

기상 중합 공정에 의한 폴리프로필렌 입자의 온도 변화

윤진산^{*} · 박은수

인하대학교 고분자공학과
(1995년 4월 8일 접수, 1996년 1월 8일 채택)

Temperature of a Polymer Particle during Gas Phase Polymerization of Propylene

Jin-San Yoon^{*} and Eun-Soo Park

Dept. of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received 8 April 1995; accepted 8 January 1996)

요 약

불균일상 지글라-나타 촉매에 의하여 프로필렌을 기상으로 중합할 때 중합열에 의한 발열로 야기되는 중합체 입자의 온도 상승 정도를 예측하였다. 폴리프로필렌 입자를 다중핵 모델[1-4]로 근사시키고 중합체 입자 내부의 프로필렌 농도를 일정하게 두었을 때 중합체 입자 내부의 온도는 빠른 속도로 상승하였다. Prepolymerization 방법은 중합체 입자의 온도상승을 억제시키는데 효과적이었으며, 따라서 중합온도 상승에 따른 촉매의 입체 규칙성 제어 능력의 감소를 최소화할 수 있을 것으로 예측되었다.

Abstract—Temperature rise in a polypropylene particle provoked by the heat of reaction during the gas phase polymerization of propylene over a heterogeneous catalyst was investigated. When the polypropylene particle was approximated to have multigrain morphology, and when mass transfer resistance of the monomer was assumed to be negligible, the temperature within the polymer particle was predicted to increase very sharply to bring about melting of the polymer. Prepolymerization was shown to be effective in reducing the temperature rise to minimize the loss of the stereoregularity controlling ability of the catalyst.

Key words: Gas Phase Polymerization of Propylene, Temperature, Simulation

1. 서 론

불균일상 지글라-나타 촉매 입자는 대개 10-100 μ 정도의 직경을 가지고 있으며 기공성이 매우 높다. 중합이 진행됨에 따라 촉매의 기공 속으로 monomer가 확산하여 중합됨으로써 촉매가 작은 소입자로 균열되며 각 촉매 소입자는 각각의 중합체 소입자를 형성한다. 이와 같이 형성된 중합체 소입자들은 상호 연결하고 고분자 chain에 의하여 느슨하게 결집됨으로써 중합체 대입자를 이루고 있다. 전자현미경을 이용한 관찰에 의하면[5] 중합체 소입자 내에 포함되어 있는 촉매 소입자는 촉매의 활성에 따라 400-수천 Å의 직경을 가지고 있다. 촉매 소입자는 활성이 낮을 경우 생성된 중합체에 둘러 싸여 구형의 중합체 소입자를 형성하며 활성이 매우 높을 때는 fibre상의 중합체가 생성된다.

Wristers[6]에 의하면 촉매 소입자가 중합체에 의하여 완전히 조밀하게 둘러 싸이지 않은 것으로 보인다. 이는 촉매 표면의 활성이 균일하지 않을 뿐만 아니라 촉매의 잔사가 알콜에 의하여 빠르게 추출되며 추출 속도도 촉매의 활성에 거의 무관하다는 실험 결과로부터 확인된다.

Ray 등[1-3]과 Laurence 등[4]은 전자현미경 사진으로 관찰되는 폴리프로필렌의 입자의 형태를 다중핵 모델(multigrain model)로서

근사시켜 프로필렌의 확산 거동과 중합 반응에 의하여 발생하는 중합열의 이동 속도를 예측하였다.

다중핵 모델에 의하면 촉매 소입자가 생성된 중합체에 의하여 구형으로 둘러 싸여 중합체 소입자를 만들고 이들이 모여 폴리프로필렌 입자(대입자)를 이루고 있으며, 프로필렌 분자가 대입자 표면의 경계막을 지나 대입자 내부의 중합체 소입자 표면에 확산하여 흡수된 후 촉매 소입자를 둘러싸고 있는 폴리프로필렌 막을 확산하여 촉매 표면에 도달한다고 가정한다. 중합 반응이 일어나는 촉매 표면은 중합열에 의하여 주위보다 높은 온도 하에 있을 것으로 예상되며 그 정도는 중합 반응 속도에 의존하므로 프로필렌 분자의 이동 속도, 촉매의 활성과 촉매 소입자의 크기, 중합체 소입자 및 대입자의 크기 뿐만 아니라 중합 온도와 프로필렌의 농도 및 교반 속도 등과 같은 운전 조건에 의존한다.

불균일상의 Ziegler-Natta 촉매에 의한 프로필렌의 중합 과정을 다중핵 모델로써 나타낼 경우 앞에서 언급한 바와 같이 중합체 대입자의 표면 및 내부에서의 물질전달과 중합체 소입자 표면의 흡착 과정 및 중합체 막을 통과하는 확산 과정을 모두 고려해야 한다. 그러나 프로필렌 중합의 기상 공정은 기상의 프로필렌이 고체상의 폴리프로필렌으로 전환되는 과정이므로 중합체 대입자의 내외부로의 물질전달은 확산에 의하기 보다는 압력차로 인한 대류에 의하여 주로 일

어난다고 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 반응기 내의 기체상이 순수한 프로필렌만으로 구성되어 있을 때 더 현저히 일어날 것으로 예상할 수 있다.

