

여러 반응 존을 가지는 폴리에틸렌 관형반응기 해석 (I) : 생성고분자 물성에 대한 영향

김재연[†] · 이회석

한화종합화학 중앙연구소 화성연구센터
(1998년 11월 30일 접수)

Analysis of Polyethylene Tubular Reactors with Multiple Reaction Zone (I) : The Effect on Production Polymer Properties

Jae Youn Kim[†] and Heui-Seok Yi

Chemicals Research Division, Hanwha Chemical Corp., Central Research Center, Daejeon, Korea

[†]e-mail : jaekim@g428.hanwha.co.kr

(Received November 30, 1998)

요약: 저밀도 폴리에틸렌의 생산성을 향상시키기 위하여 관형 반응기의 직경을 변화시키는 방법을 제시하였다. 폴리에틸렌을 생산하는 직경이 일정한 기준 반응기를 제시하고 이 반응기의 지름을 변화시켜 가면서 물성과 전환율의 변화를 비교 분석하였다. 반응기의 지름이 확장되는 부분에서의 온도와 압력 변화는 운동량 수지와 Joule-Thomson 상수를 이용하였다. 폴리에틸렌의 수평균 및 중량평균 분자량 변화를 계산하기 위하여 모멘트를 이용하였고 폴리에틸렌의 단분지와 장분지의 변화를 살펴보았다. 반응기 직경이 커짐에 따라 에틸렌의 전환율과 단분지, 장분지, 다분산성 등은 증가함을 보였으나 폴리에틸렌의 평균 분자량은 감소하였다.

ABSTRACT: An improvement of the production yield of polyethylene in the high pressure tubular reactors was observed by changing the diameter. The properties of low-density polyethylene and monomer conversion for the proposed process are compared with those for a reference reactor which has constant diameter through the reactor length. Joule-Thomson coefficient and momentum balance are used to calculate the temperature change caused by the sudden pressure change. The method of moments is applied in order to estimate the number average molecular weight and weight average molecular weight. Short chain branching (SCB) and long chain branching (LCB) are also calculated. As the reactor diameter increases, monomer conversion, SCB, LCB and polydispersity (PD) increase but average molecular weight decreases.

Keywords: LDPE, tubular reactor, production rate, diameter, dynamics.

서 론

저밀도 폴리에틸렌은 1800~3000 기압과 400~600 K의 비교적 높은 압력과 온도에서 생산된다. 상업적으로 널리 이용되고 있는 관형 반응기는 반응기 길이에 비해 지름이 매우 작으므로 반응열이 반응 재킷을 통하여 효과적으로 제거될 수 있다. 반응 혼합

물은 수증기나 물에 의해 중합 반응이 일어날 수 있는 온도까지 예열되고 반응열을 제거하기 위해 높은 온도의 물을 사용하는데 이는 반응기 내벽에 고분자 물질이 달라붙는 것을 방지하기 위해서이다. 전형적인 에틸렌의 전환율은 15~25% 정도인데 반응기의 구조와 개시제 시스템에 따라 변화한다.

지난 20년 동안 관형 반응기에서 생산되는 저밀도

Table 1. Comparison of LDPE Reactor Models

references	summary and contents
1. Agrawal and Han	- effect of axial mixing on the reactor performance - prediction of x , T , M_n and M_w
2. Chen et al.	- use of double moments to predict x , T , M_n , M_w and LCB - variation of physical properties with reaction conditions
3. Lee and Marano	- prediction of molecular properties - sensitivity analysis of reactor performance with respect to operating condition
4. Goto et al.	- computer model for vessel and tubular reactor - comparison of experimental and theoretical values
5. Hollar and Ehrlich	- investigation of residual reaction in cooling zones - prediction of runaway conditions in LDPE reactors
6. Gupta et al.	- a comprehensive model on an LDPE tubular reactor - the effect of multiple intermediate feeds
7. Kiparissides and Marvridis	- sensitivity analysis of product quality and reactor performance - the optimization of tubular LDPE reactor
8. Yoon and Rhee	- the plug flow model includes the axial dispersion term - an optimal temperature policy which maximize the exit monomer conversion
9. Brandolin et al.	- a mathematical model for polymerization in a multizone tubular reactor - good prediction of x , M_n , M_w and LCB
10. Azevedo and Howell	- a second order model is developed - mass and thermal diffusion effects
11. Zabisky et al.	- a copolymerization model for tubular reactor
12. Kiparissides et al.	- a mathematical model based on double moments - predict molecular weight and composition change in a two-zone tubular LDPE reactor
13. Brandolin et al.	- prediction of overall heat transfer coefficient - consideration of pulse change in reactor pressure
14. Han and Liu	- conversion, M_n and M_w calculation - investigation of the performance with multiple injection
15. Ahn et al.	- reactor performance analysis according to the operational variables

폴리에틸렌 공정에 대한 연구가 수행되어왔으며 Table 1에 간략히 도시하였다.¹⁻¹⁵ Agrawal과 Han은¹ 관형 반응기 반응물을 평류 흐름으로 간주하지 않고 축 방향 섞임을 고려하여 반응기 성능에 관한 연구를 수행하였다. 주로 열전달 계수, 반응물 입구 쪽의 온도와 농도, 반응기의 길이 그리고 예열하고 냉각하는 반응 영역의 비 등과 같은 설계변수에 대한 영향을 살펴 보았다. 그러나 저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기는 반응물의 속도가 매우 커서 평류 흐름으로 간주할 수 있다. Chen 등은² 반응 온도와 전환을 그리고 합성된 고분자의 물성을 예측하기 위해 모멘트를 이용하였다. 특히 관형 반응기에서 일어나는 열전달 현상을 해석하기 위해 고분자의 물성을 반응 조건에 따라 달리 사용하였지만 제한한 열전달 현상을 해석하는 방법의 타당성을 검토하기 위한 실제 반응기

와의 비교는 하지 않았다. Goto 등은⁴ 실험적인 방법에 의해 자유 라디칼 반응에서 일어나는 여러 가지 반응들에 대한 속도 상수를 구하였으며 고압술 반응기와 관형 반응기에 대한 모델도 제시하였다. Hollar와 Ehrlich는⁵ 냉각 영역에서 일어날 수 있는 잔여 반응과 관형 반응기에서 반응물의 열분해 현상에 대해 검토하였다. 고온의 개시제 사용에 대한 반응기 온도 분포의 영향에 대해서도 고려하였다. Kiparissides와 Marvridis는⁷ 고분자 반응기의 최적화 모델을 구성하였으며 원하는 물성을 얻기 위한 반응기 조건을 찾는 방법을 고안하였다. Brandolin 등은⁹ 산업적으로 많이 쓰이고 있는 다중 냉각 영역을 갖는 관형 반응기에 대한 모델을 구성하였다. Zabisky 등은¹¹ 관형 반응기에 대한 공중합 모델을 제안하였으며 이 모델을 이용하여 상업적으로 쓰이는

