\Delta t$ )의 수 (NI)	$NE \times 20$ *
반응 개시 온도	140 °C
반응기의 승온 및 냉각 능력	$-1 \leq dT/dt \leq 4$ (K/min)

\* 2hr의 시간속을 이 수만큼의 구간으로 나눈다는 의미임.

### 5.2.2 기상영역 체류량 제약의 영향

먼저, 기상영역에 체류하는 반응물 EG의 양 ( $V_c I_c$ )에 관한 제약조건 (식 12 참조)을 바꾸어가며, 이에 따른 최적 온도 profile을 구하였다. 실제적으로  $I_c I_c$  값을 정확히 구하는 것은 매우 어렵다. Table 3의 기액 평형 모델식들 (연립 비선형 방정식)의 해를 구하면 근사적인  $V_c I_c$ 를 구할 수 있으나, 이는 시간의  $\Delta t$  증가마다 해를 구해야 하므로 천문학적인 계산시간이 소요된다. 따라서 본 연구에서는 이를 보다 근사화하여 해석적인 해를 구하고자 하였다. 이를 위해 세워진 가정들은 다음과 같다.

- (i) 시간  $t$ 에서  $\Delta t$  동안 액상 반응혼합물내에서 반응이 일어나고 기상 영역에 있던 M, W, A는 모두 column을 통해 밖으로 나간다.
- (ii) 시간  $t+\Delta t$ 에서 순간적으로 반응기내의 전 내용물은 flashing하여, 반응에 의해  $\Delta t$  동안 발생된 M, W, A는 모두 기화하여 기상 영역에 존재하고 EG는 기액평형 상태에 있다.

위의 가정에 의해 Table 3의 식들은 다음과 같이 단순화된다.

$$I_f \left(1 - \frac{a+m+w}{N_f}\right) = \frac{P_{EG}^*}{(N_T - N_f) + \frac{P_{EG}^*}{P_T} N_f} \quad (20)$$

여기서 알고자 하는 변수는  $N_f$ 가 되며 나머지 변수 값들은 모두 주어진다. 따라서 위의 식은  $N_f$ 에 대한 2차 방정식이 되어 해석해가 존재하게 된다. 구해진  $N_f$ 로부터, 이상기체 가정하에서 증기의 부피를 계산하였다 ( $V_f = N_f RT/P_T$ ).

제약조건인  $V_c I_c$ 의 변화에 따른 최적 온도 profile은 Fig. 3과 같다. 기상 영역에 체류가능한 증기량이 적어질수록 초기온도

상속속도를 억제해야 하며 이에 따라 반응시간은 길어지게 된다.

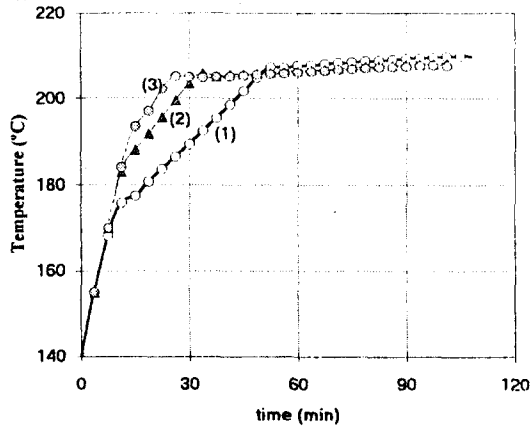


Figure 3. 반응 및 공정 제약조건을 고려한 반응시간 최소화 policy에서, EG 증기 허용량 제약에 따른 최적 온도 profile 들 비교,  $NE=32, NI=640, X_{fc}^0=0.97, D_{fc}^0=0.15, -1 \leq dT/dt \leq 4$ : (1)  $V_{fc}^0=1.0$ , (2)  $V_{fc}^0=0.65$ , (3)  $V_{fc}^0=0.3$ .