실제 프로필렌의 기상 공정에는 수소나 질소와 같은 반응 조절제가 혼재하여 있으며, 이들은 중합 반응에 참여하지 않거나 소모량이 극히 적으므로 중합체 입자의 기공을 채우고 있어 프로필렌의 상변화에 의한 압력차의 발생을 줄여 줄 수 있을 것으로 보인다. 그러나 이 경우에도 프로필렌 분자의 이동은 대부분 대류에 의하여 일어난다고 판단된다. 뿐만 아니라 촉매 소입자는 생성된 폴리프로필렌에 의하여 완전히 둘러 싸이지 않고 그 일부가 노출되어 있는 경우가 많으며, 촉매의 활성이 높을수록 이러한 현상이 더 크게 일어나서 fibre 상의 형태로 폴리프로필렌이 생성되므로 중합체 소입자 내로의 프로필렌 확산은 생성된 폴리프로필렌의 양을 이용하여 계산된 중합체 막의 두께보다 훨씬 짧은 거리만 이동하여도 중합이 일어나는 촉매 표면에 도달할 수 있으며, 중합 반응 시간이 경과하여도 프로필렌 분자가 확산하여야 할 거리는 크게 증가하지 않을 것으로 예상된다. 그러므로 Ray 등[1-3]과 Laurence 등[4]과 같이 중합체 대입자 내부 및 촉매 표면의 프로필렌 농도를 확산 속도식에 의하여 결정된 후 중합 반응 속도를 계산하면 중합체 내부의 온도 상승 정도가 실제보다 더 낮게 예측될 것으로 판단된다.

본 연구에서는 중합체 대입자 내부의 온도 상승 정도를 예측하기 위하여 중합체 입자의 형태를 다중핵 모델로 근사시켰으며, 우선 프로필렌의 농도가 중합체 입자 내부의 모든 위치에서 균일하게 bulk 상의 농도와 동일하다고 가정하였다. 그러므로 본 모델에 의하여 예측되는 중합체 입자 내의 온도 상승은 실제보다 어느 정도 높게 계산되겠지만, 그 정도는 크지 않을 것으로 판단된다.

2. 모델의 설정

고체 상의 촉매 입자를 작은 촉매 소입자가 모여서 이루어진 형태인 다중핵 모델로 나타내었다. 촉매 소입자의 packing 형태는 close packing, loose random packing 혹은 spherical square distribution 등과 같은 다양한 형태를 취할 것으로 보인다. 각 packing 형태의 이론적인 void fraction은 각각 0.26, 0.42 및 0.50이며 실험적으로 관찰되는 void fraction은 0.5 수준이므로 촉매 및 중합체 소입자의 분포는 spherical square distribution 형태로 근사시킬 수 있다[4]. 이 때 촉매 입자는 여러 구각 집질 단위로 이루어져 있으며, 각 구각 집질의 두께는 그 구각에 포함되어 있는 소입자 직경과 동일하다고 둘 경우 n번째 구각에 포함되어 있는 소입자의 수는

$$N_L = \frac{\pi/2}{[\pi/4 - \sin^{-1}(\gamma/\sqrt{2})]} \quad (1)$$

$$\gamma = \{4(n-1)^2 - 1\}^{0.5}/2(n-1)$$

로 주어진다[4].

P shell 주위의 에너지 수지는 각 shell에서의 온도를 $t+\Delta t$ 의 온도로 두는 implicit 방법으로 나타내면,

$$T_p - T_p^0 = \frac{k_c}{\rho_M C_{PM}} \frac{3Rn^2\Delta t}{Rn^3 - Rm^3} \frac{T_N - T_p}{R_N - R_p} - \frac{k_c}{\rho_M C_{PM}} \frac{3Rm^2\Delta t}{Rn^3 - Rm^3} \frac{T_p - T_s}{R_p - R_s} + \frac{\Delta H}{\rho_m C_{PM}} R_p \Delta t \quad (2)$$

로 정리된다.

i 번째 shell의 growth factor를 G_i 라고 두면

$$G_i = \frac{R_i^m}{R_c} \quad (3)$$

가 되고 1, 2, 3 및 i번째 구각의 중심면과 중합체 대입자의 중심까지의 거리는 각각

$$\begin{aligned} R_1 &= R_0^m + R_1^m = R_c G_0 + R_c G_1 \\ R_2 &= R_0^m + 2R_1^m + R_2^m = R_c G_0 + 2R_c G_1 + R_c G_2 \\ R_3 &= R_0^m + 2R_1^m + 2R_2^m + R_3^m = R_c G_0 + 2R_c (G_1 + G_2) + R_c G_3 \\ &\dots\dots \\ R_i &= R_0^m + 2 \sum_{j=1}^{i-1} R_j^m + R_i^m = R_c G_0 + 2R_c \sum_{j=1}^{i-1} G_j + R_c G_i \end{aligned} \quad (4)$$

이 된다.

중합체 대입자의 맨 바깥 구각의 반경 R_M 과 중합체 대입자의 반경 R_M^m 은

$$\begin{aligned} R_M &= R_0^m + 2 \sum_{j=1}^{M-1} R_j^m + R_M^m = R_c G_0 + 2R_c \sum_{j=1}^{M-1} G_j + R_c G_M \\ R_M^m &= R_0^m + 2 \sum_{j=1}^M R_j^m = R_c G_0 + 2R_c \sum_{j=1}^M G_j \end{aligned}$$

으로 주어진다.

