



공학전문석사 학위 연구보고서

# 촉매독의 누적노출량을 통한 Bisphenol A 반응기 촉매 수명 예측

Prediction of the Catalyst Life Span in Bisphenol A Reactor through Cumulative Exposure of Catalyst Poison

2022년 2월

서울대학교 공학전문대학원 응용공학과 응용공학전공 김 태 호

# 촉매독의 누적노출량을 통한 Bisphenol A 반응기 촉매 수명 예측

# Prediction of the Catalyst Life Span in Bisphenol A Reactor through Cumulative Exposure of Catalyst Poison

지도교수이종민

이 프로젝트 리포트를 공학전문석사 학위 연구보고서로 제출함 2022년 2월

> 서울대학교 공학전문대학원 응용공학과 응용공학전공 김 태 호

김태호의 공학전문석사 학위 연구보고서를 인준함 2022년 2월

위원	<u></u> 실장	민경집	(인)
위	원	김화용	(인)
위	원	이종민	(인)

초록

화학공장에서 촉매 반응 공정은 공장의 생산성, 수율, 및 품질을 결정 짓는 핵심 공정이다. 안정적인 생산과 품질을 위해서는 촉매의 수명을 오 래 유지하여 반응 공정의 변동을 최소화할 필요가 있다. 최근 Bisphenol A 공정에서는 아세톤 원료 중에 촉매독 역할을 메탄올 성분을 줄이는 활동 '을 하고 있다. 이에 메탄올 함량에 따른 반응 공정 성능을 모사하여 메탄올 저감 목표 및 촉매 교체 계획 관리에 필요한 기초 자료를 확보하고자 한 다. 그러나 현재 시점의 메탄올 함량만으로 장기간에 걸쳐 진행되는 촉매 비활성화를 설명하기는 어렵다. 따라서 현재까지 반응기에 유입된 메탄 올의 총량을 촉매독의 누적 노출 이력으로써 설명변수로 활용하여 촉매 비활성화를 설명해 보고자 하였다. 촉매의 활성은 직접 측정할 수 없어서 반응기 전환율을 종속변수로 선정하고 반응기 전환율의 설명변수와 촉 매 비활성화 변수를 조합하여 기계학습(PLS, SVM, ANN)을 수행하였다. 촉매 비활성화 예상 변수는 메탄올이 촉매와 반응하는 데 영향을 미치는 온도와 유량, 아세톤 인자들을 조합하여 후보군을 만들었다. 실험 결과 메탄올 누적 유량 변수를 사용한 모형의 오차가 가장 작았으며 비선형 회 귀 모형의 정확도가 선형 회귀 모형보다 높았다. 예상했던 온도의 영향은 분산이 적기 때문에 촉매 비활성화를 유의미하게 설명할 수 없었다. 메탄 올 함량으로 누적값을 모의실험한 결과 250ppm에서 70ppm으로 저감 시 기존 20개월에서 70개월로 반응기 전화율이 유지될 것으로 예측하였다.

주요어: 누적노출, 촉매 비활성화, 기계학습, 비스페놀 A

i

### 학번: 2020-20040

목	차
---	---

I.	서	론				• • •	•						•	•		1
	1.1	연구의	배경 및	목적		•••	•								•	1
	1.2	연구 벽	범위와 방	법.		•••	•						•			3
		1.2.1	Bispher	nol A	생신	공	정						•			3
	1.3	제약 시				•••	•						•			6
	1.4	연구 니	배용			•••	•					•	•	•		8
	1.5	논문의	구성.			•••	•					•	•	•		9
II.	၀].	론적 배	경및관	련 연-	<b>구</b> .											10
	2.1	이론적	배경.				•							•		10
		2.1.1	촉매 비	<b> </b> 활성	화 .		•								•	10
		2.1.2	기계학	습 .			•									13
	2.2	관련 역	<u>1</u> 구			•••	•						•	•		16
		2.2.1	촉매 비	<b> </b> 활성	화 .		•									16
		2.2.2	성능 모	영화	• • •	•••	•					•	•	•	•	19
III	[ <b>.</b> 연·	구 결과					•							•		22
	3.1	데이터	전처리			•••	•								•	22
		3.1.1	자료 수	·집 .		•••	•								•	22
		3.1.2	반응기	공급	유링	추	정								•	22
		3.1.3	반응기	입구	조성	]	•					•	•		•	24
		3.1.4	시료 분	석 결	과 김	남정										25

3.2	예측도	2형 .	• • • •			•••	•••	 •	•••	•	 •	•	• •	26
	3.2.1	예상 '	변수 선	정.							 •			26
	3.2.2	변수	선택 .								 •			27
	3.2.3	모형-	수립 .								 •			31
	3.2.4	변수/	모형 평	가 결	과 .						 •			32
3.3	모의 실	]험									 •	•		36
	3.3.1	운전	조건에	따른	수명						 •			36
	3.3.2	운전 벽	반응기	잔여	수명	예클	<u>.</u> ī•				 •	•		41
	3.3.3	수명 여	연장에	따른	예상	<u>के</u> य	ŀ.			•	 •			43
IV. 결	론및고	찰	••••							•	 •	•		46
참고 문	헌										 •	•		49
Abstrac	: <b>t</b>									•	 •	•		51
찾아보7	1													53

# 그림목차

그림 1.	Bisphenol A 반응	4
그림 2.	Bisphenol A 공정 개요	5
그림 3.	Bisphenol A 반응공정	5
그림 4.	Catalyst Poisoning.	18
그림 5.	데이터 전처리 순서	23
그림 6.	전환율 인자 상관분석	29
그림 7.	촉매 비활성화 예상 인자 상관분석	30
그림 8.	변수/모델 별 학습/평가(Train/Test) 오차 결과	33
그림 9.	변수 중요도	35
그림 10.	neuralnet 모형 매개 변수 별 오차(Error)	36
그림 11.	운전 조건 별 반응기 전환율 관계 그래프	38
그림 12.	메탄올 함량에 따른 반응기 운전 기간	40
그림 13.	P/A Ratio에 따른 반응기 운전 기간	41
그림 14.	MeSH 함량에 따른 반응기 운전 기간	42
그림 15.	H2O 함량에 따른 반응기 운전 기간	43
그림 16.	메탄올 함량에 따른 촉매 수명	44
그림 17.	촉매 교체 주기에 따른 개선 비용	45

# 표목차

표 1.	반응기 입구 주요 조성 2	25
표 2.	반응 전환율 영향 독립 변수 및 종속 변수	27
표 3.	촉매 비활성화 변수 후보	28
표 4.	촉매 비활성화 변수	30
표 5.	모델 별 학습 대비 평가 오차(Error) 비율	32
표6.	모델/변수 별 평가 오차(RMSE) 결과	34
표 7.	모의 실험 기준 운전조건	37

# 제1장

# 서론

### 1.1 연구의 배경 및 목적

화학 공장은 물질의 분해 또는 합성을 위한 촉매 관련 반응공정과 증류, 추출 등과 같은 분리정제 공정으로 나눌 수 있다. 이 중에 반응 공정 은 생성물과 불순물의 양을 결정하는 핵심 요소로 생산성과 수율, 품질을 결정하는 중요한 부분이다. 하지만 많은 경우 산업 현장에서는 반응 단계 에서 결정된 반응 후 생성 혼합물을 효율적으로 분리 정제하는데 더 많은 연구가 진행 중이다. 이는 열역학을 기반으로 한 Aspen과 같은 상용 공정 모사 프로그램의 발달로 많은 연구가 가능하기 때문이다. 또한 분리 정 제 공정은 직접적으로 에너지를 사용하고 분리 효율 여부에 따라 제품의 순도를 결정짓기 때문에 산업 현장에서는 이미 구축된 공정 설비의 에너 지 및 물질의 분리 효율 개선에 많은 전문가를 투입하여 개선을 진행하고 있다.

하지만 대부분의 공장 운전의 변동성이 반응 공정에서부터 시작되 기 때문에 반응공정 개선을 위한 노력이 필요하다. 그중에서도 잦은 촉매 교체는 공장 운전에 많은 변동을 주기 때문에 반응기 촉매 교체 주기를 연장하기 위한 요구는 지속해서 제기되어 왔다. 짧은 촉매 교체 주기의 문제점은 다음과 같다.

첫째, 반응기의 촉매가 교체될 때는 촉매 교체 초기에 새 촉매의 SOR (Start Of Run) 조건 영향으로 선택도가 악화하여 불순물 함량이 증가한다.

1

또한 교체된 촉매 및 알루미나 볼과 같은 지지물(Support material)에서 완 벽하게 세정 되지 않은 미상의 불순물들이 공정으로 유입되어 제품 품질 에 영향을 줄 수 있다. 따라서 새 촉매가 투입된 수일 내지 수주의 기간은 품질 안정화가 필요하다.

둘째, 촉매 교체 작업은 고소 및 밀폐 위주의 고위험작업으로 촉매 교체가 빈번할수록 사고 위험이 커진다. 또한 촉매 교체 후 나온 폐촉매는 소각하며, 지지물과 혼합되어 있을 때는 소각하지 못하고 매립하고 있다. 소각으로 인한 온실가스 발생 및 폐기물 매립 시 환경안전 관리 문제는 지속적인 개선이 요구되고 있다. 지속 가능 경영 및 ESG(Environmental, Social, Governance) 경영이 대두되면서 환경과 안전에 대한 사회적 인식 이 중요해지는 만큼 폐기물 및 위험작업의 최소화가 절실한 상황이다.

셋째, 반응기 촉매를 교체하는 동안 생산 기회 손실이 발생한다. 촉 매 교체를 하는 3-4주간 반응기 1기가 감소한 만큼 생산성이 감소한다. 따라서 촉매 교체 주기가 늘어나면 그만큼 생산량이 증대될 수 있다.

넷째, 촉매 교체가 적기에 실시되지 않는 경우 전환율 감소에 따른 비 계획적 생산 손실이 유발된다. 촉매 교체를 위해서는 촉매 발주부터 생산 계획까지 사전에 이루어지게 된다. 촉매 발주의 경우 요청부터 입고까지 최소 3개월부터 1년이 소요되므로 사전 계획이 중요하다. 하지만 계획 대 비 촉매 교체가 늦어지는 경우 교체되기 전까지 가동률 감소는 불가피하 다. 촉매의 EOR(End Of Run) 조건에 도달 시에는 전환율이 급격히 감소 하므로 이상 징후 발견 후 촉매 교체를 준비하기에는 늦는다. 이에 따른 비계획적 생산량 감소는 단순히 매출을 넘어서 고객에게 적기에 제품을 공급해야 하는 납기에 문제를 야기할 수 있음으로 매우 심각한 문제이다. 이에 대비하여 촉매 재고를 확보하는 것은 저장 공간과 촉매 저장성으로 인해 쉽지 않다. 또한, 공급 안정성 여유를 확보하기 위해 촉매를 조기

2

교체하는 것은 위에서 언급한 여러 문제를 안고 있는 만큼 촉매 수명을 예측하여 촉매 교체 시점을 파악하는 것은 매우 중요한 일이다.

