

## EVA 공중합반응기의 모델링 및 해석

함재용<sup>†</sup> · 이현구\*

대구대학교 공과대학 화학공학과

\*서울대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 7월 18일 접수, 1997년 12월 8일 채택)

## Modeling and Analysis of an EVA Copolymerization Reactor

Jae Yong Ham<sup>†</sup> and Hyun-Ku Rhee\*

Dept. of Chem. Eng., Taegu University

\*Dept. of Chem. Eng., Seoul National University

(Received 18 July 1997; accepted 8 December 1997)

### 요 약

에틸렌과 vinyl acetate(VA)의 자유라디칼 공중합반응은 높은 압력과 온도에서 이루어진다. 본 연구에서는 ethylene-vinyl acetate(EVA) 피상 공중합반응에 사용되는 단열 autoclave 반응기를 적절하게 나타내기 위하여 two-compartment four-cell 모델을 사용하였다. 여러 문헌에서 적용된 반응기구들을 비교, 분석하여 실험결과에 부합하는 자유라디칼 및 에틸렌 분해반응에 적용되는 반응속도 상수의 값들을 결정하였다. 조업조건의 변화가 반응기의 성능에 미치는 영향을 체계적으로 해석하기 위하여 분기선도를 작성하여 조업이 가능한 영역을 분석하였으며, two-parameter continuation 방법을 사용하여 분기집합을 구성함으로써 정상상태에서 반응계의 전반적인 구조를 파악하였다. 또한 반응기 성능과 평균분자량과의 관계를 다각적으로 검토하여 생산량을 증가시킬 수 있는 방안을 제시하였다.

**Abstract**—The free radical copolymerization reactor of the ethylene and VA is operated under the conditions of high pressure and temperature. In this study, a two-compartment four-cell model is used to describe the behavior of the adiabatic autoclave reactor for the EVA bulk copolymerization reaction. The parameters for various reaction rate constants are determined by analyzing the free radical and ethylene decomposition reaction mechanisms and associated data adopted in many studies. The bifurcation diagrams are constructed to investigate systematically the effects of various operation parameters on the reactor performance, and the feasible operating regions are analyzed. The overall structure of the steady states of the reaction system is examined by organizing the bifurcation set by two-parameter continuation method. The strategy for the production rate increase is also proposed by elucidating the relationship between the reactor performance and the molecular weight.

**Key words:** Copolymerization, Ethylene Vinyl Acetate, Bifurcation Analysis, Autoclave, Decomposition

### 1. 서 론

공중합은 주로 기존 고분자의 품질을 개선하기 위하여 이용되고 있는데, 에틸렌의 공중합은 1930년대 폴리에틸렌을 제조한 Imperial Chemical Industries에 의하여 시작되었다. 그 후 에틸렌과 VA의 공중합은 1946년 Du Pont사의 Hanford에 의하여 폴리에틸렌을 생산할 때와 같은 기술을 이용하여 수행되었다[1].

에틸렌과 VA는 광범위한 조성을 갖는 EVA 공중합체를 합성할 수 있다. 30 wt% 이하의 낮은 함량의 VA를 포함하는 EVA 공중합체는 고압 폴리에틸렌 반응기에서 피상중합법으로 제조되고, 높은 함량의 VA를 포함하는 공중합체는 용액중합법 및 유화중합법에 의하여

제조된다.

에틸렌과 VA의 공중합에 관한 연구는 주로 반회분식 및 autoclave 반응기를 이용하여 이루어져 왔는데, 대부분 실험연구로서 조업 조건의 변화에 따라서 공중합체에서 단량체의 비율 및 반응성 비( $r$ )가 어떻게 변화하는가에 관한 연구가 주로 수행되어 왔다[2-8].

Burkhart와 Zutty[2]는 반응기 압력의 변화에 따른 에틸렌 공중합체에서의 VA 조성 변화와 반응성 비에 관한 연구를 수행하여 1,000 atm, 90 °C의 반응 조건에서  $r_1=1.07\pm0.06$ ,  $r_2=1.08\pm0.19$ 이고,  $r$ 은 압력에 의하여 영향을 받는 것으로 보고하였다. 그 후 van der Meer와 German[3]은 600 kg/cm<sup>2</sup>, 62 °C 하에서  $r_1=0.79\pm0.015$ ,  $r_2=1.4\pm0.02$ 로 발표하였는데, 이때  $r$ 에 영향을 미치는 인자에 대하여는 Rätzsch 등[4]이 에틸렌의 반응성 변화와 불균일성 효과를 제시하였으며, van der Meer 등[5]은 극성 효과 및 단량체 구조에 의하여  $r$ 이 영향을 받

<sup>†</sup>E-mail: hjy6494@biho.taegu.ac.kr

한다고 보고하였다. 또한 Terteryan 등[6]은 VA의 조성에 의한 공중합체의 물리적, 기계적 성질의 변화에 관하여 연구하였다.

한편 Brown과 Ham[7]은 1,000 atm에서  $r_1$ 과  $r_2$ 는 각각 1이며, 이를 사용하여 주입되는 단량체의 물비가 변화할 때 공중합체에서의 물비를 예측하기 위한 상관식을 제시하였으며, German과 Heikens[8]은 EVA의 공중합 실험결과를 예측하기 위한 계산 방법을 제시한 바 있다.

고압 하에서 에틸렌 단량체는 초임계상태로 반응기로 주입되며, 고온의 반응온도 하에서 에틸렌 단량체는 순간적으로 열분해반응(decomposition reaction)을 일으켜 탄소, 수소 및 메탄과 같은 생성물을 형성하게 되므로 분해반응이 시작되면 반응기 압력 및 온도를 제어하는 것이 불가능하게 된다. 이러한 에틸렌의 분해반응에 관해서는 Watanabe와 Takehisa[9, 10]가 여러 압력 하에서 실험 연구를 수행하여 생성물의 분포 및 압력 변화를 관찰하였으며, Luft 등[11]이 개시제의 주입농도가 큰 영역에서 분해반응이 일어나는 것을 실험적으로 확인하였다. 또한 Zhang 등[12]은 LDPE 고압반응기에서 run-away 현상을 해석하기 위한 반응기구를 제안하고, 조업 조건의 변화에 따른 분해반응 현상을 해석하였다.

