

저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기의 총괄 열전달 계수 추정

김재연[†] · 이희석^{*}

한화석유화학 중앙연구소

(1998년 8월 6일 접수, 1999년 2월 5일 채택)

Prediction of Overall Heat Transfer Coefficient for Low Density Polyethylene Tubular Reactors

Jae Youn Kim[†] and Heui-Seok Yi^{*}

Central Research Center, Hanwha Chemical Corp., Yusong-Ku, Shinseong-Dong, Taejon 305-345

(Received 6 August 1998; accepted 5 February 1999)

요 약

저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기의 총괄 열전달 계수를 최적화 기법을 이용하여 도출하였다. 최적화 기법으로는 quasi-Newton 방법을 사용하였으며 도출된 열전달 관계식으로부터 관형 반응기의 조업 조건의 변화에 따른 열전달량 변화를 예측할 수 있었다. 문헌에 보고된 여러 가지 열전달 계수 구하는 방법을 사용하여 실제 반응기 온도와 비교 검토하여 본 결과 실제 온도를 잘 예측하지 못하였다. 그러나, 본 고에서 제안한 상관 관계식을 이용한 온도 분포 계산 결과와 실제 조업 온도 분포가 매우 일치하는 것을 알 수 있었다.

Abstract – The overall heat transfer coefficient(OHTC) for low density polyethylene tubular reactors was predicted by using a nonlinear optimization method. Quasi-Newton method was applied and the amount of heat transfer was predicted for variations of operating conditions by using the correlation equation. The simulation data using the previous OHTC correlations did not agree with plant operation data. On the contrary, it was shown that it agreed well with plant data when our proposed correlation was used.

Key words: LDPE, Tubular Reactor, Heat Transfer, Dynamics, Optimization

1. 서 론

저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 생산하는데 상업적으로 가장 널리 사용되고 있는 반응기는 고압솥(autoclave) 반응기와 관형 반응기이다. 고압솥 반응기는 압력이 매우 높아 반응기 벽이 매우 두껍고 표면적도 상대적으로 적으며 반응에 의하여 생성되는 열이 크므로 단열 반응기로 간주될 수 있다[1]. 고압솥 반응기는 보통 단열 상태에서 운전되므로 냉각 매체를 통하여 반응열을 제거할 수 없다. 보통 반응기의 거동과 안정성에 큰 영향을 미치는 개시제의 유량을 조절하여 반응속도를 증가시키거나 감소시켜서 반응 온도를 제어한다. 그러나 관형 반응기는 고압솥 반응기와는 달리 반응기 직경에 비해 길이가 매우 크므로 단열 반응기로 간주될 수 없고 많은 열량이 반응기 벽면을 통해 전달된다. LDPE 관형 반응기의 온도를 조절하기 위해 2개 이상의 열전달 영역을 갖는 다중 냉각 방식을 사용하고 있으며 이러한 영역은 재킷으로 유입되는 냉각 매체의 온도 및 유량에 따라 구분된다. 한편 재킷에 있는 유체는 반응물을 냉각할 뿐만 아니라 산소나 유기 과산화물 등의 개시제에 의한 개시반응이 시작되도록 개시 온도까지 예열하는 역할도 한다. 예열 영역이 끝나고 반응이 시작되는 지점에

서는 반응물의 온도와 재킷 유체의 온도가 같아지는 지점이 존재하며 재킷 유체의 유량과 온도는 전반적인 반응기의 온도 분포와 전환율에 영향을 준다. 반응기의 전반적인 온도 분포는 최종 생성물의 물성에 영향을 주므로 재킷 유체에 의한 열전달 현상의 해석은 관형 반응기의 운전에 중요한 부분을 차지하며 이를 이용한 수학적 모델은 고분자 반응기와 같이 물리 화학적 현상이 매우 복잡한 공정을 설계 및 예측하는데 매우 중요한 수단이 된다. 중합반응 속도는 반응 온도의 변화량에 따라 매우 달라질 수 있으며 다른 예측값들도 온도에 많이 의존하므로 열전달 현상에 대한 잘못된 해석은 반응기 동력학의 예측을 부정확하게 만든다.