반응기를 모사한 바 있다. 관형 반응기는 주기적으로 반응기의 압력을 떨어뜨려 반응기 안에 고분자가 달라붙는 것을 방지하여 열전달 효과를 상승시키는데 Joule-Thomson 팽창에 관한 이론을 적용하여 주기적인 압력 변화가 반응기에 미치는 영향에 대하여 평가하였다. Kiparissides 등은¹² 이중 반응 영역을 갖는 관형 반응기에 대해 분자량, 단분지, 장분지, 고분자의 조성을 반응기 길이에 따라 예측하였으며 실제 공정과는 비교 검토하지는 않았다. 한편 Brandolin 등은¹³ 관형 반응기의 열전달 계수를 구하기 위한 새로운 방법을 제안하였으며 Chen 등이² 사용한 방법과 비교하였다. 상업 반응기의 온도 분포와 비교하여 보았으며 비교적 일치하는 온도 분포를 얻었지만 새로운 반응 조건에 대해서는 적용하기 어려운 방법이 었다. 관형 반응기의 성능을 여러 가지 매개 변수들을 변경시켜 가면서 검토한 연구도 있었다.¹⁵ 주로 반응기의 열전달 계수의 변화, 원료 공급 온도, 개시제 농도 등에 대한 영향을 고려하였다. 그러나 저밀도 폴리에틸렌과 같은 매우 긴 반응기의 열전달 계수를 전체 반응기에 대해 일정하다고 보는 가정은 불합리하다. 이러한 모델들은 저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기 공정을 잘 묘사하고 있고 계산하고자 하는 고분자의 물성과 각각의 공정의 특성에 부합하도록 그 모델과 가정을 달리하고 있다.

저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기에 대한 물질, 에너지, 운동량 수지의 정상상태 모델은 비선형 미분방정식과 비선형 대수방정식으로 구성되며, 이들을 이용하여 단량체의 전환율, 개시제의 소모량, 반응 온도, 고분자의 수평균 및 중량평균 분자량, 단분지, 장분지 등을 계산할 수 있다. 이러한 물성은 개시제의 종류와 농도, 반응 온도와 압력, 연쇄이동계의 농도, 열전달 계수 그리고 이 밖의 운전 및 설계조건의 영향을 받는다. 주로 사용되는 관형 반응기의 전환율을 높이기 위한 설계 변수는 반응기 중간에 주입되는 차가운 개시제와 단량체의 주입 위치와 양이다. 관형 반응기에서 반응 속도가 떨어질 때 반응을 더 진전시키기 위하여 반응기의 중간이나 말단에 에틸렌과 개시제를 넣어주는데 이를 cold injection이라 한다. Cold injection을 적절히 사용하면 전환율을 증가시키고 고분자의 물성을 변화시킬 수 있다. 관형 반응기에서 생산되는 고분자의 생산량을 높이기 위해 여

러 가지 방법을 생각할 수 있다. 반응기 내에서 반응 혼합물의 체류시간을 연장하는 방법을 사용하거나 중합 반응을 빨리 개시하기 위해 낮은 온도에서 개시되는 개시제를 사용할 수 있다. 한편 시작된 반응을 반응 말단까지 연속시키는 방법과 반응기 내에서 발생하는 반응열을 효과적으로 제거하는 방법 등도 고려해 볼 수 있다.

본 연구에서는 기존의 일정한 직경을 갖는 반응기의 전환율을 증가시키기 위해 반응기의 지름을 변화시키는 경우에 대하여 전환율과 고분자의 수평균 및 중량평균 분자량, 다분산성, 장분지, 단분지 등의 물성에 대한 영향을 살펴보았다. 이러한 직경변화에 대하여 Beals는¹⁶ 관형 반응기를 8개의 zone으로 나누어 각 zone의 직경을 변화시켜서 중합한 제품의 물성을 향상시키며 또한 전환율을 증가시킬 수 있다고 보고하였다. Knight는¹⁷ 직경이 다른 반응기를 3개 사용하고 에틸렌 주입을 2개 이상으로 하여 생성 고분자의 물성을 향상시키는 방안을 제시하였다. Clementi 등은¹⁸ 직경이 일정한 관형 반응기에서 생산되는 폴리에틸렌의 경우 주로 넓은 분자량분포를 가지는데 특히 고분자량 성분과 저분자량 성분이 상당량 포함되어 있으며, 이것이 제품의 광학성 및 제품 균일성에 결점으로 작용할 수 있다는 점을 극복하기 위해서 반응기 끝부분에 위치한 expansion valve와 냉각영역을 반응기 내경의 3/4~1/10 정도 내경을 갖는 tube 형태의 expansion device로 교체함으로써 고분자함량이 많이 부분의 감소와 전환율 향상을 이룰 수 있었다고 보고하였다. 본 고에서는 직경의 변화가 없는 반응기를 기준 반응기로 하고, 직경이 변화하는 경우에 대하여 생성 고분자의 물성을 비교하였다. 직경변화에 따른 반응 혼합물의 온도와 압력의 변화는 운동량 수지와 Joule-Thomson 상수를 사용하였다. Joule-Thomson 상수의 계산은 Redlich-Kwong의 상태 방정식을 이용하였다.

직경 변화에 대한 모델링

직경 변화가 있는 경우에는 여러 가지 고려해야 할 사항이 있다. 먼저 직경이 변화하는 부분의 초기조건을 어떻게 정해야 하는가 하는 점이다. 일반적으로 실험에 의해 직경이 큰 부분의 속도를 측정하여

Bernoulli식을 이용하여 직경이 변하는 부분의 압력을 계산할 수 있으나, 약 2000기압정도로 흐르는 반응기의 속도를 정확히 측정하는 것은 쉽지않다. 그리고, 직경이 일정한 관형 반응기의 경우 압력강하가 반응기 길이에 따라 크지 않다는 점과, 또한 반응 체류시간이 무척 짧다는 점을 고려하여 본 연구에서는 반응직경 변화 부분의 초기 압력은 반응기 직경 변화 바로 전지점의 압력 값을 이용하였다. 반응 물질들의 속도는 Bernoulli 식을 이용하였다. 따라서, 반응기 직경이 변화한 부분에서는 속도와 압력식 간에 coupling이 생긴다. 둘째로, 일반적으로 반응기 직경이 커지면 직경이 큰 부분의 벽쪽 부분에 와류현상이 발생할 수 있다. 그러나, 폴리에틸렌 중합반응기같이 직경이 작고, 빠른 속도와 높은 압력으로 흐르는 경우가 현상은 무시할 수 있다고 볼 수 있으며, 또한 반응기의 길이가 약 2 km정도 되는 경우에 대하여 와류현상에 의한 전체적인 반응기 동력학의 변화는 미미할 것으로 보여 본 고에서는 무시하였다. 셋째, 반응기 직경이 커지는 경우 반응기 길이 방향뿐만 아니라 직경방향에 대한 물질 및 에너지 수지식을 고려할 수도 있다. 그러나, 지금까지의 연구결과에 따르면, 반응기 직경이 일정할 경우 폴리에틸렌 반응기에서 직경방향으로의 물질 및 에너지전달은 거의 무시할 정도로 작다고 보고되었다.^{11,12} 또한 직경의 변화가 최고 1.5배정도 되는 경우에 대해서도 반응물 흐름 자체가 상당히 빠르기 때문에 본 연구에서는 무시할 수 있다고 가정하였다. 한편, 반응기 지름의 증가로 인한 반응 혼합물의 온도의 변화는 전환율과 물성에 영향을 미친다. 압력 변화로 인한 온도 변화는 Joule-Thomson 상수를 이용하였다.

