

고압법 폴리에틸렌 관형 반응기의 성능 해석

安暎喆 · 李賢九 · 崔昌均

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1985년 5월 24일 접수, 1985년 10월 18일 채택)

Performance Analysis of a High Pressure Polyethylene Tubular Reactor

Young-Cheol Ahn, Hyun-Ku Rhee, and Chang-Kyun Choi

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151

(Received 24 May 1985; accepted 18 October 1985)

요 약

고압하에서 에틸렌의 중합반응으로 저밀도 폴리에틸렌(LDPE 또는 HPPE)을 생산하는 플러그류(plug flow) 관형 반응기에 대하여 반응기 성능을 이론적으로 해석하였다. 자유라디칼의 생성속도와 소멸속도가 같다고 가정한 가정상상태 수식모델을 사용하였으며, 반응기의 온도, 단량체 및 개시제의 전환율, 수평균 분자량등을 여러가지 조업조건에 대하여 수치해석하여 고압법 폴리에틸렌 관형 반응기의 조업과 제어에 중요한 자료를 제시하였다. 폴리에틸렌 관형 반응기의 성능은 열전달 계수의 영향을 가장 크게 받으며, 열전달 계수가 작을수록 여러 인자에 대하여 민감한 반응을 나타내었다. 열전달 계수가 클수록 반응기의 길이는 단축됨을 보였고, 반응기의 성능은 열전달 계수, 열교환조 온도, 개시제 농도에 대하여 민감하고, 원료공급 온도는 반응기의 성능에 큰 영향을 미치지 못하는 것을 관찰하였다. 또한 폴리에틸렌의 분자량과 전환율 사이에 밀접한 관계가 있음을 보였고, 조업조건에 따른 수평균 분자량의 변화를 관찰하였다.

Abstract - A theoretical analysis is carried out to study the performance of a plug flow reactor producing low density polyethylene under the high pressure condition. The model takes the pseudo-steady state assumption for the free radicals. Under various operating conditions the reactor temperature, the initiator and monomer conversions, and the number average molecular weight are investigated by the method of numerical analysis. This provides useful information for the operation and control of high pressure polyethylene tubular reactors. The reactor performance appears to be the most significantly affected by the heat transfer coefficient and becomes more sensitive to changes in various parameters as the heat transfer coefficient takes lower values. The reactor length required becomes shorter as the heat transfer coefficient takes higher values. It is noticed that the reactor performance is very sensitive to changes in the heat transfer coefficient, the jacket temperature, and the feed initiator concentration and less sensitive to changes in the feed temperature. The number average molecular weight of polyethylene produced is also examined under various operating conditions. It turns out that the molecular weight is closely related to the monomer conversion.

1. 서 론

가소성을 갖는 에틸렌의 고분자는 고압하에서 촉매없이 벤젠과 에틸렌의 혼합물로부터 1939년 최초로 영국의 I. C. I. 에 의해 소량이 생산되었고, 제 2차 세계대전 중에 대량 생산이 시작되었다[1]. 그 후, 에틸렌의 중합법은 많이 개발되어 다양한 공정들이 보고되어 있다[2, 3]. 고압하에서 에틸렌의 자유라디칼 중합은 광범위하게 실용적·이론적 관심의 대상이 되어 온 반응이다. 실제로 고압공정은 고압솥 (autoclave) 과 관형 반응기에서 수행되고 있으며 벌크(bulk) 중합 기술이 가장 많이 사용되고 있다.

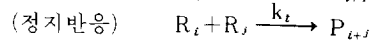
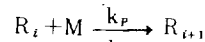
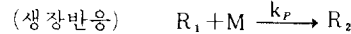
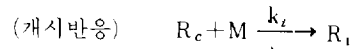
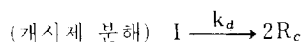
중합반응기의 해석에 관하여는 연속류 교반조 반응기[4, 5, 6]와 관형 반응기[7~11]에 대하여 많은 연구가 수행되어 왔다. 그러나, 이 보고들은 대부분 반응모델이 비합리적이고, 단지 Agrawal과 Han[8], Chen 등[9], Lee와 Marano[11], Yoon과 Rhee[12]의 보고만이 합리적인 모델을 사용하여 반응기의 성능을 논하고 있으나, 여러 조업조건들의 구체적인 관계를 논하고 있지 않다. 특히 Yoon과 Rhee[12]는 폴리에틸렌 관형 반응기의 모델링에서 분산효과를 무시할 수 있으며 자유라디칼에 대하여 가정상 상태를 가정하는 것이 타당함을 입증하였다.

본 연구에서는 Yoon과 Rhee[12]의 결과에 근거하여 자유라디칼의 생성속도와 소멸속도가 같다고 본 가정상 상태 수식모델을 사용하여[8, 12], 플러그류(plug flow) 반응기에서 일어나는 고압법 폴리에틸렌 (HPPE) 중합반응에 대하여 여러 조업변수, 즉 열전달계수, 열교환조 온도, 원료공급 온도, 개시제 농도등이 반응기의 온도와 단량체의 전환율, 분자량등에 미치는 영향을 해석하여 조업과 제어에 활용될 수 있는 자료를 제시하고자 한다.