지금까지 발표된 문헌 가운데 저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기를 모델링하는데 사용한 열전달 관계는 주로 열전달 계수에 대한 사항을 언급하지 않았거나 열전달 계수가 반응기 길이에 따라 변하지 않으며 일정한 값을 갖는다고 가정하였다[2-8]. 그러나 중합반응이 진전됨에 따라 생성된 고분자로 인하여 반응기 안에 있는 반응혼합물의 점도가 증가하고 물성이 변화하여 열전달 계수가 크게 변화하므로 위의 가정은 많은 오차를 초래한다.

일반적으로 열전달은 점도, 열전도도, 열용량, 밀도와 같은 열전달 매체의 열역학적 및 이동 현상론적 성질들에 크게 의존한다. LDPE 관형 반응기는 반응이 일어남에 따라 온도 변화가 심하며 적절한 물성에 관한 관계식을 요한다. 열전달이 일어나는 유체사이 온도차가 크

[†]E-mail : jaekim@g428.hanwha.co.kr

^{*}Current address : 포항공대 화학공학과 박사과정

나 점도가 작은 유체들 사이에 일어나는 열전달은 해석하기가 용이하지만 고분자와 같이 점도가 크거나 열전달하고자 하는 유체의 온도 변화폭이 심할 경우에는 유체의 물성들이 매우 많이 변하므로 열전달 속도를 구하는데 어려움이 있다. Chen 등[9]은 이러한 특성들을 감안하여 Sieder 등[10]이 제안한 내부 열전달 계수를 Reynolds number와 Prandtl number의 상관관계로 나타내는 방법으로 관형 반응기에서 일어나는 열전달 현상을 해석하였다. 그후 LDPE 관형 반응기 동력학 해석에 대한 많은 연구가 열전달 계수와 관련하여서는 이러한 방법을 이용하였다[11-16].

Brandolin 등[17]은 상업 반응기에서 얻어진 반응기 내부와 재킷 유체의 온도 분포를 바탕으로 식 (1)과 같은 관계식을 이용하고 반응기의 형태와 재킷으로부터 열 손실 고려하여 총괄 열전달 계수를 추정하였다.

$$U = \frac{Q}{A_s \Delta T_{lm}} \quad (1)$$

반응기 내부와 재킷 유체의 온도로부터 추정된 열전달 계수는 Chen[9] 등이 사용한 방법으로 계산한 값과 많은 차이를 보였으며 반응 온도와 이로 인한 고분자의 물성 변화를 정확히 계산하기 위해 열전달 계수를 예측할 수 있는 상관 관계식에 관한 연구가 필요하다고 언급한 바 있다[17]. 또한 현재 운전되는 반응기와 재킷의 온도 분포로부터 열전달 계수를 계산하며 일정한 구간에서 총괄 열전달 계수의 평균값을 구하는 방법이라도 새로운 운전 조건에 대해서는 열전달 계수를 예측할 수 없는 방법이다.

본 연구에서는 LDPE 관형 반응기의 총괄 열전달 계수를 예측할 수 있는 상관 관계를 Chen 등이 제시한 외부 총괄 열전달 계수값이 일정하다는 가정을 없애고, 내부 총괄 열전달 계수값을 구할 때 사용한 상관관계식과 유사한 식을 사용하였다. 열전달에 중요한 인자가 되는 유체의 점도, 열전도도, 열용량, 밀도 등의 물성과 유체의 속도와 반응기와 재킷의 구조 등도 고려하여 quasi-Newton 최적화 알고리즘을 이용하여 상관 관계식을 추정하였다. 목적함수로 실제 온도와 계산 온도의 차이의 제곱의 합을 사용하였다. 본 연구에서 추정된 열전달 계수와 식 (1)을 이용하여 구한 열전달 계수를 비교하였으며 Chen 등[9]이 제시한 방법과의 비교도 실시하였다.

2. 열전달 계수의 추정

앞에서 설명한 바와 같이 저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기를 모사하는데 사용한 열전달 계수를 구하는 방법은 Chen 등[9]에 의한 기법이 가장 널리 쓰이고 있다. 이 방법은 Sieder 등[10]이 실험을 통해 규명한 필름 열전달 계수의 상관 관계를 고분자 반응기에 적용한 것이다. 반응기의 필름 열전달 계수를 구하기 위해 층류에서 난류 영역(Reynolds 수가 10,000 이상으로 전이해 가는 영역이거나 높은 전환율을 갖는 영역에 대해서는 식 (2)와 같은 관계를 이용하였고 난류 영역에서는 식 (3)을 사용하였다.