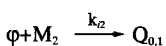
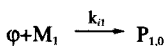
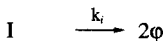
본 연구에서는 EVA 공중합 공정이 고압 폴리에틸렌 단일 중합 공정과 유사한 점에 근거하여 축적된 폴리에틸렌 단일 중합에 관한 연구 결과[13, 14]를 바탕으로 EVA 공중합이 일어나는 autoclave 반응기를 적절하게 해석하기 위하여 자유라디칼 및 분해반응 기구를 정립하고, 수식 모델을 확립하여 조업 조건의 변화에 따른 반응기 성능(반응 온도 및 단량체 전환율)과 분자량의 변화를 체계적으로 해석하고자 한다.

## 2. 반응기구

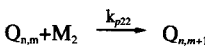
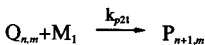
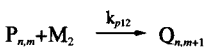
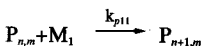
### 2-1. 자유라디칼 반응기구

에틸렌과 VA의 공중합체는 자유라디칼 공중합반응에 의하여 중합되는데 본 연구에서는 아래와 같은 반응기구들을 고려하였다.

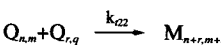
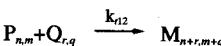
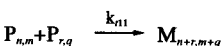
#### (1) 개시반응(Initiation)



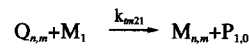
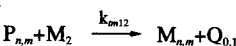
#### (2) 성장반응(Propagation)



#### (3) 정지반응(Termination)



#### (4) 연쇄이동반응(Chain transfer)



위의 개시반응에 의하여 개시제 I가 자유라디칼  $\phi$ 로 분해되고, 이 라디칼이 에틸렌 단량체( $M_1$ )와 결합하여 활성을 갖는 활성 고분자  $P_{1,0}$ 와 VA 단량체( $M_2$ )와 결합한  $Q_{0,1}$ 으로 된다. P는 고분자 사슬 끝이 에틸렌으로 이루어진 활성 고분자이며, Q는 고분자 사슬 끝이 VA로 이루어진 활성 고분자이다. 이때 하첨자의 첫 번째 숫자는 고분자 사슬 속에 포함된 에틸렌의 단위수이며 두 번째 숫자는 VA의 단위수를 의미한다.

성장반응에서는 활성 고분자인  $P_{n,m}$ 과  $Q_{n,m}$ 이 에틸렌이나 VA 단량체와 결합하여 사슬 길이가 더 긴 활성 고분자로 성장하게 된다. 이 반응들 사이의 반응성의 비를 나타내는  $r_1$ 과  $r_2$ 를 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

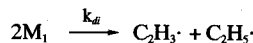
$$r_1 = k_{p11}/k_{p12}, \quad r_2 = k_{p22}/k_{p21} \quad (1)$$

정지반응에 의하여 활성 고분자인  $P_{n,m}$ 과  $Q_{n,m}$ 들이 결합하여 비활성 고분자 M을 형성한다. 또한 본 연구에서는 개시제로서 단일기능기 개시제인 TBPND(t-butyl peroxyneodecanoate)를 사용하였기 때문에 정지반응에 의하여 생성된 고분자는 활성을 갖지 않는다.

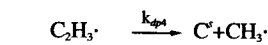
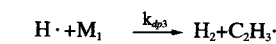
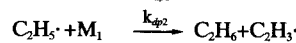
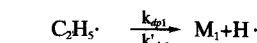
연쇄이동반응으로서는 활성 고분자인  $P_{n,m}$ 과  $Q_{n,m}$ 이 각각 단량체  $M_1$  또는  $M_2$ 와 결합하여 비활성 고분자인  $M_{n,m}$ 과 사슬 길이가 1인 활성 고분자  $P_{1,0}$  또는  $Q_{0,1}$ 로 되는 단량체로의 연쇄이동반응을 고려하였는데 이 반응이 고분자의 물성에 큰 영향을 미친다.

한편 고온에서 에틸렌 단량체는 열분해를 일으켜 탄소, 메탄 및 수소와 같은 생성물을 형성하게 된다. 이 경우에 분해반응을 통하여 작은 분자들이 생성될 때 압력이 크게 증가하게 되므로 reactor run-away 현상이 발생하게 된다. 본 연구에서는 반응물 중에서 에틸렌의 분해반응 기구를 아래와 같이 설정하였다[12].

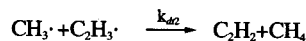
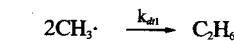
#### (1) 개시반응(Initiation)



#### (2) 성장반응(Propagation)



#### (3) 정지반응(Termination)



### 2-2. 반응속도식

자유라디칼 중합반응에서 자유라디칼  $\phi$ 에 대하여 가 정상상태(pseudo steady state)를 가정하였다. 즉

$$r_\phi = 2fk_i I - k_{t1}\phi M_1 - k_{t2}\phi M_2 = 0 \quad (2)$$

따라서

$$\phi = 2fk_d I / (k_{t1}M_1 + k_{t2}M_2) \quad (3)$$

로 대체할 수 있다. 본 연구에서는 자유라디칼  $\phi$ 가 단량체와 결합하는 개시반응이 성장반응과 유사하기 때문에  $k_{t1}$ 과  $k_{t2}$ 를 각각  $k_{p11}$ 과  $k_{p22}$ 로 대체하여 사용하였다.