Fig. 4는 기화 영역에 체류하는 일정 압력 ( $P_7$ ) 하에서의 증기량의 변화를 표시한다. 그림에서 보듯이 반응 초기에는 온도가 계속 올라가고 반응혼합물내에 미반응 EG의 양이 많기 때문에 증기량은 제약조건에 bound될 때까지 빠른 속도로 커지게 된다. 제약조건에 달으면 일정 수준으로 유지되다가 반응이 75% 정도 진행된 후에는 서서히 줄어든다.

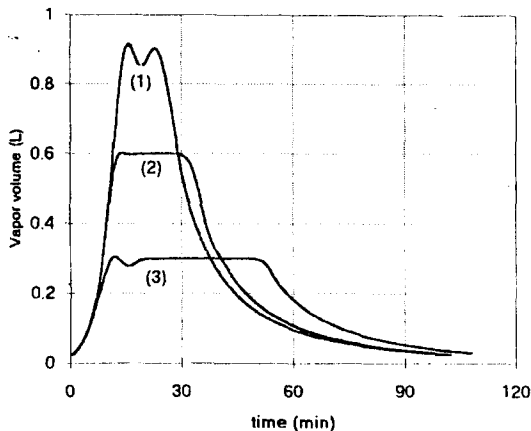


Figure 4. 반응 및 공정 제약조건을 고려한 반응시간 최소화 policy에서, EG 증기 허용량 제약에 따른 반응기내 기상 영역의 EG 증기량 변화,  $NE=32, NI=640, X_{fc}^0=0.97, D_{fc}^0=0.15, -1 \leq dT/dt \leq 4$ : (1)  $V_{fc}^0=1.0$ , (2)  $V_{fc}^0=0.65$ , (3)  $V_{fc}^0=0.3$ .

### 5.2.3 반응 전환율 제약조건의 영향

반응 전환율의 제약조건 설정에 따른 최적 온도 profile을 구하였다. Fig. 5는 최종 생성물내의 DEG 허용 함량이 0.15 mol/L로 주어지고, 허용 반응기내 증기량을 0.25 L (1 atm에서의 이상 기체 부피)로 하였을 때 전환율 변화에 따른 최적 온도 profile이다. 전환율의 제약조건 설정이 1%씩 서로 다른 세 경우에 대하여 상이한 profile 형태를 보인다. 반응이 70 분 정도

(약 80% 전환율) 진행될 때까지는 모두 제약조건에 bound되어 있다. 그 이후에 요구 전환율이 1%씩 낮아짐에 따라 온도 수준이 7°C 이상씩 높아지고 반응시간은 10분 이상씩 줄어든다. 95% 전환율의 경우는 전 Profile이 거의의 제약조건에 bound되어 있음을 알 수 있다.

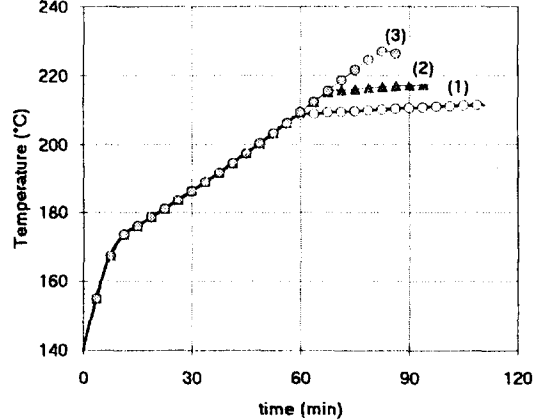


Figure 5. 반응 및 공정 제약조건을 고려한 반응시간 최소화 policy에서, 반응 전환율 제약에 따른 최적 온도의 변화,  $NE=32, NI=640, V_{fc}^0=0.3, D_{fc}^0=0.15, -1 \leq dT/dt \leq 4$ : (1)  $X_{fc}^0=0.97$ , (2)  $X_{fc}^0=0.96$ , (3)  $X_{fc}^0=0.95$ .

Fig. 6은 중합 반응이 일어난 정도를 나타내며 세 경우 모두 비슷한 정도로 중합이 일어나지만  $X_{fc}$ 가 클수록 다소 증가됨을 알 수 있다.