각 구각까지의 거리와 온도를 각각 $Y_j = R_j/R_M^m$ 과 $\psi_j = (T_j - T_b)/T_b$ 로 무차원화하여 i번째 shell 주위의 에너지 수지 식에 대입하면

$$\begin{aligned} R_s &= R_0^m + 2 \sum_{j=1}^{i-1} R_j^m \\ R_w &= R_0^m + 2 \sum_{j=1}^i R_j^m \\ Y_s &= (2 \sum_{j=0}^{i-1} G_j - G_0)/(2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) \\ Y_w &= (2 \sum_{j=0}^i G_j - G_0)/(2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) \\ Y_i &= (2 \sum_{j=0}^{i-1} G_j + G_i - G_0)/(2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) \\ Y_{i-1} &= (2 \sum_{j=0}^{i-2} G_j + G_{i-1} - G_0)/(2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) \end{aligned}$$

이며 반응에 의한 발열량은 소입자 한 개당 반응 속도를 $4/3 R_c^3 \pi k_p C_c$ 로 둘 경우 $4/3 \pi R_c^3 k_p (\psi_i^c, t) C_B \xi_c^c N_i (\Delta H)$ 와 같이 표시할 수 있으므로

$$\begin{aligned} \psi_i - \psi_i^0 &= \frac{3k_c Y_w^2 \Delta t}{\rho_M C_{PM} (R_M^m)^2 (Y_w^3 - Y_s^3) (Y_{i+1} - Y_i)} (\psi_{i+1} - \psi_i) \\ &\quad - \frac{3k_c Y_i^2 \Delta t}{\rho_M C_{PM} (R_M^m)^2 (Y_w^3 - Y_s^3) (Y_i - Y_{i-1})} (\psi_i - \psi_{i-1}) \\ &\quad + \frac{k_p (\psi_i^c, t) C_B R_c^3 N_i (\Delta H) \xi_c^c \Delta t}{\rho_M C_{PM} T_B (R_M^m)^2 (Y_w^3 - Y_s^3)} \end{aligned} \quad (5)$$

로 정리된다. k_c 는 각 구간에서의 열전도도이며 이것이 온도에 따라 변화할 경우 이를 각 구각의 온도에 대한 함수로 나타내어야 한다. 그러나 k_c 의 온도에 대한 의존성은 크지 않으므로 본 연구에서는 일정한 값으로 고정하였다.

Macroparticle 중심에서의 에너지 수지식은

$$\begin{aligned} \psi_0 - \psi_0^0 &= \frac{3k_c \Delta t}{(R_M^m)^2 Y_s \rho_M C_{PM} Y_1} (\psi_1 - \psi_0) \\ &\quad + \frac{R_c^3 k_p (\psi_0^c, t) C_B \xi_c^c (\Delta H) \Delta t}{(R_M^m)^2 Y_s^3 \rho_M C_{PM} T_B} \end{aligned} \quad (6)$$

와 같이 표현된다.

Macroparticle 제일 바깥 부분의 에너지 수식은

$$\begin{aligned} \psi_M - \psi_M^0 = & - \frac{3k_s Y_s^2 \Delta t}{\rho_M C_{pM} (R_M^M)^2 (1 - Y_s^3)(Y_M - Y_{M-1})} (\psi_M - \psi_{M-1}) \\ & + \frac{R_c^3 k_p (\psi_M^c, t) C_B \xi_M^c N_M (\Delta H) \Delta t}{\rho_M C_{pM} T_B (R_M^M)^2 (1 - Y_s^3)} \\ & - \frac{3h \Delta t}{\rho_M C_{pM} (R_M^M) (1 - Y_s^3)} \psi_M \end{aligned} \quad (7)$$

이 된다. 여기서 h 는 중합체 입자 표면을 싸고 있고 fluid layer의 열 전달 계수이며 Y_n, Y_w, Y_M 및 Y_{M-1} 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Y_s &= (2 \sum_{j=0}^{M-1} G_j - G_0) / (2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) \\ Y_w &= (2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) / (2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) = 1 \\ Y_M &= (2 \sum_{j=0}^{M-1} G_j + G_M - G_0) / (2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) \\ Y_{M-1} &= (2 \sum_{j=0}^{M-2} G_j + G_{M-1} - G_0) / (2 \sum_{j=0}^M G_j - G_0) \end{aligned}$$

2-1. 열전달 계수의 결정

중합체 대입자 내에서 발생한 중합열은 중합체 대입자를 싸고 있는 유체막을 통과하여 기상으로 전달됨으로써 제거된다. 유체막에서의 열전달 계수는 유체와 고체 입자의 상대적인 속도와 촉매의 주입량과 같은 반응기의 운용 조건에 따라 크게 변화한다. 열전달 계수는 Reynolds number($\rho u d_p / \mu$)와 Prandtl number($\mu C_{pM} / k_p$) 및 유체의 volume fraction(ϵ) 등의 함수로 주어지며 Ray 등[4]에 의하여 잘 요약되어 있다.

유체의 흐름이 없는 유체 속에 고립된 한 개의 구형으로 된 고체 입자가 존재할 때 Nusselt number($h \cdot d_p / k_p$)는

$$Nu_s = 2.0 \quad (8)$$

이다. 기상중합공정에서는 기체의 흐름이 있으므로 Nusselt 수는 식 (8)보다 커질 수 있으나, 한편으로 중합체 입자의 밀도가 높아서 Nusselt의 수가 작아지는 경향이 동시에 존재한다[3].

2-2. 프로필렌 기체의 점도

프로필렌 기체의 점도는 Chapman-Enskog theory에 의하였다[7].

2-3. 프로필렌 기체의 밀도

프로필렌 기체의 밀도는 Benedict-Webb-Rubin의 식에 의하여 예측하였다[7].

2-4. 프로필렌의 열전도도

프로필렌 기체의 열전도도는 Mistic과 Thodos의 방법으로 예측하였다[7].

2-5. 중합 반응도에 따른 인자의 변화

중합 반응이 진행됨에 따라서 중합체 입자의 크기가 점차 커지므로 입자의 밀도, 비열, void fraction 및 열전도도 등이 중합 반응의 진행 정도에 따라 변화한다.

중합 초기에는 촉매 입자만이 있는 상태이므로 입자의 제반 인자들의 값이 Table 1과 같이 촉매 자체의 값과 동일하다고 할 수 있다[4].