또한 활성 고분자의 총 농도  $P_0$ 와  $Q_0$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$P_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{n,m} \quad (4)$$

$$Q_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} Q_{n,m}$$

그러므로 자유라디칼 공중합반응에 대한  $I$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $P_{1,0}$ ,  $P_{n,m}$ ,  $Q_{0,1}$  및  $Q_{n,m}$  각각의 생성속도, 그리고  $P_0$  및  $Q_0$ 의 생성속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_i = -k_d I \quad (5)$$

$$r_{M_1} = -k_{p11}P_0M_1 - k_{p21}Q_0M_1 - k_{m11}P_0M_1 - k_{m21}Q_0M_1 \quad (6)$$

$$r_{M_2} = -k_{p12}P_0M_2 - k_{p22}Q_0M_2 - k_{m12}P_0M_2 - k_{m22}Q_0M_2 \quad (7)$$

$$r_{P_{1,0}} = k_{p11}\phi M_1 - k_{p11}P_{1,0}M_1 - k_{p12}P_{1,0}M_2 - k_{t11}P_{1,0}P_0 - k_{t12}P_{1,0}Q_0 - k_{m11}P_{1,0}M_1 + k_{m11}P_0M_1 + k_{m21}Q_0M_1 - k_{m12}P_{1,0}M_1 \quad (8)$$

$$r_{P_{n,m}} = -k_{p11}P_{n,m}M_1 - k_{p12}P_{n,m}M_2 + k_{p11}P_{n-1,m}M_1 + k_{p21}Q_{n-1,m}M_1 - k_{t11}P_{n,m}P_0 - k_{t12}P_{n,m}Q_0 - k_{m11}P_{n,m}M_1 - k_{m12}P_{n,m}M_2 \quad (9)$$

$$r_{Q_{0,1}} = k_{p22}\phi M_2 - k_{p22}Q_{0,1}M_2 - k_{p21}Q_{0,1}M_1 - k_{t22}Q_{0,1}Q_0 - k_{t12}Q_{0,1}P_0 - k_{m22}Q_{0,1}M_2 + k_{m22}Q_0M_2 + k_{m12}P_0M_2 - k_{m21}Q_{0,1}M_2 \quad (10)$$

$$r_{Q_{n,m}} = -k_{p22}Q_{n,m}M_2 - k_{p21}Q_{n,m}M_1 + k_{p22}Q_{n,m-1}M_2 + k_{p21}P_{n,m-1}M_2 - k_{t22}Q_{n,m}Q_0 - k_{t12}Q_{n,m}P_0 - k_{m22}Q_{n,m}M_2 - k_{m21}Q_{n,m}M_1 \quad (11)$$

$$r_{P_0} = k_{p11}\phi M_1 - (k_{p12} + k_{m12})P_0M_2 + (k_{p21} + k_{m21})Q_0M_1 - k_{t11}P_0^2 - k_{t12}P_0Q_0 \quad (12)$$

$$r_{Q_0} = k_{p22}\phi M_2 - (k_{p21} + k_{m21})Q_0M_1 + (k_{p12} + k_{m12})P_0M_2 - k_{t22}Q_0^2 - k_{t12}P_0Q_0 \quad (13)$$

$$r_{P_1} = w_1k_{p11}\phi M_1 + w_1(k_{p11} + k_{m11})P_0M_1 + w_1(k_{p21} + k_{m21})Q_0M_1 + k_{p21}Q_1M_1 - (k_{p12}M_2 + k_{t11}P_0 + k_{t12}Q_0 + k_{m11}M_1 + k_{m12}M_2)P_1 \quad (14)$$

$$r_{Q_1} = w_2k_{p22}\phi M_2 + w_2(k_{p22} + k_{m22})Q_0M_2 + w_2(k_{p12} + k_{m12})P_0M_2 + k_{p12}P_1M_2 - (k_{p21}M_1 + k_{t22}Q_0 + k_{t12}P_0 + k_{m22}M_2 + k_{m21}M_1)Q_1 \quad (15)$$

$$r_{P_2} = w_1^2k_{p11}\phi M_1 + w_1^2(k_{p11} + k_{m11})P_0M_1 + w_1^2(k_{p21} + k_{m21})Q_0M_1 + 2w_1k_{p11}P_1M_1 + 2w_1k_{p21}Q_1M_1 + k_{p21}Q_2M_1 - (k_{p12}M_2 + k_{m12}M_2 + k_{t11}P_0 + k_{t12}Q_0 + k_{m11}M_1)P_2 \quad (16)$$

$$r_{Q_2} = w_2^2k_{p22}\phi M_2 + w_2^2(k_{p22} + k_{m22})Q_0M_2 + w_2^2(k_{p12} + k_{m12})P_0M_2 + 2w_2k_{p22}Q_1M_2 + 2w_2k_{p12}P_1M_2 + k_{p12}P_2M_2 - (k_{p21}M_1 + k_{m21}M_1 + k_{t22}Q_0 + k_{t12}P_0 + k_{m22}M_2)Q_2 \quad (17)$$

EVA의 물성을 관찰하기 위하여 비활성 고분자의 총 농도의 모멘트를 다음과 같이 정의하였다.

$$\lambda_k = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (nw_1 + mw_2)^k M_{n,m} \quad (18)$$

여기서  $w_1$ 과  $w_2$ 는 각각 에틸렌과 VA의 분자량을 나타낸다.

활성 고분자의 총 농도  $P_0$ 와  $Q_0$ 에 대하여도 마찬가지로 모멘트를 정의할 수 있으나 활성 고분자의 모멘트가 비활성 고분자 총 농도의 모멘트보다 아주 작으므로 식 (5)의 정의를 이용하여 수평균분자량 ( $\overline{M}_n$ )과 중량평균분자량 ( $\overline{M}_w$ )에 관한 다음과 같은 식을 세울 수 있다.

$$\overline{M}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \quad \overline{M}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (19)$$

위의 식을 사용하여 평균분자량을 구하기 위해서는 활성 고분자 및 비활성 고분자의 1차 및 2차 모멘트를 알아야 한다. 이를 위하여 사용되는 각 모멘트의 생성속도식은 아래와 같다.

$$r_{P_0} = \frac{1}{2} k_{t11}P_0^2 + \frac{1}{2} k_{t22}Q_0^2 + k_{t12}P_0Q_0 + (k_{m11}M_1 + k_{m12}M_2)P_0 + (k_{m22}M_2 + k_{m21}M_1)Q_0 \quad (20)$$

$$r_{P_1} = (k_{t11}P_0 + k_{t12}Q_0 + k_{m11}M_1 + k_{m12}M_2)P_1 + (k_{t22}Q_0 + k_{t12}P_0 + k_{m22}M_2 + k_{m21}M_1)Q_1 \quad (21)$$

$$r_{P_2} = (k_{t11}P_0 + k_{t12}Q_0 + k_{m11}M_1 + k_{m12}M_2)P_2 + (k_{t22}Q_0 + k_{t12}P_0 + k_{m22}M_2 + k_{m21}M_1)Q_2 + k_{t11}P_1^2 + k_{t22}Q_1^2 + 2k_{t12}P_1Q_1 \quad (22)$$

