

PET 연속 중합의 마지막 단계에서 사용되는 반응기들

Reactors for Use in the Final Stage of Continuous Polymerization of PET

윤 관 한*·박 오 옥*

서 론

합성 고분자는 크게 축합중합반응과 부가중합 반응으로 생산되며 전자의 예로서는 poly(ethylene terephthalate) (PET), nylon 6, nylon 6-10, polycarbonate 등을 들 수 있다. 그중에서도 PET는 1953년 미국의 Du Pont사에서 개발된 이후¹ 합성섬유의 대중으로서 그 수요가 매우 크며, 1966년 사출 성형용 PET²가 소개된 이후로는 engineering plastics 으로서도 그 수요가 증가하고 있어 산업적으로 매우 중요한 합성 고분자의 하나이다. PET는 TPA process에 의하여 회분식 또는 반연속식으로 생산되고 있으며 실제 운전에 있어서 큰 문제점은 없는 것으로 알려져 있다. 다만 고효율 중합의 한 방법으로서 대량 생산을 위한 연속 공정의 도입을 위하여 단계적인 반응 공정의 이해 뿐 아니라 그 설계 및 해석이 진전되어야 할 것으로 생각된다. 따라서 본 총설에서는 다음 장에서 설명되고 있는 바와 같이 PET 생산 공정 특히 마지막 공정에서 활용되고 있는 여러 종류의 finisher 들을 정리 보고함으로서 PET 연속 생산 공정의 개발, 연구 뿐 아니라 비슷한 축중합고분자 반응에의 활용에 기여코자 하는 것이다. 먼저 2장에서는 PET 생산 공정에 대한 개략적 설명과 각 공정에서의 문제

점을 정리하였고 4장에서는 finisher로 사용되고 있는 반응기를 크게 3가지로 나누어 각각의 특성 및 동작 원리에 대하여 고찰하였다. 이어서 5장에서는 동 반응기의 동작에 있어서 공통적으로 고려되어야 할 사항을 요약하였으며, 6장에서는 지금까지 해온 PET 연속중합의 마지막 단계에 대한 modeling에 대해 간단히 언급하였고, 마지막으로 7장에서 앞으로의 연구 방향에 대하여 간략히 언급하고자 한다.

PET 생산공정

공업적으로 TPA process에 의한 PET 생산 공정은 Table 1과 같이 대별할 수 있다. 여기 나타난 값들은 단지 개략적인 크기만 표시하는 것으

Table 1. TPA process에 의한 PET생산공정

단계	중합도	점도 (p)	압력 (atm)	온도 (°C)	축매
Esterification	1-2	3-5	1	250	무
Prepolymerization	30	40	vacuum	260	사용
Polycondensation	100	8000	High vacuum	280	사용

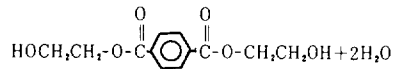
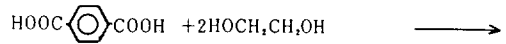
* 한국과학기술원 화학공학과(Kwan Han Yoon and O Ok Park, Dept. of Chem. Eng., Korea Adv. Inst. of Sci. & Tech., P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul, Korea)

로 절대적인 값은 실제 공정마다 다르다.