촉매 대입자는 많은 촉매 소입자로 이루어져 있으며, 이때 촉매 소입자가 spherical square distribution 형태로 packing되어 있다고 가

Table 1. Single phase constants of catalyst

Density(g/cm ³)	ρ_{mo}	2.26
Heat capacity(cal/g · K)	C_{pmo}	0.15
Thermal conductivity(cal/cm · s · K)	k_{mo}	0.024

정하면 중합 초기 대입자의 void fraction $\epsilon_{mo}=0.5$ 이다.

촉매 대입자의 열전도도는 촉매 대입자가 촉매와 기체 부분으로 이루어져 있으므로

$$k_{Mo} = \frac{k_{mo}(QP^{2/3} + 1 - P^{2/3})}{P^{2/3}(Q - 1) + 1 + P - PQ} \quad (9)$$

에 의하여 계산될 수 있다[8]. 여기서 Q 는 기체와 촉매의 열전도도 비, 즉

$$Q = \frac{k_g}{k_{mo}} \text{이며 } P = \frac{\rho_m - \rho_{mo}}{\rho_{mo} - \rho} \text{이다.}$$

한편 촉매 대입자의 비열은

$$C_{pMo} = W_s C_{ps} + W_k C_{pg} = \frac{\rho_c (1 - \epsilon_{Mo})}{\rho_{Mo}} C_{pc} + \frac{\rho \epsilon_{Mo}}{\rho_{Mo}} C_{pg} \quad (10)$$

에 의하여 계산된다.

중합이 어느 정도 진행되고 나면 i 번째 구각의 Growth factor를 G_i 로 나타낼 경우

$$G_i = \frac{R_i^m}{R_c} \quad (11)$$

이다.

한편 microparticle의 polymer 층의 void fraction은 아래와 같다.

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_m' - \rho}{\rho_p - \rho} \quad (12)$$

여기서 ρ_p 는 polypropylene의 밀도이며 0.91 정도의 값을 가진다.

또한 polymer만의 질량은 $4/3 \pi (R_i^3 - R_c^3)(1 - \epsilon)\rho_p$ 이며, 촉매의 질량은 $4/3 \pi R_c^3 \rho_c$ 이므로 microparticle의 평균 비열은 다음과 같다.

$$C_{pMi} = \frac{(G_i^3 - 1)(1 - \epsilon)\rho_p C_{pg} + (G_i^3 - 1)\epsilon \rho C_{pg} + \rho_c C_{pc}}{(G_i^3 - 1)(1 - \epsilon)\rho_p + (G_i^3 - 1)\epsilon \rho + \rho_c} \quad (13)$$

Microparticle의 thermal conductivity는 촉매 입자와 촉매 입자를 싸고 있는 중합물의 thermal conductivity로부터 결정되어야 한다. 중합물을 연속상으로 보고 촉매 입자를 분산상으로 볼 경우 연속상의 밀도는 polymer layer의 밀도와 동일하여

$$\rho_m' = (1 - \epsilon)\rho_p + \epsilon\rho \quad (14)$$

이며 microparticle의 밀도는 i 번째 구각에서

$$\rho_{mi} = \frac{(G_i^3 - 1)(1 - \epsilon)\rho_p + (G_i^3 - 1)\epsilon\rho + \rho_c}{G_i^3} \quad (15)$$

과 같다. 그러므로 i 번째 구각에서의 microparticle들에 대한 thermal conductivity는

$$k_{mi} = \frac{k_m'(QP^{2/3} + 1 - P^{2/3})}{P^{2/3}(Q - 1) + 1 + P - P \cdot Q} \quad (16)$$

와 같으며 여기서 k_m' 은 microparticle을 둘러싸고 있는 polypropylene의 열전도도이고

$$P = \frac{\rho_{m_i}' - \rho_{m_i}}{\rho_{m_i}' - \rho_c}$$

$$Q = \frac{k_{m_0}}{k_{m_i}} \quad (17)$$

로 둘 수 있다.

한편 i 번째 구각의 총괄 밀도는

$$\rho_{M_i} = (1 - \varepsilon_{M_i})\rho_{m_i} + \varepsilon_{M_i}\rho$$

$$= \frac{\left[\left(2 \sum_{j=0}^i G_j - G_0 \right)^3 - \left(2 \sum_{j=0}^{i-1} G_j - G_0 \right)^3 - G_i^3 N_i \right] \rho + (G_i^3 N_i - N_i) \rho_{m_i}' - N_i \rho_c}{\left(2 \sum_{j=0}^i G_j - G_0 \right)^3 - \left(2 \sum_{j=0}^{i-1} G_j - G_0 \right)^3} \quad (18)$$

이때, i 번째 구각의 총괄 비열은

$$C_{P_{M_i}} = C_{P_{m_i}} \frac{(1 - \varepsilon_{M_i}) \rho_{m_i}}{(1 - \varepsilon_{M_i}) \rho_{m_i} + \varepsilon_{M_i} \rho} + C_{P_g} \frac{\varepsilon_{M_i} \rho}{(1 - \varepsilon_{M_i}) \rho_{m_i} + \varepsilon_{M_i} \rho} \quad (19)$$

이다.

i 번째 구각의 총괄 열전도도는

$$k_{M_i} = \frac{k_{m_i} (Q^{2/3} + 1 - P^{2/3})}{P^{2/3}(Q - 1) + 1 - P - PQ} \quad (20)$$

로 주어지며, 여기서

$$P = \frac{\rho_{m_i} - \rho_{M_i}}{\rho_{m_i} - \rho} \quad (21)$$

$$Q = \frac{k_g}{k_{m_i}}$$

이다.

