

LDPE 관형반응기용 모사기 LDPESim 개발

김 재 연 · 이 희 석

1. 서 론

자유 라디칼 중합반응을 이용한 폴리에틸렌 생산은 상업적으로 많이 사용되고 있으며 주로 고압솔 반응기나 관형 반응기를 사용한다. 이러한 반응기는 1,800~3,000 atm 정도의 매우 높은 압력에서 반응이 일어나기 때문에 반응기를 운전하고 설계하는데 적절한 운전 조건을 선택하는 일이 무척 중요하다. 그러므로 주어진 운전 조건하에서 반응기 안에서 일어나는 동력학적 현상을 해석하고 예측하기 위하여 그 동안 표 1과 같이 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁻¹⁶ 이러한 연구에서 사용한 반응기 모델은 크게 분산 모델, 일련으로 연결된 탱크 모델, Plug 흐름 모델 등으로 나눌 수 있다. 분산 모델은 관형 반응기에서 축 방향으로 섞임이 존재한다고 가정을 사용한 것으로, Agrawal과 Han은² 축 방향 섞임에 대한 펄스의 영향에 대해 연구했다. 그러나 Donati 등과⁶ Yoon 등의⁹ 연구에 따르면 중합반응에서 축 방향으로 섞임의 영향은 매우 적으며 무시할 만하다고 보고한 바 있다. 상업적으로 이용되는 전형적인 반응기는 매우 큰 Reynolds 수를 가지고 있어서 축 방향으로 그리고 방사 방향으로 섞임에 의한 효과는 미미한 것으로 생각할 수 있다.

자유 라디칼 반응에 의한 저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기의 모델은 비선형 미분방정식으로 표현되는데 반응기 안의 라디칼, 고분자, 단량체의 물질 및 에너지 그리고 운동량 보존에 관한 방정식으로부터 유도된다. 한편, 에틸렌의 전환율을 높이기 위해서 반응기 중간부분에 반응물을 주입하는데, 이러한 cold

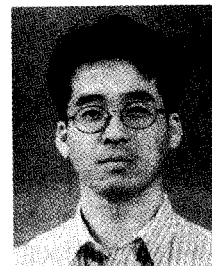
injection (CI)은 개시제와 단량체가 반응하여 더 이상 반응이 진전되지 못할 경우 반응이 더 일어나도록 반응기 중간 부분에 차가운 에틸렌과 개시제를 더 주입하는 것을 의미한다. CI를 적절히 사용하면 고분자의 물성을 변화시키고 전환율을 높일 수 있다. 이 부분의 해석은 두 개의 연속된 관형 반응기 사이에 혼합기가 있는 것으로 가정할 수 있는데, 이러한 경우 그 부분에서의 온도와 각각 성분의 농도는 에너지 및 물질 수지로부터 다시 계산하여야 한다.

지금까지의 연구에서는 주로 CI 주입이 중간에 하



김재연

1982 인하대학교 화학공학과(학사)
1985 서울대학교 화학공학과(석사)
1985~1989 한양화학 중앙연구소 연구원
1994 Univ. of Massachusetts at Amherst 화공과(박사, Post. Doc.)
1995 Univ. of Massachusetts at Madison 화공과(Post. Doc.)
1995~현재 한화그룹중합연구소 화성연구센터 책임연구원



이희석

1995 한양대학교 화학공학과(학사)
1997 한양대학교 화학공학과(석사)
1997~1998 한화그룹중합연구소 연구원
현재 포항공과대학교 환경공학부 박사과정

"LDPESim" Simulator for LDPE Tubular Reactors

화성연구센터 한화중합화학 중앙연구소(Jae Youn Kim and Heui-Seok Yi, Chemicals Research Division, Hanwha Chemical Corp., Central Research Center, Yuseong-Ku, Shinseng-Dong 6, Daejeon, Korea)

표 1. Previous Work on the Modeling of LDPE Reactor

저 자	Flow model	QSSA
1. Thies and Schoenemann(1972)	PFR*	Yes
2. Agrawal and Han(1975)	Dispersion	Yes
3. Chen et al.(1976)	PFR	No
4. Thies(1979)	PFR	Yes
5. Lee and Marano(1979)	PFR	No
6. Donati et al.(1981)	Tanks	No
7. Goto et al.(1981)	Tanks	Yes
8. Hollar and Ehrlich(1983)	PFR	No
9. Yoon and Rhee(1985)	Dispersion	No
10. Gupta et al.(1985)	PFR	Yes
11. Mavrides and Kiparissides(1985)	PFR	No
12. Shirodkar and Tsien(1986)	PFR	No
13. Brandolin et al.(1988)	PFR	No
14. Zabisky et al.(1992)	PFR	Yes
15. Kiparissides et al.(1993)	PFR	No
16. Brandolin et al.(1996)	PFR	No

*PFR: Plug flow reactor.