또한 에틸렌의 분해반응에 대하여  $[C_2H_5\cdot]$ ,  $[H\cdot]$ ,  $[C_2H_3\cdot]$  및  $[CH_3\cdot]$ 에 관한 가 정상상태를 고려하고,  $k_{d1}=k_{d2}=k_{d3}=k_{d4}$  및  $[C_2H_3\cdot]=[CH_3\cdot]$ 를 가정하면 [10, 12],  $[C]$ ,  $[CH_4]$ ,  $[H_2]+[C_2H_6]$  및  $[C_2H_2]$ 에 대한 반응속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{[C]} = \left( k_d + \frac{k_{dp5}}{2} \sqrt{\frac{2k_{di}}{k_d}} \right) M_1^2 \quad (23)$$

$$r_{[CH_4]} = \left( \frac{k_{di}}{2} + \frac{k_{dp5}}{2} \sqrt{\frac{2k_{di}}{k_d}} \right) M_1^2 \quad (24)$$

$$r_{[H_2]} + r_{[C_2H_6]} = \frac{3}{2} k_d M_1^2 \quad (25)$$

$$r_{[C_2H_2]} = k_d M_1^2 \quad (26)$$

위의 분해반응을 해석하기 위하여 필요한 반응속도 상수는  $k_d$ 과  $k_{dp5}/\sqrt{k_d}$ 이며, 본 연구에서는 반응속도 상수에 대하여 Zhang 등 [12]이 발표한 결과를 사용하였다.

한편 에틸렌과 VA의 공중합에 관한 반응속도 자료로는 각 단량체의 단중합에 대한 것만이 발표되어 있고 [12, 13, 16, 17], 에틸렌과 VA 공중합에 관해서는 반응성 비에 관한 연구가 주로 이루어져 왔다 [2-7]. 고압 하에서 진행되는 에틸렌과 VA의 공중합반응에서는 각 단량체의 구조에 영향을 받는 반응성 비가 각각 1이므로 [4] 단중합반응에서 결정된 반응속도 상수를 EVA 공중합반응에 사용하는 것이 가능하다. 그러므로 본 연구에서도 단중합반응에 대한 자료를 사용하여 반응속도 상수를 결정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

### 3. 모델식 전개

본 연구에서는 EVA 공중합이 autoclave 반응기내에서 진행되는

Table 1. Reaction rate constants

	Frequency factor	Activation energy
$k_d$	$4.031 \times 10^{12}$	25030
$k_{p11}$	$1 \times 10^6$	6477-0.56P
$k_{p12}$	$1 \times 10^6$	6477-0.56P
$k_{p21}$	$1.3 \times 10^8$	5464
$k_{p22}$	$1.3 \times 10^8$	5464
$k_{t11}$	$3 \times 10^8$	3950
$k_{t12}$	$2.9 \times 10^9$	3375
$k_{p22}$	$2.8 \times 10^{10}$	2800
$k_{m11}$	$3 \times 10^4$	9375.2-0.48P
$k_{m12}$	$3 \times 10^4$	9375.2-0.48P
$k_{m21}$	$3.55 \times 10^6$	8372
$k_{m22}$	$3.55 \times 10^6$	8372
$k_{di}$	$4.003 \times 10^{19}$	65000-0.1937P
$k_{dp5}/\sqrt{k_d}$	$1.587 \times 10^{20}$	65000+0.32185P

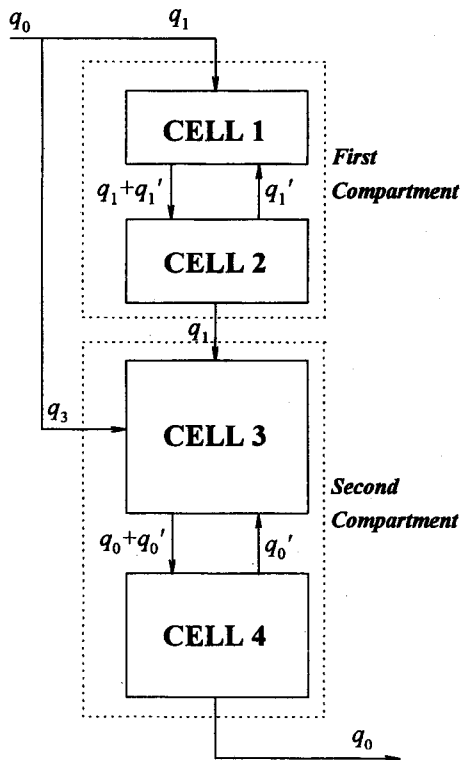


Fig. 1. Schematic diagram of the two-compartment four-cell model.

경우를 고려하기로 한다. 따라서 반응기 모델로는 LDPE 중합반응에 대하여 설정한 two-compartment four-cell model[14]을 적용할 수 있다.

Fig. 1에 도시한 two-compartment four-cell model의  $i$ 번째 cell에 대한 물질수지식을 적으면 다음과 같다.

$$V_i \frac{dC_i}{dt} = q_i C_{fi} + q_i' C_{i+1} - \left( \sum_{k=1}^i q_k + q_i + q_i' + q_{i-1}' \right) C_i + \left( \sum_{k=1}^{i-1} q_k + q_{i-1}' \right) C_{i-1} + V_i r_{Ci} \quad (27)$$

여기서 하첨자  $i$ 는 cell 번호를, 그리고  $f$ 는 주입조건을 의미한다.  $C$ 는  $I$ ,  $M$ ,  $M_2$ ,  $P_0$  또는  $Q_0$ 를 나타내며  $r_c$ 는 생성속도이다.