2. HPPE관형반응기의 모델링

2-1. 반응기구

자유라디칼 중합이론[13, 14]에 의하면 라디칼 중합은 크게 개시반응, 생장반응, 정지반응으로 나눌 수 있다. 이들 소반응(elementary reaction)들을 정리하면 다음과 같다.



여기서 I 는 개시제, R_c 는 개시제 fragment, M 은 단량체, R_i 는 사슬길이 i 인 라디칼, P_i 는 사슬길이 i 인 고분자이고, k_d , k_i , k_p , k_t 는 각 해당되는 소반응의 반응속도 상수이다. 이들 반응외에도 연쇄이동 반응이 일어날 수 있으나 이 반응들의 속도상수가 다른 속도상수들에 비하여 상당히 작기 때문에[11, 12], 본 연구의 주안점인 단량체 전환율과 온도분포에는 별로 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되어 본 연구에서는 고려하지 않았다.

2-2. 수식 전개

본 연구에서 사용될 반응 속도식을 세우기 위하여 도입한 가정은 다음과 같다.

- (1) 자유라디칼의 생성속도와 소멸속도는 같다.
- (2) 개시제 fragment의 소모는 개시반응에 의해 서만 이루어진다.
- (3) 모든 라디칼은 사슬의 길이와 형태에 관계없이 반응성이 균일하다.
- (4) 정지반응은 재결합에 의해 이루어진다.

위와 같은 가정하에 개시제 효율을 ϵ , 개시제 농도를 C_I 로 나타내면 라디칼의 생성속도는 $2\epsilon k_d C_I$ 이고, 라디칼 농도의 합을 C_R 로 표시하면 라디칼의 소멸속도는 $2k_t C_R^2$ 이므로, 라디칼 농도의 합은 가정 1에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$C_R = \left(\frac{\epsilon k_d C_I}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

생장반응은 자유라디칼이 단량체를 공격하여 진행된다며, 이는 곧 전체 중합반응과 같으므로 중합반응 속도는 아래와 같다.

$$r_p = k_p C_M C_R = \left(\frac{k_p^2 k_d \epsilon}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} C_I^{\frac{1}{2}} C_M \quad (2)$$

여기서 C_M 은 단량체의 농도이다.

본 연구에서는 플러그류 관형 반응기에 대하여 식(2) 및 개시제 분해속도 $r_d = k_d C_I$ 로부터 물질및 에너지 수지를 다음과 같이 나타내었다.

(물질수지)

$$\text{개시제: } \frac{dC_I}{dx} = - \frac{k_{do}}{v} \exp(-\hat{E}_d/RT) \cdot C_I \quad (3)$$

단량체 :

$$\frac{dC_M}{dx} = -\frac{1}{v} \left\{ \frac{k_{p0}^2 k_{ao} \varepsilon}{k_{to}} \exp(-\hat{E}_{p0l}/RT) \right\}^{\frac{1}{2}} C_I^{\frac{1}{2}} C_M \quad (4)$$

(에너지 수지)

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{(-\Delta H)_d}{\rho C_p} \frac{dC_I}{dx} - \frac{(-\Delta H)_p}{\rho C_p} \frac{dC_M}{dx} - \frac{4U}{\rho C_p v D} (T - T_c) \quad (5)$$

경계조건 : $x=0$; $C_I=C_{I0}$, $C_M=C_{M0}$, $T=T_0$ (6)

여기서 x 는 반응기 입구로부터의 축방향 거리이고, v 는 유속이며, $(-\Delta H)_d$ 는 개시제 분해 반응열, $(-\Delta H)_p$ 는 성장 반응열, ρ 는 반응 혼합물의 밀도, C_I 는 반응혼합물의 열용량, U 는 총괄 열전달 계수, D 는 반응기 직경을 나타내고, \hat{E} 는 총괄 활성화에너지로서 다음과 같이 정의된다.

$$\hat{E} = E + P \cdot \Delta V^* \quad (7)$$

여기서 E 는 활성화 에너지, P 는 압력, ΔV^* 는 활성화 용적을 나타낸다. 따라서 \hat{E}_d 는 개시제 분해반응의 총괄 활성화 에너지이고, \hat{E}_{p0l} 은 다음 식으로 정의된다.

$$\hat{E}_{p0l} = 2\hat{E}_p + \hat{E}_d - \hat{E}_t \quad (8)$$

반응기에서 생성된 고분자는 분자량이 서로 다른 분자들의 혼합물이며, 이들 고분자 농도의 n -차 모멘트를 다음과 같이 정의한다.