나 존재하는 경우, 또는 반응기 내부와 hot water와의 열교환에 대하여 hot water 주입구가 반응기 끝 부분에 한 개 존재하는 경우에 대한 모사를 주로 실시하였으며, 또한 총괄열전달 계수값도 반응기 전체에 대하여 외부열전달 계수값이 일정하다는 가정을 도입하여 모사하는 것이 대부분이었다. 그러나, 많은 상용화 되어 있는 LDPE 관형 반응기는 반응기 길이에 따라 2개에서 많게는 10여개의 CI 주입구를 가지고 있다. 또한 hot water 시스템이 반응기 부분마다 여러개 설치가 되어 있어서 열전달되는 양이 서로 다르기 때문에 외부총괄 열전달 계수값이 일정하지 않은 경향이 있다. 이러한 내용을 고려하여 물질, 에너지 수지식을 세우고, visual basic을 이용하여 반응모사 시스템인 LDPESim을 개발하였다. LDPESim으로부터 에틸렌의 전환율, 반응 온도의 변화를 반응기 길이에 따라 계산할 수 있으며 생성고분자의 물성을 예측할 수 있다. 즉, 현재 운전되는 조건하에서 반응온도 분포와 반응기의 최대 온도를 찾아내면 에틸렌과 고분자의 열분해 반응을 미리 방지하여 반응기를 안전하게 운전하는데 도움이 된다. 모멘트를 이용하여 고분자의 수평균 및 중량평균 분자량, 단분지(short chain branching, SCB), 장분지(long chain branching, LCB) 등을 예측할 수 있다. 활성 고분자의 모멘트는 준 정상상태 근사법(quasi-steady state approximation, QSSA)으

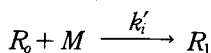
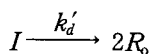
로 간단히 적용하였다. 비활성 고분자 모멘트가 더 높은 차수의 모멘트에 의존하는 것을 해결하기 위해 Hulburt와 Katz의 관계식을¹⁷ 이용하였다. 반응모사 시스템인 LDPESim은 최종 사용자가 운전 조건을 입력하기 쉽도록 통합환경을 제공하고 있다. 관형 반응기의 안전 운전에 가장 중요한 관찰 변수중의 하나가 반응기 길이에 따른 반응기 온도 분포인데, LDPESim은 이 변화를 그래프로 나타내어 한눈에 알아볼 수 있도록 구성되어 있다.

2. LDPESim 개관

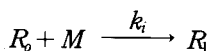
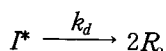
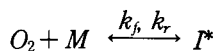
2.1 반응 메카니즘과 반응속도 상수

고압 하에서 자유 라디칼을 이용하여 LDPE를 합성하는 반응은 크게 개시반응, 성장반응, 종결반응으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 다음과 같은 반응 메카니즘을 적용하였다.

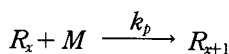
유기 과산화물에 의한 개시반응



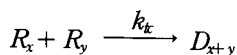
산소에 의한 개시반응



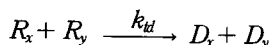
성장반응



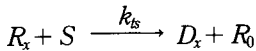
결합에 의한 종결반응



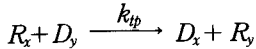
불균일화에 의한 종결반응



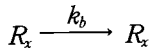
연쇄이동제로의 연쇄이동반응



고분자로의 연쇄이동반응(분자간 연쇄이동반응)