EVA 공중합반응에서 고려되는 반응열은 대부분 성장반응 및 분해반응시 발생되므로 본 연구에서는 정지반응을 비롯한 다른 반응열은 무시하고 성장반응 및 분해반응에 의한 반응열만을 고려하였다. 이에 따라  $i$ 번째 cell에 대한 에너지 수지식을 적으면 다음과 같다.

$$\rho C_p V_i \frac{dT_i}{dt} = \rho C_p \left[ q_i T_{fi} + q_i' T_{i+1} - \left( \sum_{k=1}^i q_k + q_i + q_i' + q_{i-1}' \right) T_i + \left( \sum_{k=1}^{i-1} q_k + q_{i-1}' \right) T_{i-1} \right] + V_i [(-\Delta H_p)(r_{p11} + r_{p12} + r_{p21} + r_{p22}) + (-\Delta H_d)r_{decomp,i}] + P_i \quad (28)$$

여기서  $r_{pi}$ 는 4종류의 성장반응속도를 나타내며  $r_{decomp,i}$ 는 에틸렌의 분해반응속도를 나타낸다. 또한  $\rho$ 와  $C_p$ 는 각각 반응 혼합물의 평균 밀도와 평균 열용량 계수를, 그리고  $(-\Delta H_p)$  및  $(-\Delta H_d)$ 는 성장반응

Table 2. Thermodynamic data and reference conditions

Items	Numerical values	Units
$\rho$	576	g/l
$C_p$	0.629	cal/g · K
$(-\Delta H_p)$	21400	cal/mol
$(-\Delta H_d)$	30200	cal/mol
$P$	1600	atm
$T_f$	293.15	K
$M_{if}$	16.648	mol/l
$M_{2f}$	0.96	mol/l
$I_n$	$6.441 \times 10^{-4}$	mol/l
$I_p$	$6.436 \times 10^{-4}$	mol/l
$f$	1	-
$q_0$	13.11	l/s
$\alpha$	0.5	-
$q_1$	39.5	l/s
$q_3$	3.1	l/s
$V_1$	77	l
$V_2$	84	l
$V_3$	170	l
$V_4$	110	l

에 의한 중합열 및 에틸렌의 분해반응열을 나타내며  $P$ 는 교반에 의하여 발생하는 열을 나타낸다[15].

한편 생산된 고분자의 분자량을 계산하기 위해서는 각 cell 내에서 비활성 고분자의 0차, 1차 및 2차 모멘트 각각에 대한 보존법칙을 방정식으로 나타낼 수 있는데 대표적으로 cell  $i$ 에 대한 수지식을 세우면 다음과 같다.

$$V_i \frac{d\lambda_{ki}}{dt} = q_i' \lambda_{k,i+1} - \left( \sum_{j=1}^i q_j + q_i + q_i' + q_{i-1}' \right) \lambda_{ki} + \left( \sum_{j=1}^{i-1} q_j + q_{i-1}' \right) \lambda_{k,i-1} + V_i r_{\lambda ki} \quad (29)$$

위의 식에서  $k$ 는 비활성 고분자의 총 농도의 모멘트를 나타내며  $i$ 는 cell 번호를 나타내며  $r_{\lambda ki}$ 는 cell  $i$ 에서  $r_{\lambda 0i}$ ,  $r_{\lambda 1i}$  및  $r_{\lambda 2i}$ 를 의미한다.

Table 2는 EVA 공중합 반응을 모사하기 위하여 본 연구에서 기준 반응계로 설정한 조업조건 및 파라미터값들을 나타낸 것이다. 단량체 혼합물 중에서 VA의 함량은 15 wt%이며, 반응성 비( $r_1$ 과  $r_2$ )를 모두 1로 사용하였기 때문에 고분자 사슬의 조성과 원료의 조성은 같게 된다.

#### 4. 결과 및 검토

앞 절에서 설정된 기준 반응계에 대하여 여러 조업 파라미터 중에서 주입온도를 변화시킬 경우에 나타나는 각 compartment 출구에서의 무차원 반응기 온도( $y_i = T_i/T_f$ ), 에틸렌의 전환율( $1 - x_i = 1 - M_{if}/M_{1f}$ ) 및 평균분자량( $\overline{M}_w$  and  $\overline{M}_n$ ) 등을 Fig. 2에 도시하였다. 이 경우에 조업의 대상이 되는 정상상태는 화살표로 표시된 가지 위에 존재하는 안정한 정상상태이다. 첫 번째 및 두 번째 compartment로의 주입 온도가 같이 변화하는 경우에 첫 번째 compartment의 출구에서의 조업가능한 온도는 작은 범위 이내에서만 존재하게 된다. 즉 주입온도가 300 K 이상 증가하면 두 번째 compartment에서 에틸렌 분해반응이 일어난다. 또한 두 번째 compartment의 출구에서의 온도는 isola 상에 존재하게 되며  $T_f = 293.15$  K인 기준반응계의 조건에서는 안정한 정상상태는 2개, 그리고 불안정한 정상상태는 6개 관찰된다(Table 3 참조). 한편 Fig. 3에는 초기 반응기 온도의 변화에 따른 반응기 출구

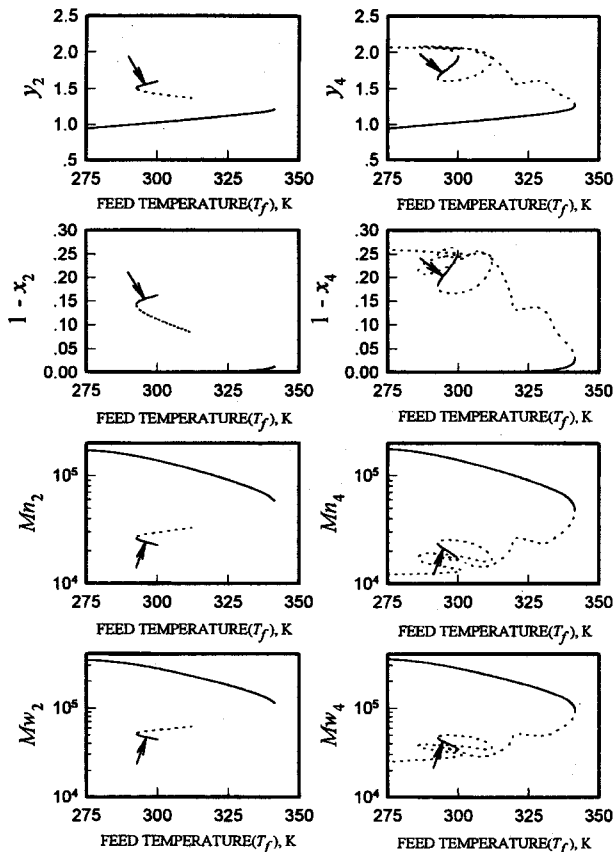


Fig. 2. Temperature, ethylene conversion, number average molecular weight and weight average molecular weight at steady states for various values of the feed temperature( $T_f$ ): — stable steady state, - - - unstable steady state.

