

Ethylene-Propylene의 Slurry 공중합 반응기내의 조성결정

이계환 · 윤진산 · 김재연* · 정영태** · 이동호***

인하대학교 고분자공학과 · *한양화학연구소 · **대한유화공업주식회사 · ***경북대학교 고분자공학과
(1988년 4월 4일 접수)

Determination of the Composition of the Reaction Mixtures for the Slurry Random Copolymerization of Ethylene and Propylene

Kye-Hwan Lee, Jin-San Yoon, Jae-Youn Kim*, Young-Tae Jeong**, and Dong-Ho Lee***

Dept. of Polymer Sci. & Tech., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

**Research Center Han-Yang Chemical Co., Daejeon 301-343, Korea*

***Korea Petrochemical Ind. Co. Ltd, Ulsan 680-110, Korea*

****Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*

(Received April 4, 1988)

요약 : 에틸렌-프로필렌 random copolymerization 반응계의 조성을 연속적인 측정이 가능한 반응물의 특성치를 사용하여 결정함으로써 on-line제어의 가능성을 조사하였다. 온도, 압력, 밀도 및 열전도도의 조합이 반응액의 조성을 가장 정확하게 결정하여 주었으나 공중합체의 분자량이 40,000이상일 때는 측정오차에 따른 중합체의 분자량 변화가 과도할 것으로 예상된다.

Abstract : The compositions of the ethylene-propylene random copolymerization system were determined using values of the properties of the reaction mixtures which could be measured continuously, and the possibility of the on-line control for the reaction was investigated. A combination of temperature, pressure, density and thermal conductivity predicted most accurately the composition of the reactants. However application to the process control seems to be difficult when the molecular weight of the copolymer exceeds 40,000 at which a small measuring error would give rise to a large change in the molecular weight of the copolymers.

서 론

에틸렌-프로필렌 공중합은 stress crack resistance를 향상시키거나 혹은 thermoplastic elastomer의 성질을 부여하기 위하여 block copolymer 형태로

중합되기도 하고 내약품성과 좋은 탄성율을 가지는 중합체를 생성시키기 위하여 random copolymer의 형태로 중합되기도 한다. 특히 후자는 낮은 유리전이온도를 가지고 있으며 고무상 제품 이외에 공중합체의 조성에 따라 film, sheet, fibre 및 cable

용 절연체 등에도 응용될 수 있기 때문에 그 사용량이 크게 증가하는 추세에 있다.

공중합체의 물성은 단량체의 조성 및 분포, 분자량 및 분포, sequence distribution 등에 크게 좌우된다. 이들은 사용 촉매의 종류와 반응조건에 의하여 결정되지만 반응물의 농도를 적절하게 조절하는 것이 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다. 에틸렌-프로필렌 공중합은 주로 기상중합반응기에 의하여 이루어지는데, 이 중합 방식은 기체-생성중합체 경계막의 온도차가 크기 때문에 중합체의 입자크기 및 반응온도의 조절이 어려운 점을 내포하고 있다. 현재 에틸렌과 프로필렌의 중합은 대부분 solvent slurry 공정에 의하여 이루어지고 있으며 공정의 운용이 비교적 수월하고 운전자가 이 공정에 많이 익숙되어 있기 때문에, 에틸렌-프로필렌 공중합을 기존 solvent slurry 공정 내에서 행하는 경우가 많다.

에틸렌-프로필렌 용매스러리형 공중합 반응기의 반응액은 에틸렌, 프로필렌, 분산 유기용매 및 공중합체의 분자량 조절을 위한 수소로 구성된다. 반응물의 조성을 control 하기 위하여 현재 gas chromatography가 많이 이용되고 있으나 이 방법으로는 긴 time delay로 인하여 on-line control이 원활하지 못한 단점을 안고 있다. 본 연구에서는 연속적인 측정이 가능한 반응물의 특성값으로써 반응물의 조성을 on-line으로 제어할 수 있는 가능성을 조사하고 각 특성값을 측정할 때 발생하는 오차가 생성중합체의 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

이 론

에틸렌-프로필렌 공중합 반응기 내에는 기체-액체-고체의 3상이 존재한다. 기상은 단량체인 에틸렌, 프로필렌과 분자량 조절용 수소 및 분산유기용매인 heptane 증기로 이루어져 있고, 액상은 heptane 이외에, 이 속에 용해되어 있는 에틸렌, 프로필렌 및 수소와 공중합체 중 유기용매에 용해되는 물질을 포함하고 있으며 고상은 촉매와 불용성 공

중합체로 구성되어 있다.

