

상압식 나일론-6 중합반응기 상층부의 연속류 교반조 반응기로서의 모델링

안 영 철

경남대학교 화학공학과
(1997년 3월 5일 접수, 1997년 10월 14일 채택)

Modelling of the Top Portion of Atmospheric Nylon-6 Polymerization Reactor as a CSTR

Young-Cheol Ahn

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University
(Received 5 March 1997; accepted 14 October 1997)

요 약

연속 상압식 나일론-6 중합반응기에서 비등과 혼합이 일어나는 상층부를 연속류 교반조 반응기로 모델링하였다. 나일론-6의 중합반응 메커니즘을 도입하고 물질수지와 에너지수지를 세워 Newton-Raphson법으로 해를 구하였다. 반응에 영향을 주는 인자들에 대하여 여러 가지 경우를 가정하여 수치해를 구한 결과, 공급되는 물의 함량이 반응 온도와 물의 농도, 그리고 에너지 소모량에 가장 큰 영향을 끼침을 보였다. 반응 특성에 영향을 주지 않으면서 에너지를 절감하기 위해서는 공급원료 중의 물의 함량을 줄이고 열매유의 온도도 낮추어 줌으로써 반응 온도와 물의 농도를 일정하게 유지해야 한다. 한편, 공급원료 중 초산의 함량을 증가시키면 단량체의 전환율이 커지고 아세트알 말단기의 비중도 커지므로 고분자의 중합도 및 다분산도에 큰 영향을 끼친다.

Abstract—The top portion of a continuous, atmospheric reactor for nylon-6 polymerization, where the reactants are being boiled and mixed together, is modelled by a continuous flow stirred tank reactor(CSTR). The polymerization mechanism of nylon-6 has been introduced, and the material and energy balances are solved by Newton-Raphson method. The numerical solutions under various conditions of the parameters involved in the reaction show that the feed water content has the greatest influence on the reaction temperature, water concentration and energy consumption. Keeping the reaction temperature and water concentration constant by reducing both the feed water content and the jacket temperature is the best way to save energy without any influence on the reaction characteristics. Also, it is shown that if the feed acetic acid content increases, both the conversion of monomer and the proportion of acetyl end-group increase, and this affects the degree of polymerization and polydispersity.

Key words: Nylon-6, Polymerization, CSTR, Modelling, Simulation

1. 서 론

인류에게 의복의 혁명을 가져다 준 나일론은 산업용 소재로서도 그 이용 영역을 확대하여 타이어 코드, 컨베이어 벨트, 기계 부품, 톱니바퀴, 어업용 그물, 낚시줄 등 다방면의 분야에 적용이 되고 있다. 이처럼 인류의 생활과 밀접한 관계를 유지하며 삶을 윤택하게 하는데 이용되어 온 나일론은 엡실론-카프로락탐(ϵ -caprolactam)을 가수분해하여 연속적으로 중축합 반응을 일으킴으로써 제조되는 합성섬유이다. 미량의 수분을 엡실론-카프로락탐에 첨가하여 가수분해 반응을 일으켜 개환한 뒤 부가반응과 중축합반응으로 아마이드 결합을 갖는 고분자량의 수지를 얻는 것이 일반적인 나일론-6의 합성과정이다. 이때, 반응물과 중합물 사이에는 반응 평형이 존재하여 단량체의 완전한 전환은 불가능하게 되고, 축합반응에 의하여 생성된

물에 의한 고분자의 가수분해로 중합도가 높은 고분자를 얻기가 곤란해지는 특성이 있다. 한편으로는 부수반응에 의하여 고리형 이량체가 생성되는데 이 고리형 이량체는 방사공정에서 불순물로 작용하여 생산성을 저하시키는 원인이 된다. 이와 같은 단점들을 극복하기 위하여 반응온도를 변화시켜 본다든지 또는 반응장치를 개량한 다든지 하는 시도들이 있는데 이러한 경우 모두 반응 메커니즘과 반응장치의 성능을 정확하게 이해해야만 문제를 효과적으로 해결할 수 있다.

고분자 중합반응에 대한 연구는 국내외의 많은 연구자들이 깊은 관심을 가지고 수행하여 왔다. 초기에는 단순한 형태의 구조를 가지고 있는 폴리에틸렌 반응을 중심으로 연구가 진행되어 오다가 최근에는 나일론-6을 비롯하여 폴리에스터, 아크릴 등 동종 중합반응 뿐만 아니라 스타이렌-아크릴로니트릴 등 공중합반응에 대해서도

연구가 이루어지고 있다. 나일론-6의 중합반응은 Reimschuessel 등 [1, 2]이 기본반응에 대하여 연구를 행한 이래 Tirrell 등 [3]은 반응속도론적 측면에서 부수적인 반응들에 대하여 논하였고, Arai 등 [4]은 실험을 통하여 반응속도정수 값을 도출하였다. 그리고 Gupta 등 [5]은 나일론-6 중합반응의 설계를 위하여 물질수지식을 풀어 접근하고자 하는 연구들을 수행하였다. Tai 등 [6]은 상용화된 반응기(VK-column)의 중간 부위에 열교환기를 설치한 경우에 열교환기의 위치에 따른 온도 변화와 반응기 성능의 변화를 검토하였다. 특히 굽타 등의 연구진은 나일론-6 중합에 대한 연구를 집중적으로 수행하여 많은 연구논문들을 발표하였다. 이들은 플러그 흐름 반응기에서 나일론-6 중합의 최적온도 형상에 대한 연구 [7]를 비롯하여 중합도 조건을 고려한 반응기의 최적화 [8]와 역흐름형 반응기 모델의 연구 [9], 종류의 속도분포를 갖는 반응기의 최적화 [10] 및 중회분식 나일론-6 반응기의 모델링 [11] 등 많은 연구를 수행하였다. 한편, 안 [12]은 열전달과 수분의 제거가 동시에 일어나는 반응기 모델을 설정하고 시뮬레이션을 통해 성능해석을 수행하여 계면의 면적과 온도가 중합도와 다분산도에 큰 영향을 끼치는 인자임을 밝혔다. 이와 같이, 나일론-6의 중합반응에 대한 연구는 꾸준히 진행되어 공정을 개선할 수 있는 방안들이 계속 제안되고 있다.