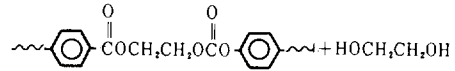
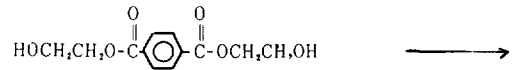
첫번째 단계에서는 terephthalic acid(TPA)가 ethylene glycol(EG)과 분자수 비에 있어 1:1.8 정도로 반응하여 bis-2-hydroxyethyl terephthalate (BHET)를 형성하게 되는데,³이 경우 반응 속도는 충분히 빠르고 부산물인 물의 제거 또한 큰 문제가 없는 것으로 알려져 있다. 여기서 만들어진 BHET 또는 oligomer가 두번째 단계인 prepolymerization 반응기에서 진공 및 상당히 높은 온도에서 축합 반응이 되면서 EG가 부산물로 나오게되며 전체적으로 평형을 이루는 가역반응이므로 EG의 제거가 정반응 속도를 증가시키는 주요인으로 작용하게 된다. 이 단계에서는 산업적인 다른 고분자 중합반응에서 나타나는 열전달, 혼합, 물질이동의 문제들도 물론 고려되어야 하지만 그리 큰 문제점 없이 운전될 수 있는 것으로 알려져 있다. 하지만 마지막 단계인 polycondensation 반응기에서는 기본적으로 제2단계와 비슷하나 중합도가 크게 증가함에 따라 반응물의 점도가 크게 증가하게 되고, 이에 따라 혼합이 점점 어려워질 뿐 아니라 반응 생성물인 EG의 diffusivity가 감소하게 되어 그 제거가 점점 어려워지게 되는 점이 다르다. 이러한 경우 EG의 높은 농도는 역반응 속도를 증가시키게 되어 생성 고분자의 중합도가 일반 반응기로서는 기대한 값으로 끌어올리기가 어렵게 되는 것이다. 효율적인 EG 제거 뿐 아니라 기타 수반되는 열전달, 혼합, 물질 이동 등의 원활한 수행을 위하여 다음장에서 설명하는 바와 같이 여러 종류의 finisher가 고안되어 왔고 실제로 상당히 유효하게 사용되고 있으나, 그 작동원리에 있어서 기초적 연구가 미진하여 동 반응기의 개선 및 새로운 형태의 반응기 개발에 여러가지 어려운 점이 많은 게 사실이다. 따라서 지금까지 알려진 여러 형태의 반응기를 크게 3가지로 나누어 그 기본적인 특성과 조작 원리를 설명하고 앞으로의 연구 방향을 모색해 보고자 한다.

Reaction mechanism

Esterification



Polymerization



Reactor Types

Wiped-Film Reactor

현재 사용하고 있는 가장 간단한 wiped-film reactor는 single-screw devolatilizing extruder⁴이다. 이것은 이미 1956년 Dow Chemical⁵에 의해 patent화 된바 있어 그 역사가 오래이고 그 이후 Monsanto Co.⁶ 등에서 연구한 바 있으나 그 기본 원리는 거의 비슷하다. 이것은 screw의 중심부분 즉 devolatilizing section이 입구부분이나 출구부분보다 더 깊어서(Fig.1)⁷ 그 channel은 단지 부분적으로 채워져있다. 조작의 기본 원리를 살펴보면 반응 mixture의 bulk가 screw나 blade를 가진 rotor에 의해 tubular vessel을 따라 이동하면서 반응이 진행되고 (Fig.2), 반응 mixture의 일부가 커다란 surface area를 가진 film의 형태로 vacuum에 노출되어 여기서 byproduct는 농도차에 따라 이러한 surface를 통해 연속적으로 제거됨으로서 bulk상의 반응을 정방향으로 추진 할

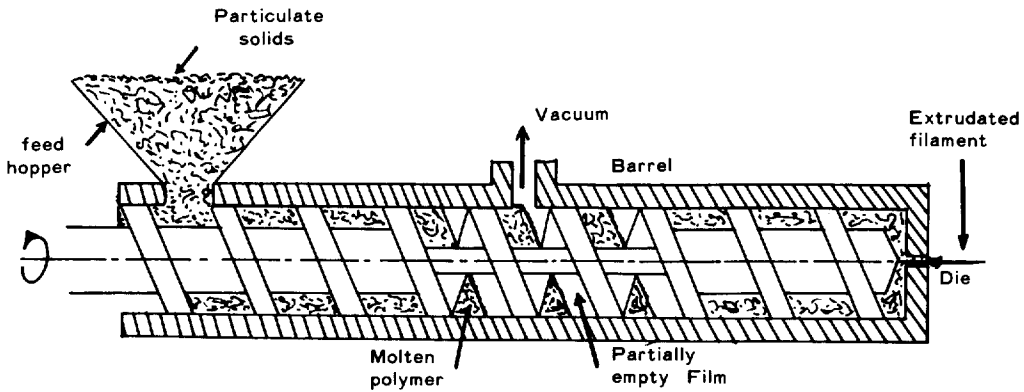


Fig. 1. Schematic view of typical screw extruder.