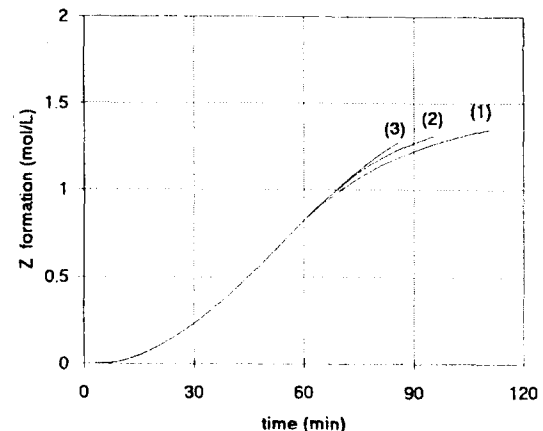


Figure 6. 반응 및 공정 제약조건을 고려한 반응시간 최소화 policy에서, 반응 전환율 제약에 따른 중합 반응정도 (Z 생성 농도) 변화,  $NE=32, NI=640, V_{fc}^0=0.3, D_{fc}^0=0.15, -1 \leq dT/dt \leq 4$ : (1)  $X_{fc}^0=0.97$ , (2)  $X_{fc}^0=0.96$ , (3)  $X_{fc}^0=0.95$ .

## 6. 결론

회분식 반응에 범용적으로 적용할 수 있도록 복잡한 반응 및 공정상의 제약조건들을 포함하는 최적화 문제를 풀기 위한 scheme을 제안하고, 이를 반회분 에스테르화 반응기에 적용하여 좋은 결과를 얻었다. 최적화 결과를 반회분 에스테르화 반응기에 대한 Kumar et al [1984]의 연구 결과 (CVI 방법을

사용함)와 비교할 때, 제안된 최적화 scheme (DONLP)은 다음과 같은 장점을 가진다.

- 제약 조건이 없는 경우에도 개선된 Performance Index를 가지며, 주어진 문제에 대해 CVI 경우는 해가 초기가정 profile에 민감하게 의존하여 local optimum에 빠지는 경우가 많으나, DONLP는 초기 가정치에 관계없이 최적해를 낸다.
- 제안된 DONLP는 반응시간 최소화 문제 (free end time problem) 뿐만 아니라, 복잡한 제약조건을 가진 문제의 최적화를 잘 수행 하였다.
- CVI에서와 같이 Hamiltonian 과 adjoint equation들을 유도하는 등의 복잡한 formulation 과정이 필요 없으며, 미분 방정식 형태의 시스템 모델식들과 대수형 혹은 미분-적분형 제약조건식들을 변환없이 직접 사용할 수 있다.

DONLP의 단점이라면 NLP를 사용함으로 인한 계산시간이 많이 걸리는 것이다. 본 연구에서 적용된 시스템의 경우 CVI의 8배 정도의 계산시간이 소요되었다.

DONLP에 의한 반회분 에스테르화 반응의 최적화를 위해, 종류타이 있는 반 회분반응기의 경우에 일반적으로 문제가 되는 "Flooding"을 최적화의 제약조건으로 냉도폭 formulation 하였고, 이의 최적화 해를 구한 결과, 반응기의 실제 운전에 있어서 고려될만한 다음과 같은 좋은 정보를 얻었다.

- 생성물의 규격 (반응 전환율 및 부생성물의 농도 등)에 따라 서로 상이한 최적 온도 profile이 구해진다. 즉, 제약조건이 1% 정도 차이에 최적 반응 시간은 10 분 이상씩 달라지며, 반응 온도 범위도 그에따라 7~10 °C 정도 변한다. 이는 제품의 품질 차별화를 목적으로 할때 매우 유용한 정보를 제공한다.
- 대상 공정인 에스테르화 반응기에 있어서, 반응이 80 % 정도 진전될 때까지는 온도 profile들이 모두 제약초전에 bound되어 있다. 즉, 제약조건은 반응의 진행 속도에 매우 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 즉, 이는 새로운 반응기 설계나 기존 반응기의 개조에 있어서 중요한 지침이 될 것이다.