$$Q_n = \sum_{i=2}^{\infty} i^n C_{Pi} \quad (9)$$

여기서 i 는 사슬길이, C_{Pi} 는 고분자 P_i 의 농도이다. 그러면 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량은 각각

$$\bar{M}_n = 28Q_1/Q_0 \quad (10)$$

$$\bar{M}_w = 28Q_2/Q_1 \quad (11)$$

로 정의되고, 고분자 P_i 에 대하여 물질수지를 세우면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{Pi}}{dx} = \frac{1}{v} r_{Pi} \quad (12)$$

$$\text{경계조건 : } x=0 ; C_{Pi}=0 \quad (13)$$

여기서 r_{Pi} 는 고분자 P_i 의 생성속도이다. 위 식에 i^n 을 곱하고 $i=2$ 부터 $i=\infty$ 까지 합하면,

$$\frac{dQ_n}{dx} = \frac{1}{v} \sum_{i=2}^{\infty} i^n r_{Pi} \quad (14)$$

$$\text{경계조건 : } x=0 ; Q_n=0 \quad (15)$$

위 식의 해는 $n=0, 1, 2$ 에 대하여 각각 0차, 1차, 2차 모멘트를 나타낸다. 식(14)에서 $\sum_{i=2}^{\infty} i^n r_{Pi}$ 는 고분자 생성속도의 n 차 모멘트를 의미하며, 가 정상상태 모델에 대하여 Agrawal은 다음과 같은 수식모델을 보고하였다[8].

($n=0$ 인 경우)

$$\sum_{i=2}^{\infty} r_{Pi} = k_t C_R^2 \quad (16)$$

($n=1$ 인 경우)

$$\sum_{i=2}^{\infty} i r_{Pi} = 2 k_t C_R^2 + k_p C_M C_R \quad (17)$$

($n=2$ 인 경우)

$$\sum_{i=2}^{\infty} i^2 r_{Pi} = 2 k_t (Q_1^{*2} + C_R^2) + k_p C_M C_R + 2 k_p C_M Q_1^* \quad (18)$$

$$Q_1^* = \frac{2 k_t C_R^2 + k_p C_M C_R}{2 k_t C_R} \quad (19)$$

여기서 Q_1^* 는 $\sum_{i=2}^{\infty} i C_{Ri}$ 로 정의되며, 라디칼 농도의 1차 모멘트이다.

이상의 식 (3), (4), (5)와 $n=0, 1, 2$ 에 대한 식 (14)로부터 6개의 상미분방정식을 연립하여 4차 Runge-Kutta 법으로 수치해를 구하였다.

2-3. 반응속도 상수와 물리적 상수

일반적으로 반응속도 상수는 온도와 압력의 함수로서 아래와 같이 표시될 수 있다.

$$k = k_0 \exp \{-(E + P \cdot \Delta V^*)/RT\} \quad (20)$$

본 연구에서는 개시제로서 *t*-butyl hydroperoxide를 고려하였고 계산에 사용된 반응속도 상수들의 값을 Table 1에 정리하였다. 고압법 폴리 에틸렌 관형 반응기는 높은 유속(50~100ft/sec)으로 운전되고 점성이 강한 고분자가 생성되므로 출구쪽으로 갈수록 반응기의 압력은 다소 떨어지지만, 본

Table 1. Parameters for the reaction rate constants.

Rate constant	Frequency factor	Activation energy, E ($\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$)	Activation volume, ΔV^* ($\frac{\text{cal}}{\text{mol-atm}}$)
k_d	$8.2 \times 10^{11} (1/\text{sec})$	25000	0.17
k_p	$1.25 \times 10^8 (l/\text{mol-sec})$	7800	-0.5
k_t	$2.2 \times 10^{10} (l/\text{mol-sec})$	2460	-0.34

Table 2. Numerical values for various parameters.

Parameter	Symbol	Unit	Value
Initiator efficiency	ϵ	-	0.75
Heat of initiator decomposition	$(-\Delta H)_d$	cal/mol	35000
Heat of propagation reaction	$(-\Delta H)_p$	cal/mol	22500
Reactor length	-	m	1525
Reactor diameter	D	cm	5.08
Pressure	P	atm	2500
Fluid density	ρ	g/cm ³	0.72
Heat capacity	C_p	cal/g ^o K	0.85
Linear velocity	v	cm/sec	1295
Ethylene throughput	-	kg/hr	68040

연구에서는 반응기 전 길이에 걸쳐 압력이 2500atm으로 균일한 경우를 고려하였다. 본 연구에 사용한 여러 인자들의 값을 Table 2와 Table 3에 수록하였다. Table 1, Table 2 및 Table 3에 수록된 값들은 문헌(8, 9, 15, 16)에 보고된 자료를 인용한 것이며 이들은 실제 생산공정의 조건에 근접한 자료로 알려져 있다.

3. 결과 및 검토

폴리에틸렌 관형 반응기는 공급원료를 가열하는 가열부와 발생된 반응열을 제거하는 냉각부로 나누어지는데 본 연구에서는 반응기 전 길이에 걸쳐 균일한 열교환조 온도를 부여함으로써 자동적으로 가

Table 3. Conditions for the reference system.