수 있게 되는 것이다. Byproduct depletion을 막고 film을 따라 어떤 방향에서도 diffusion에 대한 maximum driving force를 유지하기 위해 film의 각 point는 screw나 rotor회전에 의해 축위치에서 bulk와 주기적으로 remix 되어진다. Wiped-film reactor로서 사용되고 있는 또 다른 압축기로는 twin screw extruder (Fig 3.)를 들 수 있다. 이러한 twinscrew extruder는 single extruder의 polymer conveying 특성의 향상 이외에도 screw는 주기적으로 새로 형성된 고분자내에 온도 gradient를 최소화 할 수 있다. 기본 조작용은 single screw extruder와 같고 다른점은 twin-screw에 의한 것이기 때문에 conveying 효과가 더 좋고 film exposure time이 절반으로 줄어든다. 이와같은 extruder type들의 특성을 보면 film surface area가 연속적으로

재생산 된다는 것이다. 이러한 얇은 surface layer의 연속적 재생산은 polymer의 mixing 정도와 mass transfer를 증가시켜 결국 byproduct의 제거를 도와주고 나아가서는 고분자 중합 반응 속도를 빨리 해준다.

Agitated-Film Reactor

높은 점도 물질의 교반과 이송 및 반응을 동시에 진행시키는 또 다른 방법의 하나로서 많은 disk를 가지는 2개의 agitator 축으로 이루어진 Du Pont type의 polymer finisher⁹가 Fig.4에 보이고 있다. 조사되어지는 변수는 disk 지름, rotator 속력, disk tip과 vessel벽 사이의 clearance 그리고 viscosity, surface tension 그리고 반응속도 상수 및 평형상수이다. 이와같은 장치는 nylon66, nylon610, polyethylene terephthalate, polyurea 그리고 polycarbonate 등의 liquid 상태의 polycondensation에 사용된다. operating원리를 보면 PET 중합시

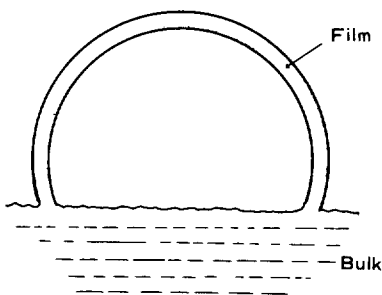


Fig. 2. Cross section of single screw extruder with one-start screw.

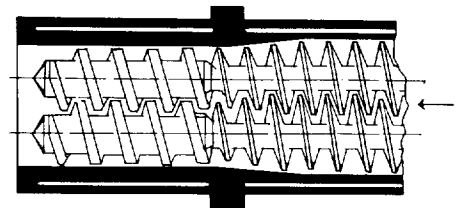


Fig. 3. Twin-screw reactor for high viscosity materials.

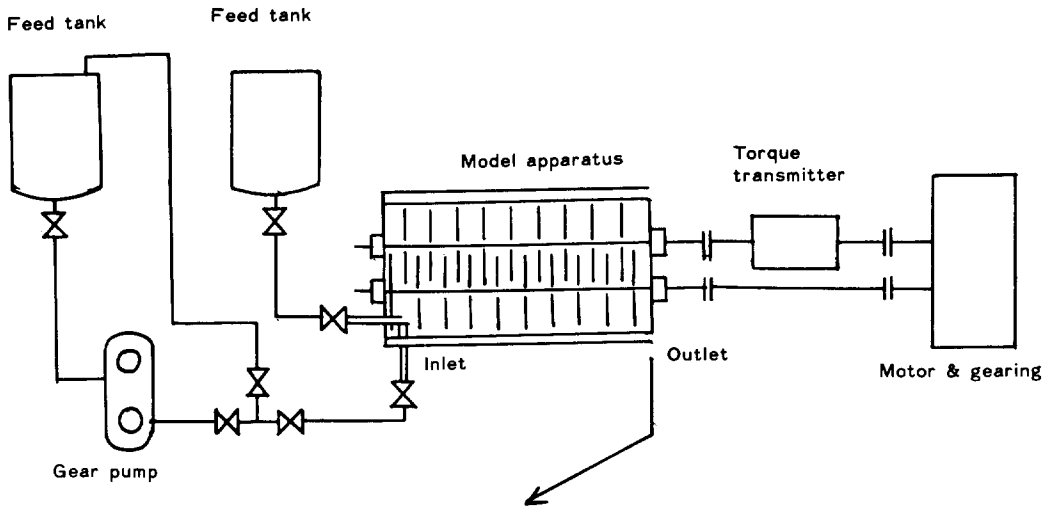


Fig. 4. Du Pont type polymer finisher with two agitator axes.