나일론-6의 중합에 상용되는 반응기에는 가압식과 상압식의 두 가지가 있는데 가압식은 반응물에 적당량의 수분을 섞어서 반응기 내로 압송하는 방식이고, 상압식은 반응물에 과량의 수분을 섞어서 반응기내의 온도에 따른 평형수분량만을 반응에 참여하게 하는 방식이다. 후자의 경우 초과량의 수분은 응축기를 통하여 외부로 제거되는데 이 과정에서 많은 양의 열량이 소모되고 반응기의 상층부는 비등에 의한 혼합효과를 얻게 된다. 본 연구에서는 상압식 중합반응기의 상층부를 완전혼합이 되는 연속류 교반조 반응기로 모델링하여 이에 대한 수치모사 연구를 수행하고 중합반응기 전체를 연속류 교반조 반응기와 플러그흐름 반응기의 조합으로 해석할 수 있는 기틀을 마련하고자 한다.

2. 반응기의 모델링

나일론-6의 제조공정에는 다음과 같은 주요 반응들이 관여하는 것으로 알려져 있다. 즉, (1) 물에 의한 엡실론-카프로락탐의 개환반응, (2) 아미노기와 카르복실기의 반응에 의해 아마이드 결합을 만드는 중축합반응, (3) 단량체가 성장하는 고분자 사슬에 부가되는 중부가반응, (4) 고리형 이량체의 물에 의한 개환반응, (5) 고리형 이량체의 고분자 사슬에의 중부가반응, (6) 기타, 산이 첨가된 경우 고분자 사슬과 산과의 반응 등이다. 이들을 정리하면 Table 1과 같다. 여기에서 C_1 은 엡실론-카프로락탐, C_2 는 고리형 이량체, W 는 물, S_n 은 아민 말단기를 갖는 사슬길이 n 인 고분자, A_m 은 아세틸 말단기를 갖는 사슬길이 m 인 고분자를 뜻한다. 이 반응들은 모두 가역반응이므로 반응 평형에 도달하게 되면 더 이상 반응이 진행되지 않으며 단량체와 고분자, 물, 기타 반응물질과 부산물 등이 공존하게 된다. 이 중에서 물은 고분자와 가수분해 반응을 일으켜 고분자의 분자량을 떨어뜨리는 작용을 하고, 고리형 이량체는 용융온도가 높아 섬유방사 공정에서 불순물로 작용하여 공정의 효율을 떨어뜨린다. 따라서, 나일론-6의 중합공정에서는 물의 농도와 반응온도를 적절하게 조절하여 분자량이 높으면서 고리형 이량체를 적게 함유하는 중합물을 만드는 것이 중요하다.

반응에 관여하는 물의 양을 결정하는 방법은 두 가지가 있는데, 하나는 반응물을 혼합할 때 중합도를 고려하여 그에 알맞은 수분량을 첨가하는 방식이고 또 다른 하나는 충분히 많은 양의 물을 첨가한 후 고온에서 물을 증발하게 하여 반응액상의 수분량이 정해지도록

Table 1. Kinetic scheme for nylon-6 polymerization

1. Ring opening: $C_1 + W \xrightleftharpoons[k_1/K_1]{k_1} S_1$
2. Polycondensation: $S_n + S_m \xrightleftharpoons[k_2/K_2]{k_2} S_{n+m} + W$
3. Polyaddition: $S_n + C_1 \xrightleftharpoons[k_3/K_3]{k_3} S_{n+1}$
4. Ring opening of cyclic dimer: $C_2 + W \xrightleftharpoons[k_4/K_4]{k_4} S_2$
5. Polyaddition of cyclic dimer: $S_n + C_2 \xrightleftharpoons[k_5/K_5]{k_5} S_{n+2}$
6. Reaction with monofunctional acid: $S_n + A_m \xrightleftharpoons[k_2/K_2]{k_2} A_{n+m} + W$

C_1 =ε-caprolactam, C_2 =Cyclic dimer, W =water, S_n =polymer of chain length n with amine end group at one end, A_m =polymer of chain length m with acetyl end group at one end.

하는 방식이다. 전자는 가압식이고 후자는 상압식으로 운전된다. 두 방식 모두 수직 탑 형태의 중합반응기가 사용되어 위로부터 원료가 공급된다. 후자의 경우 반응기의 상층부에 열교환기를 달고 증발된 수분이 환류응축기를 통하여 응축, 환류되도록 하는데 상층 부위에서는 비등현상이 크게 일어난다. 이렇게 함으로써 초기에 물에 의한 엡실론-카프로락탐의 개환반응을 촉진하여 반응시간을 단축시킬 수 있다. 이 경우 반응기의 상층 부위는 연속류 교반조 반응기로 모사될 수 있고 다른 부위는 플러그 흐름 반응기로 모사될 수 있다. 본 연구에서는 상압식 반응기의 상층 부위를 연속류 교반조 반응기로 모사하여 초기의 반응 현상에 대한 규명을 하고, 나아가 하류의 반응기 모델과 연계하여 전체 반응기의 성능을 검토해 보고자 한다. Table 1에 나타낸 각각의 반응에 대한 반응속도식은 다음과 같다.