Parameter	Symbol	Unit	Value
Heat transfer coefficient	U	cal/hr·cm ² ·°K	98.25
Feed initiator concentration	C_{i0}	mol/cm ³	1.15×10^{-6}
Feed monomer concentration	C_{m0}	mol/cm ³	0.0257
Feed temperature	T_0	°K	353
Jacket temperature	T_j	°K	383

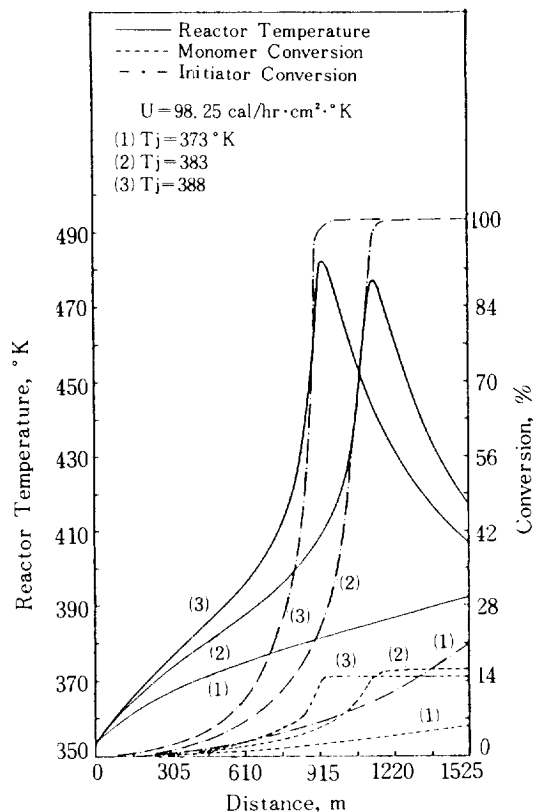


Fig. 1. Reactor temperature and conversion profiles for various jacket temperatures.

열과 냉각이 수행되는 경우를 고려하였다.

3-1. 반응기 성능과 열전달

열전달이 반응기의 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 열전달 계수(U)가 98.25, 147.375, 245.625 cal/hr·cm²·°K인 각각의 경우에 대하여 원료공급 온도(T_0)를 353°K로 고정시키고 열교환조 온도(T_j)를 변화시켜 가며 반응기 내의 온도분포와 전환율의 변화를 관찰하였다. Fig. 1에서 열전달 계수가 98.25 cal/hr·cm²·°K인 경우, 열교환조 온도가 373°K일 때는 반응기 온도에 peak가 나타나지 않고 완만한 온도 상승을 보이며, 개시제의 전환율은 20.78%, 단량체의 전환율은 5.61%에 그치고 있다. 열교환조 온도가 383°K일 때 peak는 1135m 지점에서 476.7°K를 나타내고 이 부근에서 생장반응이 급격히 일어나 개시제는 완전히 소모되며 단량체의 전환율은 15.96%에 이른다. 열교환

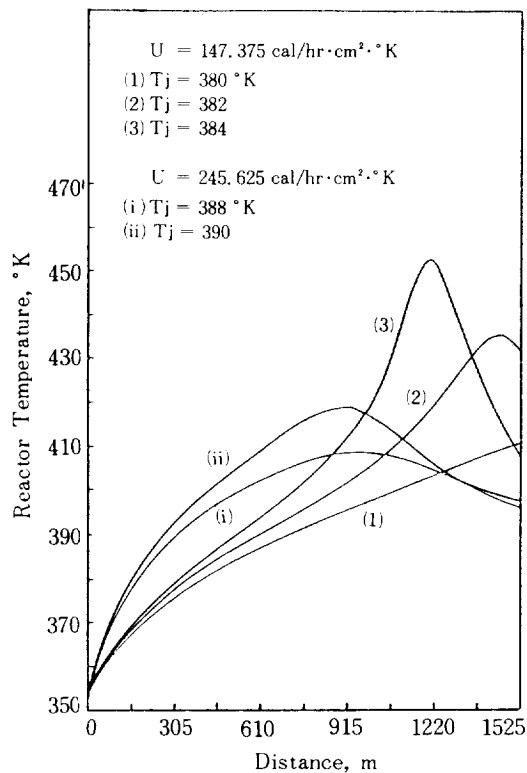


Fig. 2. Comparison of reactor performance between cases with different heat transfer coefficients.

조 온도를 388°K로 더 높이면 peak의 위치가 930 m 지점으로 앞당겨지고 그 값은 481.83°K로 더 높아지지만 단량체의 전환율은 오히려 14.84%로 낮아진다. 이는 주어진 열전달 계수에 대해 단량체의 전환율을 최대로 하는 열교환조의 온도값이 존재함을 뜻한다.

Fig. 2는 열전달 계수가 각각 147.375 cal/hr·cm²·°K와 245.625 cal/hr·cm²·°K인 두 경우에 대하여 열교환조 온도를 2°C 증가시켰을 때 반응기 내의 온도분포가 변화하는 양상을 나타내고 있다. 열전달 계수가 245.625 cal/hr·cm²·°K인 경우에는 peak 온도가 9°C밖에 증가하지 않으나, 147.375 cal/hr·cm²·°K인 경우에는 25°C나 증가하며, 후자의 경우 열교환조 온도를 2°C 더 증가시키면 peak 온도는 17°C가 더 증가한다. 이와 같이 고압법 폴리에틸렌 관형 반응기는 열전달 계수가 낮은 범위에서 열교환조 온도에 대하여 대단히 민감한데 이는 특히 점