2-6. Growth Factor의 계산

중합체 입자의 각 구각에 있는 중합체 소입자는 이곳의 온도와 프로필렌 농도에 따라서 각각 다른 속도로 성장된다. 따라서 각 구각의 growth factor는 서로 다를 것이며, void fraction도 달라질 것으로 생각된다.

i 번째 구각에서의 중합 속도는

$$\frac{d}{dt} [4/3\pi R_i^3 - R_c^3] (1 - \varepsilon) \rho_p = 4/3\pi R_c^3 \rho_c R_p \quad (22)$$

으로 둘 수 있다. 여기서 R_p 는 촉매 단위 중량당 중합 반응 속도이다. 식 (22)의 식 우변을 $4/3\pi R_c^3 k_p (\psi_i^c, t) C_p \xi_i^c M$ 과 같이 표현하면

$$\frac{dG_i}{dt} = \frac{C_p M}{\rho_p (1 - \varepsilon)} \cdot \frac{1}{3G_i^2} k_p (\psi_i^c, t) \xi_i^c \quad (23)$$

이 된다.

시간 t 와 $t+\Delta t$ 사이에서 i 번째 shell의 온도와 프로필렌의 농도가 크게 변화하지 않아 일정하다고 가정하여 $k_p(\psi_i^c, t)$ 와 ξ_i^c 를 일정하다고 두면 식 (23)은

$$G_i^3 = \sqrt[3]{\frac{C_p M}{\rho_p (1 - \varepsilon)} k_{p_0} \exp \left[-\frac{E}{R_g} \frac{1}{\psi_i T_B + T_B} \right] \xi_i^c \Delta t + G_0^3} \quad (24)$$

로 적분되므로 시간 t 에서의 growth factor G_0 로부터 $t+\Delta t$ 에서의

growth factor G_i 를 계산할 수 있다.

2-7. 반응 속도 상수의 결정

프로필렌 중합용 촉매의 활성은 대개 촉매 단위 중량당 중합되는 프로필렌의 양으로 표현된다. 촉매의 활성이 온도 T_B 및 압력 P_B 에서 $g/(g \text{ of catalyst} \cdot h \cdot atm)$ 의 형태로 주어질 경우 반응 속도 상수는 다음과 같이 결정된다.

촉매 소입자 1개의 중량은 $4/3\pi R_c^3 \rho_c$ 이므로 촉매 소입자 1개의 중합 반응 속도는 $R_p \cdot 4/3\pi R_c^3 \rho_c / 3600(g/s)$ 이다. 따라서 촉매 단위 부피당 중합 속도는 $R_p \rho_c / 3600(g/s)$ 이므로 중합 반응 속도를 $k_p C_B$ ($mol/s \cdot cm^3$)로 나타내고, k_p 를 $k_p = k_0 \exp(-E/R_g T)$ 로 표현하면

$$k_0 = \frac{R_p \rho_c P_B}{3600 M} \exp \left(\frac{E}{R_g T} \right) / C_B \quad (25)$$

에 의하여 k_0 가 결정된다.

2-8. Macroparticle의 void fraction

중합 반응이 진행됨에 따라 각 구각에서 중합속도가 서로 다르므로 각 구각의 void fraction은 중합 반응 시간에 따라 변할 것이다.

본 연구에서는 solid square distribution 형태로 촉매 소입자가 packing되어 촉매 대입자를 이루고 있다고 가정하였으므로, 촉매 대입자 각 구각에서의 촉매 소입자 수를 계산할 수 있다. 촉매 소입자는 중합 반응이 진행되어도 더 이상 붕괴되지 않는 것으로 볼 수 있으며 각 촉매 소입자가 한 개씩의 중합체 소입자를 생성하므로 중합체 대입자 각 구각에서의 중합체 소입자의 수는 같은 구각에서의 촉매 소입자의 수와 같다고 둘 수 있고 또 그 수는 항상 일정하다고 할 수 있다.

그러므로 i 번째 구각의 총괄 void fraction은

$$\varepsilon_{M_i} = 1 - \frac{4/3\pi R_i^3 N_i}{4/3\pi (R_n^3 - R_m^3)} \quad (26)$$

에 의하여 결정될 수 있다.

3. 결과 및 고찰

프로필렌의 기상 중합 공정은 유동층 반응기를 사용하고 있는 Unipol 공정과 교반형 반응기를 사용하고 있는 BASF, ICI 및 Amoco사의 공정으로 대별된다. 후자의 경우 교반 속도가 빠르지 않아 유체-입자간의 상대 속도는 2cm/s 수준이며[3], 유동층 반응기에서도 중합 반응은 bulk phase보다는 대부분 emulsion phase에서 일어나고, emulsion phase에서의 유속은 minimum fluidization의 조건이므로 유속이 낮다. 고체 입자와 유체의 경계 막에 대한 Nu가 Re가 낮고 고체 입자의 함량이 높을 경우에는 고체 입자 상호간의 영향이 없는 infinite sea of fluid 조건하에서 유체의 흐름이 없을 경우에 해당하는 값인 2.0보다 작을 수도 있다.

본 연구에서는 중합체 입자 온도의 상한 값을 예측하기 위하여 유체의 흐름이 없는 경우를 검토하였다.