$$R_1 = k_1[C_1][W] - k_1'[S_1] \quad (1)$$

$$R_2 = k_2[S]^2 - k_2'([C_1]_0 - [C_1] - 2[C_2] - [S])[W] \quad (2)$$

$$R_3 = k_3[C_1][S] - k_3'([S] - [S_1]) \quad (3)$$

$$R_4 = k_4[C_2][W] - k_4'[S_2] \quad (4)$$

$$R_5 = k_5[C_2][S] - k_5'([S] - [S_2] - [S_1]) \quad (5)$$

$$R_6 = k_2[S][A] - k_2'([C_1]_0 - [C_1] - 2[C_2] - [S])[W] \quad (6)$$

여기에서 꺾은 괄호는 각 성분의 농도[mol/kg]를 나타내고 S 와 A 는 각각 아민 말단기와 아세틸 말단기를 갖는 고분자들을 뜻한다. 아래 첨자 0은 반응물을 기준으로 한 원료의 농도를, 위 첨자 *는 전체 아미노기 농도 $([C_1]_0 - [C_1] - 2[C_2] - [S])$ 중 아민 말단기와 아세틸 말단기를 갖는 고분자에 속한 일부분을 의미한다. 이로부터 각 성분의 생성속도를 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{d[C_1]}{dt} = -R_1 - R_3 \quad (7)$$

$$\frac{d[C_2]}{dt} = -R_4 - R_5 \quad (8)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = R_1 - (R_2 + R_6) - R_3 - R_5 \quad (9)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = \frac{d[S_c]}{dt} = R_1 - (R_2 + R_6) + R_4 \quad (10)$$

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_2[S][A_1] + k_2'([A] - [A_1]) \quad (11)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \quad (12)$$

여기에서 아세틸 말단기 농도 $[A]$ 는 초산의 초기농도 $[A]_0$ 와 같은 값을 갖는 상수이다. 아민 말단기 농도 $[S]$ 와 아세틸 말단기 농도 $[A]$ 의 합은 카복실산 말단기 농도 $[S]_0$ 와 같으므로 $[S]$ 를 알면 $[A]$ 를 알 수 있고, $[S]$ 의 증가속도는 $[S]_0$ 의 증가속도와 같다. 따라서, 두 번째와 여섯 번째 반응속도식의 합은 다음과 같이 된다.

$$R_2 + R_6 = k_2[S][S]_0 - k'_2([C]_0 - [C] - 2[C_2] - [S])(W) \quad (13)$$

$$[S]_0 = [S] + [A] \quad (14)$$

여기에서 아마이드기 농도 $([C]_0 - [C] - 2[C_2] - [S])$ 는 전체 아마이드기 농도가 되어 위 첨자 *가 필요없게 된다.

반응기 상층부위의 반응물 중 물은 비등에 의하여 증발하였다가 환류용축기를 거쳐 다시 반응기로 보내진다. 따라서 반응액상 중 수분의 함량은 Raoult의 법칙에 의하여 결정되는데, Jacobs와 Schweigman[13]은 실험에 의하여 무게백분율로 구하였다. 이를 반응혼합물 단위 kg 당의 몰수로 표현하면 다음과 같다.

$$[W] = \frac{1}{1.8} [1.76 - 0.0060(T - 273.15)] \quad (15)$$

여기에서 T 는 반응혼합물의 절대온도이다. Jacobs와 Schweigman은 같은 연구에서 반응물의 밀도와 열용량을 측정하여 다음과 같은 식을 발표하였다.

$$\rho = 10^3 \{1.0065 + 0.0123[C] + (T - 495)(0.00035 + 0.00007[C])\}^{-1} \quad (16)$$

$$c_p = 238.09 \left[2.76 \frac{[C]}{[C]_0} + \frac{[C]_0 - [C]}{[C]_0} (2.035 + 0.00141T) \right] \quad (17)$$

여기에서 밀도는 $[kg/m^3]$, 열용량은 $[cal/kg \cdot K]$ 의 단위를 갖는다. 나일론 6의 중합반응 속도상수는 자촉매반응으로 묘사되는데 정반응 속도상수 k_2 는 카복실산 말단기의 농도로서 다음과 같이 표현된다.

$$k_2 = k_2^o + k_2^c [S_c] \quad (18)$$

여기에서 k_2 와 k_2^c 는 $[kg/mol \cdot hr]$ 의 단위를 갖고 k_2^o 는 $[kg^2/mol^2 \cdot hr]$ 의 단위를 갖는다. k_2^o 와 k_2^c 는 온도의 함수로서 다음과 같이 Arrhenius식으로 표현된다.

$$\ln k_2^o = \ln A_2^o - \frac{E_2^o}{RT} \quad (19)$$

여기에서 위 첨자 *는 o 또는 c로 치환되는 것이고, A와 E는 각각 빈도인자와 활성화 에너지이다. R은 기체상수, T는 반응물의 절대 온도이다. 평형상수 K_2 는 유사하게 온도의 함수로서 다음과 같이 주어진다.

$$\ln K_2 = \frac{\Delta S_2}{R} - \frac{\Delta H_2}{RT} \quad (20)$$

여기에서 ΔS 와 ΔH 는 각각 엔트로피 변화와 엔탈피 변화를 나타낸

다. 여러 반응들에 대한 A_i^o , E_i^o , ΔS_i 및 ΔH_i 의 값들은 Arai 등[4]에 의하여 알려졌는데 Table 2에 정리하였다. 여기에서 주목할 것은 엡실론-카프로락탐의 개환반응은 흡열반응인데 반하여 고리형 이량체의 개환반응은 발열반응인 점이다. 따라서 고온에서 엡실론-카프로락탐의 전환율은 늘어나고 고리형 이량체의 생성은 많아진다.