다섯째, 촉매 교체를 계획 일정대로 진행하지 않고 연기하는 경우에 도 여러 문제점이 발생한다. 원재료 수급 밸런스와 제품 출하 일정을 재조 정해야하며 협력업체와의 촉매 교체 작업 계약도 조정이 필요하다. 또한 교체할 새촉매의 저장 기간이 증가하하여 저장 중 작용기 용출량 증가하 기 때문에 촉매 교체 후 초기 공정 품질 안정화 기간이 늘어날 수 있다.

최근에 Bisphenol A 공정에서는 아세톤 원료 중에 촉매독으로 알려 진 메탄올 함량을 줄여서 반응기 촉매의 수명을 늘리는 개선을 진행하였 다. 하지만 촉매 수명 개선 효과에 대한 정량적인 측정 방법이 없어 촉매 교체 계획에 반영하지 못하고 있다. 이로 인해 계획 일정에 촉매 교체를 실시하지 않고 일정을 지연시키며 운영하고 있다. 따라서 이번 연구를 통 해 촉매독 저감량에 따른 정량적 촉매 수명 예측을 수행하고 촉매 교체 계획에 반영하여 촉매 수명 연장 효과를 극대화하고자 한다.

### 1.2 연구 범위와 방법

### 1.2.1 Bisphenol A 생산 공정

연구에 앞서 연구 대상이 되는 공정에 대해 간략히 설명하고자 한 다. 대상은 Bisphenol A 제품 제조 공정의 합성반응공정이다. Bisphenol A(BPA)는 폐놀과 아세톤의 축합 반응에 합성되는 단량체(monomer)로 에 폭시수지(Epoxy Resin)와 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)의 주원료 이다. 내구성이 뛰어난 에폭시 수지는 해양 보호 코팅, 인쇄 회로 기판, 풍력 터빈 회전 날개로 활용되며, 강하고 투명한 폴리카보네이트는 렌즈, CD, 스포츠안전장비, 차량 부품 등에 활용된다. 풍력 발전 확대와 자동 차 경량화 추세로 인해 Bisphenol A의 수요 또한 증가할 것으로 기대하고 있다.

Bisphenol A는 페놀과 아세톤의 축합 반응에 의해 물과 함께 생성 된다[그림 1]. 촉매는 설폰산 교환기를 갖는 강산성의 양이온교환수지 (Strong acidic cation exchange resin)를 주촉매로 사용하며, 메틸 머캅탄 (Methyl mercaptan, CH<sub>3</sub>SH)을 조촉매(promoter)로 사용한다. 조촉매는 공 정 기술선마다 다른 형태의 제품을 사용하고 있어 공정마다 촉매 관리의 차이점이 있다.



그림 1: Bisphenol A 반응.

생성물은 OH기가 모두 para 위치에 있는 p,p-BPA이며 부산물로는 이 성질체인 o,p-BPA와 중간생성물인 IPP(Iso Propenyl Phenol), IPP의 trimer 인 BPX 및 기타 cyclic dimer 등이 있다.

Bisphenol A 공정은 크게 반응공정, 반응 후 생성된 물을 분리하는 탈 수 공정 및 페놀 회수 공정, 불순물을 분리하는 결정화 분리 공정, Bisphenol A 농축공정, 최종적으로 프릴(Prill)이라는 형태로 고형화하는 프릴공 정으로 이루어져 있다[그림 2].

반응공정은 불순물 중 이성질체인 o,p-BPA를 p,p-BPA로 전환하는 이성화반응기와 아세톤과 페놀이 반응하여 Bisphenol A 생성하는 주 반 응기로 이루어져 있다. 주 반응기는 각각 3기로 구성된 1차 반응기와 2 차 반응기가 직렬로 운전되며, 각 단은 병렬로 운전된다[그림 3]. 반응기



그림 2: Bisphenol A 공정 개요.



그림 3: Bisphenol A 반응공정.

촉매 교체는 2기로 운전하면서 1기씩 실시한다. 촉매 교체는 18-30개월 주기로 실시되며, 6기의 주 반응기가 평균 24개월 운전을 가정할 경우 4 개월마다 반응기 1기의 촉매 교체가 시행된다. 불순물을 분리하는 결정 화 분리 공정은 2기의 결정화기로 구성되어 있다. 결정화된 Bisphenol A 가 결정화기 내부에 쌓이는 것을 해소하기 위해 정기적으로 1기씩 가동을 정지하고 녹이는 작업(Thawing)을 실시한다. 녹이는 작업은 4-7주 주기로 3-5일 기간 동안 50-70% 가동률로 실시한다. 따라서 유량과 온도, 공정 농도의 변동이 빈번하다. 반응물인 페놀은 전 공정을 순환하며 불순물과 미회수된 Bisphenol A를 순환시킨다. 탈수 공정에서 별개로 회수된 페놀 은 반응공정으로 순환하여 반응에 사용되며, 반응물인 아세톤을 희석하여 부반응을 억제한다. 아세톤은 반응공정으로 투입되어 반응되고, 미반응된 아세톤은 탈수공정에서 회수되는 조촉매와 함께 반응공정으로 순환된다.

### 1.3 제약사항

예측 모형을 구축하기 위해서는 반응기 전후단 조성 정보가 필요하였 다. 하지만 현장 Sampler의 부재로 입구 조성 분석을 실시하지 않고 있다. 따라서 반응기 입구 조성을 추정하기 위해서 유입 흐름 별 조성 분석 결 과와 유량계 정보를 토대로 물질 수지를 수립하였다. 하지만 아래와 같은 문제점이 있어 여러 가정을 통해 자료를 수집하고 조성 정보를 추정하 였다.

첫째, 흐름별 시료 조성 분석 시점이 일치하지 않는다. 시료 분석 업 무의 효율성을 위해 시료 채취 및 분석 일정이 시간상으로 균등하게 배치 되어 있다. 6기의 주 반응기는 주 1회, 순환 흐름은 주 2회, 미반응 아세톤 흐름은 주 3회 시료 분석이 시행되고 있다. 따라서 크게는 3일의 분석 시 차가 존재한다. 따라서 분석 시점을 일치화하는 작업 수행이 필요하였다. 그래서 정확한 조성 예측을 위해 공장 운전 조건을 토대로 예측 모형을 예 비로 수행해보았다. 하지만 예비 수행 결과 정확도가 RMSE(Root Mean Squared Error) 기준 11% 수준으로 정확도 향상을 위해서는 추가적인 연 구가 필요하여 본 연구에서는 단순한 선형 보간법을 사용하였다. 향후 데 이터 활용성을 극대화하기 위해서는 필요 개소 별 시료 조성 분석 시점을 일치화하는 작업이 필요하다. 반응공정의 경우 일괄 시료 채취 후 순차 적으로 분석하면 동일 시점 정보로 반응공정을 분석하는 데 도움이 될 것으로 기대된다.

둘째, 현장 시료 채취 시간이 실제 기록 시간과 상이하여 운전조건과 일치하기 위한 기준이 필요하였다. 운전원이 현장에서 시료를 채취하는 시각은 기록 시각 대비 1-2시간 전이다. 당시의 업무량과 순차적으로 시 료를 채취하는데 소요되는 시간, 기타 개인차로 인해 시료 채취 시각이 일정하지 않다. 따라서 분석 시각과 일치하는 운전 조건을 수집하는데 오 류가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 시간 변동성을 최소화하기 위해서 분석 기록 시점 기준 2시간 전의 평균을 운전조건으로 수집하였다.

셋째, 병렬로 운전되는 반응기의 개별 유량을 알 수 없다. 반응기별 균등하게 유량이 흐르도록 유체의 흐름을 제한하는 오리피스(Restriction Orifice)만 설치되어 있고 개별의 유량계는 설치되어 있지 않다. 하지만 각 반응기의 촉매 교체 시점이 서로 상이하여 전환율이 달라 개별에 맞는 운전조건 조절이 필요하였다. 그러나 반응기별로 공급 온도를 조절할 수 있는 설비가 없어 반응기의 밸브를 조절하여 전체 유량을 제어하고 있다. 이에 따라 각 반응기의 유량이 다르나 유량계의 부재로 분배된 유량 정보 를 알 수가 없다. 반응기의 촉매 수명 주기 동안 시간뿐만이 아니라 공급된 반응물의 양에 비례하여 촉매 활성 감소가 일어날 것으로 예상되는바 개 별 반응기의 유량 정보가 필요하다. 또한 2차 반응기의 경우 1차 각각의 반응기의 조성과 유량 정보가 있어야 2차 반응기의 입구 조성을 추정할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 예측 모형 구축에 앞서 분배된 유량을 추정하였다. 먼저 반응기 전후의 열 물질 수지(Heat & Material Balance)를 통해

7

산출하고자 하였으나 각 반응기의 분석 시점이 상이하고, 반응기 후단 배 관 내 미지의 온도 상승이 있어 산출 시 유량 쏠림 현상이 있었다. 그래서 차압 유량계 원리를 차용하여 반응기 전후 압력 차의 제곱근 비율을 반응 기 분배 유량 비율로 사용하였다.

마지막으로 2차 반응기의 모형화를 진행하기 위한 자료가 부족하다. 2차 반응기의 경우는 입구 조성을 구하기 위해서는 1차 반응기 후단 흐름 조성이 필요하다. 하지만 앞서 언급된 분석 시점 차이와 유량 분배 추정에 오는 오차로 인해 오차가 더 많을 것으로 예상이 된다. 또한 수명 예측 의 주요 인자인 촉매독의 경우 1차 반응기에서 반응하고 남은 잔여량의 정보가 필요하나 얻기가 쉽지 않다. 따라서 본 연구에서는 1차 반응기에 대해서만 모혈화를 진행하였다.

### 1.4 연구 내용

본 연구에서는 반응기 촉매의 성능 모델을 구축하기 위하여 다음과 같은 연구를 진행하였다. 첫째, 먼저 반응기의 성능 분석을 위해 반응기 입 구 조성을 추정하였다. 현재 공정 설비 구성상 취할 수 있는 정보를 통해 정보가 없는 반응기의 유량을 산출하고 이에 따라 반응기의 입구 조성을 산출하였다. 병행하여 각 흐름의 조성 분석 자료의 오류 여부를 조성별 기준치를 설정하여 검정하였다. 둘째, 촉매의 수명 기간 동안 장기적으로 촉매 비활성화에 영향을 미치는 예상 후보 인자를 선정하여 기계학습으로 모형을 구축하였다. 상관분석을 통해 불필요 인자를 제외고 여러 기계학 습 알고리즘을 적용하여 모형을 만든 후 이를 비교하여 촉매 비활성화 인자와 적합 모형을 선정하였다. 셋째, 모의실험을 통해 운전 조건 변화에 따른 촉매 예상 수명을 확인하였다.