분자 내 연쇄이동반응



Erhlich 등은¹⁸ 산소가 중합의 개시제 또는 억제제로 작용하는 온도와 압력의 경계선이 존재한다고 하였으며 Tatsukami 등은¹⁹ 저온에서 산소 개시반응의 유도기가 존재한다고 보고하였다. LDPESim에서는 산소가 단량체와 반응하여 중간 생성물을 생성하고 이것이 분해되어 자유라디칼을 생성한다고 간략화 하였고 개시반응속도를 구하기 위해 중간 생성물과 일차 자유라디칼에 대하여 QSSA를 적용하였다.^{20,21}

분자내 연쇄이동반응은 Roedel의 back-biting mechanism 방식으로²² SCB를 생성한다고 보았다. SCB는 LDPE의 형태학적 성질과 반결정 영역의 고체상 성질에 영향을 준다. LCB는 분자간 연쇄이동반응에 의해 생성되며 넓은 분자량분포와 고분자의 거동과 관계가 깊다.

고압의 LDPE 반응기를 모사하는데 가장 중요한 문제 중 하나는 넓은 범위의 값을 갖는 반응속도 상수 중 적절한 값을 선택하는 것이다. LDPESim에서는 Brandolin¹⁶ 등이 사용한 3단계 Levenberg-Marquardt 알고리즘을 이용한 비선형 회귀 분석을 이용하여 반응속도 상수를 구하였으며 결과는 표 2에 나타내었다.

2.2 반응기 관형도

반응기에 대한 개략도를 그림 1에 나타내었다. 상업적으로 널리 이용되고 있는 관형 반응기는 반응기 길이에 비해 지름이 매우 작으므로 반응열을 효과적으로 제거할 수 있다. 이 반응기는 반응 개시제로 산소와 유기 과산화물인 peroxide계열의 개시제를 사용한다. 모두 8개의 cold injection을 가지고 있으며 낮은 온도에서도 반응이 시작되도록 개시제가 반응기 앞쪽에 주입된다. 모두 7개로 구성된 반응기 재킷으로 높은 온도의 물이 공급되는데 반응 혼합물

표 2. Kinetic Constant

(a)	$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	
	k_0	E_a
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_{ic}	4.32×10^{12}	14800.0

(b)	$k = k_0 \exp\left(-\frac{(T_{ref} - T)E_a}{RTT_{ref}}\right)$	
	k_0	E_a
k_1	3.8	41800.0
k_2	390.0	13500.0
k_M	11950.0	21700.0
k_D	36150.0	22150.0

$$\left(k_1 = \frac{k_d^2}{k_i k_r}, k_2 = \sqrt{\frac{2f_d k_d k_i k_p^2}{(k_{ic} + k_{id})k_r}}, k_M = \sqrt{\frac{2f_d' k_d' k_p^2}{k_{ic} + k_{id}}}, k_D = 2f_d' k_d'\right)$$

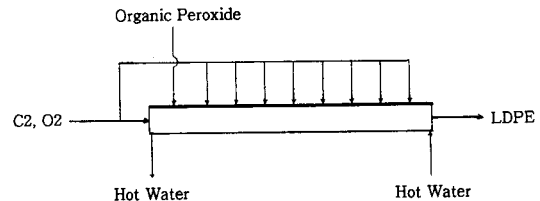


그림 1. Schematic diagram of a LDPE tubular reactor.

의 온도에 따라 예열 또는 냉각하는 역할을 한다. 만약 CI주입구 및 hot water 시스템의 개수를 늘리고 싶은 경우에는 반응기 모델링을 수정하여 쉽게 추가하여 계산할 수 있다.

2.3 물질 및 에너지 수지

위와 같은 반응 메커니즘에 대하여 정상상태 물질, 에너지 그리고 그 밖의 변수에 대해 수지식을 세우면 다음과 같다.

