

Ethylene-Propylene Slurry 공중합 반응기내의 물질전달저항

윤진산 · 이계환 · 김재연*

인하대학교 고분자공학과 · *한양화학연구소

(1989년 2월 15일 접수)

Mass Transfer Resistance of Ethylene-Propylene Copolymerization in a Solvent Slurry Reactor

Jin-San Yoon, Kye-Hwan Lee, and Jae-Yeoun Kim*

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

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

(Received February 15, 1989)

요약 : 용매슬러리형 반회분식 반응기 내에서 에틸렌-프로필렌 공중합을 행할때 기체-액체 경계면의 물질전달저항의 증가가 공중합 반응의 기동에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매활성이 높거나 또는 사용량이 많을 경우 공정의 운용상에 고려해야 할 정도로 물질전달저항의 영향이 큰 것으로 예측되었다.

Abstract : The effect of increase in an interfacial mass transfer resistance between gas and liquid on the behavior of ethylene-propylene copolymerization was investigated. When the copolymerization was performed in a semibatch solvent slurry type reactor with high activity catalysts and/or high catalysts loading, the mass transfer resistance was predicted to give a significant influence on the operation condition of the process.

서론

에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체는 고무상으로서 우수한 내약품성과 탄성율로 인하여 그 사용량이 크게 증가하는 추세에 있다.

이 공중합은 에틸렌과 프로필렌에 diene 류의 단량체를 소량 가한 terpolymerization 형태로 이루어 지는데, 기상중합반응기에서 주로 생산된

다.

그러나 중합반응기 온도조절등 공정의 운용이 비교적 수월한 기존 용매슬러리형 반응기도 이 공중합을 위해 자주 사용된다. 공중합체는 조성 및 분자량과 그 분포, sequence distribution등에 의하여 그 물성이 결정된다. 그러므로 원하는 물성을 가진 공중합체를 얻기 위하여는 촉매와 반응조건을 적절히 선정하여야 할 뿐만아니라 반응물

의 농도를 일정한 조성의 공중합체가 생성되도록 조절하는 것이 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다.

용매스러리형 반응기에서 반응 monomer는 기체상태이며 촉매는 용매속에 분산되거나 용해되어 있으므로 중합반응이 일어나기 위해서는 monomer가 분산유기용매에 용해되어야 하기 때문에 기체-액체 상경계면에서 물질전달저항이 작용하게 된다. 에틸렌-프로필렌 공중합체는 이들의 homopolymer와는 달리 거의 대부분 분산유기용매에 용해되기 때문에 반응액의 점도가 상승하게 되어 반응시간이 경과함에 따라 물질전달저항이 증가한다. 이러한 물질전달저항의 증가에 의한 영향으로 반응이 진행할수록 중합반응속도가 감소하며, 또한 에틸렌과 프로필렌 기체에 대한 상 경계면의 물질전달저항이 반응시간에 따라 상승하는 정도가 서로 다르므로 semibatch 반응기에서 기상의 monomer 조성을 일정하게 유지시킬 경우 생성 공중합체의 조성은 중합반응시간에 따라 달라지게 되며 촉매의 농도가 증가함에 따라 이러한 현상은 더 크게 나타날 것으로 예상된다.

본 연구는 computer simulation을 이용하여 반회분식 용매스러리 반응기를 이용한 에틸렌-프로필렌 공중합에서 물질전달저항이 copolymerization kinetics에 미치는 영향을 조사 하였으며 중합반응시간에 따라 일정한 조성의 공중합체를 얻기 위하여 조절되어야 할 공중합 반응조건의 변화를 조사하였다.

물질전달저항

용매스러리형 반응기에서 에틸렌-프로필렌 공중합 반응속도는 여러 종류의 물질전달저항에 의하여 영향을 받을 수 있다. 그러나 촉매 및 생성된 중합체가 모두 분산유기용매에 용해되어 있을 경우 물질전달저항은 주로 기체-액체 경계면에 있게 되고 촉매활성이 높거나 촉매함량을 올리면 이 물질전달저항이 rate determining step이 될

수도 있다. 이러한 사실은 주어진 촉매 함량에서 교반속도를 변화 시킴에 따라 중합반응속도가 변하는 것으로 부터 확인할 수 있다.¹ 물질전달저항을 계산하기 위해서는 반응용매에서의 equilibrium solubility M_{eq} 와 volumetric mass transfer coefficient, k_{1a} 를 산정하는 것이 필요하다.