## 7. 참고 문헌

- [1] Bapat, S., and J. C. Heydweiller, "Adaptive Polynomial Approximations for Process Design", Paper 18b., *AIChE Nat. Meet.*, Chicago (Nov. 1985).
- [2] Cawthon, G. D. and K.S. Knaebel, "Optimization of Semibatch Polymerization Reactions", *Comp. Chem. Engng.*, **13** (1/2), 63-72 (1989).
- [3] Cuthrell, J.E. and L.T. Biegler, "Simultaneous Optimization and Solution Methods for Batch Reactor Control Profiles", *Comp. chem. Engng.*, **13**, (1/2), 49-62 (1989).
- [4] Denn, M., "Optimization by Variational Methods", McGraw Hill (1969).
- [5] Farber, J.N. and R.L. Laurence, "The Minimum Time Problem in Batch Radical Polymerization: A Comparison of Two Policies", *Chem. Eng. Commun.*, **46**, 347-364 (1986).
- [6] Gupta, S.K. and A. Kumar, "Reaction Engineering of Step Growth Polymerization", Plenum Press, New York and London (1987).
- [7] Jang, S.S. and W.L. Yang, "Dynamic Optimization of Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate—an Orthogonal Polynomial Initiator Policy", *Chem. Engng. Sci.*, **44** (3), 515-528 (1989).
- [8] Jang, S.S., B. Joseph and H. Mukai, "Online Optimization of Constrained Multivariable Chemical Processes", *AIChE J.*, **33** (1), 26-35 (1987).
- [9] Kumar, A., V.K. Sukthankar, C. P. Vaz and S.K. Gupta, "Optimization of the Transesterification Stage of Polyethylene Terephthalate Reactors", *Polym. Engng. Sci.*, **24** (3), (1984).
- [10] Kumar, A. and A.E. Sainath, "Optimization of the Polycondensation Step of Polyethylene Terephthalate Formation in Semibatch Reactors", *Polym. Engng. Sci.*, **27** (10), 741-752 (1987).
- [11] Kwon, Y.D., and Evans, L.B., "A Coordinate Transformation Method for the Numerical Solution of Non-linear Minimum-time Control Problems", *AIChE J.*, **21**, 1158 (1975)
- [12] Lynn, L.L., and E.S. Parkin, and R. L. Zahradnik, "Near-optimal Control by Trajectory Approximation", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**(1), 58 (1970).
- [13] Lynn, L.L., and R. L. Zahradnik, "The Use of Orthogonal Polynomials in the Near-optimal Control of Distributed Systems by Trajectory Approximation", *Int. J. Control*, **12** (6), 1079 (1970).
- [14] Neuman, C. P., and A. Sen, "A Suboptimal Control Algorithm for Constrained Problems Using Cubic Splines", *Automatica*, **9**, 601 (1973).
- [15] Neuman, C. P., and A. Sen, "Weighted Residual Methods and the Suboptimal Control of Distributed Parameter Systems", *Int. J. Control*, **18** (6), 1291 (1973).
- [16] Ravindranath, K. and R. A. Mashelkar, "Modeling of P.E.T. Reactors — I. A semibatch Ester Interchange Reactor", *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3179, (1981).
- [17] Sage, A. P. and C.C. White, "Optimum Systems Control", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1977).
- [18] Schittkowski, K., "Nonlinear Programming Codes, Lecture Notes in Economics and Mathematical Systems", 183, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1980).
- [19] Stengel R. F., "Stochastic Optimal Control", Wiley, New York (1986).
- [20] Wong, K. T., and R. Luus, "Time Suboptimal Feedback Control of Systems Described by Linear Parabolic Partial Differential Equations", *Opt. Control Appl. Meth.*, **3**, 177 (1982).