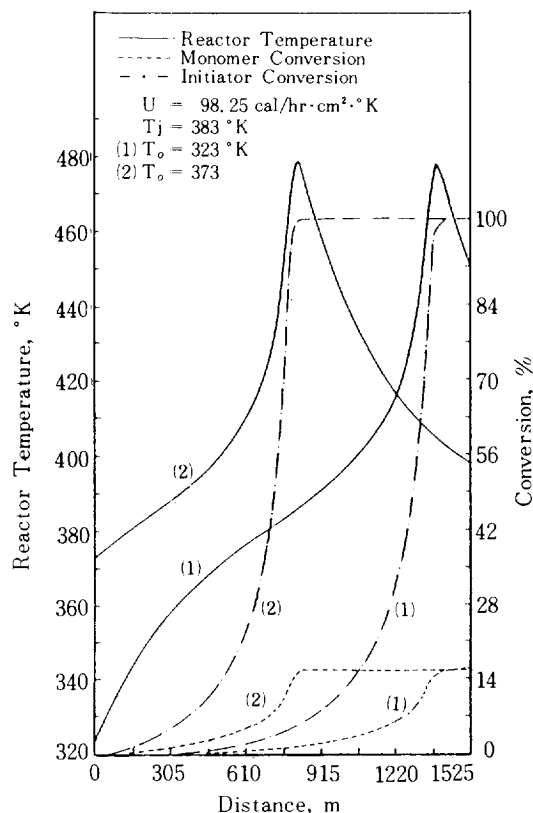


Fig. 3. Reactor temperature and conversion profiles for various feed temperatures.

성이 큰 고분자를 생산하는 이 반응기에서 생성된 고분자가 반응기 벽을 오염시킬 수 있으므로 이를 방지하여 열전달 계수를 높게 유지하는 것이 중요하다 하겠다.

3-2. 반응기 성능과 원료공급 온도

열교환조 온도를 383°K로 하여 열전달 계수가 98.25 cal/hr·cm²·°K인 경우에 원료공급 온도에 따른 반응기내의 온도분포와 전환율의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 열전달 계수가 상당히 낮은 이 경우에는 반응기의 성능이 여러 인자에 대하여 매우 민감하여 낮은 공급온도($T_o=323^\circ\text{K}$)에서도 높은 peak 온도(476.51°K)를 보이고 있으며 공급온도의 증가가 peak 온도 및 전환율에 큰 영향을 미치지 못하고 다만 원료공급 온도가 373°K로 될 때까지 peak 위치만 820m 지점으로 앞당겨 줄 뿐이다. 이와 같이 원료공급 온도는 넓은 온도범위에 걸쳐

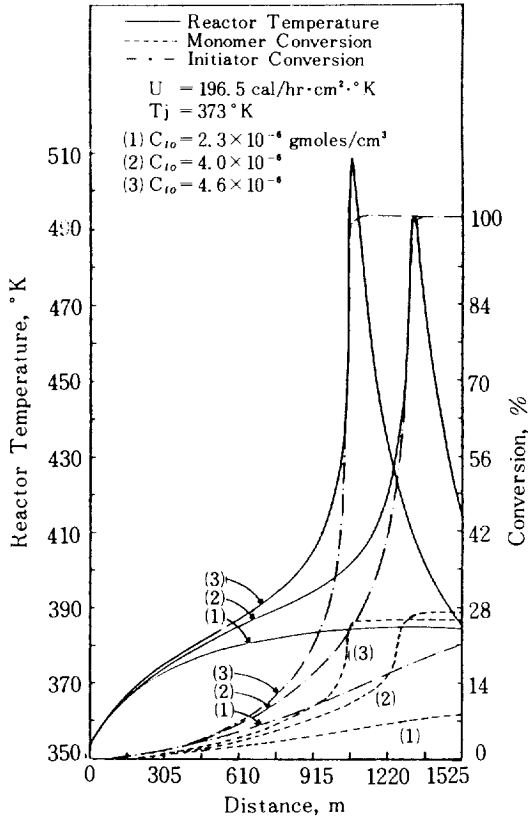


Fig. 4. Reactor temperature and conversion profiles for various feed initiator concentrations.

서도 반응기의 성능에 큰 영향을 미치지 못하며 Fig. 1 과 비교해 보면 더 잘 이해할 수 있다.