큰 reactor나 점도가 높은 액체의 경우에는 액상에서도 완전한 mixing이 쉽지 않지만² 본 연구에서는 용액중합 상태이며 교반속도가 비교적 빠르므로 완전한 mixing을 이룬다고 가정하였다.

Quasi-steady-state에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$k_{1a} (M_{eq} - M_b) = R_p \quad (1)$$

또한 관찰된 중합반응속도 R_p (mole of monomer converted / l · s)는

$$R_p = k \cdot W \cdot M_b \quad (2)$$

이며 여기서 k 는 촉매의 활성(1/g-cat · s)이며 W 는 촉매의 함량(g-cat / l)이다. 각 반응조건에서의 M_{eq} 는 전보의³ 방법으로 계산하였으며 k_{1a} 은 unsparged reactor를 모델로 하여 Lamont와 Scott⁴에 의해 유도된 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$k_{1a} = 0.4 \left(\frac{P}{V} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\mu_1}{\rho_1} \right)^{\frac{1}{4}} S_c^{-1.2} \quad (3)$$

또한 물질전달 경계면의 면적은 agitation에 의한 vortex의 깊이에 의존하므로 Tsao⁵식을 사용하여 보정하였다.

$$H_v / H = 2.5 \times 10^{-3} \cdot N^2 \quad (4)$$

이때 $H_v > 0.1$ 로 보아 다음식을 이용하여 interfacial area를 계산하였다.

$$a = a_0 + \frac{\frac{1}{6} \pi \left(\frac{D_T}{4} \right)^4}{H_v^2} \left[\left(1 + \frac{64 H_v^2}{D_T^2} \right)^{1.5} - 1 \right] \quad (5)$$

(3)식에서 사용된 power의 계산은 Ruston⁶등이 발표한 power number correlation graph를 Floyd

가⁵ 수식화한 것을 그대로 사용하였다.

용액의 점도는 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$\frac{\mu_1}{\mu_d} = 1 + C_{sol}(\eta) \exp(K_H C_{sol}(\eta)) \quad (6)$$

에틸렌-프로필렌 공중합체에 대한 (6)식의 각 parameter 값은 문헌에 보고된 바 없으므로 atatic 폴리프로필렌의 헵탄 용매하의 값인 0.63(K_H) 및 0.43dl/g(η)를 그대로 사용하였다. μ_d 는 순수한 헵탄의 점도에 대한 값을 사용하였으며 공중합체의 98%가 용매에 용해된다고 가정하였을 때⁷ 불용 공중합체에 의한 slurry의 점도는 Ford의 식을⁸ 이용하여 보정하였다.

$$\frac{\mu_s}{\mu_1} = \frac{1 + 0.5 \phi v}{(1 - \phi v)^2} \quad (7)$$

monomer의 diffusivity는 Wilke-Chang⁹의 식

$$D_{AB}^0 = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (8)$$

으로부터 계산하였으며 association parameter ϕ 는 1.0으로 두었다.

결과 및 고찰

에틸렌-프로필렌 공중합체에서 기체-액체 경계면에서의 물질전달저항을 예측하기 위하여 다음과 같은 unbaffled pilot scale reactor를 model로서 도입하였다.

D_T : 12.5cm diameter of the reactor

D_I : 4.17cm Impeller diameter (6 blade turbine type)

H : 22.5cm Height of the reactor

Ethylene과 propylene의 반응속도는 주어진 촉매함량과 생성공중합체의 조성으로부터 역산하였으며 생성공중합체의 조성 F_1 은 0.35 및 0.7로, 또한 촉매의 함량은 0.03g/l로 두었다. 촉매의 활성은 1300 및 2300g/g-cat·h로 구분하였으며 촉매 자체의 활성 퇴화는 없다고 가정하였다.