연속류 교반조 반응기에 대하여 각 성분과 전체에 대한 물질수지식을 세워 보면 다음과 같다.

$$F_i - F - F_v = 0 \quad (21)$$

$$F_i[C]_{i1} - F[C]_1 + \rho V(-R_1 - R_2) = 0 \quad (22)$$

$$F_i[W]_i - F[W] - \frac{1000}{18} F_v + \rho V(-R_1 + R_2 + R_6 - R_4) = 0 \quad (23)$$

$$F_i[S]_{i1} - F[S]_1 + \rho V(R_1 - 2k'_2[S][S]_0 + 2k_2([S] - [S]_1)[W] - k_3[S]_1[C]_1 + k'_3[S]_2 - k_5[S]_1[C]_2 + k'_5[S]_3 - k_2[S]_1[A] - k'_2([A] - [A]_1)[W]) = 0 \quad (24)$$

$$F_i[S_c]_{i1} - F[S_c]_1 + \rho V[R_1 - (R_2 + R_6) + R_4] = 0 \quad (25)$$

$$F_i[C]_{i2} - F[C]_2 + \rho V(-R_4 - R_5) = 0 \quad (26)$$

$$F_i[A]_{i1} - F[A]_1 + \rho V\{-K_2[S][A]_1 + k'_2([A] - [A]_1)[W]\} = 0 \quad (27)$$

여기에서 F_i 는 원료의 공급속도 $[kg/hr]$, F 는 반응물의 유량 $[kg/hr]$, F_v 는 수증기의 증발속도 $[kg/hr]$ 를 나타내고, 아래 첨자 i 는 원료를 뜻한다. 반응물에 대한 에너지수지식을 세우면 다음과 같다.

$$F_{cp}(T_i - T) + F_v c_{pw}(T_i - 373.15) - F_v \Delta H_{vap} + \rho V[(-\Delta H_1)R_1 + (-\Delta H_2)(R_2 + R_6) + (-\Delta H_3)R_3 + (-\Delta H_4)R_4 + (-\Delta H_5)R_5] + U^* A^*(T_j - T) = 0 \quad (28)$$

여기에서 c_{pw} 는 물의 열용량 $[cal/kg \cdot K]$, ΔH_{vap} 는 물의 증발잠열 $[cal/kg]$, U^* 는 총괄 열전달계수 $[cal/hr \cdot m^2 \cdot K]$, A^* 는 열전달 면적 $[m^2]$, T_j 는 자켓의 온도 $[K]$ 를 나타낸다. 위의 물질수지식 (21)-(27)과 에너지수지식 (28), 그리고 식 (14)-(17)을 연립하면 12개의 연립방정식이 된다. 여기에서 선형 이량체와 선형 삼량체의 농도는 아미노카프로산의 농도와 같다고 알려져 있다[2]. 즉,

$$[S]_1 = [S]_2 = [S]_3 \quad (29)$$

또한, $[C]_0$ 와 $[A]$ 는 각각 다음과 같은 관계가 있다.

$$[C]_0 = \frac{[C]_{i1} F_i}{F} \quad (30)$$

$$[A] = \frac{[A]_{i1} F_i}{F} \quad (31)$$

따라서, 위의 12개의 연립방정식은 12개의 미지수로 이루어져 그 해는 특정한 값을 가진다. 즉, 해 벡터

$$\underline{x} = [F, F_v, C_1, W, S_1, S, S_0, C_2, A_1, T, c_p, \rho]^T \quad (32)$$

가 특정하게 주어진다. 본 연구에서는 이 연립방정식을 Newton-Raphson법으로 풀어 해를 구하였다.

Table 2. Kinetic constants and thermodynamic constants

i	A_i^o	E_i^o	A_i^c	E_i^c	ΔS_i	ΔH_i
1	5.9874×10^{-5}	1.9880×10^4	4.3075×10^7	1.8806×10^4	-7.8846×10^0	1.9180×10^3
2	1.8942×10^{10}	2.3271×10^4	1.2114×10^{10}	2.0670×10^4	9.4374×10^{-1}	-5.9458×10^3
3	2.8558×10^9	2.2845×10^4	1.6377×10^{10}	2.0107×10^4	-6.9457×10^0	-4.0438×10^3
4	8.5778×10^{11}	4.2000×10^4	2.3307×10^{12}	3.7400×10^4	-1.4520×10^1	-9.6000×10^3
5	2.5701×10^8	2.1300×10^4	3.0110×10^9	2.0400×10^4	5.8265×10^{-1}	-3.1691×10^3

Dimensions: $A^o[kg/mol \cdot hr]$; $A^c[kg^2/mol^2 \cdot hr]$; $E[cal/mol]$; $\Delta S[eu]$; $\Delta H[cal/mol]$.

전환율은 식 (30)으로부터 $[C]_0$ 를 계산하고 해 $[C]_0$ 를 이용하여 구할 수 있다. 수평균 중합도 λ_w 은 고분자 사슬의 총 길이 $[C]_0 - [C]_0 - 2[C]_0 + [A]$ 를 카르복실 말단기의 농도 $[S]_0$ 로 나누어 구한다. 다분산도는 중량평균 중합도를 알아야 구할 수 있고, 중량평균 중합도는 고분자의 2차 모멘트를 알아야 하므로 2차 모멘트를 구하기 위해서는 1, 2차 모멘트에 관한 수치 방정식을 세워 연립하여 풀면 된다. 분자중 모델로부터 고분자의 v 차 모멘트는 아민 말단기와 아세틸 말단기를 갖는 고분자에 대하여 각각 다음과 같이 표시된다.