단량체 농도

$$v \frac{dC_M}{dz} = - \left[\left(\frac{2f_d' k_d' k_p^2}{k_{ic} + k_{id}} \right)^{\frac{1}{2}} C_M C_I^{0.5} + \left(\frac{2f_d k_d k_i k_p^2}{(k_r + k_d)(k_{ic} + k_{id})} \right) C_M^{1.5} C_{O_2}^{0.5} \right] - C_M \frac{dv}{dz} \quad (1)$$

산소 농도

$$v \frac{dC_{O_2}}{dz} = - \left(\frac{k_d k_f}{k_r + k_d} C_M C_{O_2} \right) - C_{O_2} \frac{dv}{dz} \quad (2)$$

TBPP 농도

$$v \frac{dC_I}{dz} = - 2f_d k_d C_I - C_I \frac{dv}{dz} \quad (3)$$

연쇄이동제 농도

$$v \frac{dC_s}{dz} = - k_{ts} C_s \lambda_0 - C_s \frac{dv}{dz} \quad (4)$$

냉각수 온도

$$\frac{dT_I}{dz} = \frac{U \cdot AJ}{\dot{m}_I \cdot C p_I} (T_r - T_I) \quad (5)$$

반응물의 온도

$$\begin{aligned} \frac{dT_r}{dz} = & \frac{-\Delta H A X M_w}{\dot{m}_r C p_r} \left[\left(\frac{2f_d k_d k_p^2}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{\frac{1}{2}} C_M C_I^{0.5} \right. \\ & \left. + \left(\frac{2f_d k_d k_f k_p^2}{(k_r + k_d)(k_{tc} + k_{td})} \right)^{0.5} C_M^{1.5} C_{O_2}^{0.5} \right] \\ & - \frac{U A J}{\dot{m} C p_r} (T_r - T_c) \end{aligned} \quad (6)$$

반응기 압력

$$\frac{dP}{dz} = - f \frac{\rho}{D} \frac{v^2}{2} \quad (7)$$

0차 비활성 고분자 모멘트

$$v \frac{d\mu_0}{dz} = k_{td} \lambda_0^2 + 0.5 k_{tc} \lambda_0^2 + k_{tx} C_s \lambda_0 - \mu_0 \frac{dv}{dz} \quad (8)$$

1차 비활성 고분자 모멘트

$$\begin{aligned} v \frac{d\mu_1}{dz} = & (k_{tc} + k_{td}) \lambda_0 \lambda_1 + k_{ts} C_s \lambda_1 \\ & + k_{tx} (\lambda_1 \mu_1 - \lambda_0 \mu_2) - \mu_1 \frac{dv}{dz} \end{aligned} \quad (9)$$

2차 비활성 고분자 모멘트

$$v \frac{d\mu_2}{dz} = k_{td} \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2)$$

$$+ k_{tx} C_s \lambda_2 + k_{tp} (\lambda_2 \mu_1 - \lambda_0 \mu_3) - \mu_2 \frac{dv}{dz} \quad (10)$$

단분지

$$v \frac{dC_{SCB}}{dz} = k_p \lambda_0 - C_{SCB} \frac{dv}{dz} \quad (11)$$

장분지

$$v \frac{dC_{LCB}}{dz} = k_{tp} \lambda_0 \mu_1 - C_{LCB} \frac{dv}{dz} \quad (12)$$

속도

$$\frac{dv}{dz} = - \frac{v}{\rho} \frac{d\rho}{dz} \frac{dT_r}{dz} \quad (13)$$

0차 활성 고분자 모멘트

$$\lambda_0 = \left(\frac{2f_d' k_d' C_I + \frac{2f_d k_d k_f}{k_r + k_{td}} C_M C_{O_2}}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{0.5} \quad (14)$$

1차 활성 고분자 모멘트

$$\lambda_1 = \frac{k_p C_M \lambda_0 + k_{tp} \lambda_0 \mu_2}{k_{ts} C_s + k_{tp} \mu_1 + (k_{tc} + k_{td}) \lambda_0} \quad (15)$$

2차 활성 고분자 모멘트

$$\lambda_2 = \frac{2k_p C_M \lambda_1 + k_{tp} \lambda_0 \mu_3}{k_{ts} C_s + k_{tp} \mu_1 + (k_{tc} + k_{td}) \lambda_0} \quad (16)$$

앞에서 설명한 바와 같이 활성 고분자 모멘트는 QSSA를 적용하였다. 비활성 고분자의 모멘트의 수 지식은 식 (8)~(10)에서 알 수 있듯이 더 높은 차수의 모멘트에 의존하므로 무한대의 방정식을 풀 수 밖에 없는데 이를 해결하기 위해서 Hulburt와 Katz의 관계식을¹⁷⁾ 이용하였다.