에서의 온도와 전환율 사이의 상도(phase diagram)를 도시하였다. 반응기 초기온도( $y_4$ )가 1.64이상인 경우에 에틸렌의 분해반응이 일어남을 확인할 수 있다. 또한 본 연구에서는 조업 가능한 반응 조건 하에서의 반응기 온도 및 전환율에 관한 모사를 수행하였기 때문에 에틸렌 분해반응이 일어난 후의 결과는 고려하지 않았다.

일반적으로 반응기의 온도 제어는 개시제 주입량을 조절함으로써 이루어지며, 반응이 진행되다가 주입 온도 및 유량 등에 교란이 발생하는 경우가 있다. Fig. 4에는 Fig. 2에서의 한계점 상에서 첫 번째 compartment로 주입되는 개시제 주입 농도( $I_n$ )를 변화시켜 가며 two parameter continuation 방법을 적용하여 정상상태 다중성이 나타나는 파라미터 영역을 구획한 분기 집합을 나타낸 것이다. 그림에서 실선으로 나타낸 것은 분기선도 상에서의 한계점을 연결한 것이며, 이 선을 통과함에 따라 정상상태의 개수가 짝수개 만큼 증가 또는

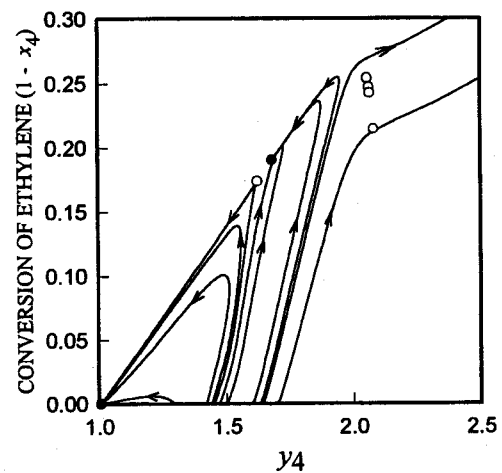


Fig. 3. Phase plane plot of the reaction paths for the second compartment starting from various initial points under the reference reaction conditions: ● stable steady state, ○ unstable steady state.

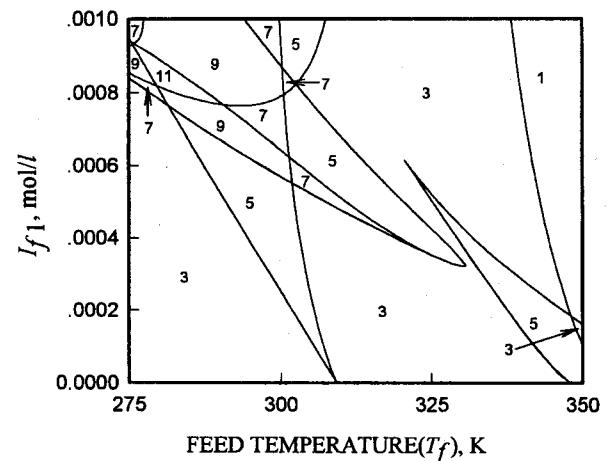


Fig. 4. Multiplicity regions of the steady state in the ( $T_f$ ,  $I_n$ )-plane.

감소하게 되며, 숫자는 각 영역에서 나타나는 정상상태의 개수를 의미하는데 에틸렌 분해반응이 일어난 후에 나타날 정상상태도 포함된다. 기존 반응계에서의 정상상태의 개수는 9개인 지점을 나타내지만 주입온도나 개시제 주입 농도 등의 교란이 존재하는 경우에 근처의 정상상태가 7개 또는 11개 존재하는 영역으로의 변화도 가능함을 알 수 있다.

또한 개시제의 주입농도를 변화시켜 가며 주입농도의 변화에 따른 분기선도를 Fig. 5에 도시하였다. 개시제의 주입농도가 변화함에 따라 isola가 발생함을 보여준다. Fig. 6에는 여러 가지  $I_n$ 에 대하여

Table 3. Steady state values at reference conditions

Stability	$y_2$	$y_4$	$1 - x_2$	$1 - x_4$	$\bar{M}_{n2}$	$\bar{M}_{n4}$	$\bar{M}_{w2}$	$\bar{M}_{w4}$
Stable	1.5287	1.6823	0.1476	0.1904	25822	22888	50154	45315
Stable	1.0057	1.0078	0.000051	0.000081	151318	153632	302459	306654
Unstable	1.4860	1.6240	0.1356	0.1740	27484	24886	52965	48859
Unstable	1.4860	2.0626	0.1356	0.2470	27484	18622	52965	38776
Unstable	1.5287	2.0561	0.1476	0.2538	25822	17995	50154	37379
Unstable	1.0057	2.0807	0.000051	0.2144	151318	18767	302459	37825
Unstable	1.0057	2.0660	0.000051	0.2426	151318	14687	302459	33202
Unstable	1.0057	2.0564	0.000051	0.2538	151318	12617	302459	27231

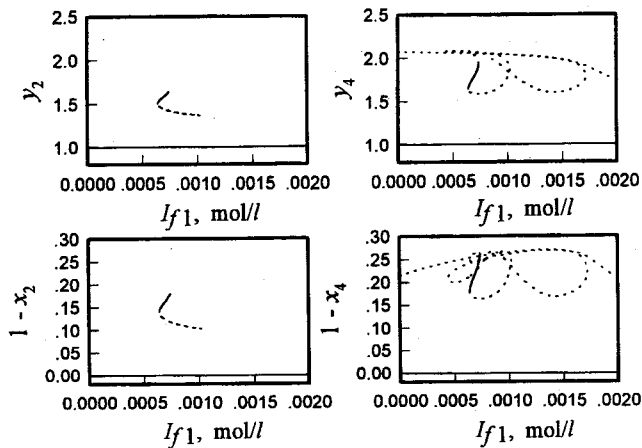


Fig. 5. Temperature and ethylene conversion for various values of the initiator feed concentration( $I_n$ ): — stable steady state, ----- unstable steady state.