이 계에 대하여 Gibbs의 상률을 적용하면 자유도가 4이므로 계의 상태를 결정하기 위하여 4개의 변수값이 필요하다. 측정이 용이하며 비교적 정확한 온도, 압력, 및 밀도 이외에 열전도도, 점도 및 열용량에서 나머지 1개의 변수를 취하였다.

공중합체의 분자량 계산

공중합체 중 에틸렌 단위의 조성인 F_1 의 값은 공업적인 의미가 있는 0.35, 0.5 및 0.7로 하였으며 이때 공중합체 중 유기용매에 용해되는 물질은 98%에 이른다. 공중합체에서의 반응성비는 사용 촉매의 종류에 크게 의존하나 본 연구에서는 $\alpha\text{-TiCl}_3 / 0.3\text{AlCl}_3 - \text{TEA}$ 계에 대하여 문헌에 보고된 값인 $r_1=4.9$, $r_2=0.25$ 를 취하였다.²

공중합체의 수평균 분자량은

$$\bar{M}_n = \frac{dP/dt}{dM/dt} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &= P \times (k_{p11}(C_E) + k_{p12}(C_P)) \\ &\quad + Q \times (k_{p22}(C_P) + k_{p21}(C_E)) \\ &\quad \frac{\{P \times (k_{trm11}(C_E) + k_{trm12}(C_P)) \\ &\quad + k_{trA1}(Al)^{1/2} + k_{trH}(H)^{1/2}\} + \\ &\quad Q \times (k_{trm22}(C_P) + k_{trm21}(C_E)) \\ &\quad + k_{trA1}(Al)^{1/2} + k_{trH}(H)^{1/2}\}} \end{aligned}$$

의 식에 의하여 결정하였으며, 여기서 P와 Q는 각각 에틸렌 및 프로필렌 active site concentration을 나타낸다. 각 parameter에 대하여 사용한 값은 Table 1과 같다.

P 및 Q는 각각 ethylene과 propylene homopolymerization의 성장반응 속도상수와 이 두 monomer들의 반응성 비로부터 k_{p12} 및 k_{p21} 를 계산한 후 식 (2)에 의하여 결정하였다.

$$\frac{P}{Q} = \frac{k_{p21}(C_E)}{k_{p12}(C_P)} \quad (2)$$

이때 전체 active site concentration의 값은 $2.3 \times 10^{-3} (\text{mol}^* / \text{mol-Ti})$ 으로 두었다.³

Table 1. Values of the Parameters used in Equation (1).^{3,4}

Parameters	Units	Values for ethylene(80℃)	Values for propylene(70℃)	Activation energy for propylene	References
k_p	1/mol.s	9600	95	12 kcal/mol	3,4
k_{trA1}	$l^{1/2}/mol^{1/2}.s$	3.09903	0.04427	9 kcal/mol	3,4
k_{trH}	$l^{1/2}/mol^{1/2}.s$	22.9898	5.882	12 kcal/mol	3,4
k_{trm}	1/mol.s	0.84	0.04	14 kcal/mol	3,4

상 평형 계산

상 평형의 계산에는 Benedict-Webb-Rubin⁵의 8개의 변수를 가지는 식 (3)의 상태 방정식을 사용하였다.

$$P = RTd + (B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}) + (bRT - a)d^3 + a\alpha d^6 + \frac{cd^3}{T^2} [(1 + \tau d^2)e^{(-\tau d^2)}] \quad (3)$$

여기서의 mixing rule은 다음과 같으며

$$B_0 = \sum_{i=1}^n X_i B_{0i} \quad (4)$$

$$A_0 = [\sum_{i=1}^n (X_i A_{0i}^{1/2})]^2$$

$$C_0 = [\sum_{i=1}^n (X_i C_{0i}^{1/2})]^2$$

$$b = [\sum_{i=1}^n (X_i b_i^{1/3})]^3$$

$$a = [\sum_{i=1}^n (X_i a_i^{1/3})]^3$$

$$c = [\sum_{i=1}^n (X_i c_i^{1/3})]^3$$

$$\alpha = [\sum_{i=1}^n (X_i \alpha_i^{1/3})]^3$$

$$\tau = [\sum_{i=1}^n (X_i \tau_i^{1/2})]^2$$

fugacity equation은 식 (5)와 같다.