에틸렌과 프로필렌에 대한 촉매의 반응성비는 각각 4.9 및 0.25로 두었다. Fig. 1은 공중합 반응속도가 중합반응시간에 따라 기체-액체 경계면에서의 물질전달저항의 증가됨으로 인하여 감소하는 것을 나타내고 있다. 교반기의 회전수가 낮을수록 촉매의 활성이 클수록 중합속도 저하현상이 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 Fig. 2는 기상의 monomer 조성을 일정하게 유지하였을 때 에틸렌과 프로필렌의 volumetric mass transfer coefficient가 중합반응시간에 따라 서로 다른 정도로 감소함에 따른 생성 공중합체의 조성변화이다. 교반기의 회전속도가 낮을수록 촉매의 활성이 높을수록 생성 공중합체의 조성변화가 큰 것을 보여주고 있다.

Fig. 3은 일정한 조성의 공중합체를 생성시키기 위하여 변화시켜야 할 기상의 monomer 조성을 나타내고 있으며 그 변화의 폭은 그다지 크지

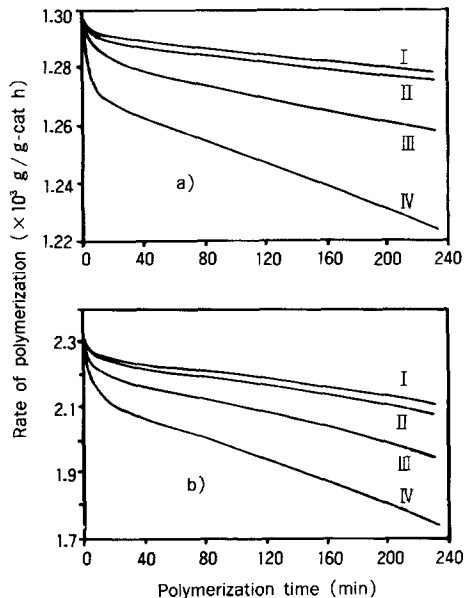


Fig. 1. Rate of polymerization as a function of reaction time at different stirring rates : P=15.5atm, T=80°C, (a) $F_1=0.35$ ($R_{p1}=1300$), (b) $F_1=0.7$ ($R_{p1}=2300$), rpm : I:1500, II:1200, III:900, IV:600.

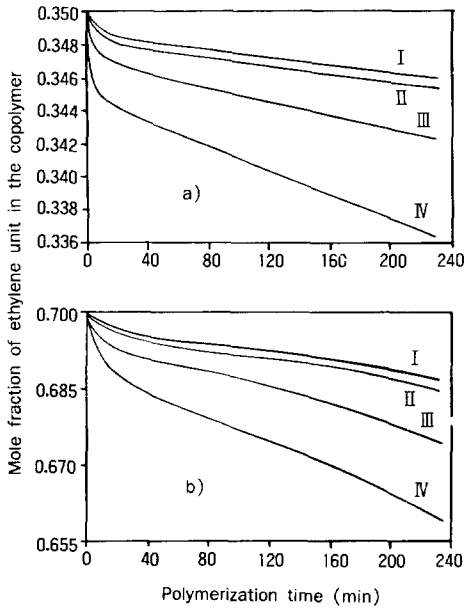


Fig. 2. Mole fraction of ethylene unit in the copolymer as a function of reaction time at different stirring rates when the monomer composition was kept constant : $P=15.5\text{atm}$, $T=80^\circ\text{C}$, (a) $F_1=0.35$ ($R_{p1}=1300$), (b) $F_1=0.7$ ($R_{p1}=2300$), rpm : I : 1500, II : 1200, III : 900, IV : 600.

양을 확인할 수 있다. 그러나 촉매의 활성과 함량을 더욱 증가시킬 경우 이 monomer 조성은 Fig.4와 같이 크게 변화하여야 한다.