$$h_r = 0.116(Re^{2/3} - 125)Pr^{0.33} \left[1.0 + \left(\frac{D}{L} \right)^{2/3} \right] \quad (2)$$

$$h_r = 0.024 Re^{0.8} Pr^{0.33} \quad (3)$$

상대 점도의 계산은 비활성 고분자의 0차와 1차 모멘트를 이용하여 식 (6)과 같이 계산하였고 그 밖의 물성에 대해서는 식 (4)-(9)를 사용하였다.

$$\log_{10} \eta_r = 0.0313 \frac{\mu_1^{0.5}}{\mu_1^{0.5}} \quad (4)$$

$$\rho_m = 0.710 - 4.475 \times 10^{-4} T \quad (5)$$

$$\rho_p = (0.949 + 4.988 \times 10^{-4})^{-1} \quad (6)$$

$$\eta_0 = 1.98 \times 10^{-4} + \frac{1.15 \times 10^2}{T^2} \quad (7)$$

$$Cp = 0.518 w_m + (1.041 + 8.3 \times 10^{-4} T) w_p \quad (8)$$

$$k = 5.0 \times 10^{-4} w_m + 3.5 \times 10^{-4} w_p \quad (9)$$

Chen 등[9]은 재킷에서 필름 열전달 계수를 산정하는 방법에 대해서는 언급하지 않았으며 0.015-0.045 cal/cm²sK로 변화시켜 가면서 반응 온도 분포를 모사하였다. 그 후 많은 연구에서 위와 같거나 약간 변형된 방법을 사용하였으며 특히 Kiparissides 등[15]은 많은 부분을 수정하였다. Mavridis와 Kiparissides[11]는 Chen 등[9]이 쓴 방법과 같은 방법을 사용하였지만 반응기 길이가 변함에 따라 속도를 일정하다고 가정하였기 때문에 밀도 계산을 따로 하지 않고 0.524 g/cm³으로 일정하게 놓고 모사하였다. Donati 등[12]은 필름을 통한 열전달 이외에 반응기 벽을 통한 열전도를 고려하여 총괄 열전달 계수를 구하였다. Kiparissides 등[15]은 에틸렌의 밀도와 엔탈피는 Benzler와 Koch[18]가 제안한 관계를 사용하였으며, 열전도도는 Thodos와 Stiel의 관계식[19]을 사용하였다. 저밀도 폴리에틸렌의 열역학적 물성은 Maloney와 Prausnitz[20]의 경험식을 사용하였고 열전도도는 Eiermann[21]과 같이 일정하게 놓고 계산하였다. 매우 높은 압력에서 에틸렌에 녹아있는 저압 폴리에틸렌의 상대점도를 구하기 위해 Ehrlich와 Woodbray[22]의 실험적인 결과로부터 식 (10)과 같은 관계식을 유도하여 사용하였다.

$$\ln \eta_r = 2.0063 + 2.25 \times 10^{-2} \left(\frac{\mu_1}{\mu_0} \right)^{0.5561} \mu_1 + \frac{560 \mu_1 - 500}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{423} \right) \quad (10)$$

Brandolin 등[17]은 다중 열전달 영역을 갖는 관형 반응기의 열전달 계수를 구하기 위해 반응기와 재킷의 에너지 수지 및 온도 분포를 사용하였다.

저밀도 폴리에틸렌의 중합반응은 발열반응으로 반응열이 약 700-800 cal/g 정도이다. 생성된 열의 제거를 위해 냉각 열매체를 통하여 반응열을 제거하며 냉각 매체로는 고분자가 반응기 벽에 붙는 것을 막기 위해 비교적 높은 온도의 물을 이용하는 것이 보통이다. 또한 열매체는 반응기 앞쪽에서 개시제가 개시반응을 일으키기 위해 필요한 온도까지 가열하는 역할을 한다. 반응에 의해 생성된 열은 반응기 벽을 통해 재킷으로 전달되며 반응물의 온도, 재킷의 온도 그리고 열전달 계수가 열전달 속도를 결정한다.