$$RT \ln f_i = RT \ln d + RT x_i + [(B_0 + B_{0i})RT - 2(A_0 A_{0i}) - \frac{2(C_0 C_{0i})^{1/2}}{T}]d + \frac{3}{2} [RT(b^2 b_i)^{1/2} - (a^2 a_i)^{1/2}]d^2 + \frac{3}{5} [a(a^2 a_i)^{1/2} + a(b^2 b_i)^{1/2}]d^3 + \frac{3d^2}{T^2} (c^2 c_i)^{1/2} [1 - \frac{\exp(-\tau d^2)}{\tau d^2} - \frac{c \exp(-\tau d^2)}{2}] - \frac{2d^2 c}{T} (\tau_i / \tau)^{1/2} [1 - \frac{\exp(-\tau d^2)}{\tau d^2} - \exp(-\tau d^2) - \tau d^2 \frac{\exp(-\tau d^2)}{2}] \quad (5)$$

Table 2. Values of the Parameters (english unit data) used in Equation (3), (4) and (5).⁵

Para - meters	Values for ethylene	Values for propylene	Values for heptane	Values for hydrogen
mol. wt	28.031	42.047	100.125	2.016
B_0	0.89198	1.36263	3.18782	0.333937
A_0	12593.6	23049.2	66070.6	585.127
$C_0 \times 10^{-6}$	1602.28	5365.97	57984.0	4.11
b	2.20678	4.79997	38.9917	0.08682
a	15645.5	46758.6	626106.0	98.599
$c \times 10^{-6}$	4133.6	20083.0	483427	.0142317
$\alpha \times 10^{-3}$	731.661	1873.12	17905.6	0.1479116
$\tau \times 10^{-2}$	236.844	469.325	2309.42	0.08281

각 parameter들의 값을 Table 2에 수록하였다. 계산의 수행은 발포점 계산법으로 하였으며, 계산된 밀도와 몰 분율로부터 액상의 농도를 계산하였다.

용액의 점도 계산

각 성분의 점도는 Champman-Enskog⁶ 다음의 식

$$\eta = \frac{\sqrt{MT}}{\delta^2 \Omega v} \quad (6)$$

을 이용하여 계산하였다. collision integral Ωv 는 nonpolar gas의 경우에 사용되는 아래 식

$$\Omega v = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.71332 \times T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787 \times T^*)} \quad (7)$$

을 사용하여 얻었으며 여기서 T^* 는

$$T^* = kT / \epsilon \quad (8)$$

로 정의되는 무단위온도이다. 이 collision integral

은 $0.3 \leq T^* \leq 100$ 인 범위내에서 사용가능하며 평균오차는 0.06%수준이다.

반응물 혼합물에 대한 평균 점도 η_m 는

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (9)$$

에 의하여 계산하였으며, 이때 ϕ_{ij} 의 계산은 Wilke⁶ 방법

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}} \quad (10)$$

에 따라 행하였다. 한편 반응 압력 증가에 따른 점도 변화는

$$(\eta_m - \eta_m^0) \zeta_m = 1.08 \{ \exp(1.439 \rho_r m) - \exp(-1.11 \rho_r m^{1.858}) \} \quad (11)$$

의 식에 의하여 보정하였다.

열전도도의 계산

기체 혼합물의 thermal conductivity는 직선적이 아니며 분자들의 polarity의 차가 크면 몰 분을 평균보다 큰 값이 된다. 비극성 분자들의 경우에는 몰 분을 평균 값보다 더 작은 값이 되며 분자들의 크기와 분자량의 차이가 큰 영향을 준다.

열전도도는 Wassiljawa의⁶ 식

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (12)$$

$$A_{ij} = \frac{[1 + (tr_i / tr_j)^{1/2} (M_i / M_j)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}}$$

에 의하여 계산하였으며, 여기서 tr_i / tr_j 는 Misis-Thodos의⁶ 식

$$\frac{tr_i}{tr_j} = \frac{\gamma_j (\exp(0.0464 Tr_i) - \exp(-0.2412 Tr_i))}{\gamma_i (\exp(0.0464 Tr_j) - \exp(-0.2412 Tr_j))} \quad (13)$$

에 의하여 구하였다. 여기서 $Tr_i = T_{Cl}^{1/6} M_i^{1/2} /$

$P_{Cl}^{2/3}$ 이다.