두개의 feed tank로 부터 TPA와 EG가 reactor로 주입되고 disk가 교반되면서 반응이 진행된다. 이때 반응물이 reactor내부에 30%~70% 정도 채우고 반응이 진행된다. 그러므로 gas phase가 존재하고 연속적으로 byproduct가 제거되며 다만 extruder와는 달리 conveying 효과가 없기 때문에 pump에 의해 product가 유출된다. 이와같은 장치에서는 hold-up, power consumption과 mixing time, residence time distribution, dead space, surface renewal action 등이 중요하게 고려되고 있다. Fig 5에 보이고 있는 장치¹⁰는 disk type reactor와 operating 원리가 같고 단지 reactor 내부의 agitator가 다르다. 이와 같은 것은 mixing^{10,11} 효과를 주기위해 고안되었다고 볼 수있다. PET 중합에 있어서 반응물의 mixing이 중요한것은 mixing에 따라 byproduct인 EG의 농도가 uniform 해져서 diffusion¹²이 잘 되기 때문이다. 그러나 extruder와는 달리 reactor 내부에 agitation 효과가 매우 적은 dead space가 존재하는게 흠이다. 이러한 dead space 내에 있는 polymer는 active한 surface renewal action을 하지 못하여 더 이상의 반응을 하지 못하게되고 반응기 내에서의 체류시간이 길어지게 되어 degradation 등의 부반응을 유발할 수 있다. 전체적

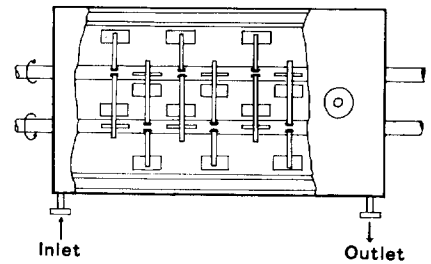


Fig. 5. Continuous reactor with two agitator rotor.

으로 볼때 앞에서와 같이 polymerization final stage에서 byproduct의 신속한 제거가 반응의 key point가 되는 것은 마찬가지이다.

Natural Falling Type Reactor

연속적으로 교반되는 thin-film 장치는 1940년대 초에 스위스의 Dr. Hans Muller에 의해 효율적 drying을 위한 장치로서 처음 고안되었고 1960년대 말에 polymeric material에 대한 reactor로 수정, 개발되었다. 모든 thin-film evaporator^{13~15}는 3개의 중요한 부분으로 크게 나누어진다. vapor body assembly, rotor, 그리고 drive system. operating 원리를 보면 heated zone 위에 있는 feed nozzle로 product가 들어가고 rotor에 의해 이동

되고 inner heat transfer surface를 지나 떨어지게 된다. 이러한 evaporator는 feed nozzle로부터 product outlet nozzle까지 liquid thin film을 형성하고 product로부터 제거된 volatiles들은 liquid 흐름의 반대 방향으로 top에 있는 vapor nozzle를 통해 나간다. thin film 장치에서 natural falling film(Fig.6)의 형태 또는 보다 더 advanced 된 agitated film의 형태에 있어서 liquid film은 film의 surface to volume ratio와 좋은 열전달 때문에 많은 어려운 공정 문제의 해결에 분명한 조건을 부여한다. agitated-film 원리는 thin-film evaporator에서 폭넓은 용도가 발견되어 왔다. 이러한 thin-film evaporator는 heated tube의 내부 surface를 따라 high turbulence의 thin, liquid film을 만드는 rotating element로 장치 되어졌다. 이와같은 장치의 장점을 보면 heated zone에서의 짧은 residence time과 rotor에 의한 turbulence와 product의 thin layer에 의한 높은 heat transfer coefficient로 side reaction과 decomposition이 별로 일어나지 않으므로 짧은 residence time으로도 높은 yield를 얻을 수 있다. 또 직선적인 rotor blade를 가볍게 pitched

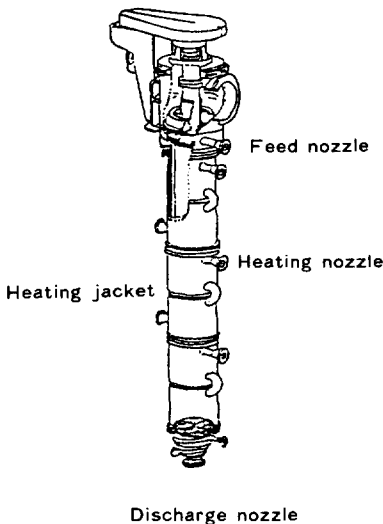


Fig. 6. Vertical thin-film evaporator.

blade로 대체했을 때 axial film flow를 가속시킬 수 있어 점도가 높은 물질의 경우라도 film의 평균 두께를 줄이는 게 가능하다. 그러나 전체적으로 장치가 커져 장치비가 많이 드는 단점이 있다.