8

## 1.5 논문의구성

본 논문의 구성은 다음과 같다.

제2장에서는 촉매 비활성화에 대한 반응공학 측면의 이론적 배경과 사용한 기계학습 알고리즘에 대해 간략히 소개하였다. 또한 관련 연구 내 용을 정리하고 본 연구와 다른 점 및 활용할 부분을 기술하였다.

제3장에서는 기계학습을 이용한 실험 과정 및 결과를 기술하였다. 데이터 전처리 절차와 예상 변수 선정 과정을 기술하고 반응기 전환율 모 델을 통해 운전 조건이 촉매 수명에 미치는 영향을 나타내었다.

마지막으로, 제4장에서는 본 연구 결과를 설명하고, 향후 개선을 위 해 필요한 과제 등에 대해 제시하였다.

## 제 2 장

# 이론적 배경 및 관련 연구

### 2.1 이론적 배경

### 2.1.1 촉매 비활성화

화학 반응공학에서 다루는 촉매 비활성화 이론은 다음과 같다 [1]. 촉매 반응기를 설계할 때나 반응의 속도(Kinetics)를 구할 때 촉매의 활성 은 일정하다고 가정한다. 하지만 현실에서는 시간에 지남에 따라 촉매의 활성이 감소한다. 따라서 촉매의 비활성화(Catalyst deactivation)로 인해 화학 반응속도식(Reaction kinetics)에 영향을 주게 된다. 반응 속도식에 촉매 활성(Catalyst activity)을 반영하면 반응 속도식은 현재의 운전조건 과 과거 운전 이력의 함수가 된다.

반응속도 : r = r(현재의 운전조건, 과거 이력)

그러나 이론적으로 정립하기에는 복잡하기 때문에 다음과 같이 반 응속도는 현재 운전조건에서의 반응속도(r<sub>0</sub>)와 과거 이력의 영향을 받은 촉매 잔여 활성(a)으로 분리한다.

반응속도 : r = r<sub>0</sub>(현재의 운전조건) × a(과거 이력)

현재 운전조건의 반응속도는 촉매의 활성이 감소하지 않은 새 촉매 일 때의 반응 속도이다. 기존 반응속도론(Kinetics) 연구에서 얻은 결과가 반응속도 r<sub>0</sub>라 할 수 있다.

반응속도법칙에 따라 r<sub>0</sub>는 온도의 함수인 반응 속도상수 k(T)와 반

응물 및 생성물 농도의 함수인  $fn(C_A, C_B, C_C, ..., C_P)$ 와의 곱으로 나타낼 수 있으므로 전체 반응 속도  $r_a$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.[2].

$$-r_a = a(t) \times k(T) \times fn(C_A, C_B, C_C, \dots, C_P)$$
(2.1)

마찬가지로 촉매 활성 감소 속도 r<sub>d</sub>는 촉매 활성이 시간에 따라 감소 하는 속도이므로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$r_d = -\frac{da}{dt} = p[a(t)] \times k_d(T) \times h(C_A, C_B, C_C, \dots, C_P)$$
(2.2)

or

$$a(t) = \int_0^t p[a(t)] \times k_d \times h(C_A, C_B, C_C, \dots, C_P) dt$$
(2.3)

여기에서  $k_d(T)$ 는 감쇠 속도 상수이며  $h(C_i)$ 와 p[a(t)]는 각각 반응물 농도 와 촉매 활성의 함수이다. 반응 속도상수를 아레니우스식(Arrhenius equation)(2.4)을 이용하여 나타내면 촉매 활성 함수는 다음과 같다.

$$k_d = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{2.4}$$

$$a(t) = \int_0^t p[a(t)] \times A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \times h(C_A, C_B, C_C, \dots, C_P) dt$$
(2.5)

여기에서 촉매 활성의 함수인 *p*[*a*(*t*)]에 따라 여러 감소속도 법칙이 알려져 있다 [3]. 예를 들어 촉매의 활성 감소가 반응물이나 생성물에 영 향을 받지 않고 오로지 촉매독의 농도(*C<sub>p</sub>*)에만 영향을 받는다고 하면 농 도함수는 *h*(*C<sub>p</sub>*)가 된다. 여기에 촉매독의 농도가 일정하고 온도 또한 일정 하다고 가정하면 반응 속도 상수  $k_d$ 와  $h(C_P)$ 는 상수가 되고, 촉매 활성의 함수가 1차 반응이라면(p[a] = a) 촉매 활성 a는 지수함수 형태를 보이게 된다.

$$r_d = -\frac{da}{dt} = p[a(t)] \times k_d \times h(C_P) = \beta_1 \times a$$
(2.6)

$$a(t) = e^{-\beta_1 t} \tag{2.7}$$

마찬가지로 촉매 활성의 함수가 2차 반응인 경우는(*p*[*a*] = *a*<sup>2</sup>) 촉매 활성 *a*는 쌍곡선함수(Hyperbolic) 형태를 보이게 된다.

$$\frac{1}{a} = 1 + \beta_2 t \tag{2.8}$$

그러나 많은 경우 확산, 흡착, 표면반응, 탈착의 일련의 촉매 반응 단 계 중에 단일의 속도 결정 단계(Rate Controlling step)를 갖지 못하고 복합 적이기 때문에 촉매의 잔여 활성을 분리해서 구하기가 어렵다고 알려져 있다.[3]. 실제 운전 중 촉매를 직접 채취하여 분석한 자료가 없고 운전 기간 동안 운전 전환율에 영향을 미치는 여러 운전 조건이 변하므로 전 환율의 변화가 운전 조건에 의한 것인지 촉매 잔여 활성의 변화 때문인지 구분기 어렵다. 따라서 현재의 운전조건에서 반응속도와 촉매 잔여 활성 을 분리하지 않고 촉매 잔여 활성 정보를 포함하는 전환율로 모형 구축이 필요하다.

### 2.1.2 기계학습

상업 촉매 반응 및 촉매 비활성화 현상은 복잡하여 명확한 규칙을 수 립하기가 어렵다. 따라서 현상 데이터를 토대로 설명할 수 있는 모형을 만들 수 있는 기계학습을 통해 촉매 반응 및 비활성화 정도를 파악해 보고 자 한다. 명확한 규칙을 규명할 수는 없더라도 현상에 대한 가설 검정 및 이를 통한 예측을 진행할 수 있을 것으로 기대해 볼 수 있다. 본 연구에서 활용한 알고리즘은 부분 최소제곱법(Partial Least Squares), 서포트벡터머 신(Support Vector Machine), 인공신경망 (Artificial Neural Network)이다.

### 2.1.2.1 부분 최소제곱법(Partial Least Squares)

부분 최소제곱법(Partial Least Squares, PLS)은 주성분 분석(Partial Component Analysis, PCA)과 유사하게 독립변수들이 서로 연관되어 다 중공선이 높을 때 주성분을 추출하여 데이터 차원을 축소함으로써 예측력 을 높이는 다변량 선형 회귀모델이다. 주성분 분석이 독립변수의 분산을 최대로 하는 축을 찾아 데이터를 전사함으로써 독립변수만 변형을 한다 면, 부분 최소제곱법은 종속 변수와 독립 변수의 관계를 잘 설명하는 축을 찾아 전사하는 방식으로 종속 변수와 독립 변수를 모두 변형한다. 이렇게 추출한 주성분들은 서로 직교하기 때문에 다중공선성이 발생하지 않는다. 또한, 변환한 주성분 변수 중 설명력이 더는 향상되지 않는 하위 몇 개의 변수를 제거하면 데이터의 차원을 줄일 수 있어 모델의 과적합을 완화할 수 있다. 다만 각각의 주성분들은 실제 독립 변수들의 영향력을 부분적으 로 반영한 변수들이기 각 조건의 영향력을 파악하기가 어렵다.

#### 2.1.2.2 서포트벡터머신(Support Vector Machine)

서포트벡터머신(Support Vector Machine, SVM)은 통계적 학습 이론 에 기초한 알고리즘으로 서로 다른 범주의 데이터를 나누는 이진 분류 모 델로서 비교적 작은 데이터 학습에 좋은 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다 [4]. SVM은 두 범주의 데이터를 나누는 경계의 폭이 최대화되도록 경계면을 학습하는 기법이다. 경계의 중심을 초평면(Hyperplane)이라 하 며 초평면에서 가장 가까운 데이터들을 Support vector로 하여 각 Support vector와 초평면 간 거리의 합인 마진(Margin)을 최대화한다. 마진이 클수 록 새로운 데이터를 분류하는데 오류가 가장 적게 된다. 간단히 선형으로 구분되기 어려운 데이터는 커널 함수를 사용하여 비선형으로 변환하거나 차원을 높여 분류할 수 있는 경계면을 찾는다. 따라서 복잡한 비선형 문 제에서도 학습이 가능하다. 또한 SVM은 회귀에도 사용할 수 있으며 이 경우는 데이터가 마진 안쪽에 자리하게 된다. SVM의 장점은 오류 데이 터에 대한 영향이 적으며 신경망 기법보다 과적합 경우가 적다. 하지만 최적 모델을 찾기 위해서는 여러 커널과 모델 테스트가 필요하며 신경망 기법과 같이 해석이 어려운 단점이 있다.

### 2.1.2.3 인공신경망 (Artificial Neural Network)

인공신경망은 사람의 신경 세포인 뉴런의 형태를 참고하여 제안된 학 습 모델로서 입력층(Input layer)과 은닉층(Hidden layer), 출력층(Output layer)으로 구성되어 있다. 각 층은 노드들로 구성되어 있으며, 입력층과 출력층은 각각의 입력과 출력 변수의 개수와 같은 노드를 갖는다. 각 노 드는 입력값에 가중치(Weight)를 곱한 뒤 편향(Bias)을 더한 후 이 값을 활성화 함수에 적용하여 다음 층의 모든 노드로 전달한다. 출력층까지 전 달된 결괏값을 실제값과 비교하여 손실함수를 이용하여 오차를 계산한다. 이렇게 순전파(Forward propagation)를 통해 연산한 후 오차를 역방향으 로 전달하여 각 뉴런의 입력값에 대한 손실함수의 편미분을 계산하고 이 를 경사 하강법을 이용해 가중치를 조정하는 역전파(Back propagation)를 함으로써 최적화된 가중치를 얻게 된다. 이러한 전통적인 역전파는 지역 최솟값(Local minimum)에 도달하기 위해 손실함수의 편미분을 계산하여 편미분 값의 반대 방향으로 가중치를 갱신한다. 편미분 값이 음수이면 가 중치에 일정한 학습률만큼 증가시키고, 양수이면 가중치를 감소시킨다 [5]. 여기에 지역 최솟값으로의 수렴 속도를 높이기 위해 탄력적 역전파 (Resilient Back Propagation)가 제안되었다 [6][7]. 탄력적 역전파에서는 일정한 학습률 대신 변동되는 학습률을 사용한다. 편미분 값의 부호가 유 지되면 학습률을 유지하고 바뀌면 감소 시켜 지역 최솟값 부근에서 이동 구간을 좁힘으로써 Overshooting을 최소화하여 최솟값에 빠르게 도달하 도록 한다.

