

HDPE 중합을 위한 반회분식 슬러리 중합반응기의 모델링 및 해석

하경수, 유기윤, 이현구
서울대학교 화학공학과

Modeling and Analysis of a Semi-batch Slurry Reactor for HDPE Polymerization

Kyoung-Su Ha, Kee Youn Yoo and Hyun-Ku Rhee
Dept. of Chem. Eng., Seoul National University

서론

상업적 중요성으로 인하여 최근 15년 동안 화학공학계 견지에서 비균질 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 올레핀 중합공정에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 많은 연구들에도 불구하고 올레핀 중합 반응계에 대한 이해는 매우 미흡한 실정이다. 특히 쟁점이 되는 부분은 비균질 촉매를 사용할 경우에 나타나는 넓은 분자량 분포인데, 이에 대한 설명은 주로 두가지 방향으로 이루어져 왔다. 그 하나는 고분자 입자 내부 및 주위에서의 단량체 물질전달 저항 영향으로 해석하는 부류이고, 다른 하나는 촉매 표면에 존재하는 다중활성점들(multiple active sites)에 기인한 화학반응의 영향으로 해석하는 부류이다.

Kakugo 등[1]은 TEM 실험을 통하여 비균질 Ziegler-Natta 촉매로부터 생성된 올레핀 고분자 입자(macroparticle)는 중심부에 작은 촉매입자와 이를 둘러싼 고분자 shell로 이루어진 microparticle들의 집합임을 보였다. 이와 같은 고분자 입자의 특성을 고려하여 촉매를 이용한 올레핀 중합반응에 대한 수학적 모델링이 여러 연구자들에 의하여 이루어져 왔다. Laurence와 Chiovetta[2]는 반응초기에 촉매입자의 깨짐을 고려하여 각각 고분자 입자 및 microparticle에 대한 물질수지식과 에너지수지식에 대한 수치해를 제시하였고, Floyd 등[3]은 QSSA를 적용하여 고분자 입자 및 microparticle 내의 농도 구배를 해석적으로 구하고 또한 고분자 입자 내의 농도구배를 QSSA를 이용하지 않고 수치적으로 계산하였다.

이들의 연구 결과에 따르면 비균질 촉매 중합의 특징인 넓은 분자량 분포는 고분자 입자 내의 물질전달 저항만으로 설명하기에는 불충분하며 촉매내의 반응 특성이 다른 여러 활성점들에 기인한다고 주장하였다. Hutchinson과 Ray[4]는 Floyd의 모델을 확장하여 공중합 반응에 적용하였으며 고분자 입자 내의 물질수지식을 계산하기 위하여 반경 방향으로 shell을 나누어 고분자 입자 내의 농도 구배 및 공극률의 변화를 모사하고 촉매 입자 내의 활성점의 불균일한 분포의 영향을 조사하였다. 또한 Xie 등[5]은 수치모사를 통하여 여러 반응 조건에서 다중활성점이 고분자의 분자량 분포에 미치는 영향을 조사하였다.

본 연구에서는 이러한 두가지의 영향을 모두 고려한 고분자 입자에 대한 수학적 모델을 이용하여 슬러리 반회분식 반응기 모델을 개발하였다. 또한 개발된 모델을 수치모사하여 그 결과를 해석하였다.

반응기구 및 고분자 입자의 물질수지

비균질 Ziegler-Natta 촉매에 의한 에틸렌의 중합 반응은 microparticle 중심부의 촉매 활성점에서 일어난다. 본 연구에서 고려한 촉매 중합 반응기구는 조촉매

인 aluminum alkyl에 의한 활성화 반응, 에틸렌에 의한 개시 반응과 성장 반응, 수소에 의한 연쇄이동 반응 및 활성점의 자발적인 비활성화 반응이며 이들을 Table 1에 수록하였다. 반응물 각각의 농도는 촉매 표면에서의 농도이며 단위 급속 mole 당 반응물의 mole 수로 나타내었다. 일반적으로 각각의 활성점 j 는 각각 다른 반응 속도 상수 값들을 갖는다.