고체를 사이에 둔 유체 사이의 열전달은 대류와 전도를 통하여 일어난다. 본 공정은 유체의 유속이 매우 크고 전도에 비해 대류에 의한 열전달이 월등히 크므로 식 (12)와 같이 반응기 벽을 통한 열전달을 무시하였다.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{1}{h_j} \quad (11)$$

h_r 은 반응물과 반응기 벽 사이에 존재하는 필름의 열전달 계수이며 h_j 은 냉각 열매체와 반응기 벽 사이에 존재하는 필름의 열전달 계수이다. 본 연구에서 h_r 은 Chen 등[9]이 제안한 방법과 점도 등의 물성에 관한 관계식으로부터 구하였지만 h_j 은 열전달 영역에 대해 변화하는 상수 α 를 포함하는 식 (12)를 사용하였다.

$$h_j = \alpha \frac{K}{D} Re^{0.8} Pr^{0.33}$$

$$Re = \frac{4Q_j}{\pi \mu_j (D_o + D_j)}, Pr = \frac{Cp_j \mu_j}{K_j}, D = \left(\frac{D_j - D_o}{4} \right) \quad (14)$$

여기서 α 값은 모사화 결과 계산된 온도 분포가 실측온도 분포와 가장 근접하도록 최적화하였으며, 열전달 계수의 추정을 위해 본 연구

에서는 식 (13)과 같이 반응기 길이 따른 반응물의 계산온도와 측정 온도차의 제곱과 재질의 계산온도와 측정온도차의 제곱의 합을 목적 함수로 이용하였다.

$$G = \sum_{k=0}^N \sum_{z=0}^{z_f} [(T_{r,k}^c(z) - T_{r,k}^*(z))^2 + (T_{j,k}^c(z) - T_{j,k}^*(z))^2] \quad (13)$$

여기서 N 은 열전달 계수 추정에 이용된 반응물과 재질 유체의 온도 자료집합의 개수이고, T^c 는 시뮬레이션에 의한 계산온도이고 T^* 는 측정온도이다. 주어진 조업 조건에 대하여 반응기와 재질의 온도를 반응기 길이에 대하여 계산한 값을 측정온도와 비교하여 식 (11)에 나타난 목적함수가 최소가 되도록 최적화 문제를 구성하였다.

3. 결과 및 토론

폴리에틸렌 관형 반응기에서 열전달 계수의 결정은 매우 중요한 문제이다. 열전달 계수를 얼마나 정확하게 결정하는가에 따라 전반적인 반응기의 온도 결과가 달라지며 결국 온도에 의한 반응속도 상수값의 변화로 예측한 전환율과 고분자의 물성도 달라지게 된다. 반응기 온도 분포 계산은 김과 이[23]가 개발한 저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기 시뮬레이터인 LDPESim을 사용하였다.

Fig. 1은 Chen 등[9]이 제안한 방법으로 구한 총괄 열전달 계수를 이용하여 실제 공정 온도와 모사화 결과를 비교한 것이다. 여기서 둥근원 점선은 반응기 실측 온도, 실선은 모사한 반응기 온도, 그리고 네모점은 냉각 유체 입, 출구 온도, 점선은 모사한 냉각 유체 온도를 말한다. 재질 유체의 온도는 어느 정도 일치하는 경향을 보이지만 반응 온도는 재질에 의해 가열되는 초기부터 많이 벗어나고 있으며 실측 온도보다 완만하게 온도가 상승함을 보인다. 재질에 흐르는 유체의 유량은 반응기에 흐르는 반응물의 유량에 비해 보통 4배 이상 크며 열용량도 2배 정도 차이가 나므로 총괄 열전달 계수가 정확하지 못하다라도 재질의 온도는 Fig. 1에서 보아 알 수 있듯이 실제 공정값과 큰 차이를 보이지 않는다. 실제 반응 온도 분포는 최고 온도 지점을 지나면 반응이 소실되어 냉각 재질에 의해 반응 온도가 감소하지만 Fig. 2에서는 총괄 열전달 계수의 계산이 실제값과 상당한 차이를 보이므로 냉각 재질에 의해 반응기의 온도가 감소하지 아니하고 계속 증가함을 보인다.

열전달 현상을 해석하는데 유체의 물성은 식 (2)와 (3)에서 알 수 있듯이 매우 큰 요소로 작용한다. 특히 점도는 이러한 물성들 가운데 가장 큰 영향을 미친다. Chen 등[9]은 에틸렌에 대한 폴리에틸렌의 상대 점도를 구하기 위하여 식 (4)와 같이 비활성 고분자의 모멘트만을 이