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (1)$$

위 관계식은 온도와 압력 그리고 조성의 함수인데 이 값은 다음과 같이 근사할 수 있다.¹⁰

$$\alpha = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \quad (2)$$

주어진 압력 변화에 대해 위 관계식을 이용하면 온

Table 2. Process and Operating Conditions

parameter	value	unit
heat of propagation	cal/mol	850.0
reactor length	m	1500.0
reactor diameter	m	0.05
initial reactor pressure	atm	2500.0
initial reactor temperature	°C	65.0
feed mass flow rate	kg/h	45000.0
O ₂ mass flow rate	kg/h	1.0
chain transfer agent flow rate	kg/h	800.0

Table 3. Coolant Temperature and Flow Rate

reaction zone	temperature (°C)	mass flow rate (kg/h)
zone 1	185	70000
zone 2	170	70000
zone 3	170	70000
zone 4	200	85000
zone 5	200	85000
zone 6	165	100000
zone 7	165	85000

도의 변화를 쉽게 구할 수 있다. Joule-Thomson 상수의 값은 Jacobian 변환을¹⁹ 사용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{-\left[T \left(-\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right]}{C_p} \quad (3)$$

식 (1)에서 온도 변화에 대한 부피 변화는 Redlich-Kwong 상태 방정식을 이용하여 그 값을 계산하였다. 에틸렌과 고분자의 열용량, 점도, 밀도 등의 물성은 Chen 등이² 사용한 관계식을 채택하였다. 그리고 시뮬레이션에 필요한 그 밖의 인자들은 Table 2와 3에 나타내었다.

고압의 저밀도 폴리에틸렌 반응기를 모사하는데 가장 중요한 문제 중 하나는 넓은 범위의 값을 갖는 반응속도 상수 중 적절한 값을 선택하는 것이다. 저밀도 폴리에틸렌 반응을 모사한 많은 연구에도 불구하고 반응속도 상수값은 문헌마다 서로 다른 값을 가지고 있다. 이들 연구에서는 반응속도 상수를 구하기 위해 모델의 예측값이 파일럿 플랜트나 실제 공장의 운전값에 일치하도록 하는 방법을 이용하였다.^{8,13,20}

Table 4. Kinetic Constants

(a) kinetic constants

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{(T_{ref} - T)E_a}{RT_{ref}T}\right)$$

	k_0 (kcal·m ³ ·kgmol·h)	E_a (kcal/kgmol)
k_1	3.8	41800.0
k_2	390.0	13500.0
k_M	11950.0	21700.0
k_D	36150.0	22150.0

$$\left(k_1 = k_d^2/k_p k_t, k_2 = \sqrt{\frac{2f_d k_d k_p^2}{(k_c + k_d)(k_t + k_d)}}, k_M = \sqrt{\frac{2f_d' k_d' k_t'}{k_c + k_d}}, k_D = 2f_d' k_d'\right)$$

(b) kinetic constant

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

	k_0 (kcal·m ³ ·kgmol·h)	E_a (kcal/kgmol)
k_{tC}	5.76×10^{11}	3166.88
k_{td}	2.63×10^{10}	11315.0
k_{ts}	6.12×10^9	9443.0
k_{tp}	1.85×10^9	9500.0
k_p	1.025×10^9	5245.0
k_b	4.32×10^{12}	14800.0

이중에서 Brandolin 등은¹³ 조업온도 분포도와 측정 한 생성 고분자의 물성을 모델식으로부터 구한 값과의 차이가 작도록 하는 3단계 알고리즘을 이용하여 부록에 첨부한 반응 메카니즘에 필요한 대부분의 반응 속도 상수를 구하였다 이들이 기준으로 삼은 반응기는 cold injection이 2개 있는 반응기로서, 본 고에서 다루고자 하는 기준 반응기와 차이가 있어 본 연구에서는 이들이 사용한 방법을 이용하여 측정데이터와 비교한 반응속도 상수 값들을 구하였고 이를 Table 4에 나타내었다. 그리고, 기준이 되는 변수들과 냉각수 조업조건은 Table 2와 3에 각각 나타내었다.

결과 및 고찰

고분자의 물성에 대한 지식은 매우 중요하다. 고분자의 물성을 정확하게 예측하기 위해서는 고분자의 분자량분포, 분지도와 같은 분자특성에 관한 지식이 필수적이다. 고분자의 평균 분자량 및 분지도는 모멘트를 이용하여 쉽게 구할 수 있다. 무한히 많은 모멘트 방정식을 풀기 위한 방법의 선택은 고분자의 분자량분포 계산에 결정적인 인자라고 Zabisky 등은¹¹ 보

Table 5. Mass and Energy Balances of the Cold Injection System

total Mass	$m_i + m_{Cl} = m_f$
component balance	
ethylene	$m_i w_{M,i} + m_{Cl} w_{M,Cl} = m_f w_{M,f}$
oxygen	$m_i w_{O_2,i} + m_{Cl} w_{O_2,Cl} = m_f w_{O_2,f}$
solvent	$m_i w_{S,i} + m_{Cl} w_{S,Cl} = m_f w_{S,f}$
the others	$v_i Y_i = v_f Y_f$ (Y = dead/live pplymer moments)
energy	$m_i C_{p_i} T_i + m_{Cl} C_{p_{Cl}} T_{Cl} = m_f C_{p_f} T_f$

고한 바 있다. 주로 Hulburt와 Katz가 제안한 방법이 많이 사용되고 있는데 Zabisky 등¹¹ 같이 로그 평균을 이용하기도 한다. 평균 분자량은 다음과 같이 모멘트의 간단한 조합으로 구할 수 있다.

$$\text{수평균 분자량 } \bar{M}_n = Mw \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (4)$$

$$\text{중량평균 분자량 } \bar{M}_w = Mw \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (5)$$

여기서 Mw 는 단량체의 분자량이다.