반응 압력에 따른 열전도도는

$$\begin{aligned} (\lambda - \lambda^0) \gamma Z_c &= (14.0 \times 10^{-8}) (e^{0.535 \rho_r} - 1) \\ &\rho_r < 0.5 \\ &= (13.1 \times 10^{-8}) (e^{0.67 \rho_r} - 1.069) \\ &0.5 < \rho_r < 2.0 \\ &= (2.976 \times 10^{-8}) (e^{1.55 \rho_r} + 2.016) \\ &2.0 < \rho_r < 2.8 \end{aligned} \quad (14)$$

에 의하여 보정되었다.

열용량의 계산

기체 혼합물의 열용량은 각 성분 기체의 열용량에 대한 몰 분을 평균 즉

$$Cp_m = \sum_{i=1}^n X_i Cp_i \quad (15)$$

으로 하였으며 반응압력의 영향은 없는 것으로 하였다.⁷

반응온도에서의 각 기체에 대한 열용량은 Table 3의 값을 취하였다.

$$Cp = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (Cp: \text{cal/g-mol} \cdot K, T: \text{Kelvin scale})$$

결과 및 고찰

반응액의 조성을 결정하기 위하여는 4개 변수 값을 고정하는 것이 필요하다. 온도 및 압력은 그 측정이 비교적 용이할 뿐만 아니라 정확하다고 할 수 있으며 밀도도 최근 capillary vibration형의 밀도계가 개발되어 연속적이면서 정확한 측정이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 온도, 압력, 밀도 및 점도, 열용량 혹은 열전도도의 조합으로써 반응액의 조성을 결정할 때 각 특성치의 변화에 대하여 생성 중합체의 물성이 어느정도 민감하게

Table 3. Values of Heat Capacity of the Gases Composing the Reaction Media.

	a	b	c	d
Hydrogen	6.483	2.215E-3	-3.298E-6	1.826E-9
Ethylene	0.909	3.74E-2	-1.994E-5	4.192E-9
Propylene	0.880	5.602E-2	-2.771E-5	5.266E-9
n-Heptane	-1.229	1.615E-1	-8.720E-5	1.829E-9