Fig. 1은 80°C에서 400 g/g-cat·h·atm의 촉매 활성을 가지는 촉매가 100μ의 크기를 가지면서 10 atm의 프로필렌 압력하에서 중합될 때 중합 온도에 따른 중합체 입자의 온도 변화를 나타낸 것이다. 중합의 활성화 에너지가 14.5 kcal/mol일 때 빠른 속도로 입자의 온도가 상승하며 중합 온도가 높을수록 입자의 온도가 급격히 상승하는 시간이 앞당겨지는 것을 볼 수 있다. 중합체 입자의 온도가 폴리프로필렌의 용융온도보다 더 높아지면 폴리프로필렌이 용융되어 입

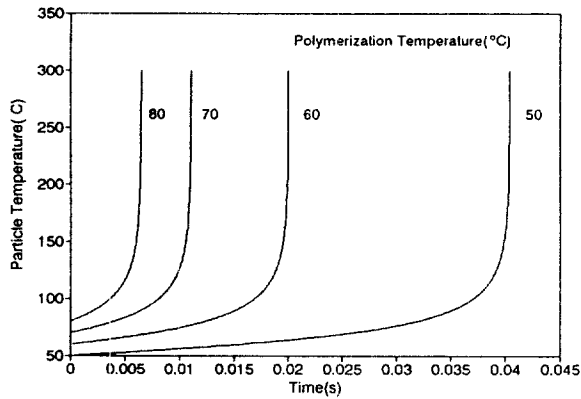


Fig. 1. Effect of polymerization temperature on temperature of a polypropylene particle.

Polymerization temperature: variable, Catalyst activity: 400 g/g-cat·h·atm at 80°C, Polymerization pressure: 10 atm, Catalyst particle diameter: 100 μ , $\Delta E=14.5$ kcal/mole, $\Delta E_d=0$ kcal/mole

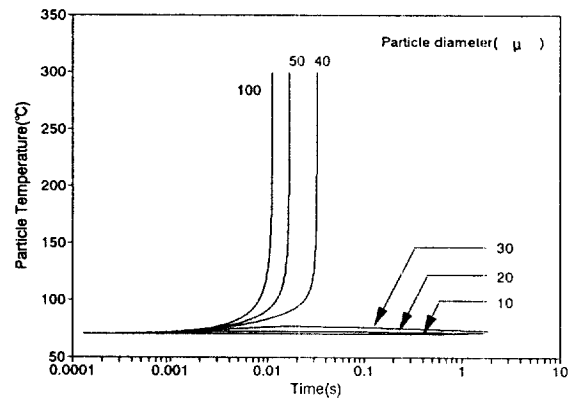


Fig. 3. Effect of catalyst particle size on temperature of a polypropylene particle.

Catalyst particle diameter: variable, Catalyst activity: 400 g/g-cat·h·atm at 80°C, Polymerization temperature: 70°C, Polymerization pressure: 10 atm, $\Delta E=14.5$ kcal/mole, $\Delta E_d=0$ kcal/mole

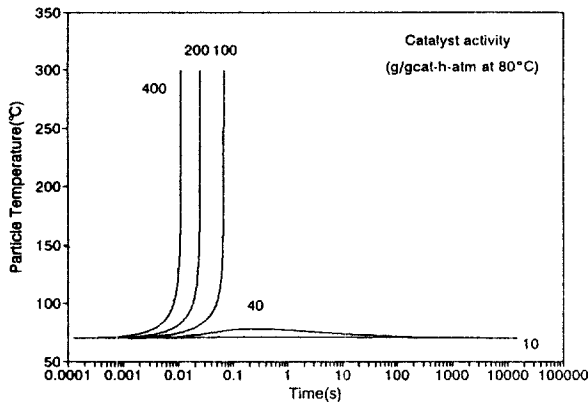


Fig. 2. Effect of catalyst activity on temperature of a polypropylene particle.

Catalyst activity: variable(g/g-cat·h·atm at 80°C), Polymerization temperature: 70°C, Polymerization pressure: 10 atm, Catalyst particle diameter: 100 μ , $\Delta E=14.5$ kcal/mole, $\Delta E_d=0$ kcal/mole

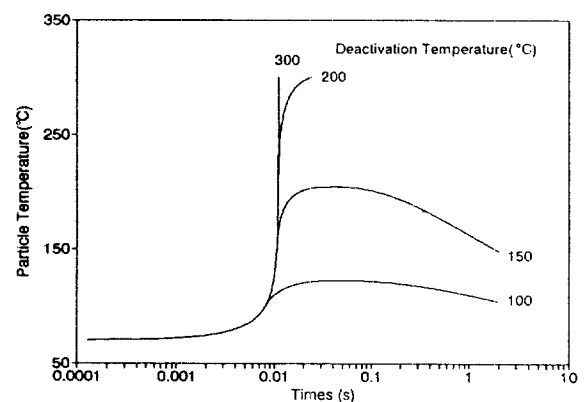


Fig. 4. Effect of deactivation temperature on the polymer particle temperature.

Reactivation temperature: variable, Catalyst activity: 400 g/g-cat·h·atm at 80°C, Polymerization temperature: 70°C, Polymerization pressure: 10 atm, Catalyst particle diameter: 100 μ , $\Delta E=14.5$ kcal/mole, $\Delta E_d=0$ kcal/mole

자간의 뭉침 현상이 발생한다. 뿐만 아니라 폴리프로필렌의 isotacticity는 중합 온도에 민감하게 의존하므로 고입체 규칙성 수지를 생산하기 위하여는 중합체의 온도 상승이 거의 없도록 조절되어야 한다.