분자내 연쇄이동 반응에 의해 생성되는 단분지는 “back-biting” 메카니즘에 따른다. 즉 자라나는 라디칼이 자기자신의 다른 탄소로 옮겨가 그 곳에서 다시 단량체가 자라나는데 주로 3~4번째 탄소원으로 전이해가며 드물게 5~6번째 탄소로도 옮겨간다.¹² Willbourn은²¹ LDPE의 에틸기에 대한 부틸기 분지의 비가 2:1임을 보인 바 있다. 단분지는 형태와 고분자 반결정의 고체상 성질에 매우 큰 영향을 주는데 단분지를 조절함으로써 저밀도 폴리에틸렌의 밀도와 고분자 결정영역의 녹는점을 제어할 수 있다. 단분지는 반응 온도가 높을수록 그리고 압력이 낮을수록 증가함을 보인다. 분자간 활성 라디칼의 전이로 형성되는 장분지는 고분자의 분자량분포를 넓게 만들고 고분자의 유동과 관계가 깊다. 1000개의 탄소 원자에 대해서 다음과 같이 단분지와 장분지를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} &1000\text{개의 탄소 원소당 장분지 개수 } (LCB/1000C) \\ &= \frac{500C_{LCB}}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (6) \end{aligned}$$

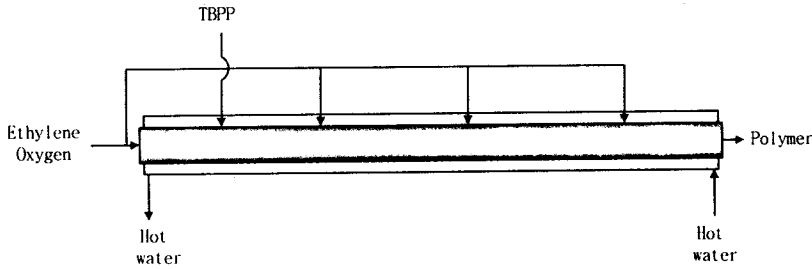


Figure 1. Schematic diagram of tubular reactors.

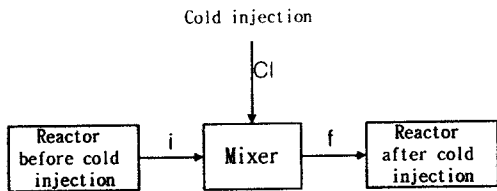


Figure 2. Schematic diagram of the cold injection system.

1000개의 탄소 원소당 단분자 개수 ($SCB/1000C$)

$$= \frac{500C_{SCB}}{\mu + s_1} \quad (7)$$

기준이 되는 반응기(Fig. 1)에 대한 온도 분포에 대한 시뮬레이션은 CI의 혼합을 Fig. 2와 같이 가정하여 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실선은 반응기의 온도를 나타낸 것이고 점선은 반응기 재킷의 온도를 나타낸 것이다. 이 반응기 재킷은 7개로 나뉘어져 있고 각각의 재킷마다 높은 온도의 물이 공급되므로 그림에서 보듯이 계단형을 보이고 있다. 이 반응기의 입구로는 단량체인 에틸렌, 개시제 역할을 하는 산소, 용매로 프로필렌을 주입한다. 또한 개시제로 사용되는 peroxide 개시제가 낮은 온도에서도 반응이 개시되도록 반응기 앞부분에 주입된다. 개시제로는 주로 산소가 많이 사용되었으나 유도 기간 등의 존재와 반응 전환율을 높일 수 없다는 단점으로 인해 유기 과산화물과 함께 사용하거나 단독으로 사용하기도 한다. 본 연구에서는 산소와 유기 과산화물을 동시에 사용하였다. 반응기 재킷으로는 높은 온도의 물이 주입되며 반응혼합물의 온도에 따라 예열 또는 냉각하는 작용을 한다. 예열 부분에서는 차가운 반응혼합물과 개시제들이 반응에 필요한

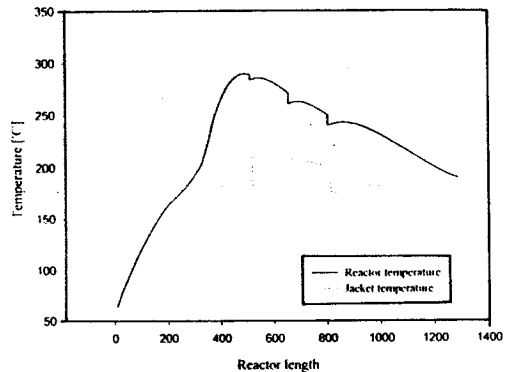


Figure 3. Temperature profiles of the reference reactor.

온도까지 가열되도록 반응기 외벽을 통해 열전달되므로 이들의 열교환에 의해 온도가 급격히 상승하는 경향이 있다. 예열되는 부분이 지나면 반응기 앞부분에 주입하였던 유기 과산화물 개시제가 거의 소모되고 산소에 의한 개시반응 온도에 완전히 도달하지 못하였으므로 유도 현상에 의해 온도 기울기가 약간 감소하는 경향이 있다. 이 구간을 지나면 개시제인 산소와 에틸렌이 급격한 중합반응을 일으키게 되며 이 부분은 많은 반응열이 생성되는 곳이므로 반응온도는 최대점에 도달하게 된다. 반응온도의 최대점은 폴리 에틸렌의 열분해 현상을 방지하기 위해 어느 한계 이하로 조절해야 한다. 최대점을 지나게 되면 반응열보다 열교환에 의해 제거되는 열이 많으므로 반응혼합물의 온도는 감소하게 된다. 에틸렌의 전환율을 증가시키기 위하여 반응기 중간 부분 즉, 반응혼합물의 온도가 감소하는 부분부터 에틸렌과 산소를 주입하여 반응이 더 진전되도록 한다.