$$\mu_v = \sum_{n=1}^{\infty} n^v [S_n] \quad (33)$$

$$\mu'_v = \sum_{n=1}^{\infty} n^v [A_n] \quad (34)$$

이를 도입하여 1, 2차 모멘트 $\mu_1, \mu_2, \mu'_1, \mu'_2$ 에 관한 수치식을 세우면

$$-F\mu_1 + \rho V \left(R_1 + R_3 + 2R_4 + 2R_5 - k_2[A]\mu_1 - k'_2[W] \frac{\mu'_1 - \mu'_2}{2} \right) = 0 \quad (35)$$

$$-F\mu_2 + \rho V \left(R_1 + 2k_2\mu_1^2 + \frac{k'_2}{3}[W](\mu_1 - \mu_3) + k_3[C_1]([S] + 2\mu_1) + k'_3([S] - 2\mu_1 + [S_1]) + 4R_4 + 4k_3[C_2]([S] + \mu_1) + 4k'_3([S] - \mu_1 + [S_2]) - k_2\mu_2[A] + k'_2[W] \frac{\mu'_1 - 3\mu'_2 + 2\mu'_3}{6} \right) = 0 \quad (36)$$

$$F_1[A_1]_i - F\mu'_1 + \rho V \left(k_2\mu_1[A] - \frac{k'_2[W]}{2}(\mu'_2 - \mu'_1) \right) = 0 \quad (37)$$

$$F_1[A_1]_i - F\mu'_2 + \rho V \left(k_2(2\mu_1\mu'_1 + \mu'_2[A]) - k'_2[W] \frac{-\mu'_1 - 3\mu'_2 + 4\mu'_3}{6} \right) = 0 \quad (38)$$

이 되고, 이들은 비선형 연립방정식이므로 Newton-Raphson법을 사용하여 해를 구하였다. 해로부터 중량평균 중합도 λ_w 은

$$\lambda_w = \frac{\mu_2 + \mu'_2}{\mu_1 + \mu'_1} \quad (39)$$

에 의하여 구하고, 다분산도는 λ_w 과 λ_n 의 비로서 주어진다.

3. 결과 및 고찰

나일론-6 중합반응기의 크기는 상업적으로 쓰이고 있는 반응기(VK-column)에 준하는 크기로 설정하였다. 엡실론-카프로락탐을 기준으로 하여 일산 12 t(=500 kg/hr)을 생산할 수 있는 반응기를 설정하여 비중에 의하여 혼합이 일어나는 상층부위의 체적은 0.6 m³, 열전달 면적은 46 m²로 가정하고 이와 동등한 크기의 연속류 교반조 반응기로 모사하였다. 이 반응기에 물은 엡실론-카프로락탐 대비 4.0 체적%, 초산은 0.1 체적%를 혼합하여 공급하는 것을 기준으로 하였다. 반응혼합물의 공급온도는 358.15 K(=85 °C), 열매의 중탕온도는 533.15 K(=260 °C)로 보았다. 이러한 기준 반응계의 공정 조건을 Table 3에 정리하였고, 이에 대한 출력 변수의 계산 결과를 Table 4에 나타내었다. 이 결과에 의하면 반응물의 유량은 502.360 kg/hr이고 반응에 참여하는 물의 농도는 0.1865 mol/kg이며 증발에 의하여 제거되는 물의 유량은 17.762 kg/hr, 반응물의 온도는 510.52 K이다. 이때, 전환율은 3.36 %이고 중합도는 9.02, 다분산도는 3.40이다. 이로부터 증발에 의하여 상당량의 물이 제거됨을 알 수 있다. 이는 곧 많은 양의 에너지가 소모됨을 뜻한다. 따라서 이처럼 소모되는 에너지를 줄이기 위한 방안으로 증발되는 물의 양을 줄이는 것을 모색하여 보았다. 증발량 감소에 따른 혼합 효과의 감소가 있을 것으로 추측할 수 있지만 혼합효과는 증발량보다도 반응기내에 남아 있는 증기량에 의존하는 것이므로 환류응축기를 사용하여 충분한 양의 증기가 반응기내에 유지될 수 있도록 조절하면 된다. 여기에서 중요한 것은 고분자 생성물의 품질에 변화가 없도록 반응물의 유량과 반응에 참여하는 물의 농도 및 반응물의 온도를 일정하게 유지하는 것이다.

몇 가지 공정 조건들과 그에 대한 계산 결과들을 각각 Table 3과 4에 정리하였다. 경우-1과 경우-2에서는 증발되는 물의 양을 줄이기 위하여 원료 중 물의 함량을 4.0 체적%에서 2.0 및 1.0 체적%로 낮추어 보았다. 그 결과, 증발되는 물의 유량이 각각 8.008 및 3.131 kg/hr로 감소되었다. 이때, 반응물의 유량은 각각 502.310, 502.285 kg/hr로서 물의 함량이 4.0 체적%일 때와 별다른 차이를 보이지 않으나 반응에 참여하는 물의 농도는 각각 0.1804, 0.1773 mol/kg으로, 반응물의 온도는 각각 512.37, 513.30 K로 제법 크게 변화하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 물의 농도와 반응물 온도의 변화는 중합도를 9.02로부터 각각 9.86, 10.31로, 다분산도를 3.40으로부터 각각 3.38, 3.37로 변화시켜 고분자 생성물의 품질의 차이를 가져오므로 이를 방지하기 위한 조치를 취해야 한다.

Table 3. Process conditions for the CSTR system[§]

Process parameter	Reference	Case-1	Case-2	Case-3	Case-4
Feed ε-caprolactam flow rate, [kg/hr]	500.000	500.000	500.000	500.000	500.000
Feed water content, [vol%]	4.0	2.0	1.0	2.0	1.0
Feed acetic acid content, [vol%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
F_0 , [kg/hr]	520.122	510.318	505.416	510.318	505.416
$[W]_0$, [mol/kg]	2.0944	1.0673	0.5388	1.0673	0.5388
$[C]_0$, [mol/kg]	8.4952	8.6584	8.7423	8.6584	8.7423
$[S]_0$, [mol/kg]	0.0165	0.0168	0.0170	0.0168	0.0170
$[A]_0$, [mol/kg]	0.0165	0.0168	0.0170	0.0168	0.0170
$[S_1]_0$, [mol/kg]	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$[C_2]_0$, [mol/kg]	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
T_0 , [K]	358.15	358.15	358.15	358.15	358.15
T_r , [K]	533.15	533.15	533.15	531.15	530.15
V , [m ³]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
A' , [m ²]	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
U' , [cal/hr · m ² · K]	57256.105	57256.105	57256.105	57256.105	57256.105

[§]based on the data for a VK-column provided by Hyosung T&C Corp., Ltd.