은닉층이 2개 이상일 때는 딥러닝(Deep Learning)이라 하며 은닉층 과 노드의 수를 증가 시켜 더 복잡한 현상을 학습시킨다. 하지만 은닉층과 노드의 수가 증가할수록 연산의 수가 기하급수적으로 늘어나기 때문에 오 랜 시간이 걸리며 과적합 가능성이 커진다. 인공신경망은 학습된 모델을 활용해 패턴 인식, 분류, 회귀 분석, 예측, 최적화 등 다양한 부분에 활용하 고 있다 [5].

15

## 2.2 관련 연구

#### 2.2.1 촉매 비활성화

촉매의 비활성화 요소로는 크게 피독(Poisoning)과 파울링(Fouling), 소결(Sintering)로 나눌 수 있다. 피독은 공급원료에 포함된 불순물에 의해 촉매의 활성점이 화학적, 물리적으로 차단되어 발생한다. 파울링은 탄소 침적 등에 의한 물리적인 막힘 현상이다. 소결은 주로 고온에서 금속 결 정이나 원자가 이동해 촉매 금속 입자크기가 증가하고 이로 인해 금속의 표면적이 감소하는 현상이다 [8].

이번 연구의 대상이 되는 Bisphenol A 합성반응은 설폰산 교환기를 갖는 강산성의 양이온교환수지(Strong acidic cation exchange resin)를 촉 매로 사용한다. 다른 고분자 수지 촉매와 같이 Bisphenol A 합성반응 촉매 의 비활성화 원인으로는 활성점인 설폰산 기의 수소 이온이 금속이온에 의해 치환되어 활성을 잃거나 가수분해 등에 의해 작용기인 설폰산 기가 손실되는 탈술폰화(desulfonation)와 같은 피독 현상을 들 수 있다. 또한 고분자 물질로 인해 활성점이 있는 공극(Pores)을 막는 파울링 현상도 원 인으로 알려져 있다 [9].

Prokop 등 [10] 은 상업 운전 자료를 토대로 촉매의 비활성화 요인 을 확인하였다. 운전 기간에 따른 촉매 효율과 반응한 아세톤의 전환율을 비교한 결과 촉매의 효율 감소가 지배적이었다. 그리고 반응기 촉매 층 높 이에 따른 온도 변화를 관찰한 결과 촉매의 활성이 모든 촉매 층에서 자연 스럽게 감소하지 않고 운전 시간이 늘어날수록 반응에 의해 온도 상승이 발생하는 높이가 반응기 출구 쪽으로 이동하였다. 이는 반응기 입구부터 촉매의 활성 저하가 발생하여 시간이 지남에 따라 활성 저하 촉매 층이 늘어남을 의미한다. 또한 활성이 감소한 촉매의 활성도를 확인한 결과 반 응에 필요한 조촉매(Promoter)가 없는 촉매 수준이었으며 촉매 재생 시 신규 촉매 수준의 활성을 회복하였다. 이를 토대로 반응물에 존재하는 촉 매독이 조촉매(Promoter)를 억제하는 것이 Bisphenol A 반응 촉매의 주요 원인으로 추정하였다.

다만 미국 특허 [11]에서 언급된 Bisphenol A 반응 촉매의 촉매독으 로 알려진 Phenol 중 Hydroxy acetone 은 실제 상업 운전 자료의 반응기 촉매의 비활성화 수준을 설명하기에는 높은 당량의 농도가 필요하였다. 하지만 실제 측정된 함량은 이를 하회하여 다른 예상 물질이 있을 것으로 보았다.

Krueger 등 [12]는 반응의 부산물인 고분자량 화합물(polyphenol-type high-molecular-weight compounds)이 촉매를 막는 것을 주원인으로 보았 다. 새 촉매와 폐촉매의 반응 실험을 통한 비활성화 정도와 총이온교환용 량 측정 시 총이온교환용량 대비 비활성화 정도가 더 크게 차이 나는 점과 이온교환 평형 도달이 폐촉매에서 느리게 나타난 점을 미루어 반응물이 촉매 활성점까지 도달하는 것을 저해하는 고분자량 화합물의 존재가 촉매 비활성화의 원인이라고 추정하였다. 그리고 이러한 반응 부산물이 많이 함유된 반응기 출구물이 다시 반응기로 재순환하는 것에 대한 영향을 평 가한 결과 영향이 적음을 확인하였다. 따라서 외부의 고분자량 화합물의 침착보다는 촉매 내부에서 생성될 때 영향을 받는 것으로 파악하였다.

June 등의 특허 [13]에는 이러한 Bisphenol A 합성 촉매의 비활성화 인자를 메탄올(Methanol, CH<sub>3</sub>OH)로 구체화하였다. 이전 Berg 등의 특허 [14]에서는 조촉매(Promoter)가 담지(Doping)된 이온교환수지 촉매에서 촉매의 수명 연장을 위해서는 원료 중 알킬 알코올을 100ppm 미만으로 유지할 것을 제안하였다. June 등의 특허 [13]는 메틸 머캅탄(Methyl mercaptan, CH<sub>3</sub>SH)을 조촉매로 사용하는 제조공정에서는 아세톤 중 불순물 인 메탄올이 메틸 머캅탄과 촉매의 설폰산 기와 반응하여 촉매가 비활 성화하는 것을 제시하였다. 먼저 메틸 머캅탄과 메탄올이 산성 하에서 DMS(Dimethyl sulfide, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S)를 생성하고 다시 메탄올과 반응하여 TMS(Trimethyl sulfonium cation, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>)를 생성한다. TMS 이온은 촉매 설폰산 기의 수소이온을 치환하여 결합함으로써 촉매의 활성점을 잃게 만든다[그림 4].

$$H_3CSH + CH_3OH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2S + H_2O$$
 (DMS Formation) (2.9)



 $(CH_3)_2S + CH_3OH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3S^+ + H_2O$  (TMS Formation) (2.10)

그림 4: Catalyst Poisoning.

따라서 반응기 아세톤 원료 중에서 증류 또는 흡착을 통해 메탄올을 제거하는 방법을 기술하였다. 본 연구도 이점에 착안하여 메탄올 함량을 포함하여 반응기 전환율을 모사하고자 한다. 또한, 이러한 반응의 속도에 영향을 미치는 인자를 추가로 고려하여 반응기 전환율을 모사함으로써 반응기 촉매 수명 도래 시점을 예측하고자 한다.

#### 2.2.2 성능 모형화

여러 통계적 기법으로 반응속도론 (Reaction kinetics) 없이도 반응 기 후단 조성 예측 등에 대한 연구들이 진행 중이다. 대부분 반응기 성능 을 분석하기 위한 시료 분석의 주기가 길어 실시간 관찰이 어렵고, 이를 해결하기 위해 온라인 분석기를 설치하기에는 비용이 많이 들기 때문에 운전 정보를 토대로 조성을 예측하는 온라인 모니터링 또는 Soft sensor modeling 연구를 진행하고 있다.

Cang 등 [15]은 반응기 후단의 핵심 조성을 온라인으로 예측하는 연 구를 진행하였다. 이를 위해서 상업 반응기의 물질 수지 및 열 수지를 통해 단순화한 메커니즘을 수립하고 통계적 기법(stochastic gradient boosting Gaussian process regression)을 이용하여 예상 초기 조성을 예측하였다. 이 후 민감도 분석을 통해 반응물인 아세톤과 페놀, 생성물인 Bisphenol A는 선형적인 관계를 도출하였으며 입구 온도와 이성질체인 o,p-Bisphenol A 는 비선형 관계임을 확인하였다. 또한 다른 알고리즘을 이용하여 Bisphenol A 반응을 모형화하기도 하였다 [16]. 다만 이번 연구에서는 반응기 촉매의 비활성화는 고려하지 않았다. 입구 온도가 반응기 촉매의 비활성 화에 영향을 받고 있다는 것만 언급하였다. 대부분의 대규모 상업 공정에 서는 촉매의 비활성화가 상대적으로 느리므로 실제 상업 연속 공정 운전 에서는 반응기 촉매가 비활성화됨에 따라 온도를 올려 전환율을 일정하게 유지할 수 있도록 운전한다(Temperature-Time Trajectories) [2]. 후속공정 의 안정화를 위해 전환율이 일정해야 하기 때문이다. 이러한 특징으로 입 구 온도가 촉매 비활성화의 현상으로 나타났다. 하지만 입구 온도의 변화 는 촉매 비활성화의 결과로 나타난 것으로 촉매 비활성화의 원인이라고 보기는 어렵다. 또한 운전원이 이상적으로 전환율이 일정하도록 실시간 으로 입구 온도를 조절하지도 않는다. 따라서 촉매 비활성화에 영향을 미 치는 원인 인자를 성능 모델에 반영할 경우 예측 성능이 개선될 것으로 보인다.

Cheng 등 [4]은 촉매 활성을 모니터링하기 위해 회귀분석과 Support vector machine (SVM) method를 활용하였다. 촉매 활성을 운전 조건과 시 간의 함수로 가정하고, 시간의 경우 이차항의 운전 시간을 적용하여 단조 감소함수(Decreasing function)로 설정함으로써 시간에 따른 감소를 반영 하였다.

하지만 실제 상업 반응기 운전에서는 시간에 따라 가동률이 일정하 게 유지되지 않는다. 또한 촉매 비활성화에 영향을 미치는 인자도 시간에 따른 변동을 고려할 필요가 있다. 그리고 촉매독 제거와 같은 활동에 대한 영향을 앞선 연구에서는 반영하지 못하고 있다. 따라서 단순히 운전 시간 보다는 총 반응한 양, 투입된 촉매독의 양 등을 반영한다면 예측력이 더 높아질 것으로 기대할 수 있다.