Fig. 4는 기준 반응기보다 더 큰 전환율을 얻기 위한 반응기 구조의 개략도이다. (a), (b), (c)는 각각

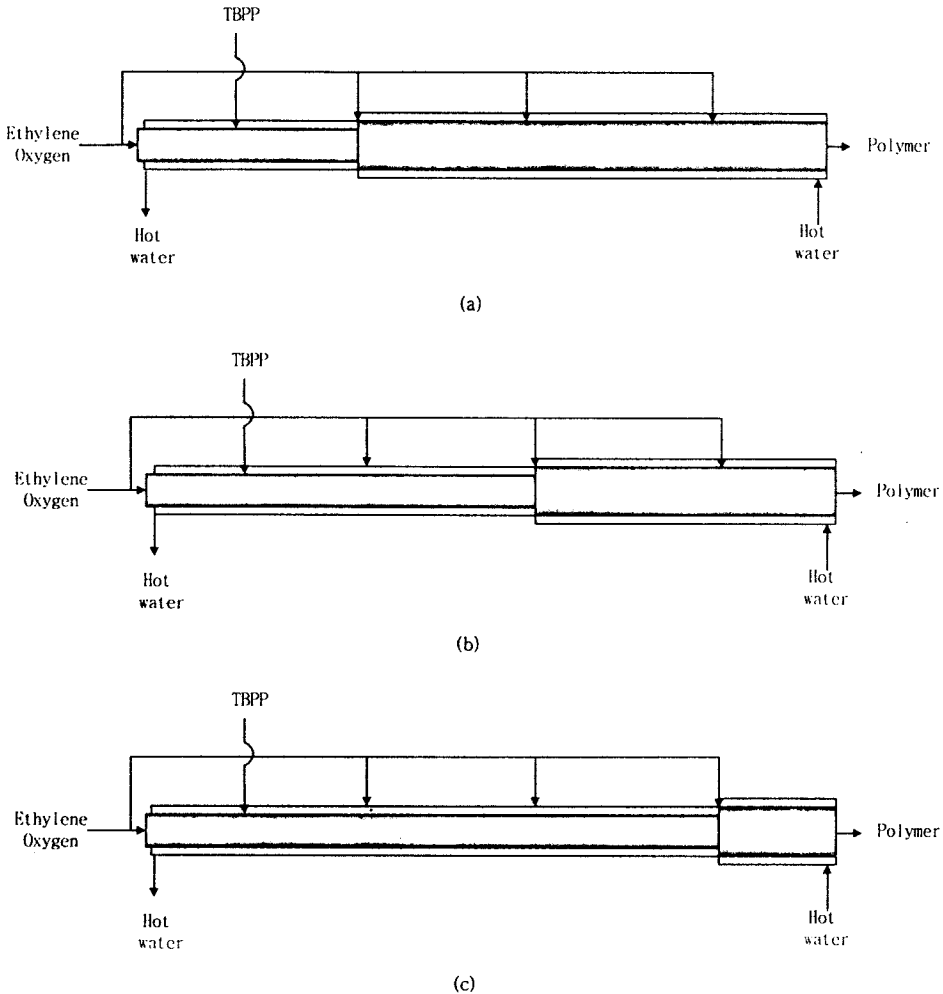


Figure 4. The proposed modification of the polyethylene reactor (I).

첫번째 두번째 세번째 cold injection이 주입되는 지점에서 반응기의 지름을 증가시킨 것이다. 위 세 반응기의 운전 압력, 단량체와 개시제의 주입량, cold injection의 위치 및 주입량, 반응기를 냉각하기 위한 열수의 온도, 압력, 유량 등은 모두 같고 단지 반응기의 직경만이 차이가 있다. 그러므로 전환율과 고분자의 물성에 미치는 많은 운전 변수 중 반응기 직경 변화가 고분자의 전환율 및 물성에 미치는 영향을 검토해 볼 수 있다.

Fig. 5~11은 반응기 지름 변화에 따른 고분자의 물성의 변화와 에틸렌의 전환율 및 온도 변화를 나타낸 것이다. 에틸렌의 전환율은 Fig. 5에 나타내었다.

가로축은 반응기 지름 변화의 비율이며 세로축은 에틸렌의 전환율이다. 에틸렌의 전환율은 개시제의 종류와 주입량, cold injection의 주입 위치와 주입량, 반응기의 구조에 따라 변한다. 그림에서 보여주는 바와 같이 전환율은 반응기 지름 증가비가 커질수록, 그리고 직경의 변화를 반응기 앞쪽으로 가져갈수록 증가함을 알 수 있다. Fig. 4(c)의 경우 기준 반응기 전환율과 비슷한 결과를 보였으나, Fig. 4(a)의 경우는 약 2% 정도의 전환율 상승을 나타내었다. 이는 반응기 지름의 증가로 인해 반응혼합물의 체류시간이 증가하므로 전환율의 증가하는 것으로 판단된다. 한편 에틸렌의 전환율은 반응혼합물의 온도변화로부터

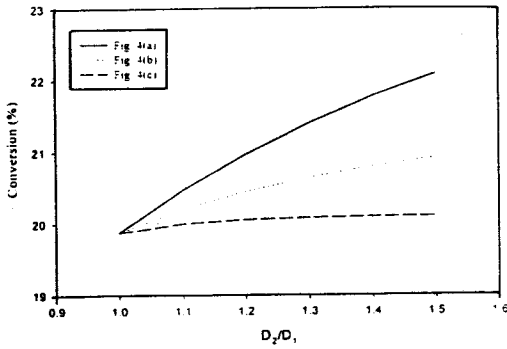


Figure 5. Ethylene conversion vs. reactor diameter (I).

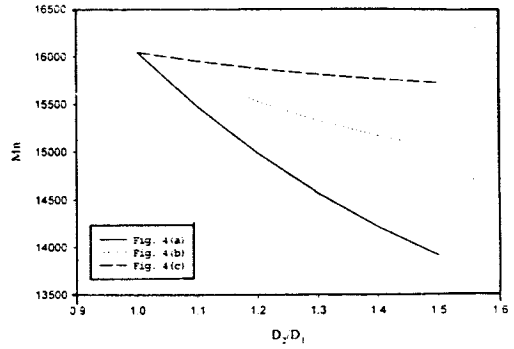


Figure 7. The number average molecular weight vs. reactor diameter (I).

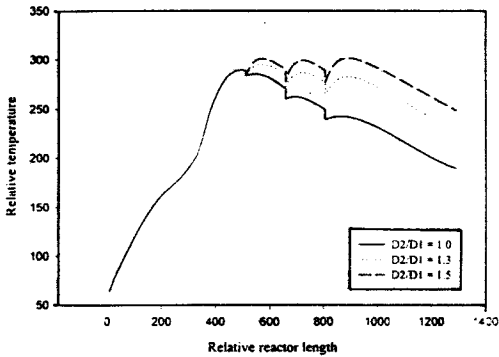


Figure 6. Reactor temperature vs. reactor diameter (I).

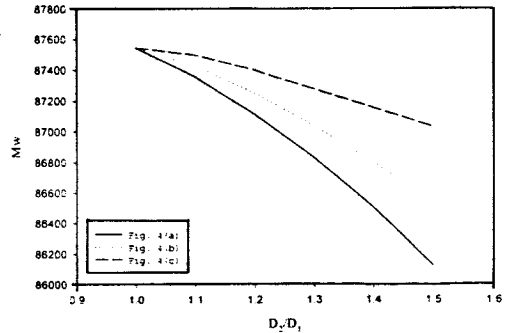


Figure 8. The weight average molecular weight vs. reactor diameter (I).

어느 정도 예측할 수 있다. Fig. 6은 Fig. 4(a)에 나타난 반응기의 온도 변화를 반응기 지름의 변화비에 대해 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 에틸렌의 전환율은 반응혼합물의 온도분포와 밀접한 관계를 나타내고 있는데 반응혼합물의 평균온도가 높을수록 전환율이 증가함을 알 수 있다. 그러나 반응 온도를 너무 높게 유지하면 에틸렌이 중합되기 보다는 합성된 폴리에틸렌과 단량체인 에틸렌이 함께 분해되는 위험이 따르므로 한계 온도 이하로 유지할 필요가 있다.