Table 4. Calculated results for the CSTR system

Process variable	Reference	Case-1	Case-2	Case-3	Case-4
F, [kg/hr]	502.360	502.310	502.285	502.358	502.358
F _w , [kg/hr]	17.762	8.008	3.131	7.960	3.059
[C ₁], [mol/kg]	8.4999	8.4645	8.4458	8.4989	8.4984
[W], [mol/kg]	0.1865	0.1804	0.1773	0.1863	0.1863
[S ₁], [mol/kg]	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
[S], [mol/kg]	0.0176	0.0183	0.0186	0.0176	0.0176
[S _c], [mol/kg]	0.0346	0.0353	0.0357	0.0347	0.0347
[C ₂], [mol/kg]	0.0002	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002
[A ₁], [mol/kg]	0.0163	0.0162	0.0161	0.0163	0.0163
T, [K]	510.52	512.37	513.30	510.58	510.61
c _p , [cal/kg · K]	657.10	657.12	657.13	657.10	657.10
ρ, [kg/m ³]	888.32	887.32	886.84	888.29	888.28
Conversion, [%]	3.36	3.77	3.99	3.37	3.38
λ _m	9.02	9.86	10.31	9.04	9.05
λ _w	30.62	33.35	34.78	30.70	30.74
Polydispersity	3.40	3.38	3.37	3.40	3.40

경우-3과 경우-4에서는 앞의 경우들에서의 열매의 증탕 온도를 533.15 K에서 각각 531.15, 530.15 K로 낮춘 결과 물의 농도는 0.1863 mol/kg으로, 반응물의 온도는 510.58, 510.61 K로 원래의 값에 가까워진다. 그리고 중합도와 다분산도도 원래의 값에 접근한다. 따라서, 원료 혼합물의 물의 함량을 줄이면서 열매의 증탕온도를 낮추면 고분자 생성물의 품질을 유지하면서 물의 증발에 의한 에너지 손실을 줄일 수 있다. 이 표들에서 알 수 있는 것은 경우-3과 경우-4는 물의 농도와 반응 온도뿐만 아니라 다른 모든 출력 변수들의 값이 기준 조건의 경우와 유사하다는 것이다. 이는 물의 농도와 반응온도의 조절을 통하여 전체의 반응 특성을 원하는 방향으로 제어할 수 있음을 나타낸다.

그런데 물의 농도는 식 (15)에서 보는 바와 같이 반응 온도의 함수이므로 결국 반응 온도가 반응 특성의 주요 제어 변수라고 할 수 있다. 원료 중 물의 함량과 열매의 증탕 온도를 입력 변수로 하여 시뮬레이션을 수행한 결과 출력된 반응 온도의 분포를 Fig. 1에 나타내었

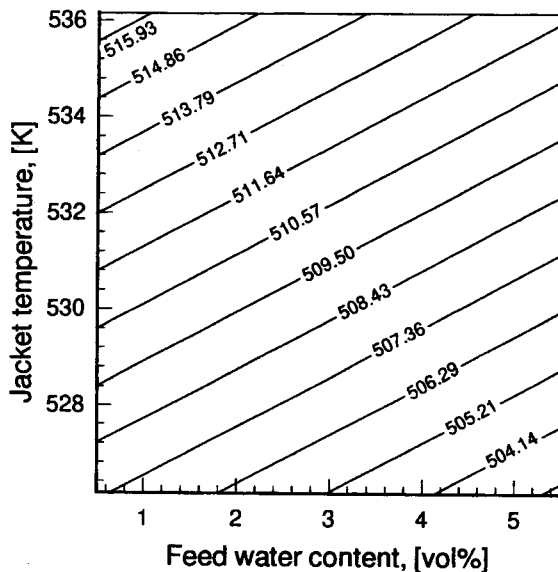


Fig. 1. Contour of reaction temperature in the plane of feed water content and jacket temperature when other parameters are equal to the reference values.

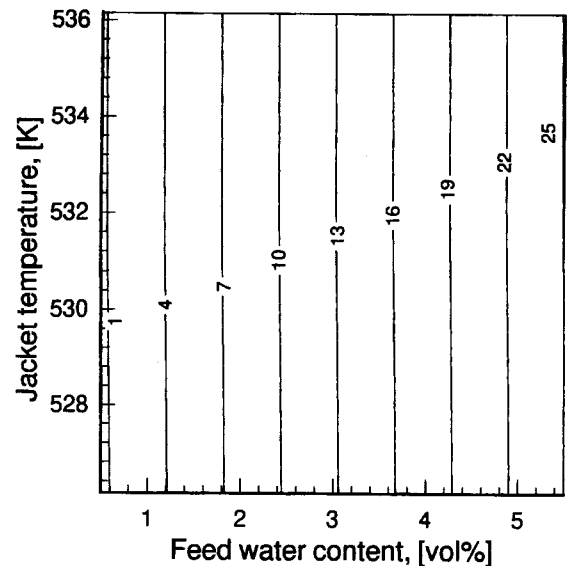


Fig. 2. Contour of water vapor flow rate in the plane of feed water content and jacket temperature when other parameters are equal to the reference values.

다. 이 그림에서 반응온도와 물의 농도를 일정하게 유지하고자 할 때, 공급원료 중의 물의 함량이 크면 열매의 증탕 온도를 높게 해야 하고 물의 함량이 작으면 열매의 증탕 온도를 낮게 해야 함을 알 수 있다. 즉, 공급원료 중의 물의 함량을 줄이면 반응기 전체의 성능을 유지하면서 열매의 증탕 온도를 낮출 수가 있어서 에너지를 절약하게 된다.