그래서 본 연구에서는 시간에 따른 영향 인자들의 변화 결과를 촉매 비활성화에 반영하고자 누적 노출(Cumulative exposure) 변수를 사용하였 다. 촉매의 비활성화 정도는 촉매 활성점의 손실 내지는 차단된 누적 양에 비례한다. 따라서 촉매의 비활성화 인자도 누적값에 비례할 것으로 예상 한다. 촉매의 비활성화가 느리므로 온도, 함량과 같은 인자는 동일 시점에 미치는 영향은 미미할 수 있다. 하지만 장기적으로 누적 노출량은 촉매 활성을 설명하는데 주요 인자라고 예상된다. Cheng 등 [4]의 연구에서 촉 매 비활성화 함수로 사용한 운전 시간 또한 누적값이다. 누적 변수는 촉매 활성 함수의 적분식(2.5)을 이용하여 과거 촉매 비활성화에 영향을 미친

20

온도와 농도의 이력을 반영한 누적 변수를 생성하였다.

$$a(t) \approx \sum_{t=0}^{t} p[a(t)] \times A \exp\left(\frac{-E_a}{R} \frac{1}{T(t)}\right) \times h(C_P(t))\Delta t$$
(2.11)

온도는 반응 출구 온도를 절대온도로 사용하였으며, 농도의 함수는 반 응물의 농도에는 영향을 받지 않고 촉매독의 농도만 영향을 받을 것으로 가정하였다. 활성화 에너지는 본 반응과 유사한 설폰산 이온교환 수지 촉 매에 의한 MTBE 합성반응의 속도론적 연구에서 도출한 활성화 에너지를 사용하였다 [17].

# 제3장

# 연구 결과

## 3.1 데이터 전처리

예측 모형을 구성하기 위해 필요한 데이터는 [그림 5]과 같은 순서로 자료를 확보하고 정제하였다.

### 3.1.1 자료 수집

본 연구에서는 1차 반응기 전용으로 사용된 4기의 반응기의 자료를 사용하였다. 반응기 4기의 출구 흐름과 순환 유입 흐름 2개, 원료 흐름 1 개의 조성 분석 결과를 수집하였다. 반응기 조성 자료는 총 30개의 촉매 교체 이력이 포함되어 있다. 반응기의 운전 조건 자료는 반응기 출구 조성 자료 시점을 기준으로 유량과 각 반응기 전후단 온도, 압력을 수집하였다. 시료 채취 작업의 시간 변동 폭과 설비 계기의 계측값 변동을 고려하여 시 점 기준 2시간 전 평균값을 사용하였다. 각 자료는 촉매가 교체된 시점을 기준으로 운전 시간을 계산하고 반응기 촉매별 범주를 부여하여 구별하 였다.

### 3.1.2 반응기 공급 유량 추정

반응기 분석을 위한 반응기 입구 조성을 구하기 위해 병렬로 운전 되는 반응기의 각각 투입되는 공급 유량을 산출하였다. 공급 유량은 각 반응기 차압의 제곱근의 비율을 기준으로 배분하였다.



그림 5: 데이터 전처리 순서.

유량을 측정하는 여러 방법 중 차압유량계는 배관 내 유로 변경을 통해 발생 한 전후 압력차를 이용하여 유량을 측정한다. 유체가 흐를 때 통과하는 유로가 좁아지면 속도는 증가하고 압력은 감소하는 베르누이 (Bernoulli) 법칙을 따른 것으로 유량은 차압의 제곱근에 비례한다(3.1).

$$Q \propto \sqrt{dP} \tag{3.1}$$

여기에서 Q는 유량이며 dP는 전후 압력차이다. 마찬가지로 병렬로 운 전되는 2-3기의 반응기도 다른 조건이 동일하다면 반응기 차압의 제곱근 비율로 유량이 분배될 것으로 가정하고 유량 분배 비율을 산출하였다. 각 반응기는 직경과 크기가 동일하며, 연결된 배관 구성도 대칭적으로 배관 및 설비 내에서 발생하는 압력 손실은 동일하다. 또한 반응기에 충진하 는 촉매의 양도 동일하므로 유량 이외에 다른 조건은 동일하다고 가정하 였다.

반응기 공급 유량 추정 방법은 다음과 같다. 첫째, 각 반응기 가동 여 부를 판별한다. 입구 압력이 3 kg/cm 미만인 경우 운전 중지인 것으로 판 별한고 제외한다. 둘째, 각 반응기 차압을 계산한다. 단, 차압이 0.8 kg/cm 미만인 경우 비정상 수치로 판별하고 제외한다. 셋째, 단별 차압의 제곱 근의 합을 구한 뒤 각 반응기의 차압 제곱근을 나누어서 반응기별 차압의 제곱근 비를 구한다. 넷째, 각 단 총 유량에 각 반응기 차압 제곱근 비를 곱하여 반응기별 유량을 산출한다.

### 3.1.3 반응기 입구 조성

반응기 입구 조성 시료 분석 자료가 없어 반응기에 유입되는 각 흐름 의 조성과 유량으로 물질 수지를 수립하여 반응기 입구 조성을 산출하였 다. 반응기에 공급되는 흐름은 페놀과 Bisphenol A 및 그 부산물이 함유된 전 공정 순환 모액(Mother liquor)과 반응공정 후단에서 미반응 아세톤과 조촉매인 메틸 머캅탄이 페놀과 함께 회수되는 반응공정 순환액, 원료로 공급되는 아세톤이 있다. 각 흐름에서 분석에 사용한 항목은 [표 1]과 같 다. 반응기에서 조촉매의 농도는 수주에 걸쳐 감소하며, 1/2 차 반응기 입 출구에서의 조촉매 농도는 변함이 없다고 가정하고 반응기 출구의 조촉매 농도를 입구 조성 계산에 사용하였다. 각 반응기 및 공급 흐름의 시료 분 석 결과의 시점이 상이하여 일치화 작업을 실시하였다. 각 반응기의 출구 분석 결과 시점을 기준으로 선형보간법을 적용하여 반응기별 공급 유량, 조성 정보를 일치화시켰다. 확보된 자료를 토대로 물질 수지를 수립하여 반응기 입구 조성을 산출하였다.

표 1: 반응기 입구 주요 조성

Stream	주요 조성 항목
순환모액	페놀, p,p-BPA, o,p-BPA, 물
아세톤/조촉매 회수 흐름	아세톤, 페놀, p,p-BPA, o,p-BPA, 물
아세톤	메탄올
반응기 출구	조촉매(메틸 머캅탄)

### 3.1.4 시료 분석 결과 검정

집계된 흐름별 시료 분석 결과의 이상 여부를 확인하였다. 기준으로 시료 조성의 합이 100 %±0.5% 이내인지 여부와 흐름별 적정 조성 범 위를 사용하였다. 조성의 합이 정확히 100 % 가 되지 않는 이유로는 단순 입력 오류, 단위 오류, % 단위와 ppm 단위의 항목의 유효숫자 관리 차이가 있다. ±0.5% 는 유효숫자 관리 차이를 반영한 것이다. 단위 오류 입력의 경우는 % 단위와 ppm 단위의 수치가 10,000배로써 비정상적으로 큰 값 이 차이 나므로 % 단위는 100 이상, ppm 단위는 1 이하 수치를 선별하여 단위에 맞는 정상 수치로 변환하였다. 기타 조성별 범위 미달 또는 초과 한 자료에 대해서는 단순 입력 오류 또는 비정상 운전 결과로 판단하여 자료에서 제외하였다.

### 3.2 예측 모형

### 3.2.1 예상 변수 선정

반응기 전환율에 영향을 직접주는 단기 인자와 촉매 비활성화에 영 향을 줄 수 있는 장기 인자로 나누어 선정하였다.

첫째로 반응의 전환율에 영향을 직접 주는 단기 인자는 문헌과 측정 정보가 있는 변수를 반영하였다. 반응에 영향을 미치는 반응 체류 시간을 반영하는 유량과 반응속도에 영향을 미치는 반응 온도, 그리고 투입물의 농도이다. 유량은 데이터 전처리 시 산출한 반응기별 유량 정보를 사용 하였다. 온도는 조절인자인 입구 온도로 사용하였다. 출구 온도는 전환율 에 비례하여 제외하였다. 투입 농도는 반응물인 페놀과 아세톤, 생성물인 Bisphenol A와 그 부산물, 그리고 투입된 조촉매와 반응 속도에 영향을 미치는 물 함량이 있다. 물은 촉매 반응성을 저하하는 인자로 알려져 있다 [15]. 반응물의 농도는 각각의 농도를 사용하는 대신 전환율과 선택도 관 리의 지표로 사용하고 있는 페놀과 아세톤의 희석 몰 비율을 사용하였다 [4]. 여기에 해당 공정 특성상 농도가 일정하게 유지되지 않고 간헐적으로 보충하면서 변동이 발생하는 조촉매의 농도를 추가하였다. 실제 반응공정 전환율 감소 시 유량 감소, 반응물인 아세톤양 감소, 투입 온도 증가, 조촉 매 추가 투입 등을 실시한다. 따라서 투입 유량, 온도, 반응물의 비율(페 놀과 아세톤 비율), 물농도, 조촉매 농도를 전환율 변수로 선정하였다.[표

표 2: 반응 전환율 영향 독립 변수 및 종속 변수

변수	단위	내용
Flow_in	Ton/Hr	반응기 투입 유량
Temp_in	°C	입구 온도
PA	-	Phenol/Acetone Mole Ratio
H2O_in	wt%	물 입구 함량
MeSH	wt%	조촉매(Methyl Mercaptan) 함량
Conv	-	반응기 전환율

둘째로 촉매 비활성화에 영향을 주는 예상 인자로는 메탄올 함량을 선정하였다 [13]. 그리고 촉매 활성 함수(2.5)에서 온도, 농도 함수도 시간 에 따라 변하므로 촉매 활성의 산출 시 시간에 따라 누적된 값을 변수로 사용하였다. 그리고 대조를 위해 단순 운전 시간과 유량, 각 함수의 개 별 누적값을 예상 변수로 도출하였으며, 농도 함수도 반응물의 농도와 촉 매독인 메탄올 농도의 조합으로 예상 변수를 도출하였다. 메탄올의 경우 특허 [13]의 메커니즘에 따라 2개의 메탄올 분자가 작용하므로 일반적인 반응속도 법칙에 따라 메탄올 함량의 제곱 변수를 추가하였다. 또한 가동 률에 따라 비활성 된 촉매의 누적량이 변하므로 단순 농도와 유량을 곱한 절대 유량으로 세분화하였다.[표 3]

### 3.2.2 변수 선택

모형화에 앞서 촉매 비활성 인자로 선정한 예상 누적변수의 상관분 석을 실시하였다. 반응기 전환율 인자의 경우 [그림 6]과 같이 변수 간 상관계수 크기가 최대 0.42로 일반적으로 알려진 0.7 보다 낮아 다중공 선성이 발생할 가능성이 크지는 않다. 입구 온도는 촉매 활성이 감소하 여 전환율이 감소함에 따라 가동률을 낮추고 입구 온도를 높이는 운전