3 - 3. 반응기 성능과 개시제 농도

열교환조 온도를 373°K로 하여 열전달계수가 196.5 cal/hr·cm²·°K인 경우에 개시제의 농도 (C_{I0})에 따른 반응기내 온도분포와 전환율의 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 개시제의 농도가 2.3×10^{-6} mol/cm³인 경우에는 peak가 나타나지 않지만 4.0×10^{-6} mol/cm³인 경우에는 493°K의 급격한 peak 온도가 나타난다. 이와 같이 HPPE관형 반응기의 성능은 개시제의 농도변화에 매우 민감하다. 또한 개시제의 농도가 4.0×10^{-6} mol/cm³인 경우에는 단량체 전환율이 27.5%에 이르나 4.6×10^{-6} mol/cm³인 경우에는 단량체 전환율이 오히려 25.42%로 낮아지고 있으며 이는 전환율을 최대로 하는 개시제 농도가

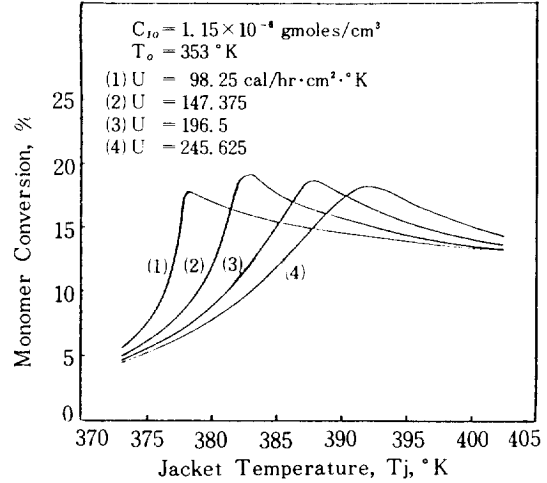


Fig. 5. Monomer conversion versus jacket temperature for various heat transfer coefficients.

존재함을 의미한다.

3 - 4. 조업조건과 전환율

앞에서 논한 조업조건하에서 단량체의 전환율과 열교환조 온도와의 관계를 열전달 계수의 함수로서 Fig. 5에 도시하였다. 열전달 계수가 98.25 cal/hr·cm²·°K인 경우에는 열교환조 온도가 378°K일 때 전환율이 17.41%의 최대값을 나타내며 이 온도보다 낮은 영역에서는 급격한 상승을, 높은 영역에서는 완만한 하강을 보여 준다. 이러한 현상은 열전

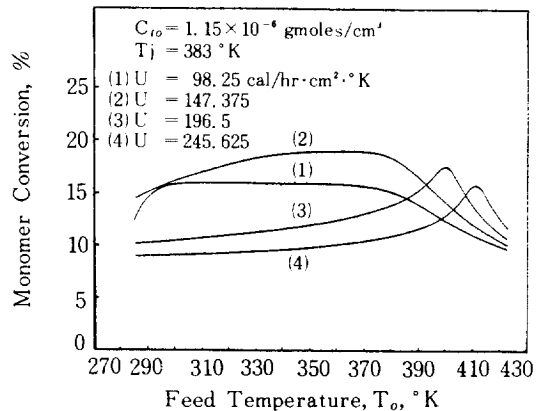


Fig. 6. Monomer conversion versus feed temperature for various heat transfer coefficients.

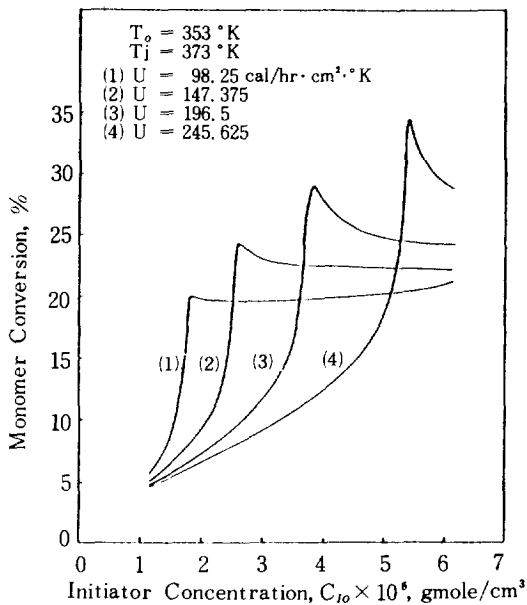


Fig. 7. Monomer conversion versus feed initiator concentration for various heat transfer coefficients.

달 계수가 $147.375 \text{ cal/hr}\cdot\text{cm}^2\cdot^\circ\text{K}$ 인 경우에도 마찬가지이고, $245.625 \text{ cal/hr}\cdot\text{cm}^2\cdot^\circ\text{K}$ 인 경우에는 최대 전환율 좌우의 기울기가 더욱 완만해진다. 최대 전환율은 열전달 계수가 $147.375 \text{ cal/hr}\cdot\text{cm}^2\cdot^\circ\text{K}$ 일 때 383°K 의 열교환조 온도에서 18.91%로 가장 높게 얻어진다. Fig. 6에서는 앞에서 논한 바와 같이 전환율도 원료공급 온도의 영향을 별로 받지 않음을 보여 주며, 열전달 계수가 낮은 98.25 및 $147.375 \text{ cal/hr}\cdot\text{cm}^2\cdot^\circ\text{K}$ 인 경우에는 원료공급 온도에 대한 최대전환율이 비교적 완만한 변화를 나타내는 것이 특색이다. 중합반응속도는 개시제 농도의 1/2 승에 비례하므로 개시제의 농도가 클수록 높은 전환율이 예상되며 Fig. 7에서 보는 바와 같이 매우 민감한 반응을 나타낸다. 또한 열전달 계수가 클수록 같은 개시제 농도에 대한 단량체의 최대전환율이 크다.