Fig. 7, 8은 반응기 지름의 변화비와 변화 위치 대한 수평균 분자량과 중량평균 분자량의 변화를 나타낸 것이다. 수평균 및 중량평균 분자량의 변화는 그림에서 보는 바와 같이 지름의 변화비가 커짐에 따라 그리고 직경 변화를 앞쪽으로 가져갈수록 감소함을 알 수 있다. Fig. 9~11은 장분지, 단분지, 다분산성 등의 변화를 나타낸 것이다. 전환율과 마찬가지로 반

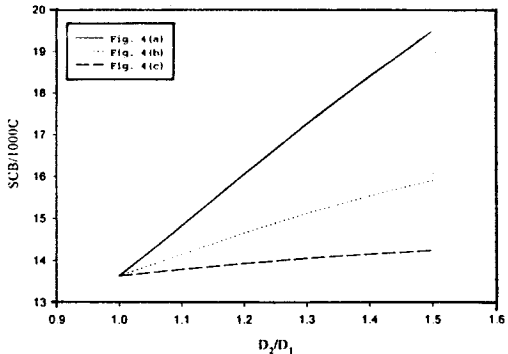


Figure 9. Short chain branching vs. reactor diameter (I).

응기 직경 변화가 클수록 그리고 반응기의 직경 변화가 앞쪽으로 치우칠수록 세가지 물성 모두 증가함을 알 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 반응기 직경

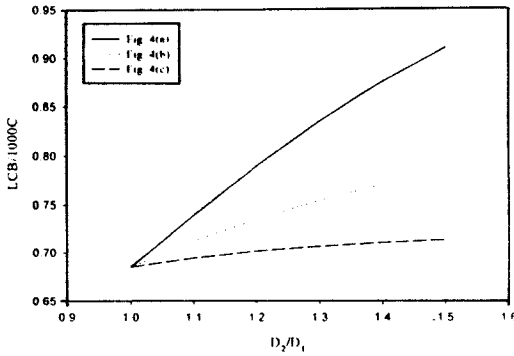


Figure 10. Long chain branching vs. reactor diameter (I).

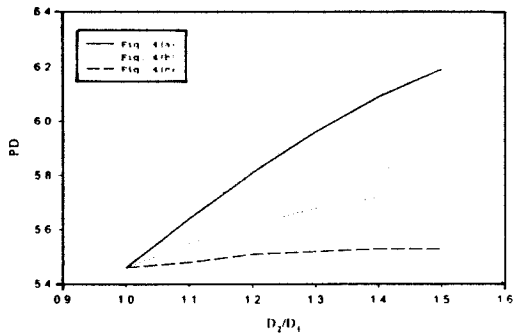


Figure 11. Polydispersity vs. reactor diameter (I).

변화는 반응물의 체류시간을 증가시켜서 반응 전환율이 높아진다. 이 때문에 반응 온도는 기준 반응기보다 상승하는데 이에 기인한 단분지 및 장분지의 증가는 Luft 등의²² 실험에 의한 결과와 일치함을 알 수 있다. 이들은 단분지와 장분지는 반응 온도가 증가함에 따라 증가한다고 실험을 통해 보인바 있다. 고분자의 다분산성을 Fig. 11에서 보는 바와 같이 직경 변화에 따라 증가함을 보이는데 이 결과는 반응 전환율이 증가함에 따라 고분자의 다분산성도 증가한다는 문헌의 결과와² 잘 일치한다.

본 연구에서는 에틸렌의 전환율을 더 높이기 위하여 두번째와 세번째 cold injection되는 지점에 대해서도 Fig. 12(a), (b)와 같이 반응기 직경을 변화시켜 보았다. Fig. 12(a)는 두번째 cold injection되는 지점에서 반응기의 지름을 증가시킨 것이며 Fig. 12(b)는 세번째 cold injection되는 지점에서 반응기의 직경을 증가시킨 것이다. Fig. 12에 나타난 반응기의

운전 조건도 Fig. 4에 나타난 반응기와 마찬가지로 기준 반응기의 운전 조건과 같다. 그림 (a), (b) 모두 첫번째 직경의 변화비는 1.2이다. 이 변화비는 Fig. 5~11에 나타난 결과 중 기준 반응기에서 계산된 고분자의 물성과 비교하여 허용한도 내에 있는 물성을 나타내는 직경 변화비를 선택한 것이다.

Fig. 13~18은 반응기 직경 변화 및 변화 위치에 대한 폴리에틸렌의 물성 및 전환율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 13에서 보듯이 반응기 지름 변화를 앞쪽으로 가져갈수록, 그리고 변화비가 클수록 전환율이 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 5의 결과와 일치함을 알 수 있지만 Fig. 5에 비하여 전환율의 증가가 두드러지게 나타나지는 않는다. 이는 반응기 후반부의 직경 증가에 의한 체류시간 증가보다 반응기 전반부의 직경 증가에 의한 체류시간 증가가 더 크기 때문이다. 한편 관형 반응기에서 반응은 반응기 앞에서 격렬히 일어나며 반응기 후반부로 갈수록 반응은 점차 줄어들고 반응물이 냉각되는 경향이 있다. 그러므로 반응기 후반부의 직경을 증가시켜 체류시간을 증가시킨다 할지라도 반응기 후반부의 반응 속도는 전반부에 비해 매우 작으므로 반응 전환율에는 큰 영향을 미치지 못하며 효과적인 방법이 되지 못한다. 반응기의 직경변화에 의한 반응 전환율은 체류시간을 최대로 할 때 가장 크게 나타난다. 그러나 관형 반응기의 특성은 반응기 위치에 따라 반응 속도가 다르게 나타나며 반응 속도가 상대적으로 작은 곳에서 아무리 체류시간을 증가시켜 보아도 반응 전환율에는 크게 영향을 미치지 못한다. 반응기 직경 변화로 반응 전환율을 높이기 위해서는 반응 속도가 높은 전반부에 직경을 변화시키는 것이 가장 효과적인 방법이다.