$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_0 \mu_1} (2\mu_0 \mu_2 - \mu_1^2) \quad (17)$$

Cold injection 지점에서는 차가운 에틸렌과 산소가 주입되므로 반응물의 온도가 변화하며 각각의 농도도 달라진다. 이 부분은 그림 2와 같이 연속된 반

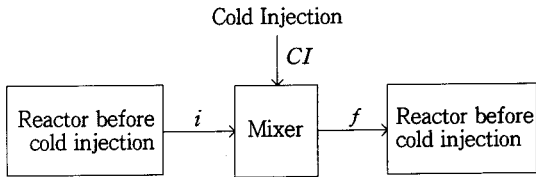


그림 2. Cold injection system.

표 3. Mass and Energy Balance Around Cold Injection Process

Total mass	$\dot{m}_i + \dot{m}_{CI} = \dot{m}_f$
Component balance	$\dot{m}_i w_{M,i} + \dot{m}_{CI} w_{M,CI} = \dot{m}_f w_{M,f}$
ethylene	$\dot{m}_i w_{O_2,i} + \dot{m}_{CI} w_{O_2,CI} = \dot{m}_f w_{O_2,f}$
Oxygen	$\dot{m}_i w_{S,i} + \dot{m}_{CI} w_{S,CI} = \dot{m}_f w_{S,f}$
Solvent	$v_i Y_i = v_f Y_f$
The others	(Y = dead/live polymer moments)
Energy	$\dot{m}_i C p_i T_i + \dot{m}_{CI} C p_{CI} T_{CI} = \dot{m}_f C p_f T_f$

표 4. Comparison of Experimental Data and Simulation Results

		Grade A	Grade B
Conversion	Experiment	~21	~21
	Simulation	21.4	21.2
Production Rate	Experiment	9550	9845
	Simulation	9645	10012
M_n	Experiment	15567	18909
	Simulation	14357	20123
M_w	Experiment	82278	67892
	Simulation	80654	71265

용기 사이에 혼합기가 있는 것으로 생각할 수 있다. 혼합기 주위에 대해 물질 및 에너지 수지를 세우 보면 표 3과 같다.

3. LDPESim 반응모사기

LDPESim은 크게 반응기의 조업 조건을 입력하는 부분과 결과를 출력하는 부분 그리고 주어진 입력에 대하여 해를 찾는 부분으로 나뉜다. 프로그램이 실행되면 프로그램은 사용자에게 시뮬레이션을 하기 위한 여러 가지 변수들의 값을 물어보게 된다. 모사에 사용한 공정조건 및 반응기 크기 등에 대해서는 김이²³ 사용한 값을 이용하였으며, 열전달계수 값은 김이²⁴ 주장한 외부 열전달계수값이 일정하지 않고 각 zone에 따라 변하는 값을 사용하였다. 그림 3은 고분자 반응기를 시뮬레이션하기 위한 조업 조

건 입력 윈도우이다. 반응 혼합물이 반응기 안으로 유입되는 온도와 압력, 반응 개시제인 산소와 peroxide의 유량 및 농도, CI 유량 그리고 반응기 재킷으로 유입되는 물의 온도와 유량 등을 입력하도록 되어 있다. 한편, 유기 과산화물이 주입되는 부분에서 에너지 수지를 세우기 위해 유기 과산화물의 온도는 저장 탱크로부터 직접 유입되므로 상온으로 가정하였다. Telomer라고 불리는 연쇄이동제의 양을 입력할 수 있도록 하였으며, CI는 그림 3에서 보는 바와 같이 8곳이 마련되어 있다. 냉각 재킷은 반응물을 효과적으로 예열 또는 냉각하기 위해 반응기의 온도에 따라 적절히 조절하도록 7개의 영역으로 나뉘어 있으며 그림 3에서 보는 바와 같이 각각의 유량과 초기온도를 입력하도록 되어 있다. 반응물의 유량은 반응기 앞쪽에 위치한 압축기 전후의 온도 압력 조건으로부터 계산하도록 되어있으며 입력 윈도우 우측 하단에 나타나 있다. 유량은 보통 유량계로부터 측정하여 사용하거나, 압축기의 조건으로부터 계산하는 방법을²⁵ 채택하였다. 모든 값을 입력한 후 {Run} 버튼을 누르면 시뮬레이션 결과가 나타난다. 앞에서 작성한 (1)~(16)까지의 상미분 방정식을 입력 윈도우에서 입력된 값을 초기 조건으로 사용하여 해를 구하게 된다. 상미분 방정식을 풀기 위해 LSODE를²⁶ 사용하였다.