3 - 5. 조업조건과 수평균 분자량

열교환조 온도에 대한 수평균 분자량을 도시한 Fig. 8에서 열전달 계수가 $98.25 \text{ cal/hr}\cdot\text{cm}^2\cdot^\circ\text{K}$ 인 경우 열교환조 온도가 378°K 이하인 영역에서는 열교환조 온도에 따라 분자량이 급격히 작아지고, 그

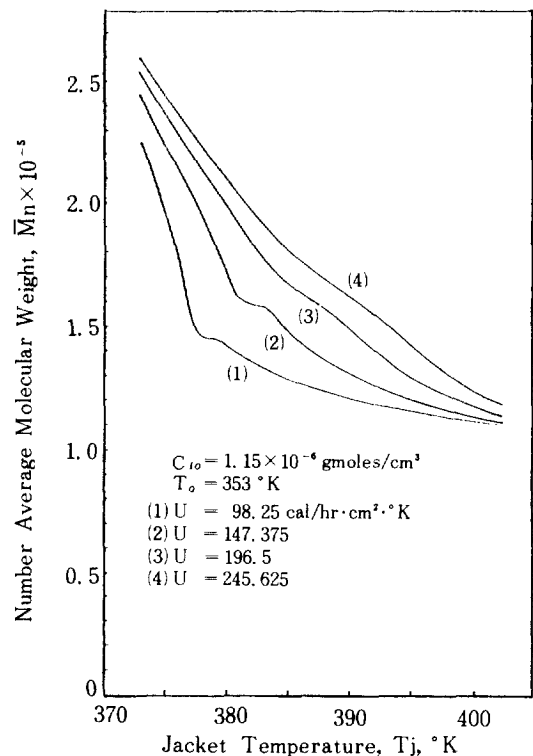


Fig. 8. Number average molecular weight versus jacket temperature for various heat transfer coefficients.

이상인 영역에서는 완만하게 변화하고 있다. 이는 Fig. 5에서 열교환조 온도가 378°K 이하인 영역에서는 단량체 전환율이 급격히 커지고 그 이상인 영역에서는 완만하게 작아지는 것과 비교해 볼때 이들 사이에 상관관계가 있음을 알 수 있다. 즉 열교환조 온도가 378°K 이하인 영역에서는 단량체의 전환율이 작을수록 큰 분자량의 고분자가 얻어지고, 전환율이 급격히 커지면서 분자량은 현저하게 작아진다. 그러나 그 이상의 온도 영역에서는 전환율이 완만하게 작아지며 분자량도 또한 완만하게 작아진다. 이러한 현상은 열전달 계수가 $147.375 \text{ cal/hr}\cdot\text{cm}^2\cdot^\circ\text{K}$ 인 경우에도 마찬가지이고, 196.5, $245.625 \text{ cal/hr}\cdot\text{cm}^2\cdot^\circ\text{K}$ 인 두 경우는 거의 직선적으로 분자량이 감소한다.

원료공급 온도에 대한 수평균 분자량의 변화를 도시한 Fig. 9을 보면 원료공급 온도가 370°K 이상인 영역에서 분자량이 급격히 작아지고 있다. 원료공급 온도에 따른 단량체 전환율을 나타낸 Fig. 6

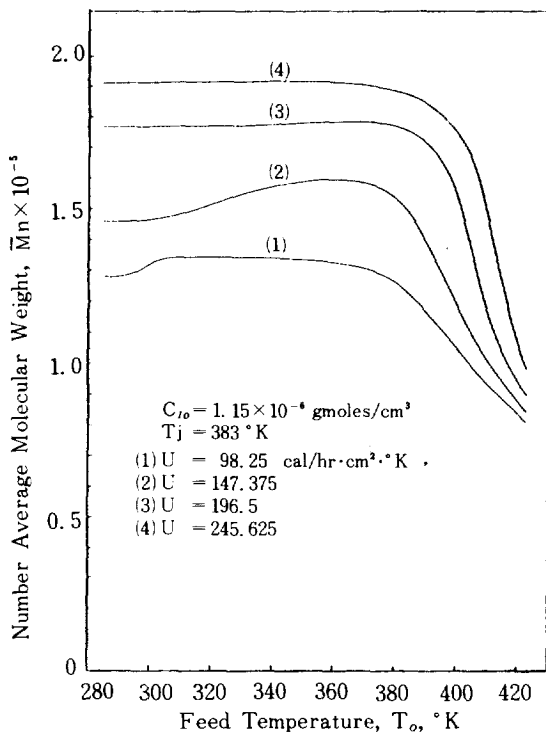


Fig. 9. Number average molecular weight versus feed temperature for various heat transfer coefficients.

과 비교해 볼 때, 원료공급 온도가 370°K 이하인 영역에서, 열전달 계수가 196.5, 245.625 cal/hr·cm²·°K 인 두 경우에는 전환율이 각각 10.16%에서 13.05%로, 8.89%에서 10.56%로 적게 증가하는 바, 수평균 분자량도 각각 177,500, 191,000 정도에서 거의 변하지 않으나 열전달 계수가 147.375 cal/hr·cm²·°K 인 경우에는 전환율이 14.43%에서 18.97%로 비교적 많이 증가하고 수평균 분자량도 점차 커지는 양상을 띤다. 이와 같이 원료공급 온도에 대한 수평균 분자량 곡선의 특징은 원료공급 온도가 370°K 이하인 영역에서는 전환율이 증가함에 따라 분자량도 증가한다는 것이다.