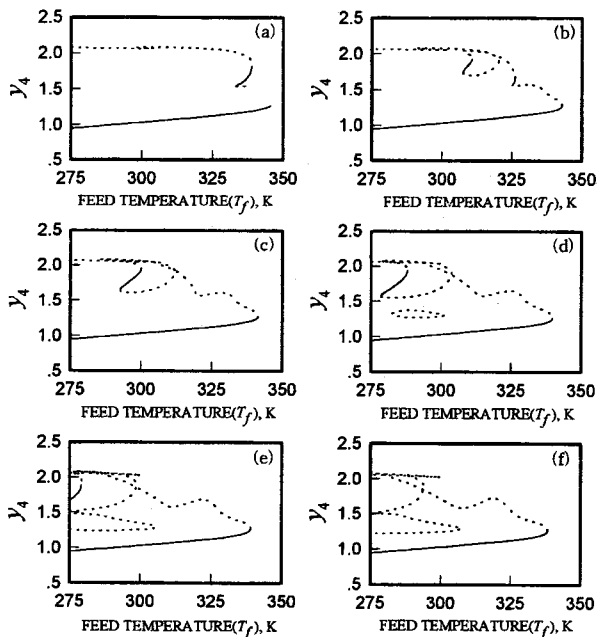


Fig. 6. Bifurcation diagram showing the steady state branch of the exit temperature of the second compartment when  $I_n$  is equal to (a)  $3 \times 10^{-4}$  mol/l, (b)  $5 \times 10^{-4}$ , (c)  $6.441 \times 10^{-4}$ , (d)  $8 \times 10^{-4}$ , (e)  $9 \times 10^{-4}$ , and (f)  $1 \times 10^{-4}$ , respectively.

주입온도를 변화시켜 가며 분기선도를 작성한 결과이다.  $I_n$ 이  $6.441 \times 10^{-4}$  mol/l에서  $8 \times 10^{-4}$ 로 증가함에 따라 새로운 isola가 발생하게 되며,  $I_n$ 이 더욱 증가함에 따라서 분기선도가 복잡한 양상을 나타낸다. 여기서 기준반응계에서부터 존재한 isola가  $I_n$ 의 변화에 따라 변화되는 양상을 Fig. 7에 도시하였다. Isola는  $I_n = 3.25 \times 10^{-4}$ 에서 소멸되며 isola 상의 안정한 정상상태 영역이 조업 가능한 온도 범위이다.

반응물의 주입온도가 변화할 때 반응기의 성능 및 고분자의 물성은 변화하게 된다. Fig. 8에는 주입온도가 변화하는 경우에 반응기의 각 compartment로 주입되는 개시제 농도( $I_n$ 과  $I_\beta$ ), 주입유량( $q_0$ ) 및 주입유량비( $\alpha_1 = q_1/q_0$ )를 적절하게 변화시켜서 각 compartment의 온도( $y_2$ 와  $y_4$ ), 수평균 분자량( $\bar{M}_n$ ) 및 중량평균 분자량( $\bar{M}_w$ )을 기준반응계와 같은 값을 유지하도록 한 결과 나타난 4종류의 제어 파라미터의 변화를 도시하였다. 주입온도가 증가함에 따라 주입되는 개시제의 농도는 감소시켜야 하며, 반대로 반응물의 주입량은 증가시켜야

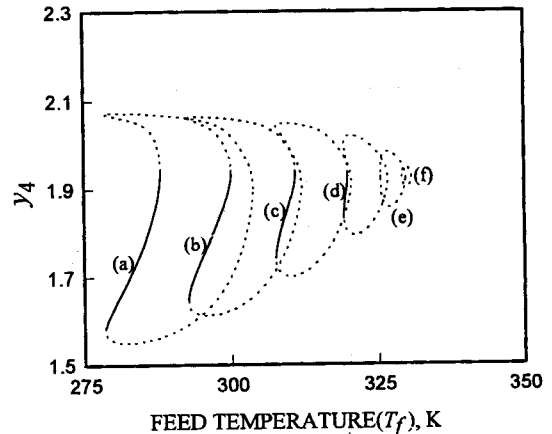


Fig. 7. Variations of isola in Fig. 6: (a)  $I_n = 8 \times 10^{-4}$  mol/l, (b)  $6.44 \times 10^{-4}$ , (c)  $5 \times 10^{-4}$ , (d)  $4 \times 10^{-4}$ , (e)  $3.5 \times 10^{-4}$ , and (f)  $3.25 \times 10^{-4}$ .

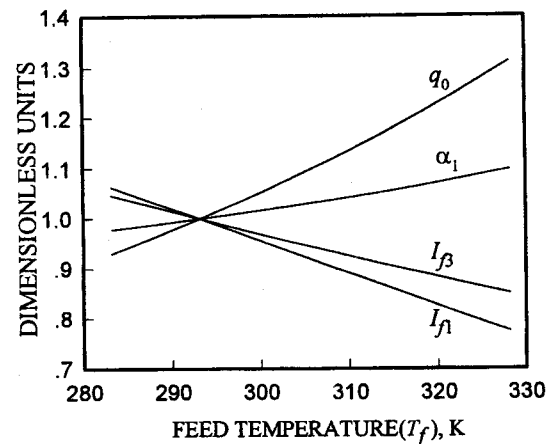


Fig. 8. Variations of initiator feed concentrations( $I_n$  and  $I_\beta$ ), flow rate( $q_0$ ) and feed flow ratio( $\alpha$ ) with the feed temperature for the case of the reactor temperature control.