Operating 하는데 있어서 고려할 문제점들

Heat Transfer

만일 열전달이 양호치 못하여 polymer 와 vessel wall 사이의 온도 차이가 많이 생기면 전체적인 열전달량은 증가하지만 polymer 내에 non-uniform temperature distribution을 이루게 되어 bulk phase에서 중합 속도를 조절하기 어렵기 때문에 좋지 못하다. 국부적으로 나타날 수 있는 높은 온도의 영역에서는 그 부분의 polymer가 기대되는 분자량보다 더 높은 분자량을 보일 수도 있다. 또한 허용되어진 온도 level 보다 높은 온도에서는 분해반응이나 예기치 못한 여러 부반응을 일으키게 되어 기대되지 않는 부산물을 낼 수도 있다.

High Rate of Shear

높은 shear rate를 유지하는 일은 viscous non-Newtonian product를 다루는 데 있어서 apparent viscosity가 shear rate의 증가에 따라 감소하게 됨으로 동력을 줄일수 있어 좋은 공정조건을 준다. 이러한 apparent viscosity의 감소는 flow의 좋은 개선을 주고 heat 그리고 mass transfer를 크게 가속화시킨다. 결과적으로 byproduct의 신속한 제거가 이루어진다. 따라서 온도, 반응의 변화에 따라 반응물의 유변학적 성질의 명확한 규명이 이러한 반응기 설계 내지 운전에 기초적인 자료를 제공하여 주게 되는 것이다.

Rotation Speed

Rotor speed는 film thickness나 residence time에 거의 효과가 없다. 그러나 rotor speed가 빨라짐에 따라 surface renewal action이 빨라지기 때문에 부산물의 제거에는 상당한 도움이 된다.

끝으로 언급하지만 결코 사소한게 아닌 중요한 문제는 각 고분자는 반응 조건마다 각기 다른 물

성을 보이므로 예를 들면 평형상수, 반응속도, 부산물의 diffusion 속도 등의 차이를 보임으로서 반응기 설계 및 운전에 있어 기초적 kinetic 자료의 수집이 필수적이다. 불행한 일이지만 앞서 언급한 것과 같이 반응도중 특히 마지막 단계에 이르면 반응 환경이 크게 달라지므로 순수 kinetics와 여타 영향을 구분하기 매우 힘들다. 따라서 high conversion에서의 순수 kinetics의 연구도 반드시 진전되어야 할 주요 과제인 것이다.

PET 축 중합 반응 마지막 단계의 Modeling

PET의 공업적 이용에 비추어 PET 중합의 마지막 단계에 대한 해석적 접근은 미진하였다. 1980년에 Amon⁴은 bulk내에 cross-flow mixing이 완전하고 축 방향 확산을 부정하며 그 system이 등온이고 축 방향에 따라 어떤 geometry의 변화가 없으며 film은 무한 두께의 slab과 동등하게 두껍다는 가정을 하여 단순하고도 일반적인 wiped-film reactor의 behavior를 묘사하는 model을 제시하였다. 이러한 model의 물질 수지 방정식을 numerical하게 수행하였고 초기 중합도와 최종 중합도의 비로서 나타내는 반응기 효율에 있어서 중요한 parameters의 효과를 조사하였다. 이외에도 Ravindranath와 Mashelkar¹²는 PET 연속 중합 마지막 단계에서 혼합과 operation로 변수들이 축 중합반응 정도에 어떻게 영향을 줄수있는가 즉, performance에 영향을 주는 중요 인자가 무엇인가를 예시할수 있는 축 방향 확산 model을 제시하였다. 이러한 수학적 model에서 얻어진 결과는 residence time을 증가시키는 것 보다는 가능한 mass transfer area를 증가시킴으로서, 즉 부산물의 제거 속도를 증가시킴으로서 가장 좋은 결과가 얻어졌다. 이러한 수학적 modeling은 축중합 반응기의 critical parameter가 무엇인가를 알려주는데 유용하고 앞으로 이러한 model의 개발이 산업적인 측면에서 볼때 product의 질을 높일수 있다고 믿어지며 보다 더 좋은 반응기를 설계하는데 도움을 줄것으로 생각된다.