지금까지 반응기 직경의 변화비와 변화하는 위치에 대한 고분자의 물성 변화와 전환율에 대해 알아보았다. 에틸렌의 전환율, 고분자의 단분지, 장분지, 다분산성 등은 직경변화의 횟수에 관계없이 반응기 지름의 변화비가 클수록 그리고 변화 위치가 앞쪽으로 치우칠수록 증가함을 보였으며 전환율이 클수록 반응혼합물의 평균온도는 증가함을 알 수 있었다. 그러나 폴리에틸렌의 수평균 및 중량평균 분자량은 직경의 변화비가 증가할수록 그리고 변화 위치를 앞쪽으로 가져갈수록 감소함을 보였다. 고분자의 물성은 고분자를 가공하고 제품의 품질을 결정하는 중요한 변수이

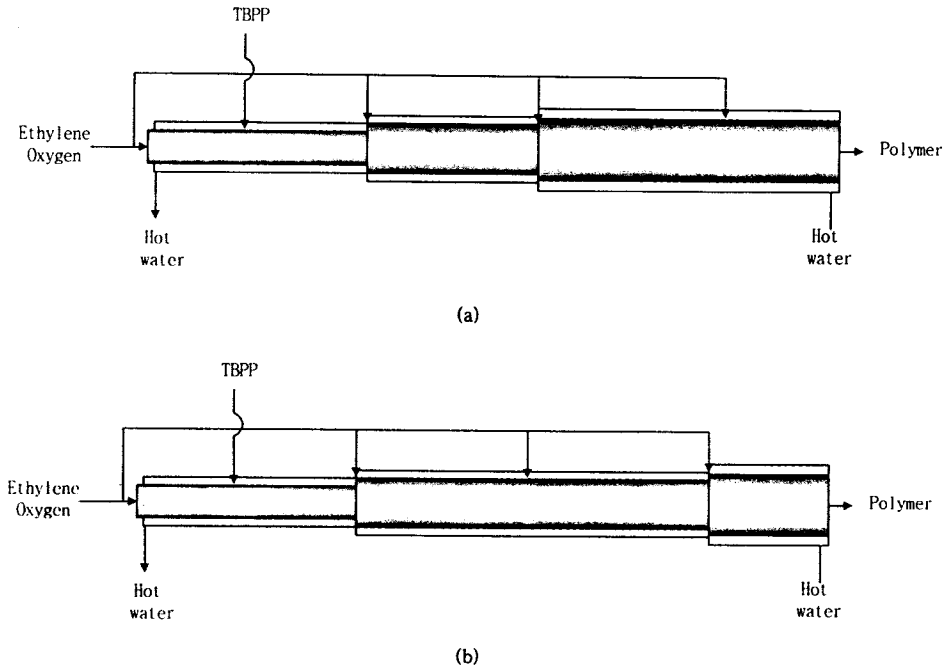


Figure 12. The propose modification of the polyethylene reactor (II).

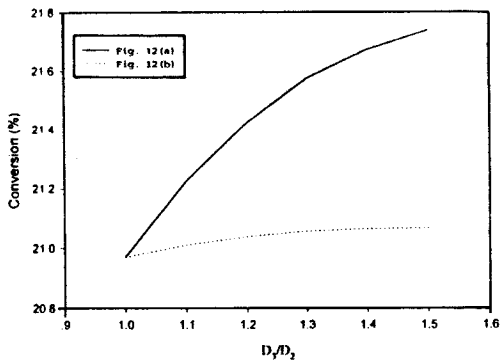


Figure 13. Ethylene conversion vs. reactor diameter (II).

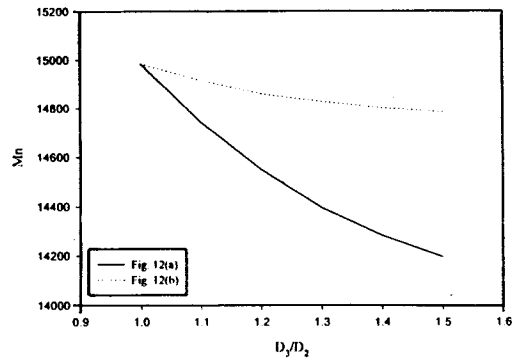


Figure 14. The number average molecular weight vs. reactor diameter (II).

므로 전환율의 증가와 더불어 함께 고려해야만 하며 본 연구에서는 기준이 되는 반응기에서 계산된 고분자의 물성과 비교하여 허용 범위 안에 있는 반응기의 구조를 선택하여 그 공정 변화의 범위를 확장시켰다. 전환율의 변화는 생성되는 고분자의 분자량이나 다분산성 등의 중요한 물성을 변화시키므로 물성의 변화 없이 전환율을 증가시키는 것이 중요하다.

반응기 직경이 변화하는 경우와 일정한 경우에 대한

생성 고분자의 물성을 비교하기 위하여 냉각수 용량이 같다는 가정을 하였다. 이는, 현재 commercial plant의 냉각시스템을 변화시키지 않은 채 반응기의 직경만 변화시켰을 때의 생성고분자 물성 변화에 대한 파악을 하는데 유용하리라 생각한다. 기존의 생산 시스템을 변화시켰을 때 가정 먼저 고려해야 할 사항이 바로 생성고분자 물성의 변화이기 때문이다. 그러나, 현재 생산하는 제품의 품질과 유사하면서 생산

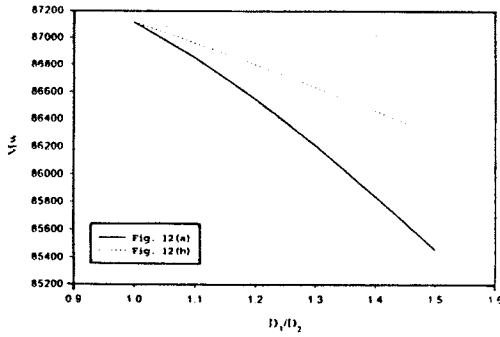


Figure 15. The weight average molecular weight vs. reactor diameter (II).

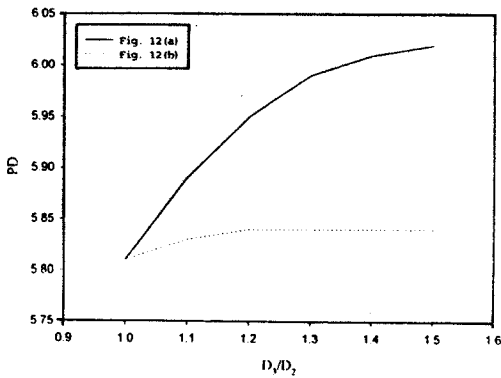


Figure 16. Polydispersity vs. reactor diameter (II).

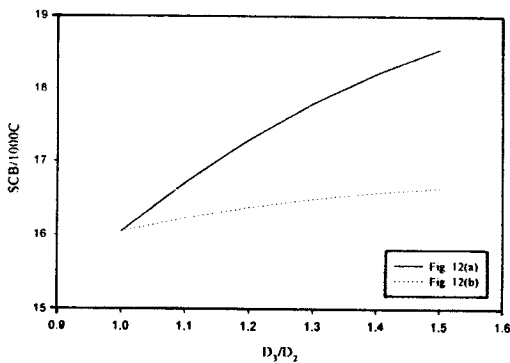


Figure 17. Short chain branching vs. reactor diameter (II).