Fig. 5는 ethylene과 propylene의 반응성비가 변화한 경우 일정한 조성의 공중합체를 생성하기 위하여 조정되어야 할 단량체의 조성을 나타낸다.

Fig. 6은 중합반응속도 및 생성공중합체의 조성을 일정하게 유지하기 위하여 교반속도를 증가시킬 때 수반되는 교반기의 전력소모량을 나타낸다. 이 전력소모량은 중합반응이 진행함에 따라 급격히 상승하며 촉매의 활성 또는 사용량을 증가시키면 더욱 빠르게 상승할 것으로 판단된다.

Fig. 6은 중합반응속도 및 생성공중합체의 조성을 일정하게 유지하기 위하여 교반속도를 증가시킬 때 수반되는 교반기의 전력소모량을 나타낸다. 이 전력소모량은 중합반응이 진행함에 따라 급격히 상승하며 촉매의 활성 또는 사용량을

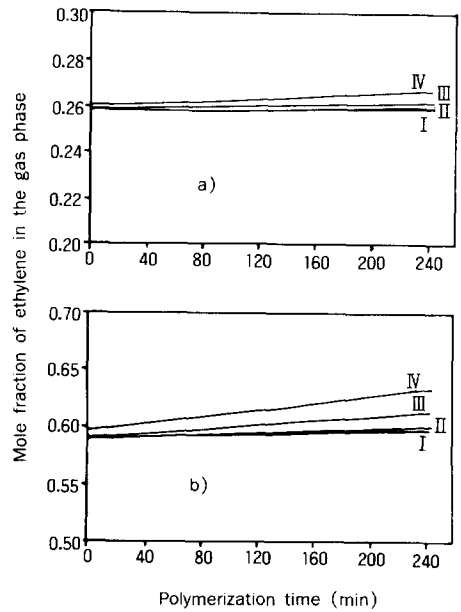


Fig. 3. Mole fraction of ethylene in the gas phase as a function of reaction time at different stirring rates to keep the polymer composition constant : $P=15.5\text{atm}$, $T=80^\circ\text{C}$, (a) $F_1=0.35$ ($R_{p1}=1300$), (b) $F_1=0.7$ ($R_{p1}=2300$), rpm : I : 1500, II : 1200, III : 900, IV : 600.

증가시키면 더욱 빠르게 상승할 것으로 판단된다.

촉매활성이 퇴화하는 경우 그 퇴화의 원인에 따라 monomer의 조성제어가 다를 수 있다. 예를 들면 Ti^{3+} 은 ethylene과 propylene을 모두 중합할 수 있으나 Ti^{2+} 는 ethylene에 대하여는 중합활성이 있지만 propylene은 전혀 중합하지 못한다. 따라서 전이급속을 과도하게 환원시키는 조촉매를 사용할 경우 $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$ 와 같은 환원반응이 존재할 수 있으므로 이는 monomer의 조성제어시 고려해야 할 사항이 된다. 그러나 공업적 공중합촉매는 대부분 프로필렌에 대한 반응성이 비교적 큰 것을 사용하며 촉매활성의 저하현상이 없는 가속형 중합곡선을 나타내는 것이 보통이다.

Eq. 6 및 Eq. 7은 용액의 농도 혹은 고체 slurry 함량이 낮을때 유효한 식이므로¹⁰ 물질전달저항은 중합반응시간이 길어짐에 따라 예측한 값보다 더 큰 반응액의 점도로 인하여 실제로는 더 크게