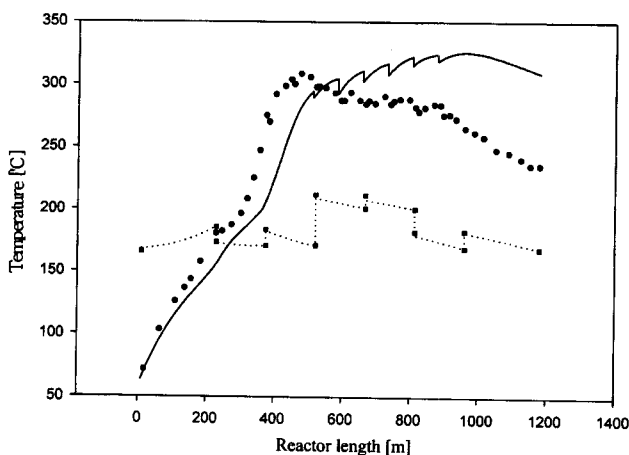


Fig. 1. Temperature profiles by applying the correlation of Chen et al.[9].

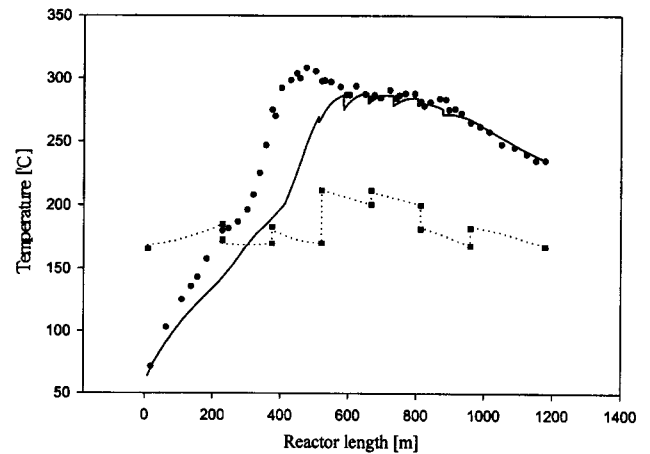


Fig. 2. Temperature profiles by applying the correlation of Kiparrisides et al.[15].

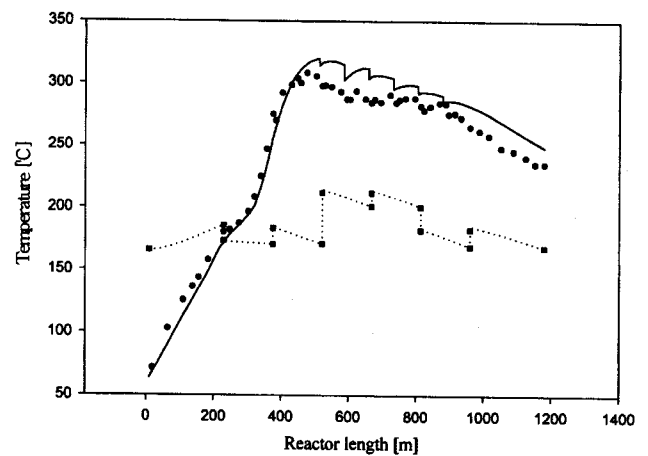


Fig. 3. Temperature profiles by applying the correlation of Brandolin et al.[17].

용하였다. Kiparrisides 등[15]은 점도의 온도 의존성을 고려하여 식 (10)과 같은 관계식을 이용하였다. Fig. 2는 식 (10)을 이용한 상대점도로부터 총괄 열전달 계수를 구하여 시뮬레이션한 결과이다. Fig. 1과 비교하여 볼 때 반응 온도가 상승하는 기울기는 더 감소하였지만 최대 온도가 존재하며 최대점을 지나면 재질에 의해 냉각되어 반응 온도가 감소함을 보인다. Fig. 2는 Fig. 1과 비교하여 더 실제 온도 분포와 형태가 근접하였으며 사소한 변화로 인식되는 물질 관계는 고분자 관형 반응기 시뮬레이션에서는 큰 차이로 나타남을 알 수 있다.

Fig. 3은 Brandolin 등[17]이 관형 반응기의 열전달 계수를 추정하기 위해 고안한 방법을 이용하여 열전달 계수를 추정하고 그 결과를 이용하여 시뮬레이션한 결과이다. 반응기 앞부분에서는 반응 온도와 재질의 온도를 비교적 잘 계산하였고 온도가 변화해 가는 추이와 형태는 실제 온도 분포와 근접하였다. 그러나 반응기 후반부에서는 실제 온도와 많은 차이가 남을 알 수 있다.