량을 늘리려고 하는 경우에는 냉각 시스템의 보완이 필요하게 된다. 다시 말해서, 반응열의 효과적인 제거를 통해서 (냉각수의 온도, 냉각수의 유속량 등의

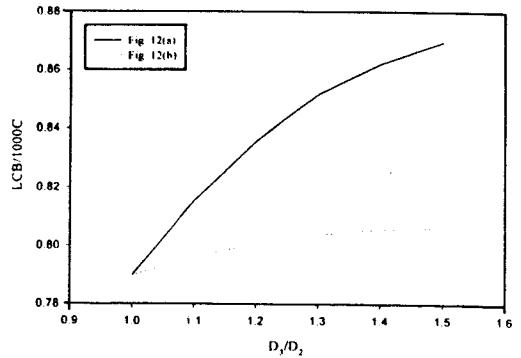


Figure 18. Long chain branching vs. reactor diameter (II).

조절을 통해) 생성 고분자 제품의 물성을 보완해 주어야 한다. 한편, 반응기 직경 방향의 물질 및 에너지 교환에 의한 영향은 Zabisky 등이¹¹ 주장한 것과 같이 비록 약간 직경이 커진 반응기에 대해서도 약 2000기압 정도의 유속으로 빠른 체류시간을 갖는 시스템에서는 큰 영향이 없다고 판단한다.

결론

반응기의 지름을 변화시키면서 그리고 변화 위치를 바꾸어 가면서 저밀도 폴리에틸렌의 물성과 에틸렌의 전환율 및 온도변화를 알아보았다. 에틸렌의 전환율은 반응기 지름의 변화가 클수록 그리고 변화 위치를 앞쪽으로 할수록 증가하였다. 폴리에틸렌의 분자량은 반응기 지름의 변화가 클수록 그리고 변화 위치를 앞쪽으로 가져갈수록 감소함을 알 수 있었다. 단분지, 장분지, 다분산성 등은 반응기 지름의 증가비가 커질수록 증가함을 알 수 있었다. 전환율을 증가시키면서 고분자의 물성은 기준이 되는 물성과 비교하여 허용 범위 내에 들도록 반응기의 구조를 선택할 수 있었다. 고분자의 물성은 고분자를 가공하고 제품의 품질을 결정하는데 중요한 변수이므로 고분자의 생산량을 최대로 함과 동시에 원하는 물성을 갖도록 하는 연구는 현재 진행 중이다.

사용기호.

- AJ : Specific heat transfer area (m²/m)
- AX : Cross sectional area of reactor (m²)
- C : Concentration (kgmol/m³)

C_p : Heat capacity (kcal/kg °C)
 D : Dead polymer
 D : Reactor diameter (m)
 E_a : Activation energy (kcal/kgmol)
 f : Fanning friction factor
 f_d : Oxygen initiation efficiency
 f'_d : Peroxide initiation efficiency
 H : Enthalpy (kcal/kg)
 I : Peroxide initiator
 I^* : Intermediate product by oxygen decomposition
 k_b : Intramolecular chain transfer reaction constant (1/h)
 k_d : Oxygen decomposition reaction constant (1/h)
 k'_d : Peroxide decomposition reaction constant (1/h)
 k_f : Forward reaction constant in oxygen decomposition ($m^3/kgmol h$)
 k_i : Initiation reaction constant by oxygen ($m^3/kgmol h$)
 k'_i : Initiation reaction constant by Peroxide ($m^3/kgmol h$)
 k_p : Propagation reaction constant ($m^3/kgmol h$)
 k_r : Reverse reaction constant in oxygen decomposition reaction ($m^3/kgmol h$)
 k_{tc} : Termination by combination reaction constant ($m^3/kgmol h$)
 k_{td} : Termination by disproportionation reaction constant ($m^3/kgmol h$)
 k_{tp} : Chain transfer to polymer reaction constant ($m^3/kgmol h$)
 k_{ts} : Chain transfer to solvent reaction constant ($m^3/kgmol h$)
 M : Monomer
 Mw : Molecular weight of ethylene
 m : Mass flow rate (kg/h)
 O_2 : Oxygen
 P : Pressure (bar)
 R : Live polymer

T : Temperature (K)
 U : Overall heat transfer coefficient (kcal/m² h K)
 v : Velocity (m/h)
 w : Mass fraction
 z : Reactor length (m)
 그리스 문자.
 λ_n : nth order live polymer moment
 μ_n : nth order dead polymer moment
 ρ : Density
 아래첨자.
 C : Cooling water
 I : Tert-butyl peroxy-pivalate
 LCB : Long chain branching
 M : Monomer
 O_2 : Oxygen
 r : Reaction mixture
 S : Chain transfer agent
 SCB : Short chain branching

참 고 문 헌

1. S. Agrawal and C. D. Han, *AIChE*, **21**, 449 (1975).
2. C. H. Chen, J. G. Vermechuk, J. A. Howell, and P. Ehrlich, *AIChE*, **22**, 463 (1976).
3. K. H. Lee and J. P. Marano, Jr., *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **104**, 221 (1979).
4. S. Goto, K. Yamamoto, S. Furui, and M. Sugimoto, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **36**, 21 (1981).
5. W. Hollar and P. Ehrlich, *Chem. Eng. Commun.*, **24**, 57 (1983).
6. S. K. Gupta, A. Kumar, and M. V. G. Krishnamurty, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 37 (1985).
7. H. Mavridis and C. Kiparissides, *Polym. Process Eng.*, **3** (3), 263 (1985).
8. B. J. Yoon and H. K. Rhee, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 253 (1985).
9. A. Brandolin, N. J. Capiati, J. N. Farber, and E. M. Valles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 784 (1988).
10. F. Azevedo and J. A. Howell, *Chem. Eng. Res. Des.*, **66** (2), 128 (1988).
11. R. C. Zabisky, W. M. Chan, P. E. Gloor, and A. E. Hamielec, *Polymer*, **33**(11), 2243 (1992).

12. C. Kiparissides, G. Verros, G. Kalfas, M. Koutoudi, and C. Kantzia, *Chem. Eng. Commun.*, **121**, 193 (1993).
13. A. Brandolin, M. H. Lacunza, P. E. Ugrin, and N. Capiati, *J. Polym. Reaction Eng.*, **4**(4), 193 (1996).
14. C. D. Han and T.-J. Liu, *HWAHAK KONGHAK*, **15**(4), 249 (1977).
15. Y.-C. Ahn, H.-K. Rhee, and C.-K. Choi, *HWAHAK KONGHAK*, **23**(6), 399 (1985).
16. C. D. Beals, US Patent 4,135,044 (1979).
17. R. M. Knight, US Patent 3,719,643 (1973).
18. A. Clementi and R. Battini, US Patent 3,809,688 (1974).
19. W. T. Jefferson and M. Modell, "Thermodynamics and Its Applications", Prentice Hall, 1997.
20. P. P. Shirodkar and G. O. Tsien, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1031 (1986).
21. A. H. Willbourn, *J. Polym. Sci.*, **34**, 569, (1956).
22. G. Luft, R. Kampf, and H. Seidi, *Angew. Makromol. Chem.*, **108**, 203 (1982).