변수	내용
Runtime	$\sum_{0}^{t} \Delta t$
cum_F_in	$\sum_{0}^{t} f_{in} \Delta t$
cum_AC_in	$\sum_{0}^{t} C_{acetone} \Delta t$
cum_MeOH	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH} \Delta t$
cum_Temp	$\sum_{0}^{t} T \Delta t$
cum_MeOH_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{MeOH} \Delta t$
cum_MeOH_AC_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{acetone} C_{MeOH} \Delta t$
cum_MeOH_sq	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH}^{2} \Delta t$
cum_MeOH_sq_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{MeOH}^{2} \Delta t$
cum_MeOH_sq_AC_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{acetone} C_{MeOH}^{2} \Delta t$
cum_AC_in_wt	$\sum_{0}^{t} C_{acetone} f_{in} \Delta t$
cum_MeOH_wt	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH}(C_{acetone} f_{in}) \Delta t$
cum_MeOH_wt_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{MeOH}(C_{acetone}f_{in})\Delta t$
cum_MeOH_AC_wt_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{acetone} C_{MeOH}(C_{acetone} f_{in}) \Delta t$
cum_MeOH_sq_wt	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH}^{2}(C_{acetone} f_{in})\Delta t$
cum_MeOH_sq_wt_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{MeOH}^{2}(C_{acetone}f_{in})\Delta t$
cum_MeOH_sq_AC_wt_Temp	$\sum_{0}^{t} \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT}\right) C_{acetone} C_{MeOH}^{2}(C_{acetone} f_{in}) \Delta t$

표 3: 촉매 비활성화 변수 후보

 $f_{in}/C_{acetone}/C_{MeOH}/T$ : 투입 유량/아세톤 농도/메탄올 농도/출구온도(Kelvin)

방법을 취하기 때문에 유량과 이에 따른 PA ratio와의 상관성이 있을 것 으로 생각된다. 촉매 비활성화 식에서 파생하여 생성한 예상 변수들의 상관분석은 [그림 7]과 같다. 누적변수들은 모두 상관 계수가 0.88 이상 으로 매우 높은 다중공선성을 가지고 있다. 누적 변수들은 기본적으로 시간 값이 곱해진 것으로 시간에 종속되고 발산하여 단조증가 값을 갖 기 때문에 다중공선성이 높게 나온 것으로 판단된다. 하지만 기타 인자 들의 변동으로 인해 단순 운전 시간의 변화율에 영향을 미치는 만큼 가 중시간 개념으로 누적 변수가 활용될 수 있을 것으로 판단하였다. 다만 상관계수가 1.0에 가까운 변수들은 변수 간 변별력이 없음으로 제외하였 다. 운전 시간과 단순 온도 누적, 지수 온도 누적은 상관계수가 1.0으로



그림 6: 전환율 인자 상관분석.

모두 운전 시간으로 대체할 수 있다. 또한 메탄올 유량 및 온도 조합과 (cum\_MeOH\_wt, cum\_MeOH\_wt\_Temp, cum\_MeOH\_AC\_wt\_temp) 메탄 올 제곱 유량 및 온도 조합도(cum\_MeOH\_sq\_wt, cum\_MeOH\_sq\_wt\_Temp, cum\_MeOH\_sq\_AC\_wt\_temp) 각각 상관계수가 1.0으로 메탄올 유량과 메 탄올 제곱 유량 누적 변수로 대체하였다.

이로써 1차 선정된 변수는 표 4와 같다. 누적 온도 변수는 운전 시 간 변수와 t-test 시 p-value가 0.742로 유의하지 않은 것으로 확인되었다. 따라서 이번 연구에서는 운전 온도에 따른 촉매 비활성화 영향이 있는지 확인할 수 없었다.



그림 7: 촉매 비활성화 예상 인자 상관분석.

변수	내용
Runtime	$\sum_{0}^{t} \Delta t$
cum_F_in	$\sum_{0}^{t} f_{in} \Delta t$
cum_AC_in	$\sum_{0}^{t} C_{acetone} \Delta t$
cum_AC_in_wt	$\sum_{0}^{t} C_{acetone} f_{in} \Delta t$
cum_MeOH	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH} \Delta t$
cum_MeOH_wt	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH}(C_{acetone}f_{in})\Delta t$
cum_MeOH_sq	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH}^{2} \Delta t$
cum_MeOH_sq_wt	$\sum_{0}^{t} C_{MeOH}^{2}(C_{acetone}f_{in})\Delta t$

표 4: 촉매 비활성화 변수

 $f_{in}$  /  $C_{acetone}$  /  $C_{MeOH}$  : 투입 유량/아세톤 농도/메탄올 농도

### 3.2.3 모형 수립

데이터를 학습시키기 위해서 기본적으로 단위에 따른 편향을 최소화 하기 위해 데이터는 0-1로 정규화를 실시하였다. 또한, 데이터는 과적합 방지 및 최종 모델 평가를 위해 학습 세트(Training Set)와 평가 세트(Test Set)로 구분하였다. 각 세트의 비율은 75:25이다. 그리고 모델 성능 평가를 위해 학습 세트 중 일부를 검증 세트(Validation Set)로 구분하여 모델의 정 확도를 높였다. 또한, 데이터가 충분하지 않음으로 k-겹 교차 검증(k-Fold Cross Validation)을 적용하였다. k-겹 교차 검증(k-Fold Cross Validation) 은 학습 세트를 k개의 부분 세트로 구분하고 k-1개의 세트로 학습을 시 키고 나머지 1개의 검증 세트로 평가를 한다. 다음에는 다음 부분 세트를 검증 세트로 지정하고 나머지 k-1개의 세트로 학습 후 검증 세트로 평가 를 진행한다. 이렇게 k번을 반복한 후 각 검증 정확도를 평균하여 모델을 평가토록 하였다.

본 연구에서는 통계 패키지 소프트웨어 R을 이용하여 실험을 하였 다. 사용한 알고리즘은 부분 최소제곱법(Partial Least Squares), 서포트벡 터머신(Support Vector Machine), 인공신경망 (Artificial Neural Network) 이다. 각 알고리즘의 모델 학습 성능을 높이기 위해 필요한 매개변수(Hyperparameter) 조절(Tuning)은 "caret" package (Classification And REgression Training)을 통해 실시하였다. 내부 패키지로는 부분 최소제곱법은 "pls" package, 서포트벡터머신은 "kernlab" package, 인공신경망은 "nnet" package와 "neuralnet" package가 사용되었다. "nnet" package는 전통적인 역전파(Back Propagation) 알고리즘이며 단일 은닉층을 사용한다. 이에 반해 "neuralnet" package는 탄력적 역전파(Resilient Back Propagation) 알 고리즘이며 여러 은닉층을 사용할 수 있다. SVM, nnet 알고리즘은 Tuning parameter 10개를 조합하여 모델 학습을 하고 RMSE 값이 최소가 되는 Tuning parameter를 구하였다. neuralnet 알고리즘은 nnet 알고리즘의 은닉층 수를 고려하여 총 3개의 은닉층을 적용하여 모델 학습을 하였다. 종속변수는 전환율을 사용하고 독립변수는 반응 전환율 영향 변수 5개에 촉매 비활성화 예상 변수 10개를 하나씩 각각 조합하였다. 총 10개의 변수 조합에 4개의 알고리즘으로 학습을 수행하였다.

### 3.2.4 변수/모형 평가 결과

변수와 알고리즘별 학습과 평가 오차(Error) 결과는 [그림8] 과 같다. 오차는 인공지능 예측 모형의 정확도를 측정하기 위해 사용되는 대표적인 지표 중 하나인 RMSE (Root Mean Square Error)를 기준으로 나타내었다. RMSE는 모형이 예측한 값과 실제값의 차이인 오차를 모두 제곱하여 평균 값을 구한 후 다시 제곱근을 구한 값이다. 선형회귀모델인 PLS는 학습과 평가 모두에서 다른 비선형 회귀모델들보다 오차가 전반적으로 높았다.

비선형 회귀모델 중에서는 SVM이 학습 시 가장 낮은 오차값을 가 졌다. 변수 중에는 cum\_AC\_in\_wt, cum\_MeOH\_wt가 비교적 공통으로 낮 은 값을 가졌다. 하지만 평가에서는 neuralnet 알고리즘이 전반적으로 가 장 낮은 오차값을 가졌다. 학습 대비 평가의 오차 비율을 보았을 때 다른 ANN (nnet, neuralnet)의 15% 대비 SVM은 30% 수준의 차이를 보여주어 과적합의 가능성이 높을 것으로 추정된다.[표 5]

표 5: 모델 별 학습 대비 평가 오차(Error) 비율

	PLS	SVM	NNET	NEURALNET
RMSE <sub>test</sub> /RMSE <sub>train</sub>	1.025	1.302	1.143	1.159

[표 6]은 모델 및 변수 별 평가 결과를 RMSE 값으로 나타낸 것이다.



#### Errors for train set

Errors for test set



그림 8: 변수/모델 별 학습/평가(Train/Test) 오차 결과.

			TEST	
	PLS	SVM	NNET	NEURALNET
runtime	0.1111	0.0907	0.0951	0.0873
cum_f_in	0.1120	0.0902	0.0940	0.0855
cum_AC_in	0.1100	0.0890	0.0923	0.0888
cum_AC_in_wt	0.1103	0.0884	0.0893	0.0877
cum_MeOH	0.1088	0.0897	0.0931	0.0890
cum_MeOH_sq	0.1166	0.0931	0.0916	0.0943
cum_MeOH_wt	0.1093	0.0900	0.0900	0.0843
cum_MeOH_sq_wt	0.1160	0.0939	0.0919	0.0907

표 6: 모델/변수 별 평가 오차(RMSE) 결과

변수 중에는 cum\_MeOH\_wt 변수가 RMSE 0.0843으로 가장 낮은 오차값 을 나타내었다. 단순히 운전 시간 또는 유입 유량으로 추정한 것보다 정확 도가 개선되었다. 따라서 본 연구에서는 cum\_MeOH\_wt 변수와 neuralnet 알고리즘을 최종 변수와 모형으로 선정하였다. 인공신경망 모형의 가중 치 합으로 정의된 변수중요도를 보면 cum\_MeOH\_wt 변수가 가장 높은 중요도를 가지고 있다. cum\_MeOH\_wt의 중요도가 음의 값을 갖는 것은 값이 증가할 수록 종속 변수인 전환율에 반비례함을 나타내는 것으로 예 상되는 방향과 일치한다. 따라서 시간에 따른 전환율 감소의 주요 인자로 적합함을 알 수 있다 [18][그림9].