Fig. 4는 본 고에서 제안한 상관 관계식을 이용하여 열전달 계수 추정 결과를 이용하여 관형 반응기의 온도를 반응기 길이에 대해 모사화한 결과를 보인 것이다. 반응기 중간에 차가운 단량체와 개시제가 주입되는 지점에서 실제 온도와 약간의 차이를 보일 뿐 전반적인 반응 온도 분포의 경향은 잘 일치함을 보인다. 이로부터 저밀도 폴리에틸렌 관형 반응기의 총괄 열전달 계수는 반응기 쪽의 헬름 열전달 계수뿐만 아니라 재질쪽의 헬름 열전달 계수에도 상당히 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이들 값에 대한 비교는 Fig. 5에 도시하였다. Table

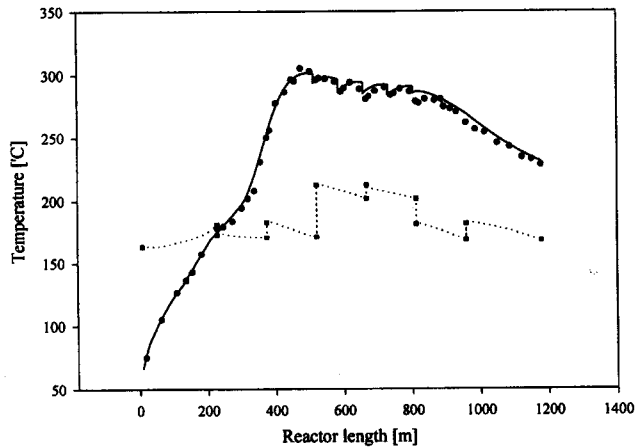


Fig. 4. Temperature profiles(the proposed method).

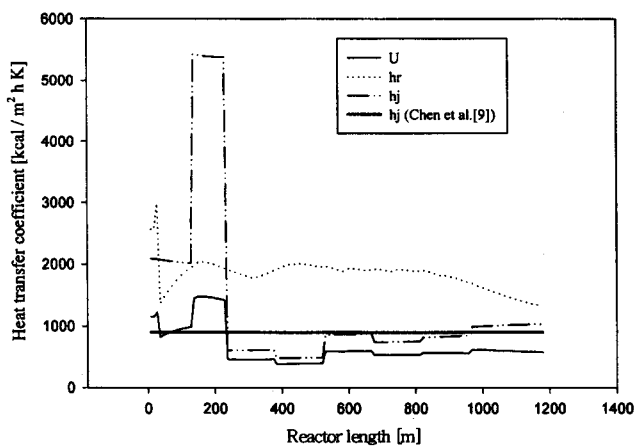


Fig. 5. The comparison of heat transfer coefficients.

Table 1. α values for the multiple jacket zones

	α
zone-1	2.65×10^{-3}
zone-2	1.35×10^{-3}
zone-3	1.05×10^{-5}
zone-4	1.07×10^{-3}
zone-5	1.63×10^{-3}
zone-6	0.986×10^{-3}
zone-7	2.27×10^{-3}

1은 각 구간별로 계산한 α 값을 나타내었다. α 값이 반응기 전 구간에 걸쳐 일정하지 않다는 것을 알 수 있으며, 외부 총괄 열전달 계수가 일정하다는 가정 또는 반응기 전 구간에 대하여 α 값이 일정한 상관관계식을 사용할 경우 측정 온도 분포를 잘 예측할 수 없다는 것을 알 수 있다. Zone-3에서 상대적으로 α 값이 작은 이유는 이 부분에서 개시제로 사용하는 산소가 분해되어 폭발적으로 중합반응이 시작되기 때문에 냉각유체로의 열전달은 극히 미미하기 때문으로 추정된다. 또한 반응기 끝부분에서 α 값이 약간 줄어드는 이유는 그 앞 zone에 주입한 CI와 개시제의 반응이 거의 끝나가는 부분으로, 반응에 의한 열생성이 외부로의 열전달보다 상대적으로 크기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

지금까지 저압 폴리에틸렌을 생산하는 관형 반응기를 모델링하는데

있어서 외부 총괄 열전달 계수값이 일정하다는 가정을 사용하여 반응기 동력학을 연구하였다. 그러나, 이러한 가정을 사용할 경우 냉각 열매체를 다중으로 사용하거나 여러 곳에 사용하는 냉각 열매체의 주입 온도가 다른 경우에 대해서는 측정 온도분포를 잘 예측 못하는 단점이 있었다. 본 연구에서는 외부 총괄 열전달 계수를 Reynold수와 Prandtl수의 상관관계식으로부터 구하였으며, 열전달 영역에 따라 변화하는 계수를 도입하고 최적화 알고리즘을 이용하여 이 계수를 산출하였다. 본 고에서 제안한 상관 관계식을 이용하는 경우 온도 분포 계산 결과와 측정 온도 분포가 매우 일치하는 것을 알 수 있었다.