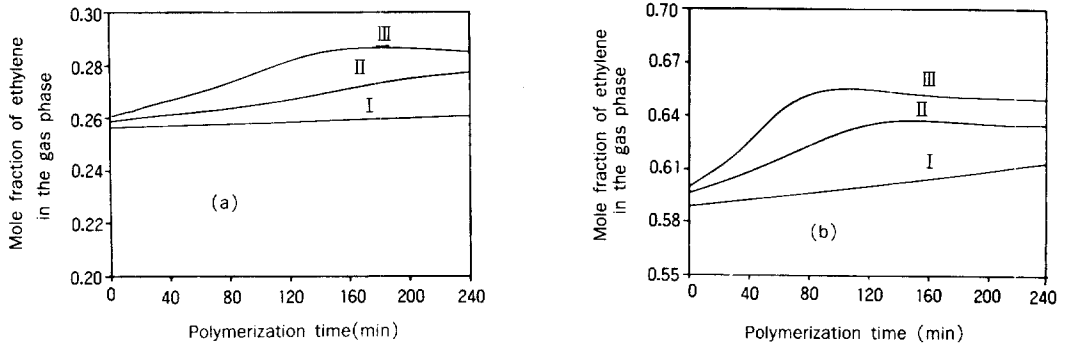


Fig. 4. Mole fraction of ethylene in the gas phase as a function of reaction time at different catalysts loading to keep the polymer composition constant. $P=15.5\text{atm}$, $T=80^\circ\text{C}$, $\text{rpm}=900$.
 (a) $F_1=0.35$ ($R_{p1}=1300$), (b) 0.7 ($R_{p1}=2300$), ct. loading (g-cat / l) : I : 0.03, II : 0.06, III : 0.09.

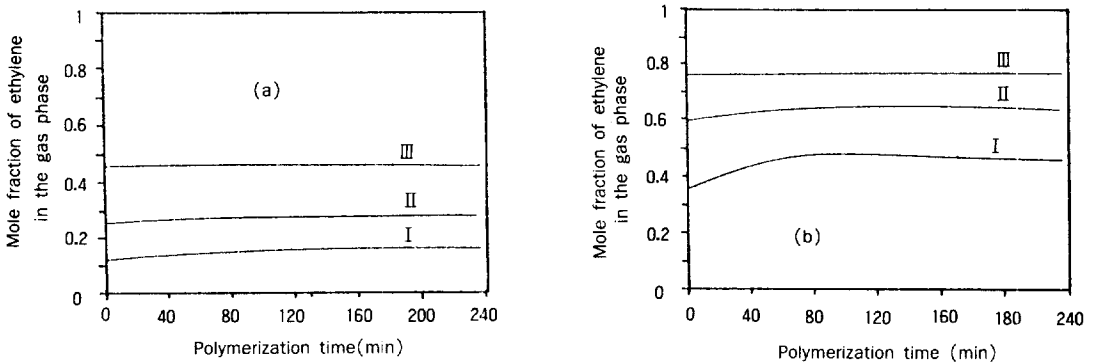


Fig. 5. Mole fraction of ethylene in the gas phase as a function of reaction time at different reactivity ratio to keep the copolymer composition constant. $P=15.5\text{atm}$, $T=80^\circ\text{C}$, $\text{rpm}=900$, ct. loading = 0.09,
 (a) $F_1=0.35$ ($R_{p1}=1300$), (b) $F_1=0.7$ ($R_{p1}=2300$), I : $r_1=15.71$ $r_2=0.11$ II : $r_1=4.9$ $r_2=0.25$ III : $r_1=2.4$ $r_2=0.71$.

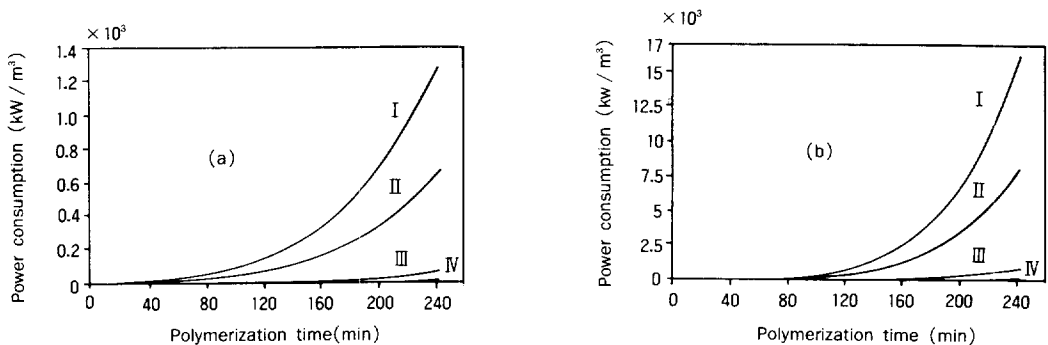


Fig. 6. Power consumption for agitation of the reactor to keep constant volumetric mass transfer coefficient constant. $P=15.5\text{atm}$, $T=80^\circ\text{C}$ (a) $F_1=0.35$ ($R_{p1}=1300$), (b) $F_1=0.7$ ($R_{p1}=2300$), rpm : I : 1500, II : 1200, III : 900, IV : 600.