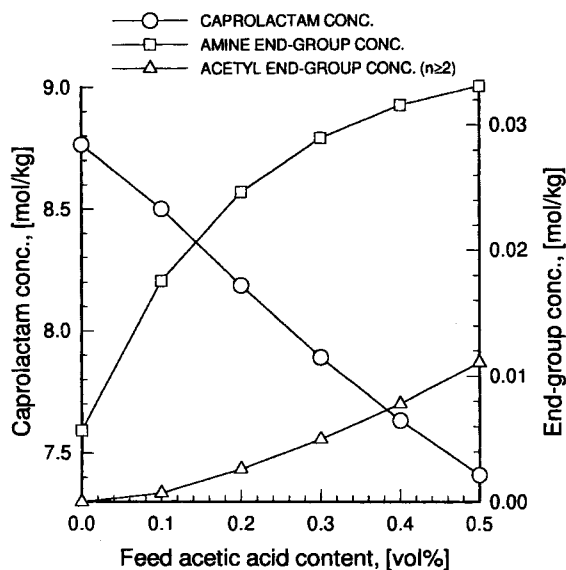
그렇지만 증발되어 유출되는 물의 유량은 증발 잠열을 흡수하므로 에너지 손실의 주 요인이 된다. 증발되는 물의 유량을 공급원료 중의 물의 함량과 열매의 증탕 온도를 변수로 하여 나타내면 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 물의 증발 속도는 열매의 증탕 온도에는 영향을 거의 받지 않고 공급 원료 중의 물의 함량에 비례하는 것을 볼 수 있다. 따라서 공급 원료 중의 물의 함량을 줄이면 물의 증발 속도를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 열매의 증탕 온도 또한 낮출 수가 있어서 반응 특성에 영향을 주지 않으면서 에너지를 크게 절감하는 훌륭한 방법이라고 하겠다.

카프로락탐의 개환 반응에 의하여 생성되는 나일론-6 수지는 양 끝단에 아민기와 카르복실산기를 가지고 있는데, 중부가반응에서 단량체의 공격을 받는 곳은 아민기이다. 따라서, 중합도를 조절하기 위해서 초산과 같은 단기능기를 갖는 산을 사용하여 아민기를 다른 말단기로 대체하면 단량체의 부가반응에 의한 고분자 사슬의 성장을 멈출 수 있다. 본 연구에서는 이러한 목적으로 흔히 첨가되는 초산을 사용하는 경우, 초산의 농도에 따른 반응 특성의 변화를 관찰하였다.

기준 조건으로부터 공급 원료 중의 초산 함량만을 0-0.5 체적% 사이에서 변화시켰을 때의 결과를 Table 5에 정리하였다. 이에 의하면 반응 온도는 510.36-511.19 K의 값을 나타내고, 곧 물의 함량은 0.1871-0.1843 mol/kg으로 비교적 작은 변화를 보인다. 이 표와 더불어 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 에틸렌-카프로락탐의 농도는 8.7660-7.4100 mol/kg, 아민 말단기의 농도는 0.0057-0.0331 mol/kg, 아세틸 말단기를 갖는 고분자(n≥2)의 농도는 0-0.0111 mol/kg으로 비교적 크게 변화한다. 따라서, 초산의 첨가는 초산을 넣지 않은 경우보다 단량체의 전환율을 향상시키며 아민 말단기의 농도를 증가시키고 동시에 아세틸 말단기를 갖는 고분자의 농도도 크게 증가시킴을 알 수 있다. 즉, 초산의 함량이 0.5 체적%가 되면 아민 말단기 농도의 3분의

Table 5. Effects of acetic acid content on the polymerization reaction based on the Reference condition

Feed acetic acid content, [vol%]	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
F, [kg/hr]	501.741	502.360	502.935	503.485	504.020	504.546
F _w , [kg/hr]	17.867	17.762	17.702	17.666	17.645	17.633
[C ₁], [mol/kg]	8.7660	8.4999	8.1846	7.8906	7.6327	7.4100
[W], [mol/kg]	0.1871	0.1865	0.1859	0.1853	0.1848	0.1843
[S ₁], [mol/kg]	0.0008	0.0011	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
[S], [mol/kg]	0.0057	0.0176	0.0247	0.0290	0.0316	0.0331
[S ₂], [mol/kg]	0.0057	0.0346	0.0588	0.0801	0.0996	0.1181
[C ₂], [mol/kg]	0.0000	0.0002	0.0004	0.0006	0.0008	0.0009
[A ₁], [mol/kg]	0.0000	0.0163	0.0315	0.0461	0.0602	0.0739
T, [K]	510.36	510.52	510.72	510.90	511.05	511.19
c _p , [cal/kg · K]	657.14	657.10	657.06	657.03	657.01	656.99
ρ, [kg/m ³]	885.64	888.32	891.52	894.53	897.20	899.52
Conversion, [%]	0.46	3.36	6.84	10.09	12.93	15.39
λ _n	7.09	9.02	10.79	11.68	12.05	12.12
λ _w	13.24	30.62	43.27	51.96	57.81	61.62
Polydispersity	1.87	3.40	4.01	4.45	4.80	5.09

Fig. 3. Effects of feed acetic acid content on the concentrations of caprolactam, amine and acetyl($n \geq 2$) end-groups when other parameters are equal to the reference values.

1에 해당하는 농도의 아세틸 말단기를 갖는 고분자가 생성된다. 또한 초산을 넣지 않은 경우에는 중합도가 7.09이고 다분산도가 1.87로 작지만 초산을 0.5 체적%까지 넣으면 중합도는 12.12, 다분산도는 5.09로 커진다. 이처럼 초산은 고분자의 중합도와 다분산도에 커다란 영향을 끼치는 중합 반응 개질제이다.