그림 4는 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다. 반응기 길이에 따른 온도 변화와 반응기의 최고온도와 최고온도 지점 그리고 평균온도와 전환율 등을 한눈에 알아볼 수 있도록 구성되었다. 가로축은 반응기 조인트를 나타낸 것이다. 관형 반응기는 그 길이가 매우 길어 하나의 관으로는 구성할 수 없으므로 일정한 길이의 관을 조인트로 연결한다. 반응기의 재킷은 7개로 나뉘어져 있고 각각의 재킷마다 높은 온도의 물이 공급되므로 그림과 같이 계단형을 보이고 있다. 이 재킷의 물은 반응 혼합물의 온도에 따라 예열 또는 냉각하는 작용을 한다. 예열 부분에서는 차가운 반응 혼합물과 개시제가 반응에 필요한 온도까지 가열되도록 반응기 외벽을 통해 열전달되므로 이들의 열교환에 의해 온도가 급격히 상승하는 경향이 있다. 예열되는 부분이 지나면 반응기 앞부분에 주입하였던 peroxide 개시제가 거의 소모되고, 산소에 의한 개시반응 온도에 완전히 도달하지 못하였으므로(induction period) 온도 기울기가 약간 감소하는 경향을 보인다. 이 구간을 지나면 개시제인 산소와 에틸렌이 급격한 중합반응을 일으켜 온도가 최대

그림 3. Data input window.

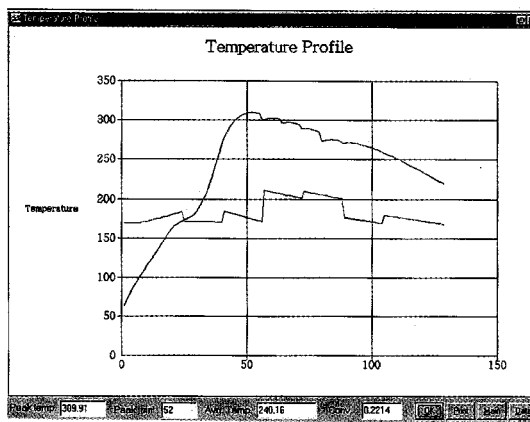


그림 4. Simulation result windows.

점에 도달한다. 이 최대온도가 너무 높으면 에틸렌이 분해될 우려가 있으므로 한계 이하로 유지하여야 한다. 최대온도 지점을 지나면 반응에 의해 생성되는 열보다 반응기 재킷으로 열전달되는 양이 더 많으므로 온도는 감소하게 된다. 이 부분을 지나면 반응 온도는 감소하게 되는데 에틸렌의 전환율을 높이기 위해 에틸렌과 산소를 주입하여 반응이 더 진전되도록 한다.

한편 LDPESim은 반응 온도뿐만 아니라 합성되는 고분자의 물성도 예측할 수 있도록 구성되어 있다.

그림 5. Polymer properties window.

그림 5는 고분자의 물성을 나타내는 윈도우이다. 그림 5에서 보듯이 LDPESim은 예측된 고분자의 수평균 및 중량평균 분자량, 다분산성, 단분지, 장분지와 고분자의 생산량 등을 볼 수 있도록 구성되어 있다. 이러한 물성은 고분자의 모멘트를 사용하여 다음 관계식으로부터 구하였다.

수평균 분자량

$$\overline{M}_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} M_n \quad (18)$$

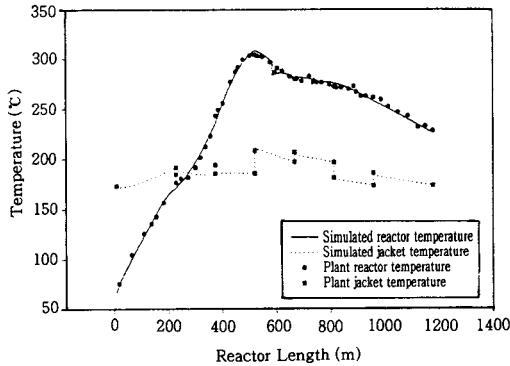


그림 6. Temperature profile of Grade A.