앞에서도 논하였듯이 폴리에틸렌 중합반응은 개시제 농도의 1/2승에 비례하므로 개시제 농도에 대한 수평균 분자량의 변화도 현저하여 개시제 농도의 증가에 따라 분자량이 급격히 떨어진다.

4. 결 론

이상의 연구 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 라디칼 농도에 대하여 가정상태의 가정을 적용한 모델을 사용하여 폴리에틸렌 중합반응을 위한 고압플러그류 관형 반응기의 성능을 해석하였다.

2. 폴리에틸렌 관형 반응기에서는 열전달 계수가 작아지지 않도록 점성이 큰 고분자에 의한 관벽의 오염을 방지하는 것이 중요하다.

3. 폴리에틸렌 관형 반응기의 거동은 열전달 계수, 열교환조 온도, 개시제 농도의 변화에 대하여 민감하고 원료공급 온도의 변화에는 별로 민감하지 않다.

4. 단량체의 전환율은 조업변수들의 지배를 받으며, 이들의 값에 대하여 전환율을 최대로 하는 조건이 존재한다.

5. 폴리에틸렌의 분자량은 각 조업변수들에 대하여 독특한 변화를 보이고 단량체의 전환율과 밀접한 관계를 갖는다.

NOMENCLATURE

- C : concentration (mol/cm³)
- C_p : heat capacity (cal/g·°K)
- D : reactor diameter (cm)
- E : activation energy (cal/mol)
- \hat{E} : defined by Eq. (7)
- \hat{E}_{pol} : defined by Eq. (8)
- (-ΔH)_d : heat of initiator decomposition (cal/mol)
- (-ΔH)_p : heat of propagation reaction (cal/mol)
- I : initiator
- k : reaction rate constant
- k_o : frequency factor
- M : monomer
- \bar{M}_n : number average molecular weight
- \bar{M}_w : weight average molecular weight
- P : pressure (atm)
- P_i : dead polymer of chain length i
- Q_n : n-th moment of total dead polymer concentration
- Q_n^{*} : n-th moment of total free radical concentration
- R : gas constant
- R_i : free radical of chain length i
- R_c : initiator fragment
- r : reaction rate (mol/l-sec)

- T : reactor temperature ($^{\circ}\text{K}$)
 T_j : jacket temperature ($^{\circ}\text{K}$)
 T_0 : feed temperature ($^{\circ}\text{K}$)
 U : overall heat transfer coefficient ($\text{cal/hr-cm}^2\text{-}^{\circ}\text{K}$)
 v : linear velocity (cm/sec)
 ΔV^* : activation volume (cm^3/mol or cal/mol-atm)
 x : axial distance (cm)

Greek Letters

- ϵ : initiator efficiency
 ρ : density of fluid (g/cm)

Subscripts

- d : initiator decomposition
 i : initiation
 o : feed condition
 p : propagation
 t : termination

REFERENCES

- Schildknecht, C.E.: "Vinyl and Related Polymers," Wiley-Interscience, New York, NY (1952).
- Raff, A.V. and Allison, J.B.: "Polyethylene," Wiley-Interscience, New York, NY (1956).
- Albright, L.F.: "Processes for Major Addition Type Plastics and their Monomers," McGraw-Hill, New York, NY (1974).
- Hoflyzer, P.J. and Zwietering, T.N.: *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 241 (1961).
- Warden, R.B. and Amundson, N.R.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 725 (1962).
- Zeman, R.J. and Amundson, N.R.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 331 (1965).
- Cintron-Cordero, R., Mostello, R.A. and Biesenberger, J.A.: *Can. J. Chem. Eng.*, **46**, 434 (1968).
- Agrawal, S. and Han, C.D.: *AIChE J.*, **21**, 449 (1975).
- Chen, C.H., Vermeychuk, J.G., Howell, J.A. and Ehrlich, P.: *AIChE J.*, **22**, 463 (1976).
- Han, C.D. and Liu, T.J., *Hwahak Konghak*, **15**, 249 (1977).
- Lee, K.H. and Marano, Jr., J.P., *ACS symp. Ser. No. 104*, "Polymerization Reactors and Processes," Amer. Chem. Soc. (1979).
- Yoon, B.J. and Rhee, H.K.: *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 253 (1985).
- Flory, P.J.: "Principles of Polymer Chemistry," Cornell University Press, Ithaca, NY (1953).
- Bamford, C.H., Barb, W.G., Jenkins, A.D. and Onyon, F.: "The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms," Academic Press, New York, NY (1958).
- Brandrup, J., Immergut, E.H. and McDowell, W.: "Polymer Handbook," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, NY (1975).
- Yamamoto, K. and Sugimoto, M.: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**, 1067 (1979).