4. 결 론

본 연구에서는 나일론-6 중합반응기 중에서 연속식 상압탑을 선정하여 이 중 상층부의 혼합이 일어나는 부분을 연속류 교반조 반응기로 모델링하였다. 나일론-6의 중합반응 메카니즘을 도입하고 물질 수지와 에너지 수지를 세워 이를 Newton-Raphson법으로 풀어 해를 구하였다. 반응에 영향을 주는 인자들에 대하여 여러 가지의 경우를 가정하여 수치해를 구한 결과, 공급되는 물의 함량이 반응 온도와 물의 농도, 그리고 에너지 소모에 가장 큰 영향을 끼침을 밝혔다. 반

응 온도 및 물의 농도를 일정하게 유지하여 반응 특성을 균일하게 하기 위해서는 공급원료 중의 물의 함량이 증가할수록 열매의 중탕 온도를 상승시킬 필요가 있음을 보여 주었다. 에너지의 측면에서는 공급되는 물의 함량이 많을수록 열매의 중탕 온도와 상관없이 증발되는 물의 유량이 많아지므로 에너지의 손실이 많게 됨을 보였다. 따라서, 반응 특성에 영향을 주지 않으면서 에너지를 절감하기 위해서는 공급원료 중의 물의 함량을 줄이고 열매의 중탕 온도도 낮추어 줌으로써 반응 온도와 물의 농도를 일정하게 유지하는 방법을 채택하는 것이 가장 효과적이다. 한편, 공급원료 중의 초산의 함량을 증가시킴으로써 단량체의 전환율을 크게 할 수 있고, 아세틸 말단기의 비중을 크게 하여 고분자의 중합도 및 다분산도를 조절할 수 있는 것으로 관찰되었다. 이와 같이, 본 연구에서 상정한 반응기 모델은 상업적으로 쓰이는 연속식 상압탑 반응기의 상층부를 모델링하는데 사용할 수 있을 뿐만 아니라 실제로 연속류 교반조 반응기에서 중합을 하는 경우에도 그대로 적용될 수 있다.

감 사

본 연구는 1995년도 경남대학교 학술연구조성비와 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다.

사용기호

- A : molecules with acetyl end-group
- A' : heat transfer area [m²]
- A₁ : acetic acid
- A₁^{*} : activation energy of autocatalytic reaction rate constant for reaction i [kg²/mol² · hr]
- A₁^o : activation energy of pure rate constant for reaction i [kg/mol · hr]
- A_m : polymer of chain length m with acetyl end-group
- C₁ : ε-caprolactam
- C₂ : cyclic dimer
- c_p : specific heat of reaction mixture [cal/kg · K]
- c_{p,w} : specific heat of water [cal/kg · K]
- E_i : activation energy for reaction i [cal/mol]
- F : flow rate of reaction mass [kg/hr]

F_f : flow rate of feed [kg/hr]
 F_v : flow rate of vapor [kg/hr]
 ΔH_i : change of enthalpy for reaction i [cal/mol]
 ΔH_{vap} : latent heat of vaporization [cal/mol]
 k_i : rate constant for reaction i [kg/mol · hr]
 k_i^c : autocatalytic reaction rate constant for reaction i [kg²/mol² · hr]
 k_i^o : pure rate constant for reaction i [kg/mol · hr]
 K_i : equilibrium constant for reaction i
 R_i : rate of reaction i [mol/kg · hr]
 S : molecules with amine end-group
 S_1 : aminocaproic acid
 S_c : molecules with carboxylic acid end-group
 S_n : polymer of chain length n with amine end-group
 ΔS_i : change of entropy for reaction i [eu]
 T : temperature [K]
 U' : overall heat transfer coefficient [cal/hr · m² · K]
 V : reactor volume [m³]
 W : water
 \underline{x} : vector of unknowns
 $[]$: concentration [mol/kg]

그리스 문자

ρ : density [kg/m³]
 μ_v : v-th moment of polymers with amine end-group
 μ_v' : v-th moment of polymers with acetyl end-group
 λ_n : number average chain length or degree of polymerization
 λ_w : weight average chain length or degree of polymerization

상첨자

$*$: part of total amide group concentration that belongs to polymers with amine or acetyl end-groups
 o : pure reaction

c : autocatalytic reaction

하첨자

i : reaction number or feed
 J : jacket
 v : vapor
 o : feed concentration based on reaction mass
 m, n : number of repeating units in a chain molecule

참고문헌

1. Reimschuessel, H. K. and Nagasubramanian, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1119(1972).
2. Reimschuessel, H. K.: *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **12**, 65(1977).
3. Tirrell, M. V., Pearson, G. H., Weiss, R. A. and Laurence, R. L.: *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 386(1975).
4. Arai, Y., Tai, K., Teranishi, H. and Tagawa, T.: *Polymer*, **22**, 273 (1981).
5. Gupta, S., Kumar, A. and Agrawal, K. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3089(1982).
6. Tai, K., Arai, Y. and Tagawa, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2527 (1983).
7. Ramagopal, A., Kumar, A. and Gupta, S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2261(1983).
8. Ray, A. J. and Gupta, S. K.: *Polym. Eng. Sci.*, **26**(15), 1033(1986).
9. Gupta, S. and Tjahjadi, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 933(1987).
10. Srivastava, D. and Gupta, S. K.: *Polym. Eng. Sci.*, **31**(8), 596(1991).
11. Gupta, A. and Gupta, S. K.: *Chem. Eng. Comm.*, **113**, 63(1992).
12. Ahn, Y.-C.: *Polym. Eng. Sci.*, **37**(2), 484(1997).
13. Jacobs, H. and Schweigman, C.: Proceedings of the 5th European /2nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amsterdam, May 2-4, p. B7.1(1972).