Fig. 2와 3은 촉매의 활성과 촉매 입자의 크기가 폴리프로필렌 입자의 온도에 미치는 영향을 나타내고 있다. 촉매 입자의 크기가 100 μ 일 때 촉매의 활성은 40 g/g-cat·h·atm 수준 이하가 되어야 중합체 입자의 온도 상승을 10°C 이하로 유지할 수 있음을 알 수 있다. 한편 촉매의 활성이 400 g/g-cat·h·atm일 때 중합체 입자의 온도 상승이 10°C 이하가 되기 위한 촉매 입자의 직경은 30 μ 이하임을 Fig. 3은 보여주고 있다. 따라서 촉매의 제조시 입자의 크기 분포가 불균일하여 30 μ 이상이 되는 것이 흔하여 있으면 중합체 온도 상승으로 인하여 입자간의 뭉침 현상이 일어나며 이에 따라 촉매 단위 중량당 전열 표면적이 더욱 줄어들기 때문에 입자간의 뭉침 현상이 가속될 것으로 예상할 수 있다.

이와 같은 중합체 입자 내의 온도 상승을 해결하기 위하여 촉매를 설계할 때 어떤 온도 이상에서는 촉매의 활성이 퇴화되게 하는 방법을 생각할 수 있다. Fig. 4는 100, 150, 200, 및 300°C에서부터 -20.0 kcal/mol의 활성화 에너지로 촉매 활성이 감소한다고 할 때 중합체

입자의 온도 변화를 도식한 것이다. 입자의 온도가 thermal inertia로 인하여 활성이 퇴화되기 시작하는 온도보다 더 높은 온도로 상승함을 알 수 있다.

Fig. 5는 400 g/g-cat·h·atm의 활성을 가지고 있는 촉매를 0.5 기압 하에서 4500-19000초 동안 prepolymerization을 행한 후 프로필렌의 압력을 10기압으로 승압하였을 때 입자의 온도 변화 추이를 나타낸 것이다. Prepolymerization 시간을 길게 할수록 중합체의 온도 상승이 현저히 감소함을 알 수 있다. 따라서 촉매를 주반응기로 투입하기 전에 낮은 프로필렌 압력하에서 장시간 prepolymerization을 행하는 것이 중합체 입자의 온도 조절에 효과적임을 알 수 있다. 폴리프로필렌의 분자량이 프로필렌의 중합 압력에 의존할 경우 prepolymerization을 저온하에서 행함으로써 prepolymerization 동안 프로필렌 압력 감소에 따른 폴리프로필렌의 분자량 저하를 억제하는 것이 필요할 경우도 있을 수 있다. 촉매의 활성이 중합시간에 따라 퇴화하는 촉매의 경우 중합온도의 상승폭이 줄어들 것으로 예상할 수 있다. 그러나 Fig. 1-3에서 입자의 온도 상승은 매우 짧은 반응시간 내에 일어나며 최고 온도가 0.1-0.2초 내에 도달되므로 퇴화형 중합속도 거동을 나타내는 촉매라 하더라도 주반응기에 투입하기전 적절

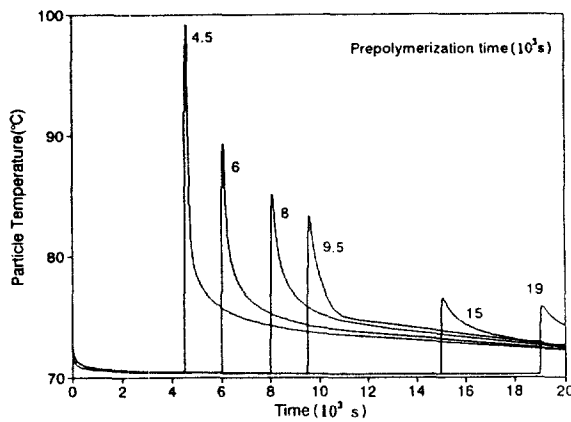


Fig. 5. Effect of prepolymerization on the polymer particle temperature.

Catalyst activity: 400 g/g-cat · h · atm at 80°C, Polymerization temperature: 70°C, Polymerization pressure: 10 atm, Prepolymerization pressure: 0.5 atm, Catalyst particle diameter: 100 μ , $\Delta E=14.5$ kcal/mole, $\Delta E_p=0$ kcal/mole

한 조처가 필요하다고 판단된다. Fig. 1에서 5까지의 simulation 결과는 중합체 입자 내부의 프로필렌 농도를 균일하게 두어 물질전달 저항이 없는 것으로 가정하였다. 용매 슬러리 공정에서는 폴리프로필렌이 용매에 swelling되어 있고 용매에 용해된 프로필렌이 중합되므로 상변화에 따른 중합체 입자 내외부의 압력차는 미미할 것으로 보이나 기상중합 공정에서는 기상의 프로필렌이 고체상의 폴리프로필렌으로 변화하므로 중합체 입자 내외부의 압력차는, 프로필렌의 물질전달이 확산에 의하기 보다는 주로 압력차에 의한 대류에 의한 정도로 충분히 클 것으로 예상된다. 프로필렌의 물질 이동이 확산에만 의존한다면 촉매의 활성이 높을수록 입자 내의 프로필렌 농도의 구배가 크게 나타날 것이다. 그러나 상변화에 따른 압력차에 의하여 프로필렌이 주로 이동할 경우 촉매의 활성이 높아 중합 속도가 빠르면 그만큼 압력차를 크게 발생하여 프로필렌의 이동도 빠르게 진행된다.

기상 중합 공정에서 프로필렌 이외에 분자량 조절용으로 사용되는 수소나 반응 속도를 조절하기 위하여 첨가되는 질소가 혼합되어 있을 때, 수소의 소모량은 극히 적고 질소 역시 반응에 참여하지 않으므로 프로필렌의 상변화에 따른 압력차가 순수한 프로필렌만 있을 경우보다 적을 것으로 예상된다.

그러나 중합체 입자 내부의 프로필렌 농도가 확산 저항에 의하여 낮아진다고 하면 중합체의 온도가 Fig. 1-5에 나타낸 온도보다 더 낮을 것으로 보이지만 그 정도는 크지 않을 것으로 예상된다.