중량평균 분자량

$$\overline{M}_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} M_n \quad (19)$$

1000개의 탄소 원소당 단분지 갯수

$$(SCB/1000C) = \frac{500C_{SCB}}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (20)$$

1000개의 탄소 원소당 장분지 갯수

$$(LCB/1000C) = \frac{500C_{LCB}}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (21)$$

실험에 의해 측정된 물성값과 LDPESim을 이용하여 계산한 결과를 표 4에 나타내었다. 모사에 의해 계산한 결과가 실험치와 잘 일치함을 알 수 있다.

그림 6~7은 2가지 공장 조업 조건에 대해 LDPESim의 시뮬레이션 결과를 실제 공정 자료와 비교하여 본 것이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 CI 양이 매우 적어 최대온도 지점을 지나도 온도의 굴곡이 거의 없이 감소함을 보이며 그림에서 보는 바와 같이 온도 분포가 실제 공정과 잘 일치함을 알 수 있다. LDPESim에서 CI유량의 계산은 유량측정 장치로부터 읽은 값을 사용하거나, 또는 공정의 반응 측정 온도를 1차 근사하고 근사한 온도를 이용한 에너지 수치로부터 계산하는 방법을²⁷ 채택하였다.

LDPE 반응은 매우 높은 온도와 압력으로 운전되기 때문에 항상 한계 온도 이하로 유지하는 것이 중요하며 이 온도를 지나칠 경우 에틸렌이 분해되거나 중합된 폴리에틸렌도 분해하는 경우가 있다. 이를 방지하기 위해 반응 온도의 최대점을 항상 잘 관찰

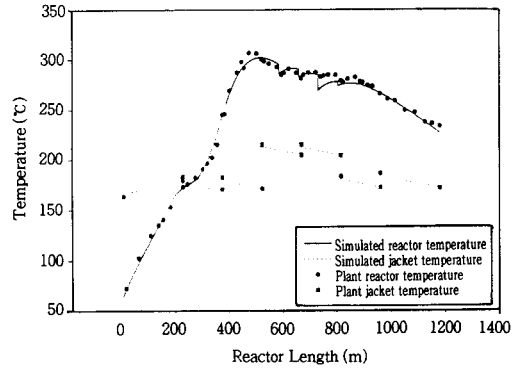


그림 7. Temperature profile of Grade B.

하여 분해 반응이 일어나지 않도록 해야 한다. 그림 6~7에서 보듯이 LDPESim은 반응 최대온도를 잘 예측하고 있으며 이를 이용하면 에틸렌의 분해 반응을 사전에 미리 방지할 수 있을 것으로 기대된다.

한편, 반응기로부터 생산된 고분자의 생산량을 시뮬레이션 결과와 비교하여 표 4에 나타내었다. 고분자의 생산량이 실제 생산되는 LDPE와 약간의 차이를 보이지만 생산량이 증가하고 감소하는 경향은 일치함을 보이므로 반응 전환율은 실제 전환율과 일치함을 알 수 있고 반응 조건을 달리함에 따라 생산량이 어떻게 변화할지 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

지금까지 LDPESim 개발에 사용된 모델과 그 결과를 알아보았다. 산소와 유기 과산화물에 의해 개시되는 고분자 반응에 대해 반응 속도론과 물질 및 에너지 수지를 이용하여 개발되었으며 사용자가 쉽게 공정 데이터를 입력할 수 있도록 GUI 환경을 제공하고 있다. 시뮬레이션 결과도 쉽게 알아 볼 수 있도록 반응기와 재킷의 온도변화를 그래프로 나타내는 기능이 첨가되어 있으며 합성된 고분자의 물성도 예측할 수 있도록 구성되어 있다.

LDPESim을 이용하면 반응 최대온도에 대한 예측이 가능해져 반응기 안에서 일어날 수 있는 여러 현상들에 대한 파악을 쉽게 할 수 있으며, 또한 새로운 물성을 갖는 고분자 제품의 생산을 위한 새로운 조업 조건도 쉽게 도출할 수 있다.