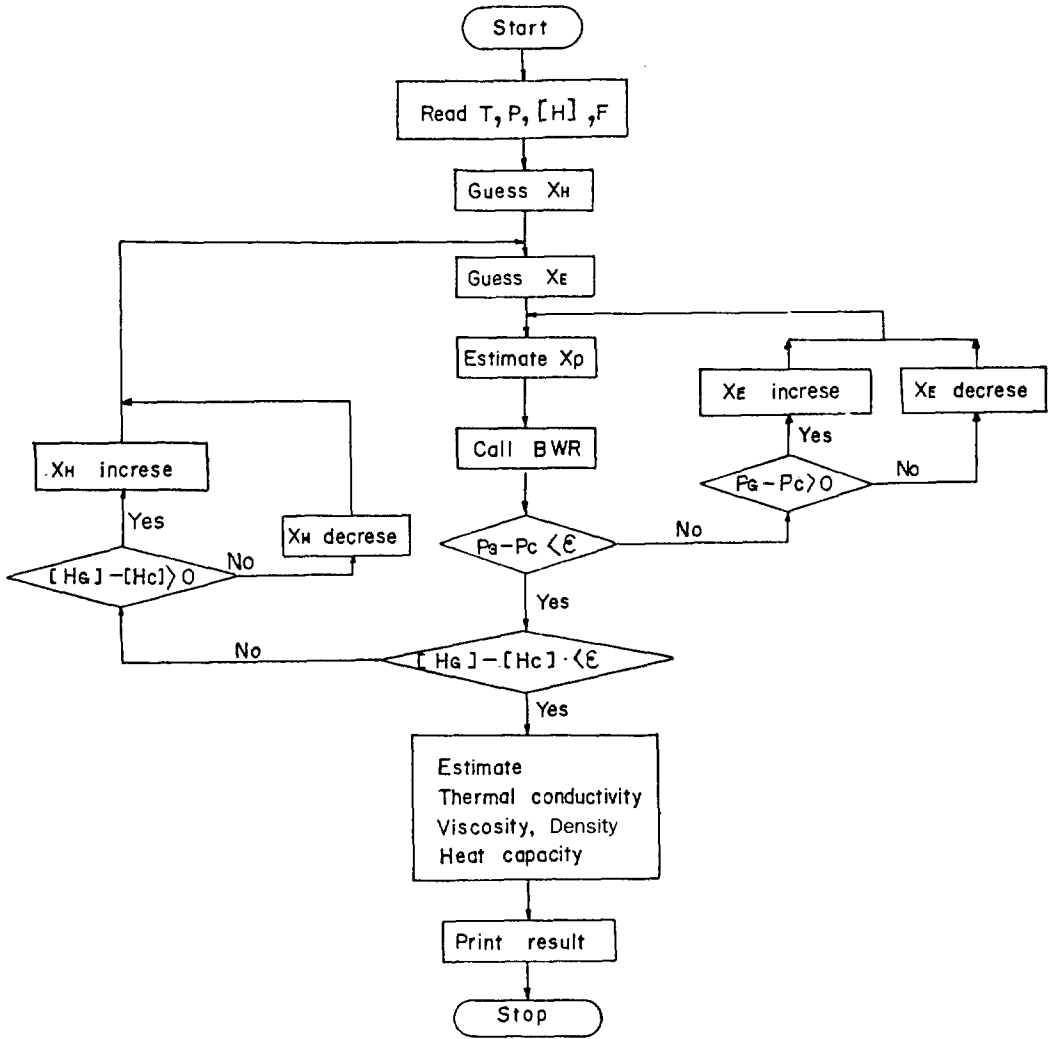


Fig. 1. Block diagram for calculation of the composition of the reaction media.

대응하여 변화하는가를 조사하여 보았다. 기체-액체 상 경계의 물질 전달저항은 없는 것으로 가정하였다. 반응액 조성의 결정을 위한 계산 블록도 표는 Fig. 1과 같다.

생산하고자 하는 공중합체의 조성 F_1 과 분자량을 정하면 수소의 농도 및 ethylene과 propylene의 농도가 결정되므로 주어진 압력과 온도에서 기상의 조성 f 가 고정된다. 그러므로 주어진 압력과 계산된 압력을 비교하여 계내의 ethylene과 propylene의 농도를 결정할 수 있다. 계산 loop에서 수소의

몰분율을 증감시킴에 따라 계산된 수소의 농도와 이미 결정한 수소의 농도가 주어진 오차 범위내에서 있게 될때 계산이 종료되며 이때의 각 농도 값을 이용하여 각 특성치의 값을 계산하였다. Fig. 2는 80°C에서 서로 다른 조성 및 분자량의 공중합체를 생성시키기 위한 반응액의 조성을 나타낸다.

Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5는 각각 주어진 압력 및 온도에서 서로 다른 조성의 공중합체에 대한 열용량, 점도 및 열전도도와 분자량과의 관계를

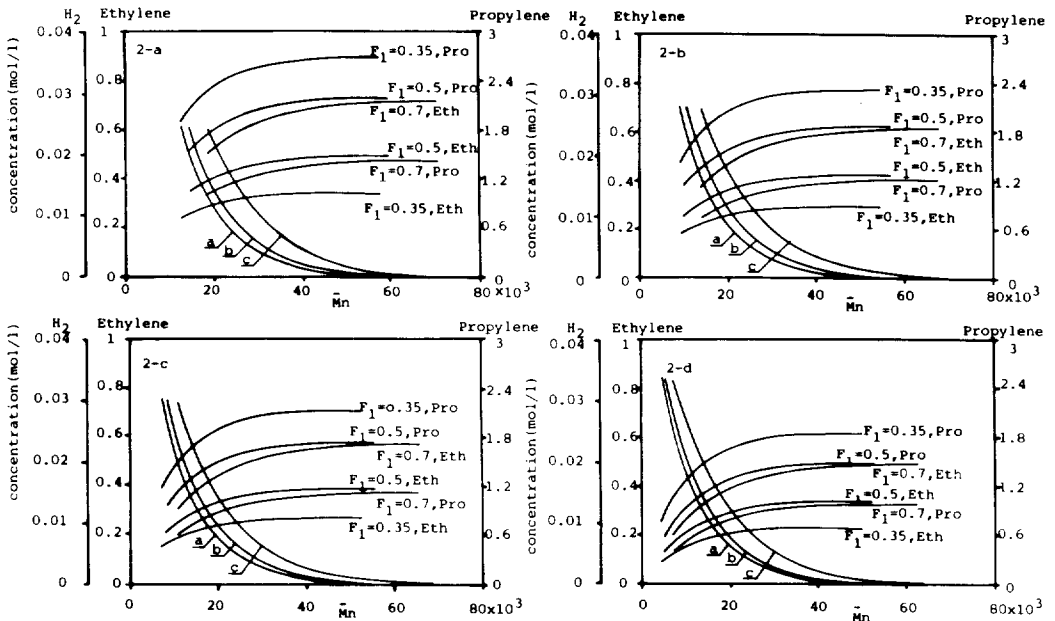


Fig. 2. Concentration of reactants as a function of the copolymer molecular weight at different copolymer compositions. Temp. = 80°C a) $F_1=0.35$, H₂ b) $F_1=0.5$, H₂ c) $F_1=0.7$, H₂
Fig. 2-a. P=15.5 atm, Fig. 2-b. P=13.5 atm, Fig. 2-c. P=12.5 atm, Fig. 2-d. P=11 atm