감 사

본고를 발표하게 허락한 한화석유화학 중앙연구소에 감사를 표합니다.

사용기호

- A : heat transfer area [cm^2]
- C_p : heat capacity [cal/g^{-1}]
- D_j : jacket inside diameter [cm]
- D_o : reactor outside diameter [cm]
- h : film heat transfer coefficient [$\text{cal/cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
- K : thermal conductivity [$\text{cal/cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
- L : reactor length [cm]
- Q : rate of heat transfer [cal/s^{-1}]
- Q_j : coolant flow rate [kg/hr]
- T : temperature [K]
- U : overall heat transfer coefficient [$\text{cal/cm}^2 \text{ K}^{-1} \text{ h}^{-1}$]
- w : mass fraction

그리스 문자

- α : coefficient defined in Eq. (13)
- η_0 : monomer viscosity [poise]
- η_r : relative viscosity
- μ_j : coolant viscosity [poise]
- μ_n : nth order dead polymer moment [mol/L^{-1}]
- ρ : density [g/cm^3]

상첨자

- * : measured value
- c : calculated value

하첨자

- lm : log means
- m : monomer
- p : polymer
- r : reactant
- j : cooling material
- z : reactor length

참고문헌

1. Marini, L. and Georgakis, C.: *AIChE J.*, **30**(3), 401(1984).
2. Hollar, W. and Ehrlich, P.: *Chem. Eng. Commun.*, **24**, 57(1983).
3. Lee, K. H. and Marano, Jr. J. P.: *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **104**, 221(1979).

4. Kiparissides, C. and Mavridis, H.: in Chemical Reactor Design and Technology (NATO ASI Series E: Applied Sciences, No. 110), H. de Lasa, Ed., 1983.
5. Han, C. D. and Liu, T.-J.: *HWAHAK KONGHAK*, **15**, 249(1977).
6. Goto, S., Yamamoto, K., Furui, S. and Suginoto, M.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **36**, 21(1981).
7. Shirodkar, P. P. and Tsien, G. O.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), 1031(1986).
8. Agrawal, S. and Han, C. D.: *AIChE J.*, **21**(3), 449(1975).
9. Chen, C. H., Vermeychuk, J. G., Howell, J. A. and Ehrlich, P.: *AIChE J.*, **22**(3), 463(1976).
10. Sieder, E. N. and Tate, G. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**(12), 1429(1936).
11. Mavridis, M. and Kiparissides, C.: *Polym. Proc. Eng.*, **3**(3), 263(1985).
12. Donati, G., Marini, L., Marziano, G., Mazzaferri, C., Spampinato, M. and Langianni, E.: *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **196**, 579(1981).
13. Gupta, S. K., Kumar, A. and Krishnamurthy, M. V. G.: *Polym. Eng. Sci.*, **25**(1), 37(1985).
14. Brandolin, A., Capiati, N. J., Farber, J. N. and Valles, E. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(5), 784(1988).
15. Kiparissides, C., Verros, G., Kalfas, G., Koutoudi, M. and Kantzia, C.: *Chem. Eng. Comm.*, **121**, 193(1993).
16. Zabisky, R. C. M., Chan, W.-M., Gloor, P. E. and Hamielec, A. E.: *Polymer*, **33**(11), 2243(1992).
17. Brandolin, A., Lacunza, M. H., Ugrin, P. E. and Capiati, N. J.: *Polym. Reaction Eng.*, **4**(4), 193(1996).
18. Benzler, H. and Koch, A.: *Chemie Ing. Techn.*, **2**, 71(1955).
19. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids," McGraw Hill, N. Y.(1977).
20. Maloney, D. P. and Prausnitz, J. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2703(1974).
21. Eiermann, K.: *Koll. Z.*, **201**, 3(1964).
22. Ehrlich, P. and Woodbrey, J. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 117(1969).
23. Kim, J. Y. and Yi, H.-S.: *Polymer Sci. and Tech.*, in press(1999).