감사의 글: 본고를 발표하게 허락한 한화종합화학 중앙연구소에 감사를 표합니다.

사용기호

AJ : Specific heat transfer area(m^2/m)
 AX : Cross sectional area of reactor(m^2)
 C : Concentration($kgmol/m^3$)
 Cp : Heat capacity($kcal/kg\ ^\circ C$)
 D : Dead polymer
 D : Reactor diameter(m)
 E_a : Activation energy($kcal/kgmol$)
 f : Fanning friction factor
 f_d : Oxygen initiation efficiency
 f_d' : Initiator initiation efficiency
 H : Enthalpy($kcal/kg$)
 I : Initiator
 I^* : Intermediate product by oxygen decomposition
 k_b : Intramolecular chain transfer reaction constant (h^{-1})
 k_d : Oxygen decomposition reaction constant (h^{-1})
 k_d' : Initiator decomposition reaction constant(h^{-1})
 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 initiator ($m^3/kgmol\ h$)
 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
 M_w : Molecular weight of ethylene
 $\dot{m}$: Mass flow rate(kg/h)
 O_2 : Oxygen
 P : Pressure(bar)
 R : Live polymer

T : Temperature(K)
 U : Overall heat transfer coefficient ($kcal/m^2\ h\ K$)
 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 : Initiator
 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. J. Thies and K. Schoenemann, *Adv. Chem. Ser.*, **86** (1972).
2. S. Agrawal and C. D. Han, *AIChE*, **21**, 449 (1975).
3. C. H. Chen, J. G. Vermecychuk, J. A. Howell, and P. Ehrlich, *AIChE*, **22**, 463 (1976).
4. J. Thies, 86th National AIChE Meeting, Houston, 1979.
5. K. H. Lee and J. P. Marano, Jr., *ACS Symp. Ser.*, No. 104, 221 (1979).
6. G. Donati, L. Marini, G. Marziano, C. Mazzaferri, M. Spampinato, and E. Langianni, *ACS Symp. Ser.*, No. 196, 579 (1981).
7. S. Goto, K. Yamamoto, S. Furui, and M. J. Sugimoto, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **36**, 21 (1981).
8. W. Hollar and P. Ehrlich, *Chem. Eng. Commun.*, **24**, 57 (1983).
9. B. J. Yoon and H. K. Rhee, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 253 (1985).
10. S. K. Gupta, A. Kumar, and M. V. G. Krishnamurty, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 37 (1985).
11. H. Mavridis and C. Kiparissides, *Polym. Process Eng.*, **3**(3), 263 (1985).
12. P. P. Shirodkar and G. O. Tsien, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1031 (1986).
13. A. Brandolin, N. J. Capiati, J. N. Farber, and E. M.

- Valles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 784 (1988).
14. R. C. Zabisky, W.-M. Chan, P. E. Gloor, and A. E. Hamielec, *Polymer*, **33**, 2243 (1992).
 15. C. Kiparissides, G. Verros, G. Kalfas, M. Koutoudi, and C. Kantzia, *Chem. Eng. Commun.*, **121**, 193 (1993).
 16. A. Brandolin, M. H. Lacunza, P. E. Ugrin, and N. J. Capiati, *Polym. Reaction Eng.*, **4**, 193 (1996).
 17. H. M. Hulburt and S. Katz, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 555 (1966).
 18. P. Ehrlich and R. N. Pittlo, *J. Polym. Sci.*, **43**, 389 (1960).
 19. Y. Tatsukami, T. Takahashi, and H. Yoshioka, *Makromol. Chem.*, **181**, 1107 (1980).
 20. M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6110 (1953).
 21. C. D. Han and T.-J. Liu, *Hwahak Konghak*, **15**, 249 (1977).
 22. Y.-C. Ahn, H.-K. Rhee, and C.-K. Choi, *Hwahak Konghak*, **23**, 399 (1985).
 23. J. Y. Kim and H. S. Yi, *Polymer(Korea)*, **23**(3), 348 (1999).
 24. J. Y. Kim and H. S. Yi, *Hwahak Konghak*, in press, June (1999).
 25. D. Y. Yoon, Private Communication (1998).
 26. J. R. Leis and M. A. Kramer, *ACM Transactions on Mathematical Software*, **14**, 61 (1988).