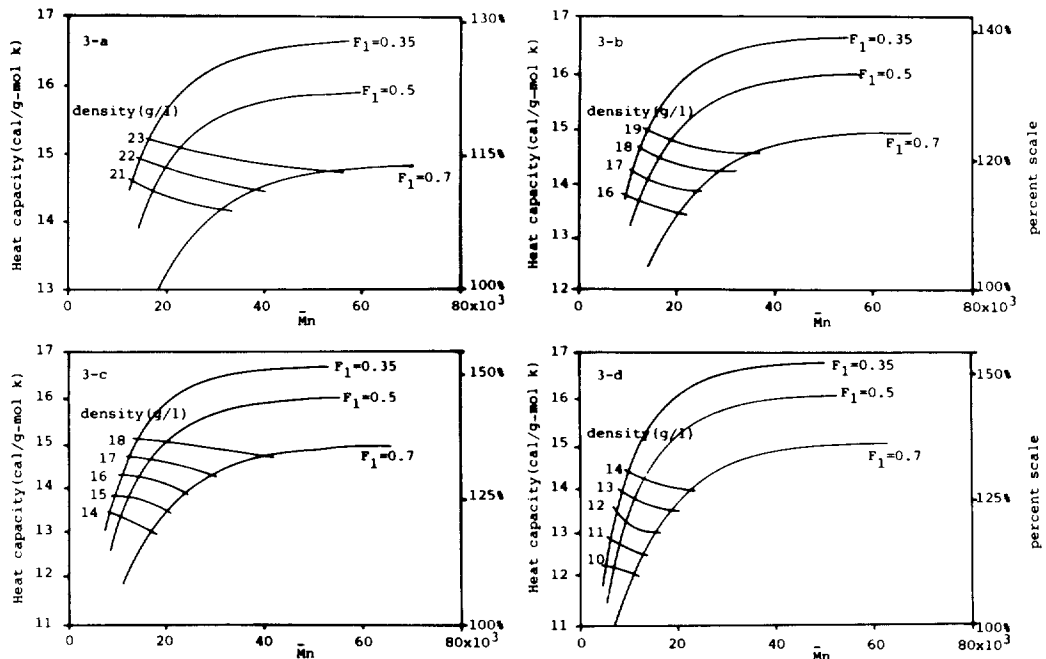


Fig. 3. Heat capacity of the reactant mixtures as a function of the copolymer molecular weight at different copolymer compositions. Temp.=80°C
Fig. 3-a. P=15.5 atm, Fig. 3-b. P=13.5 atm, Fig. 3-c. P=12.5 atm, Fig. 3-d. P=11 atm