변수의 경우 가장 적합성이 높은 변수를 선정하였으며, 알고리즘의 경우에는 낮은 오차와 더불어 과적합 여부를 판단하였다. 선정된 누적 메 탄올 유량 변수 모형의 반응기 전환율 그래프 [그림11]를 보았을 때 SVM 알고리즘은 메탄올 유량 변수가 증가 시 지속 감소하지 않고 많이 증가 하는 경향을 보였다. 촉매 재생 작업을 실시하지 않는 경우 촉매 비활성 화는 지속 감소하여 전환율 또한 크게 상승하지 않을 것으로 예상된다. 따라서 SVM 알고리즘은 과적합으로 적절하지 않다고 판단하였다. nnet



그림 9: 변수 중요도.

과 neuralnet 알고리즘은 둘 다 유사하게 운전 중반 비활성화 속도가 느 려졌다가 다시 감소하는 단조 감소 형태를 보여 과적합 가능성이 높지는 않다고 판단된다. 따라서 이 중 평가 시 오차가 낮은 neuralnet 알고리즘을 최종 모형으로 선정하였다.

선정한 cum\_MeOH\_wt 변수를 학습한 neuralnet 모형의 매개변수(Hyperparameter)는 총 3개의 은닉층에 각각 5, 6, 4개의 예상 노드 수의 조합 으로 학습 후 비교한 결과 2개의 은닉층에 각각 7개, 1개의 노드가 최적으 로 도출된 모형이다[그림10].



그림 10: neuralnet 모형 매개 변수 별 오차(Error).

# 3.3 모의실험

### 3.3.1 운전 조건에 따른 수명

선정된 모형으로 운전 조건 변화에 따른 전환율의 변화를 독립변수 별로 확인하고 운전 조건 변화에 따라 운전 기간이 어떻게 변하는지 실험 을 하였다. 실험은 공정 정상 운전 가동률을 기준으로 기타 운전 조건을 고정하고 독립 변수의 값을 변화시키면서 전환율 변화를 확인하였다. 촉 매의 운전 시간은 중기에 해당하는 9개월을 기준으로 실험하였다. 각 독립 변수의 범위는 현재까지의 운전 범위를 반영하였다. 기준이 되는 운전 조 건은 [표7]과 같다. 나타낸 전환율(Conv)은 정규화된 정보로 0.42-0.95% 범위를 0-1로 나타낸 값이다.

표 7: 모의 실험 기준 운전조건

변수	기준값	최소	최대	단위
Flow_in	33	25	58	Ton/Hr
Temp_in	64	60	71	°C
PA	9	6	13	-
H2O_in	0.62	0.4	1.2	wt%
MeSH	0.7	0.5	1.2	wt%
MeOH	250	70	350	wt.ppm





독립 변수별 전환율과의 관계는 [그림11]과 같다. 공급 유량(f\_in)은 증가할수록 체류 시간이 감소하여 전환율이 감소한다. 입구 온도는 촉매 활성이 감소함에 따라 전환율을 유지하기 위해 입구 온도를 올려주는 운 전 방법과 일치한다. PA ratio(Phenol/Acetone)는 페놀 함량이 증가할수록 기타 불순물의 함량을 낮춰주어 전환율이 증대된다. 또한 상대적으로 아 세톤의 함량이 감소하므로 부하가 감소하여 전환율이 증대된다. 조촉매 (MeSH)는 증가 시 전환율이 증가한다. 다만 조촉매 농도 범위 내 전환 율에 미치는 영향은 ± 0.1 수준으로 미미하다. 물(H2O) 함량은 증가 시 전환율을 감소시키는 인자로 알려져 있으나 상반되는 결과를 나타내고 있다. 이것은 촉매 수명 도래로 인해 전환율이 감소하면 반응기 전단 정 제탑에서 물 함량을 최소화하여 공급하는 운전 방법에 기인하는 것으로 추정된다. 공급 온도(t\_in)도 마찬가지로 전환율이 감소할 때 전환율 유지 나 개선을 위해서 온도를 상승시키는 운전 방법 때문에 전환율과 반비례 관계로 나타난 것으로 추정된다. 또한 페놀에 물 함량이 증가할수록 용해 도가 높아져 고분자량 물질을 용해함으로서 촉매 막힘 현상을 방해하여 전환율의 개선이 있을 가능성도 있다. 하지만 본 연구의 방법으로는 확인 할 수는 없다. 메탄올은 노출 누적량이 증가함에 따라 예상한 대로 전환율 이 감소함을 확인할 수 있다.

다음으로는 독립 변수별 조건 변동 시 운전 시간에 따른 전환율 변화 추이를 확인하였다.

먼저 메탄올 함량과 유량 변동 시 운전 시간에 따른 전환율 변화추이 는 다음과 같다[그림 12]. 반응기 공급 유량은 메탄올 함량이 각 250ppm, 70ppm과 반응기 공급 유량이 33Ton/hr (반응기 3기 운전), 48 Ton/hr(반 응기 2기 운전) 기준으로 실험을 하였다. 실험 결과 반응기 2기 운전으로 250ppm의 메탄올이 지속 유입될 때는 정규화된 전환율이 0.8 수준에서

#### **Simulation for MeOH**



그림 12: 메탄올 함량에 따른 반응기 운전 기간.

0.1 수준(실제 전환율은 0.85 수준에서 0.47 수준)까지 도달하는 데 약 20 개월이 소요되었다. 하지만 70ppm으로 유입될 때는 동일 유량에서 약 70 개월까지 연장되는 것을 확인할 수 있다. 또한 메탄올이 250ppm 유입될 때 운전 반응기가 2기에서 3기로 늘어나서 유량이 33% 감소할 경우 20 개월에서 32개월 정도까지 수명이 연장되며, 메탄올이 70ppm 유입될 때 는 70개월에서 116개월 정도가지 수명이 연장된다. 반응기에 유입된 총 촉매독의 양에 비례하여 촉매의 수명이 결정됨을 확인할 수 있다.

P/A ratio는 높을수록 운전 중반에 전환율이 소폭 높음을 알 수 있다 [그림 13]. 하지만 촉매 수명 후반에는 P/A ratio 변화에 따른 영향은 미미 하다. 따라서 촉매 비활성화에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

조촉매인 MeSH 함량은 높을 수록 전환율이 일정한 속도로 감소한 다. 하지만 촉매 수명의 중후반인 약 22개월 이후부터는 차이가 미미하여



#### Simulation for Phenol/Acetone ratio

그림 13: P/A Ratio에 따른 반응기 운전 기간.

촉매 수명 주기에는 영향을 주지 않는 것으로 판단된다[그림 14].

다만 물 함량은 0.6% 대비 1.0% 일 때 촉매 수명에 도달하는 기간이 약 10% 수준 소폭 증가함을 알 수 있다. 다만 물 함량이 낮은 경우 촉매 수명 초기에 전환율 감소가 빠르게 일어난다. 낮은 물 함량으로 인한 높은 반응성으로 초기 촉매 비활성화가 급격히 이루어지기 때문으로 보인다 [그림 15].

### 3.3.2 운전 반응기 잔여 수명 예측

현재 운전 중인 반응기의 잔여 수명을 예측하는 절차는 다음과 같 다. 반응기의 수명은 시간에 따른 메탄올의 누적 노출량 프로파일과 촉매 교체 직전 운전 조건 정보로 구축한 모형을 통해 예측할 수 있다. 첫째, 현 재까지의 시간에 따른 메탄올 누적 노출량(cum\_MeOH\_wt)을 산출한다.



그림 14: MeSH 함량에 따른 반응기 운전 기간.

원료의 정기 분석 결과와 아세톤 유입 정보를 통해 산출할 수 있다. 둘째, 현재 이후 예상되는 메탄올 누적 노출량을 산출한다. 예상되는 유입 메탄올 함량과 계획 가동률을 통한 아세톤 유입량으로 시간에 따른 누적 량을 산출할 수 있다. 셋째, 현재까지와 예상 데이터를 합하여 시간에 따른 메탄올 누적 노출량(cum\_MeOH\_wt) 프로파일 데이터를 만든다. 넷째, 반 응기 촉매 교체 전 유지할 운전 조건을 선정한다. 촉매 활성이 감소하여 촉매 교체가 필요한 시점에서의 운전조건으로 한계 가동률에서의 유량과 Phenol/Acetone Ratio 등이다. 다섯째, 해당 정보를 구축된 모형에 입력하 여 계산하면 운전 시간에 따른 전환율 프로파일을 얻을 수 있다. 전환율이 최소값으로 수렴하는 시점이 해당 반응기의 예상 수명이다. 이 정보를 통 해 촉매의 교체 예상 시기를 추정하고 촉매 교체 계획에 반영할 수 있다.



그림 15: H2O 함량에 따른 반응기 운전 기간.

### 3.3.3 수명 연장에 따른 예상 효과

촉매독인 메탄올 함량에 따른 촉매 수명 예측으로 메탄올 함량 감소 활동에 대한 기대효과를 정량적으로 산출할 수 있다. 먼저 촉매독인 메탄 올 유입 감소에 따른 촉매 수명의 변화는 [그림 16]과 같다. 메탄올 함량과 공급 유량이 적을수록 촉매 수명이 늘어남을 알 수 있다. 이를 토대로 메 탄올 함량을 줄일 때 이에 따른 촉매 수명 증가를 산출할 수 있다.

다음으로 반응기 한 기당 촉매 교체 연장에 따른 개선 효과는 [그림 17]과 같다. 촉매 수명 연장에 따른 촉매 교체 주기가 연장되는 경우 개선 효과는 크게 생산량 증가에 따른 이익과 촉매 교체 비용의 감소이다. 생 산량 증가는 촉매 교체 기간 반응기 운영 대수 감소에 따른 10%의 생산성 감소를 기준으로, 운전 20개월 대비 증가한 양에 제품 한계이익을 곱하여 연간비용으로 환산하였다. 기준은 시간당 18.1톤/시간 생산에 한계이익 20만 원/톤을 사용하였다. 비용은 촉매 및 교체 작업 비용 등으로 회당 2 억 원을 반영하였으며 주기 연장에 따른 효과만 반영하였으며, 이 또한 20 개월 대비 절감액을 사용하였다.



**Estimated Catalyst life span** 

그림 16: 메탄올 함량에 따른 촉매 수명.

예를 들어 메탄올 250ppm에서 70ppm으로 절감 시 촉매 수명은 20 개월에서 70개월로 연장된다. 그러면 [그림 17]에서 20개월 대비 70개월 에서의 총개선액은 반응기 1기당 연간 1.8억 원이다. 이를 토대로 총 6기가 개선될 것으로 가정할 경우 연간 10.8억 원의 개선 효과가 기대된다. 따라 서 메탄올 함량을 250ppm에서 70ppm으로 절감하기 위한 시설 및 운영 투자비와 비교하여 경제성 평가를 할 수 있다.