4. 결 론

기상 중합에 의하여 프로필렌을 중합할 때 생성되는 중합체의 온도를 simulation하였다. 촉매의 활성이 400 g/g-cat · h · atm이며 중합 압력이 10 기압이면 촉매의 직경이 100 μ 일 때 중합체 입자의 온도는 폴리프로필렌의 용점 이상으로 급격히 상승하며 촉매의 활성이 40 g/g-cat · h · atm 이하이거나 촉매 입자의 직경이 30 μ 이하이어야 중합체 입자의 온도 상승을 10°C 미만으로 할 수 있음을 예측하였다. 촉매의 활성 퇴화가 시작되는 온도가 낮게 촉매를 설계하는 것은 thermal inertia로 인하여 중합체 입자의 온도 상승을 낮추는데 효과적이지 않았다. 그러나 낮은 프로필렌 압력으로 prepolymerization을 행한 후 주 반응기로 촉매를 공급하면 중합체의 온도 상승을 크

게 낮출 것으로 예상되었다.

감 사

본 연구는 인하대학교와 포항 촉매기술 연구소의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

사용기호

- k_e : thermal conductivity [cal/m · s · °C]
- k_{m_0} : single phase thermal conductivity of catalyst [cal/cm · s · K]
- k_{M_0} : initial thermal conductivity of the macroparticle [cal/cm · s · K]
- k_g : thermal conductivity of the gas [cal/cm · s · K]
- k_m' : thermal conductivity of the polymer layer of the microparticle [cal/cm · s · K]
- k_{M_i} : overall thermal conductivity of the i^{th} shell [cal/cm · s · K]
- k_f : thermal conductivity of the fluid [cal/cm · s · °C]
- T_p, T_m, T_s : temperature of P, N and S Shell at $t+\Delta t$ [K]
- T_p^0 : temperature of P shell at t [K]
- T_b : temperature of the bulk phase [K]
- ϵ_{m_0} : initial void fraction of the macroparticle
- ϵ : void fraction of polymer layer of the microparticle
- ϵ_{M_i} : void fraction of the i^{th} shell
- R_p, R_m, R_s : distance from the center of the macroparticle to mid spherical surface of P, N and S shell [cm]
- R_c : radius of the catalyst primary particle [cm]
- R_m^i : radius of the microparticle at i^{th} shell [cm]
- R_M : distance from the center of the macroparticle to mid spherical surface of the most outer shell [cm]
- R_M^M : radius of the macroparticle [cm]
- R_{m_i}, R_n : distance from the center of the macroparticle to inner and outer spherical surface of P shell [cm]
- ρ_M : average density of P shell [g/cm³]
- ρ_p : density of the polymer particle [g/cm³]
- ρ : density of the fluid [g/cm³]
- ρ_{m_0} : single phase density of catalyst [g/cm³]
- ρ_p : single phase density of polypropylene [g/cm³]
- ρ_m' : density of polymer layer of microparticle [g/cm³]
- ρ_m : density of the microparticle [g/cm³]
- ρ_{M_i} : overall density of the i^{th} shell [g/cm³]
- C_{p_M} : average heat capacity of P shell [cal/g]
- C_{p_f} : specific heat of the fluid [cal/g · °C]
- $C_{p_{m_0}}$: single phase heat capacity of catalyst [cal/g · K]
- C_{p_c} : heat capacity of catalyst [cal/g · K]
- C_{p_g} : heat capacity of gas [cal/g · K]
- $C_{p_{M_0}}$: initial heat capacity of the macroparticle [cal/g · K]
- $C_{p_{M_i}}$: overall heat capacity of the i^{th} shell [cal/cm · g · K]
- $C_{p_{m_i}}$: heat capacity of the microparticle of the i^{th} shell [cal/cm · g · K]
- G_i : growth factor of the i^{th} shell
- Y_i : dimensionless radius [R_i/R_M^M]
- ψ_i : dimensionless temperature [$(T_i - T_b)/T_b$]
- k_p : reaction rate constant [s⁻¹]

C_c	: monomer concentration at the catalyst surface [g · mole/cm ³]
C_b	: monomer concentration in the bulk phase [gmole/cm ³]
C_i	: monomer concentration in the i th shell [gmole/cm ³]
N_i	: number of microparticles at the i th shell
ΔH	: enthalpy of reaction [cal/gmole]
ξ_i	: dimensionless monomer concentration [C_i/C_b]
h	: heat transfer coefficient [cal/cm ² · s · °C]
μ	: viscosity of the fluid [g/cm · s]
d_p	: diameter of the particle [cm]
u	: relative velocity [cm/s]

참고문헌

1. Floyd, S., Choi, K. Y., Taylor, T. W. and Ray, W. H.: *J Appl. Polymer Sci.*, **32**, 2231(1986).
2. Floyd, S., Choi, K. Y., Taylor, T. W. and Ray, W. H.: *J Appl. Polymer Sci.*, **32**, 2965(1986).
3. Floyd, S.: Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison(1986).
4. Chiovetta, M. G.: Ph.D. Thesis, University of Massachusetts(1983).
5. Boor, J.: in "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Ch. 8, Academic Press(1979).
6. Wristers, J.: *J. Polm. Sci., Polm. Phys. Ed.*, **11**, 1601(1973).
7. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", Chap. 9, McGraw-Hill Book Co.(1984).
8. "Chemical Engineers' Handbook", 4th ed., Ch. 3-224, McGraw-Hill.

1. Floyd, S., Choi, K. Y., Taylor, T. W. and Ray, W. H.: *J Appl. Po-*