Ethylene-Propylene의 Slurry 공중합 반응기내의 조성결정

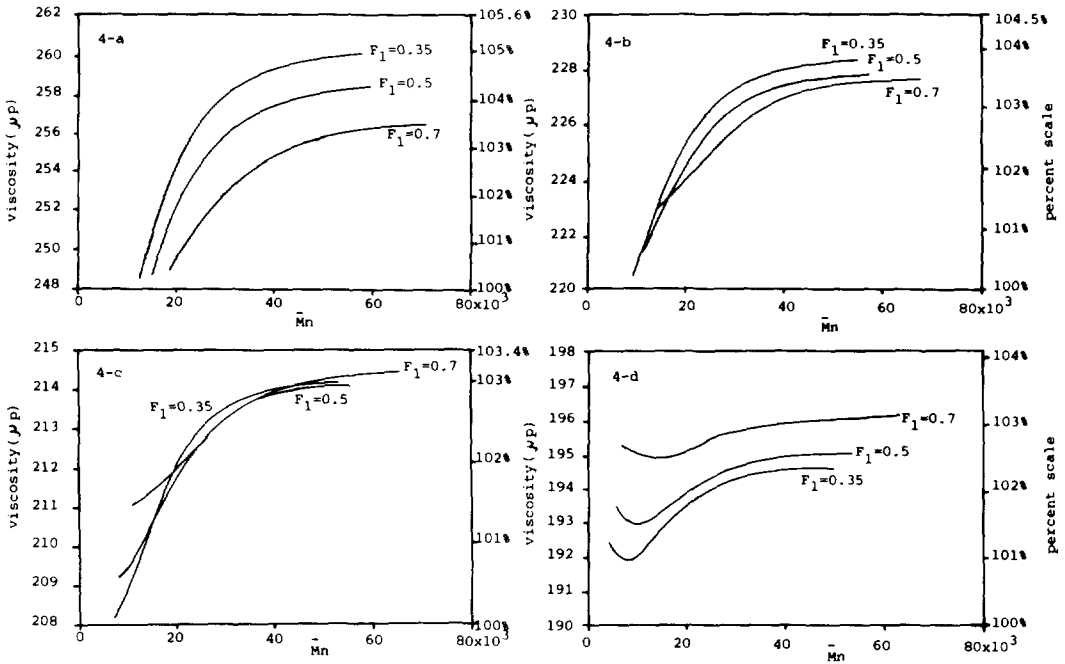


Fig. 4. Viscosity of the reactant mixtures as a function of the copolymer molecular weight at different compositions. Temp.=80°C

Fig. 4-a. P=15.5 atm, Fig. 4-b. P=13.5 atm, Fig. 4-c. P=12.5 atm, Fig. 4-d. P=11 atm

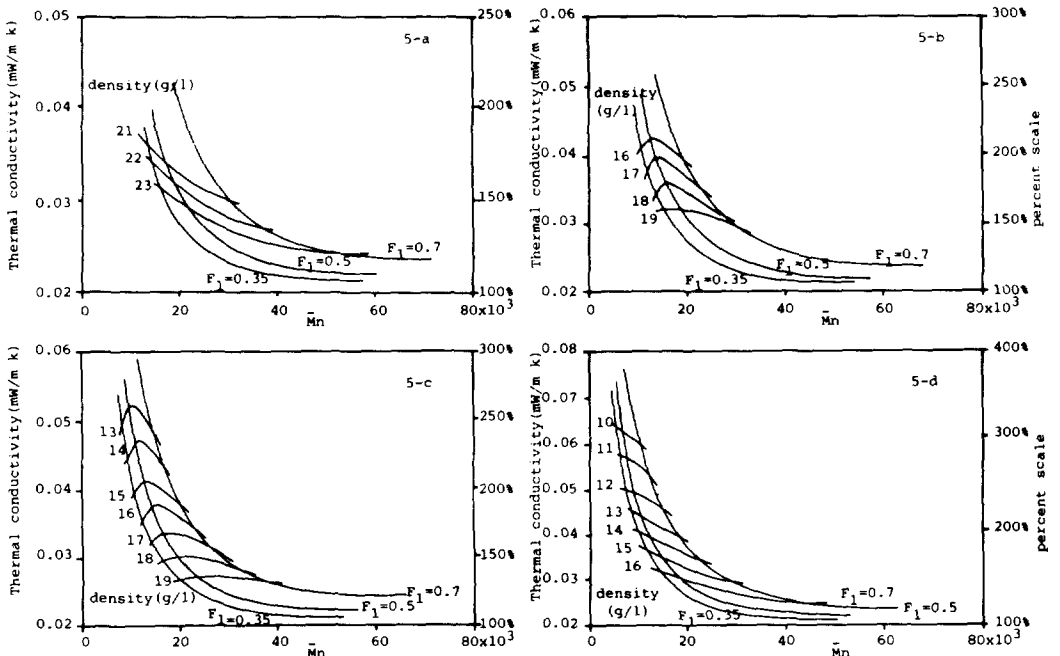


Fig. 5. Thermal conductivity of the reactant mixtures as a function of the copolymer molecular weight at different compositions. Temp.=80°C

Fig. 4-a. P=15.5 atm, Fig. 4-b. P=13.5 atm, Fig. 4-c. P=12.5 atm, Fig. 4-d. P=11 atm.

나타내고 있다.

온도, 압력, 밀도 및 열용량의 계일 경우 반응 압력에 따른 열용량의 변화는 그리 크지 않으며 대부분 11-17(cal/g-mol K)의 범위내에서 변한다. 분자량이 40,000이하일 때는 비교적 열용량이 크게 변화하나 중심으로부터 대개 30%범위 내임을 알 수 있다. 온도, 압력, 밀도 및 점도의 계일 때는 점도의 변화가 훨씬 덜 민감하며 반응압력이 낮을 때는 더욱 그러하다. 그러므로 이 조합으로부터 반응액의 조성을 결정하는 것은 많은 오차를 야기시킬 가능성이 높다고 할 수 있다.