성장하는 고분자 입자(macroparticle)는 microparticle들로 이루어져 있는데 이를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 이러한 고분자 입자는 macroparticle 경계층에서의 물질전달과 입자 내부에서의 확산 그리고 촉매조각을 둘러싸고 있는 고분자 막을 통한 확산으로 나누어 모델링 할 수 있다. 따라서 고분자 입자에서의 단량체 에틸렌에 대한 물질수지식들은 식 (1) 및 (2)와 같이 표현된다. Microparticle에서의 반응물의 확산 속도는 macroparticle 내부 pore에서의 반응물의 확산 속도보다 훨씬 빠르기 때문에 microparticle의 물질수지식에 대하여 QSSA를 가정하고 계산할 수 있다. Floyd 등[3]에 따르면 반응초기를 제외하고는 고분자 입자 내에서의 온도 구배는 미미한 것으로 알려져 있다. 따라서 고분자 입자 내부의 온도는 등온으로 가정하고 식 (3)과 같이 고분자 입자에 대하여 총괄 에너지 수지식을 세울 수 있다.

Macroparticle ($0 \leq r_l \leq R_l$) :

$$\frac{\partial M_l}{\partial t} = \frac{1}{r_l^2} \frac{\partial}{\partial r_l} \left(D_l r_l^2 \frac{\partial M_l}{\partial r_l} \right) - R_v \tag{1}$$

$$\text{B.C. } r_l = 0 : \frac{\partial M_l}{\partial r_l} = 0$$

$$r_l = R_l : D_l \frac{\partial M_l}{\partial r_l} = k_s(M_b - M_l)$$

$$\text{I.C. } t = 0 : M_l = M_0 ; R_l = r_{cat}$$

Table 1 Kinetic Scheme for HDPE Polymerization Considered in this Study

REACTION		DESCRIPTION
Activation	$C_p(j) + A \xrightarrow{k_{aA}(j)} P_0^*(j)$	Activation of aluminum alkyl
Initiation	$P_0^* + M \xrightarrow{k_i(j)} P_1^*(j)$	nitiation of M by normal active center
	$P_{H,0}^* + M \xrightarrow{k_{iH}(j)} P_1^*(j)$	Initiation of M by active center with H ₂
Propagation	$P_n^*(j) + M \xrightarrow{k_p(j)} P_{n+1}^*(j)$	Propagation
Chain Transfer	$P_n^*(j) + H_2 \xrightarrow{k_{tH}} P_{H,0}^*(j) + Q_n(j)$	Chain transfer to hydrogen(H ₂)
Deactivation	$P_n^*(j) \xrightarrow{k_d(j)} C_d(j) + Q_n(j)$	Spontaneous deactivation

Microparticle ($r_{crys} \leq r_s \leq R_s$):

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = \frac{1}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial r_s} \left(D_s r_s^2 \frac{\partial M_s}{\partial r_s} \right) \quad (2)$$

B.C. $r_s = R_s : M_s = \eta^* M_l$

$r_s = r_{crys} : (4 \pi r_{crys}^2) D_s \frac{\partial M_s}{\partial r_s} = \left(\frac{4 \pi}{3} r_{crys}^3 \right) R_p$

I.C. $t = 0 : M_s = M_0 ; R_s = r_{crys}$

Energy Balance :

$$(1 - \epsilon) V_{part} \rho_{part} \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_p) R_p V_{cat} - h A_{part} (T_s - T_b) \quad (3)$$

반회분식 슬러리 반응기 모델

반회분식 슬러리 중합 반응기는 액상, 기포상, 그리고 연속적인 기체상(반응기의 상단)으로 나누어 생각할 수 있으며 이를 Fig. 2에 개략적으로 나타내었다.