나타날 것으로 예상된다.

그러나 고분자물질의 용액에서의 확산계수는 Eq. 8로 부터 예측된 확산계수보다 일반적으로 더 큰 것으로 보고되어 있으므로¹¹ 점도상승에 의한 물질전달저항의 증가를 어느 정도 상쇄할 것으로 판단된다.

결 론

에틸렌-프로필렌의 공중합을 용매스러리형의 반회분식 반응기로서 행할때 촉매 활성의 퇴화와 같은 화학적인 변화 이외에도 순수한 물리적인 변화인 물질전달저항의 상승으로 공중합체의 조성의 변화가 야기될 수 있다.

이 조성의 변화는 공중합체의 생산량을 증가시키기 위하여 촉매의 활성 또는 사용량을 증가시킬 경우 크게 일어날 수 있으며, 이를 상쇄하기 위하여는 높은 교반속도가 요구되어 교반기의 power consumption이 과도할 것으로 예상된다.

감사의 말씀 : 본 연구에 재정적인 지원을 해준 한국과학재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamaura, and Y. doi, *Makromol. Chem.* **183**, 2285(1982).
2. K. V. Reit, *Ind. Eng. Chem. Prog. Res. & Dev.*, **18**, 357(1979).
3. J. S. Yoon, K. H. Lee, J. Y. Kim, Y. T. Jeung, and D. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **12**, 693(1988).
4. J. C. Lamont and D. S. Scott, *AICHE J.*, **16**, 513(1970).
5. S. Floyd, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin (1986).
6. J. H. Ruston, E. W. Cotich, and H. J. Everett, *Ind. Eng. Chem. Prog.*, **46**, 467(1950).
7. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 6, 338-384(1967).
8. N. F. Brockmeier and J. B. Rogan, *AICHE Symp.*, **72**, 28(1976).
9. J. R. Welty, C. E. Wicks, and R. E. Wilson, "Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer" Third Ed., 494, John Wiley & Sons (1976).
10. *Perry Chemical Engineers Handbook*, 6th Ed., Chap. 3, McGraw Hill, New York (1984).
11. S. U. Li and J. C. Gainer, *Ind. Eng. Chem. Fundum.*, **7**, 433(1968).

Notations

- C_{sol} : percent of soluble polymer
 D_{AB} : mass diffusivity of A diffusing through solvent B (cm^2/s)
 H : height of reactor (cm)
 H_V : depth of vortex (cm)
 K_H : Huggins constant
 M_B : molecular weight of B component
 M_b : bulk phase monomer concentration
 M_{eq} : equilibrium monomer concentration
 N : rps (rpm / 60)
 P : gassed power (erg / s)
 R_p : observed polymerization rate (moles of monomer converted / l · s)
 S_C : schmidt number for diluent
 V : volume of slurry (cm^3)
 V_A : molar volume of A component at normal boiling point
 W : catalysts loading (g-cat. / l)
 a : free air surface (cm^2)
 a_0 : $\pi \times 3 / 16 \times T^2$.
 k : catalyst activity (l / g-cat · s)
 k_{ia} : volumetric mass transfer coefficient (l / s)

μ_s : viscosity of slurry (poise)

μ_d : viscosity of diluent (poise)

μ_l : viscosity of liquid (poise)

ϕ_v : volume fraction of polymer in slurry

ρ_s : density of slurry (g/cm^3)

$[\eta]$: intrinsic viscosity (dl/g)

η_B : viscosity of B component (centi-poise)