열전도도를 점도 혹은 열용량 대신 측정할 경우 공중합체의 분자량에 따라 열전도도가 매우 민감하게 변화함을 알 수 있다. 밀도도 비교적 큰 폭으로 변화하므로 비교적 정확하게 반응액의 조성을 결정할 수 있다고 판단된다.

그러나 공중합체의 분자량이 40,000이상이 되면 열전도도가 약간만 변화여도 공중합체의 분자량이 큰 폭으로 바뀌므로 반응액의 조성 조절이 매우 어려울 것으로 보인다.

결 론

에틸렌-프로필렌의 공중합을 용매스러리 반응기로서 행할 때 연속적으로 측정이 가능한 혼합물의 특정치 중 온도-압력-밀도-열전도도의 조합이 중합반응기 내의 반응물 조성을 가장 정확히 예측해 줄 것으로 판단된다. 그러나 생성중합체의 분자량이 40,000이상이어야 할 때는 약간의 측정 오차가 공중합체의 분자량에 미치는 영향이 너무 크므로 on-line 제어는 어려울 것으로 보인다.

사 사 : 본 연구에 재정적으로 지원해준 인하대학교 산업과학기술연구소 당국에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology,

Vol. 6, 338-384 (1967).

2. S. S. Ivanchev, A. A. Baulin, and A. G. Rodionov, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2045 (1980).
3. W. H. Ray, E. J. Nagel, and V. A. Kirillov, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Dev.*, **19**, 372 (1980).
4. T. W. Taylor, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin (1983).
5. M. Benedict, G. B. Webb, and L. C. Rubin, *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 419 (1951).
6. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids" Third Ed., Chap. 3, 4, 9, 10, McGraw-Hill, New York, (1977).
7. Perry Chemical Engineers Handbook 6th Ed., Chap. 3, McGraw-Hill, New York (1984).

Notations

[Al] : concentration of alkyl aluminum

Cp : heat capacity

[C_E] : concentration of ethylene

[C_P] : concentration of propylene

f₁ : mole fraction of ethylene in the gas phase

F₁ : mole fraction of ethylene unit in the copolymer formed

[H] : concentration of hydrogen

k : Boltzmann constants

k_{p11} : propagation reaction rate constant of ~E-Ti type active site with ethylene

k_{p12} : propagation reaction rate constant of ~E-Ti type active site with propylene

k_{p21} : propagation reaction rate constant of ~P-Ti type active site with ethylene

k_{p22} : propagation reaction rate constant of ~P-Ti type active site with propylene

k_{trm1} : monomer (ethylene) chain transfer reaction

Ethylene-Propylene의 Slurry 공중합 반응기내의 조성결정

rate constant of $\sim\sim$ E-Ti type active site	r_2 : copolymerization reactivity ratio of propylene
k_{trm12} : monomer (propylene) chain transfer reaction rate constant of $\sim\sim$ E-Ti type active site	R : gas constant
k_{trm21} : monomer (ethylene) chain transfer reaction rate constant of $\sim\sim$ P-Ti type active site	T : temperature
k_{trm22} : monomer (propylene) chain transfer reaction rate constant of $\sim\sim$ P-Ti type active site	d : density lb,mol / cu. ft
k_{trAl} : chain transfer to aluminum alkyl reaction rate constant	η : viscosity μ P
M : molecular weight	η_m^0 : viscosity of low pressure mixture
P : concentration of active sites of $\sim\sim$ E-Ti type (mol / mol-Ti)	η_m : viscosity of high pressure mixture
Q : concentration of active sites of $\sim\sim$ P-Ti type (mol / mol-Ti)	ϵ : characteristic energy
r_1 : copolymerization reactivity ratio of ethylene	Ωv : collision integral
	δ : hard sphere diameter
	ρ_{rm} : pseudoreduced density
	ρ_r : mixture density
	ρ_{cm} : pseudocritical density
	ξ_m : $Tc_m^{\frac{1}{6}} / Mm^{\frac{1}{2}} Pcm^{\frac{2}{3}}$
	λ : thermal conductivity
	λ_m^0 : thermal conductivity of low pressure mixture