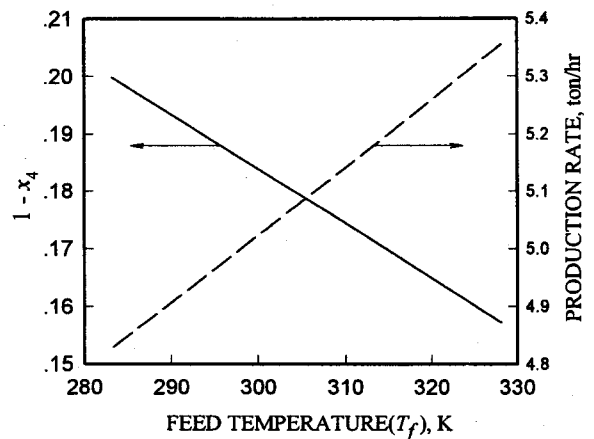


Fig. 9. Variations of ethylene conversion( $1-x_4$ ) and production rate with the feed temperature for the case of the reactor temperature control.

함을 알 수 있다. 이때 주입유량비는 약간 증가시켜야 한다. 일반적으로 주입온도를 증가시키는 경우에 단일반응기에서는 반응기 온도가 일정한 경우에는 전환율이 감소하게 된다. 그러나 Fig. 9에 나타난 바와 같이 전환율은 감소하지만 고분자 생산량은 증가함을 알 수 있다.

## 5. 결 론

EVA 공중합을 위한 autoclave 반응기의 성능 및 생산된 고분자의 물성을 예측하기 위한 모델을 제안하고 반응기의 정상상태 다중성과 안정성 해석 연구를 수행하였다. 자유라디칼 공중합반응을 설명하기 위하여 적용된 반응기구들을 체계적으로 비교, 분석하고 문헌에 보고된 조업조건 및 열역학적 자료들을 참고로 하여 기준반응계를 결정하고 기준반응계 및 조업조건 부근에서의 반응기 성능 및 고분자 물성에 관한 모델해석 결과들을 실험치들과 비교함으로써 모델의 타당성을 입증하였다.

여러 가지 분기파라미터가 변화할 때 반응기 성능에 관한 분기해석을 수행한 결과 정상상태 다중성 현상이 나타나며, 기준반응계의 조업조건이 isola 상의 불안정한 정상상태 부근에 존재하기 때문에 조업조건 변화에 따라 반응이 정지되거나 에틸렌 분해반응을 일으킬 수 있음을 관찰하였다. 또한 주입온도가 변화하는 경우에 반응기 온도를 일정하게 제어하는 상황 하에서 주입유량 및 주입유량비를 조절함으로써 분자량이 일정한 고분자를 생산할 수 있으며, 생산량도 증가시킬 수 있는 조업조건을 결정할 수 있음을 확인하였다.

## 감 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

## 사용기호

C	: concentration [mol/l]
C <sub>p</sub>	: heat capacity [cal/g · K]
E	: activation energy [cal/mol]
f	: initiator efficiency
(-ΔH <sub>d</sub> )	: heat of ethylene decomposition [cal/mol]
(-ΔH <sub>p</sub> )	: heat of polymerization [cal/mol]
I	: concentration of initiator [mol/l]
k	: reaction rate constant [s <sup>-1</sup> , l/mol · s]
M <sub>1</sub>	: concentration of ethylene monomer [mol/l]
M <sub>2</sub>	: concentration of vinyl acetate [mol/l]
$\bar{M}$	: molecular weight
M <sub>∞,m</sub>	: concentraion of dead polymer [mol/l]
P	: pressure [atm] or power consumption [W]
P <sub>0</sub>	: total concentration of living polymer [mol/l]
q, q	: flow rate [l/s]
Q <sub>0</sub>	: total concentration of living polymer [mol/l]
r	: reaction rate [mol/l · s]
r <sub>1</sub>	: reactivity ratio, k <sub>p11</sub> /k <sub>p12</sub>
r <sub>2</sub>	: reactivity ratio, k <sub>p22</sub> /k <sub>p21</sub>

T	: temperature [K]
V	: reactor volume [l]
x	: dimensionless ethylene concentration, M <sub>1</sub> /M <sub>1f</sub>
y	: dimensionless temperature, T/T <sub>f</sub>

## 그리이스 문자

α <sub>f</sub> =q <sub>i</sub> /q <sub>0</sub>	: feed flow rate ratio
θ=V <sub>i</sub> /q <sub>0</sub>	: mean residence time [s]
λ	: concentration of dead polymer [mol/l]
ρ	: density [g/l]
φ	: concentration of free radical [mol/l]

## 하첨자

f	: feed
n	: number average
w	: weight average
1, 2, 3, 4	: cell number

## 참고문헌

- Hanford, W.E. and Wilmington, D.: U.S. Patent, 2,396,785(1946).
- Burkhart, R.D. and Zutty, N.L.: *J. Polym. Sci.*, **1**, 1137(1963).
- van der Meer, R. and German, A.L.: *J. Polym. Sci.*, **17**, 571(1979).
- Rätzsch, M., Schneider, W. and Musche, D.: *J. Polym. Sci.*, **9**, 785(1971).
- van der Meer, R., German, A.L. and Heikens, D.: *J. Polym. Sci.*, **15**, 1765(1977).
- Terteryan, R.A., Barash, Y.I. and Shapkina, L.N.: *Vysokomol. soyed.*, **A10**, 1940(1968).
- Brown, F.E. and Ham, G.E.: *J. Polym. Sci.*, **2**, 3623(1964).
- German, A.L. and Heikens, D.: *J. Polym. Sci.*, **9**, 2225(1971).
- Watanabe, H.W., Kurihara, K. and Takehisa, M.: *Proc. Pacific Chemical Engineering Congress, AIChE, New York*, 225(1972).
- Watanabe, H.W. and Takehisa, M.: *安全工學*, **12**, 174(1973).
- Luft, G., Henning, W. and Dorn, M.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **141**, 207(1986).
- Zhang, S.X., Read, N.K. and Ray, W.H.: *AIChE J.*, **42**(10), 2911(1996).
- Ham, J.Y. and Rhee, H.K.: *Proc. Asian-Pacific Chem. Reaction Eng. Forum*, **2**, 597(1996).
- Ham, J.Y. and Rhee, H.K.: *J. Process Control*, **6**(4), 241(1996).
- Dickey, D.S.: *Chem. Eng. J.*, **9**, 73(1984).
- Hamer, J.E., Akramov, T.A. and Ray, W.H.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1897(1981).
- Jang, S.S. and Yang, W.L.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 515(1989).