반회분식 슬러리 반응기내의 액상은 완전혼합을 가정하여 단량체 농도는 다음과 같이 주어진다.

$$V_b \frac{dM_b}{dt} = k_{g1} a_{g1} (V_g + V_b) (M_{b,i}^* - M_b) - k_{b1} a_{b1} (V_b + V_s) (M_b - M_{l,N}) \quad (4)$$

단량체는 반응기 하부로부터 주입되어 기포상태로 상단으로 이동하며 이때 기포상에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$q_{m,out} = q_{m,in} - k_{g1} a_{g1} (V_g + V_b) (M_{b,i}^* - M_b) \quad (5)$$

액상과 기포상 이외에 반응기 최상단의 여유부피 V^* 가 존재하는데 이에 대한 수지식은 아래와 같이 주어진다.

$$\frac{dP_t}{dt} = \left(\frac{q_{m,out} - q_{exit}}{V^*} \right) \times RT \quad (6)$$

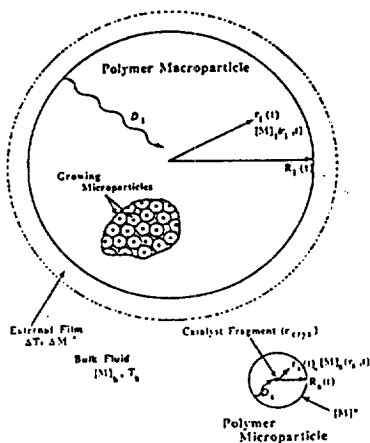


Fig. 1. The multigrain model of particle growth.

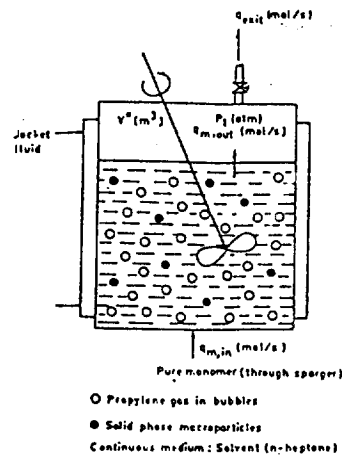


Fig. 2. Schematic of a semibatch slurry reactor.

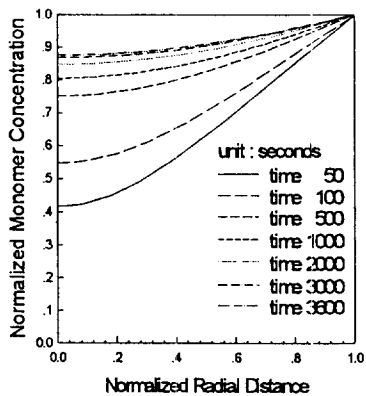


Fig. 3. Profile of Monomer in Macroparticle.

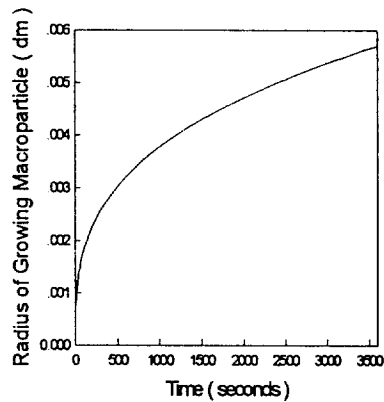


Fig. 4. Growth of Macroparticle.

결론

비균질 촉매를 이용한 에틸렌 중합 반응기구, 고분자 입자 안팎에서의 물질전달 현상을 고려하여 반회분식 슬러리 중합 반응기의 수식모델을 전개하였다. 비균질 촉매에 의한 중합반응기구는 상당히 복잡하며 이를 반응기 전체로 확장하여 해를 구하는 것은 과도한 계산 시간 때문에 현실적으로 많은 어려움이 있다.

본 연구에서는 이러한 복잡한 중합계를 합리적으로 단순화시키고 이를 반회분식 반응기에 적용하여 수치모사를 수행하였다. 이와 같은 모델 연구에 의하여 고분자의 평균 분자량, 분자량 분포, 밀도 및 결정화도를 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 (주) LG화학의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

1. Kakugo, M., Sadatoshi, H., Yokoyama, M. and Kojima, K.: *Macromolecules*, **22**, 547(1989).
2. Laurence, R. L. and Chiovetta, M. G. : "Polymer Reaction Engineering : Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties", Hanser Publishers, New York(1983).
3. Floyd, S., Choi, K. Y., Taylor, T. W. and Ray, W. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2935(1986).
4. Hutchinson, R. A., Chen, C. M. and Ray, W. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1389(1992).
5. Xie, T., McAuley, K. B., Hsu, J. C. C. and Bacon, D. W. : *AIChE J.*, **41**, 1251(1995).