그림 17: 촉매 교체 주기에 따른 개선 비용.

# 제4장

# 결론 및 고찰

본 연구에서는 촉매 수명 변화를 운전 시간이 아닌 촉매독 함량 변 동으로 예측할 수 있도록 모형화하였다. 장기간 서서히 이루어지는 촉매 비활성화를 설명하기 위해서 장기간 촉매독에 노출된 촉매의 운전 이력 을 누적 변수 형태의 지표로 나타내었다. 촉매독 누적 변수를 통한 반응기 전환율 모형은 단순히 운전 시간에 따른 모형보다 정확도가 개선되었다. 실험 결과 촉매독인 메탄을 함량이 기존 평균 250ppm에서 70ppm 수준까 지 감소 시 촉매 수명이 20개월에서 70개월까지 연장되는 것으로 예측되 었다. 그리고 공급 유량이 작을수록 수명이 늘어나므로 촉매로 유입되는 촉매독의 총량에 따라 촉매의 수명이 영향받는 것을 확인할 수 있었다.

이 결과를 토대로 메탄올 저감 활동에 대한 결과로 촉매 수명이 개 선될 때 촉매를 적기에 교체할 수 있도록 촉매 예상 수명 정보를 제공할 수 있게 되었다. 또한 메탄올 감소 활동에 대한 기대 효과를 정량적으로 산출하여 메탄올 저감 투자 활동에 대한 경제성 평가가 가능하게 하였다. 그리고 본 모형은 운전 기간 중 메탄올 함량이 변하더라도 누적 이력 지표 에 반영되어 잔여 수명을 추정할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구를 통해 반응기 촉매 수명에 대해 예측할 수 있었지만, 자료 수집의 제한으로 연구 설계와 결과에 한계가 있었다. 따라서 모형의 성능 향상과 반응 공정 전체의 평가를 위해 추가적인 활동 및 연구가 필요하다. 첫째, 시료 분석 정보의 시차로 인한 오차를 최소화하는 방안 연구가 필요하다. 본 연구에서는 유입 흐름별 시차를 극복하기 위해 선형보간법 을 사용하였다. 오차를 줄이기 위해 뉴턴이나 스플라인 등과 같은 개선된 보간 기법을 활용하거나 해당 단위 공정별 예측 모형을 구축하여 추정된 정보를 활용해 볼 수 있다. 하지만 이러한 데이터 분석 기법에 앞서 데이 터 확보 절차를 개선하는 활동을 통해 근본적인 원인을 제거하는 것이 더 바람직하다. 이번 반응 공정의 경우 현장에서 단위 공정별로 동시 수집이 필요한 구간에 대해서는 동시에 시료를 선 확보 후 차례대로 시료 분석 하는 방법을 제안해 볼 수 있다. 개선된 데이터 분석 기법 적용과 더불어 데이터를 생성 방법에 대한 검토도 진행해보고자 한다.

둘째, 누적 변수는 수렴하지 않고 발산하는 시간 인자가 포함되어 있 어 시간의 영향을 많이 받는다. 따라서 예상 인자가 시간에 영향받지 않고 인과관계를 밝힐 수 있도록 각 데이터를 차분한 회귀 모형을 비교하는 연구가 필요하다. 다만 예비 실험 결과, 분석 오차와 같은 노이즈가 많아 회귀 분석의 설명력이 아주 낮아서 본 연구에서 비교하지는 못했다. 따 라서 향후 체계적인 데이터 확보 규칙과 전처리 방안을 보완하여 차분을 통한 모형을 수립하여 비교 분석하도록 하겠다.

셋째, 응답이 느린 프로세스의 경우 장기변화를 예측할 수 있는 최 신의 기계학습 알고리즘이 나와 있다. LSTM(Long Short-Term Memory) 경우 이전 응답을 저장하고 활용함으로써 장기변화를 학습하는데 적합한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 결측 데이터가 많아 시계열화 하기 어려워 수행하지 못했다. 향후 차분 모형과 더불어 비교하는 연구를 진행 해보고자 한다.

넷째, 운전 중 촉매의 재생 효과에 대한 연구가 필요하다. 반응기 운 전 중 촉매 활성은 비가역적으로 가정하였으나 실제 공정 운전 중 가동률 감소나 장기 저장을 위한 희석 후 전환율이 개선되는 경향이 존재한다. 따라서 촉매 비활성화 연구에 이러한 부분을 반영하여 예측 정확도를 높 이고, 운전 중 재생 효과를 줄 수 있는 작업 방법을 고안하여 반응기 운영에 실질적인 개선으로 이루어졌으면 한다.

다섯째, 반응 공정 전체의 촉매 주기 최적화를 위해 2차 반응기 모 형화를 실시하고자 한다. 2차 반응기의 입구 조성이 1차 반응기의 출구 조성의 조합을 통해 산출되므로 1차 반응기 모형화 선행이 필요하였다. 2 차 반응기는 운전 조성 범위가 달라 1차 반응기와 다른 모형이 필요하다. 특히 메탄올 함량은 1차 반응기 후단 조성 파악이 불가하여 1차 반응기 유입 농도를 가지고 모형화할 수밖에 없다. 따라서 1차 반응기와는 다른 수명 예측 모형을 구축할 예정이다. 그리고 현재의 6기의 반응기 조합을 모사하여 운영 효율화하는 연구로 확장할 예정이다.

# 참고 문헌

- S. Szépe and O. Levenspiel, "Optimal temperature policies for reactors subject to catalyst deactivation—i batch reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 23, no. 8, pp. 881–894, 1968.
- K. Hashimoto and J. Smith, "Elements of chemical reaction engineering, h. scott fogler, prentice-hall ptr, 1999 (isbn: 0-13-531708-9), 967 pp., price£ 66.99, hardback.," *Book reviews*, vol. 75, no. 221, p. 222, 1999.
- [3] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons, 2011.
- [4] L. Cheng, Y. Li, H. Yang, and N. S. Wang, "Online monitoring of catalyst activity for synthesis of bisphenol a," in *Life System Modeling and Intelligent Computing*, pp. 45–51, Springer, 2010.
- [5] A. K. Jain, J. Mao, and K. M. Mohiuddin, "Artificial neural networks: A tutorial," *Computer*, vol. 29, no. 3, pp. 31–44, 1996.
- [6] W. Schiffmann, M. Joost, and R. Werner, "Optimization of the backpropagation algorithm for training multilayer perceptrons," *University* of Koblenz: Institute of Physics, 1994.
- [7] F. Günther and S. Fritsch, "Neuralnet: training of neural networks.," *R J.*, vol. 2, no. 1, p. 30, 2010.
- [8] C. N. Satterfield, "Heterogeneous catalysis in industrial practice," 1991.
- [9] W. Balcerowiak and K. Terelak, "The thermoanalytical determination of deactivation types of cation-exchanger catalyst's," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 18, no. 2, pp. 271–276, 1980.

- [10] Z. Prokop, L. Hanková, and K. Jeřábek, "Bisphenol a synthesismodeling of industrial reactor and catalyst deactivation," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 60, pp. 77–83, 2004.
- [11] E. J. Pressman and S. J. Shafer, "Method for making bisphenol," May 9 1995. US Patent 5,414,151.
- [12] A. Krueger, W. Balcerowiak, and E. Grzywa, "Reasons for deactivation of unpromoted polymeric catalysts in bisphenol a synthesis," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 45, no. 1, pp. 11–18, 2000.
- [13] R. L. June, R. L. Blackbourn, E. D. Allan, and J. L. Buechele, "Process for the production of bisphenols," July 7 1998. US Patent 5,777,180.
- [14] K. Berg, G. Fennhoff, R. Pakull, H.-J. Buysch, B. Wehrle, A. Eitel, C. Wulff, and J. Kirsch, "Bisphenol synthesis on modified ionexchange resins using specially purified carbonyl compounds," July 14 1998. US Patent 5,780,690.
- [15] W. Cang and H. Yang, "Hybrid soft sensor modeling for bisphenol-a synthesis reaction process," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, vol. 14, no. 6, p. e2378, 2019.
- [16] W. Cang, L. Xie, and H. Yang, "Modeling of bisphenol a condensation reaction based on ukf algorithm," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 48, no. 8, pp. 827–830, 2015.
- [17] J.-H. Park, H.-G. Cho, J.-S. Shin, N.-C. Park, and J.-S. Kim, "A kinetics study on mtbe synthesis reaction with ion exchange resin catalysts," *Korean Chemical Engineering Research*, vol. 33, no. 1, pp. 19–19, 1995.
- [18] J. D. Olden and D. A. Jackson, "Illuminating the "black box": a randomization approach for understanding variable contributions in artificial neural networks," *Ecological modelling*, vol. 154, no. 1-2, pp. 135–150, 2002.

# Abstract

# Prediction of the Catalyst Life Span in Bisphenol A Reactor through Cumulative Exposure of Catalyst Poison

Taeho Kim Graduate School of Practical Engineering Seoul National University

In chemical plants, the catalytic reaction process is a key factor that determines the productivity, yield, and quality of the plant. For stable production and quality, it is necessary to minimize fluctuations in the reaction process by maintaining the life of the catalyst for a long time. Recently, in the Bisphenol A process, activities are underway to reduce methanol components that act as a catalyst poison in acetone. Therefore, by simulating the reaction process performance according to the methanol content, basic data necessary for the management of the methanol reduction goal and catalyst replacement plan are secured. However, it is difficult to explain the degree of catalyst deactivation over a long period of time only with the methanol content at this point. Therefore, the total amount of methanol flowed into the reactors so far, which is a cumulative exposure history of the catalyst poison, was used as an explanatory variable to explain catalyst deactivation. Since the activity of the catalyst cannot be measured directly, the reactor conversion rate was selected as a dependent variable, and machine learning (PLS, SVM, ANN) was performed by combining the explanatory variable of the reactor conversion rate and the catalyst deactivation variable. As for the expected catalyst deactivation variable, a candidate group was created by combining the temperature, flow rate, and acetone that influence methanol's reaction with the catalyst. As a result of the experiment, the error of the model using the methanol cumulative flow rate variable was the smallest, and the accuracy of the nonlinear regression model was higher than that of the linear regression model. The effect of the temperature could not significantly explain catalyst deactivation because the variance was small. As a result of simulating the cumulative value with methanol content, it was predicted that the reactor conversion rate would be maintained from 20 to 70 months if it was reduced from 250 ppm to 70 ppm.

**Keywords :** Cumulative Exposure, Catalyst Deactivation, Machine Learning, Bisphenol A

**Student Number : 2020-20040**