결 론

지금까지 PET 중합반응에 이용되는 다양한 reactor들을 검토해 봤다. reactor 내부에 있는 polymer melt가 반응이 진행됨에 따라 viscosity가 매우 증가하여 부산물의 제거가 문제가 되었다. 이와 같은 것을 해결하기 위해 지금까지 개발되어왔던 reactor들을 간단하게 소개하였다. PET 중합에서 가장 중요한 EG 제거에 있어 inert gas의 주입으로 EG를 bubble의 형태로 제거하면 유효할 것으로 생각되어 왔다. inert gas의 주입에 따라 고점도 물질의 점도를 저하 시킬 수 있어 혼합을 용이하게 하여 줄뿐 아니라 EG가 제거되는 표면적도 늘어나는 것으로 보고되었다.¹⁶ 다만 inert gas가나중 방사 공정등의 가공 공정에서 condense되지 못함으로써 최종 제품의 물성의 저하를 가져올 수 있는 단점이 있어 아직 연구 중에 있는 분야이다. 앞서 언급한 여러 반응기에서도 낮은 압력 높은 온도의 조건 하에서 EG의 제거가 단순한 dubble formation을 할 수 있는지도 고려하여야 할 연구과제이다.¹⁷ 가장 현실적인 방법으로는 앞서 언급한 여러 reactor들을 토대로 하여 PET 중합에서 가장 중요한 film surface area를 효율적으로 증대시키고 high shear rate를 줄 수 있도록 반응기 내부를 설계하며 surface renewal을 증가시킬 수 있도록 하면 보다 나은 반응기를 제작할수 있으리라 기대된다. 특히 film surface area의 증대와 high shear rate를 줄수 있도록 원형 반응기 자체와 screw 형태의 rotor를 동시에 반대 방향으로 회전하는 반응기를 개발하는 것도 보다 더 낫은 product quality와 효율을 얻을수 있으리라 생각되어 본 연구실에서 추진중에 있다. 또한 이러한 여러 사항들을 효율적으로 처리하기 위하여 적절한 수학적 모델 개발이 필수적인 것도 사실이다.

감사의 글: 본 총설은 과학기술처와 한국화섬협회의 공동 연구과제 (86.12~87.12)인 "PET 고효율 중합"의 부문과제로서 "PET 합성에 있어 finisher

의 modeling"을 수행하기 위한 문헌조사의 형태로 이루어 졌으므로 이에 그 재정적 지원에 대하여 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. R. Davis and E. S. Hill, "Polyester Fibers" in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" Vol.18, John-Wiley & Sons(1982).
2. D. B. G. Jaquiss, W. F. H. Borman, and R. W. Campbell, "Polyesters, Thermoplastics" in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" Vol.18, John-Wiley & Sons(1982).
3. Hans Scheller, Schonberg, Taunus, Germany U. S. Pat. 3,438,942(1969).
4. M. Amon and C. D. Denson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19,415(1980)
5. Dow Chem. Co, U. S. Pat. 2,530,409(1950).
6. Monsanto Co, U. S. Pat. 2,931,793(1960).
7. R. W. Coughlin and G. P. Canevari, *AICHE* 4, 560(1969).
8. W. A. Mark and R. Herter, *Chem. Eng. Progress* 64(1976).
9. Y. Murakami, K. Fujimoto, S. Kakimoto, and M. Sekino, *J. of Chem. Eng. of JAPAN* 5, 257(1972).
10. M. Maruko, C. Oda E. Nakashima, and U. S. Pat. 3,964,874(1976).
11. A. K. Brennan, JR, U. S. Pat. 3,419,250(1966).
12. E. I. Du Pont, U. S. Pat. 3,118,739(1964).
13. H. L. Freese and W. B. Glover, *Chem. Eng. Progress*, 52 (1979).
14. Fritz Widmer, *Adv. Chem. Ser.*, 128, 51(1973)
15. R. E. Emmert, Wilmington and Del U. S. Pat. 3,110,547(1963).
16. H. Kuehne, M. Dietze and F. Haver, U. S. Pat. 3,499,873(1970).
17. Private Communications with C. K. Yoon at KAIST.
18. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Polymer Eng. Science*, 22, 628(1982).