

연속류 충전 관형 반응기에서의 괴상 중합 공정에 의한 메틸메타아크릴레이트 중합

윤원중[†] · 유재훈*

경원대학교 화학공학과

*한양대학교 화학공학과

(1998년 5월 21일 접수, 1999년 6월 18일 채택)

Bulk Polymerization of Methylmethacrylate in a Continuous Filled Tubular Reactor

Won Jung Yoon[†] and Jae Hoon Ryu*

Department of Chemical Engineering, Kyungwon University, Sungnam, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Korea

(Received 21 May 1998; accepted 18 June 1999)

요 약

반응기내에 정적믹서를 장착하여 반경방향 혼합을 유도함으로써 유체의 흐름을 plug flow형태와 유사하게 가질 수 있는 충전 관형 반응기에서 메틸메타아크릴레이트의 자유라디칼 중합에 대하여 연구하였다. 충전 관형 반응기의 성능이 모사실험에 의해서 조사되었다. 반응 초기의 전이상태와 정상상태가 모사실험에 의해서 모두 조사되었다. 모사실험결과 CSTR 반응기보다 모노머 전환율이 높은 60% 정도까지 사용 가능함을 보여주고 있다. 또한 충전 관형 반응기의 관내경이 최적 크기는 2.54 cm이다. 모사실험결과는 충전 관형 반응기가 메틸메타아크릴레이트의 중합을 위한 연속 중합 반응기로 사용 가능함을 보여주고 있다. 그러므로 본 연구에서 충전 관형 반응기를 이용한 메틸메타아크릴레이트의 연속 중합 공정이 상업적으로 이용 가능한 새로운 공정임을 보여주고 있다.

Abstract – Free radical polymerization of methylmethacrylate was studied using filled tubular reactor with some axial dispersion effect, such as a near plug flow pattern, due to intensive radical mixing induced by static mixers. It was of interest to investigate how the performance of the filled tubular reactor has been investigated by model simulations. Both start-up transient and steady state behaviors of reactor were investigated through model simulations. The model simulation results in continuous filled tubular reactor could obtain the monomer conversion of 0.6, which was higher than in CSTR. And, the optimal-inside diameter of filled tubular reactor was 2.54 cm. The model simulation results suggested that the filled tubular reactor could be potentially a good continuous reactor for the polymerization of methylmethacrylate. In this study, the filled tubular reactor was potentially a very important new industrial polymerization technology.

Key words: Polymethylmethacrylate, Static Mixer, Tubular Reactor

1. 서 론

관형 반응기는 구조가 간단하고 단위 부피당 넓은 표면적을 갖고 있어서 열전달이 우수하여 좋은 고분자 반응기로서의 가능성을 갖고 있다. 그러나 현재 저밀도 폴리에틸렌 제조를 위한 고온, 고압 반응기로서 사용되어질 뿐 고분자 반응기로는 상업적으로 별로 사용되어지지 않고 있다. 비닐계의 단량체를 중합하는데 있어서 관형 반응기를 사용하지 못하는 이유는 관의 중앙과 관벽 사이의 온도 분포 및 유체 속도상의 차이로 인하여 반응기 체류 시간이 균일하지 못하기 때문에 균일한 제품을 얻기 힘들다는 커다란 단점이 있다. 특히 고분자 반응 유체의 점도 증가로 인하여 반응기의 벽면에서 유체 속도가

떨어져서 경우에 따라서는 관의 벽면에 고분자 물질이 쌓이는 오염 문제와 아주 심할 경우에는 막힘 현상이 발생하기 때문에 관형 반응기가 좋은 장점을 많이 가지고 있으면서도 비닐계의 단량체를 중합하는 고분자 반응기로 채택되지 못하는 이유이다[1-2].

현재 정적혼합기(static mixer)는 화학 공정에서 촉매 및 첨가제를 공정 흐름중에 투입코자 할 때 많이 사용하는 혼합기로 관내에 특별히 고안된 구조를 갖고있어서 관내에 장착시키고 필요시 분리가 가능하도록 되어 있다. 이러한 정적혼합기는 혼합기 자체가 움직이지 않기 때문에 외적인 에너지를 필요로 하지 않는다. 또한 기하학적인 구조에 의해서 관내를 흐르는 유체의 반경방향(radial) 흐름을 증진시켜서 관내 단면의 위치에 따른 조성 및 온도차를 줄이도록 고안되어 있다. 그러므로 기존의 관형 반응기 관내에 정적혼합기를 장착하면 plug flow 형태의 거동과 유사해진다. Yoon과 Choi[3]의 논문에서 관형 반응

[†]E-mail: wjyoon@mail.kyungwon.ac.kr

기에 정적혼합기를 장착한 충전 관형 반응기의 유체 흐름 정도를 파악하기 위한 체류시간분포 실험에서 Peclet Number가 $106(u/D_{ac} = 70.4 \text{ m}^{-1})$ 임을 확인하였다. 이 논문에서는 기존의 관내가 비어 있는 관형 반응기에 비해서 플러그 흐름 반응기의 형태에 상당히 근접한 유체의 흐름이 실험결과를 통해서 보여지고 있다. 또한 폴리스티렌의 소형 파일롯 장치를 제작하고 실험 및 모델링을 통해서 폴리스티렌이 충전 관형 반응기에 의해서 생산 가능한 공정임을 보여주고 있다. 또한 낮은 모노머 전환율에서는 CSTR 반응기를 사용하고, 높은 전환율에서는 관형 반응기를 사용하는 이단계 연속 중합 공정에 대한 실험 및 모델링을 통해서 폴리스티렌의 중합에 이용 가능한 공정임을 보였다[4].

PMMA(polymethylmethacrylate) 수지의 제조는 과상중합, 용액중합, 유화중합 및 현탁중합의 방식으로 제조된다. 각각의 중합법에 의해 얻어진 수지는 중합법의 특성에 따라 사용용도가 결정되어지고 있다. 그러나 과상 중합법은 공정상의 어려움은 있으나 PMMA 수지에서 가장 중요한 물성인 투명도가 좋아 가장 우수한 공정으로 평가되고 있다. 그러나 과상 중합 공정은 PMMA중합시 점도가 상당히 증가하고 폴리스티렌 중합과 비교할 때 발열량이 많아서 온도제어와 반응제어가 상당히 어려운 공정이다. 현재 PMMA의 과상 중합 공정으로 대부분 CSTR 반응기 형태를 사용하고 있으나 중합반응이 진행되면서 급격한 점도 상승으로 인하여 모노머 전환율을 낮은 수준에서 공정을 운전하고 있다.

보통의 관형 반응기는 PMMA의 과상 중합 공정에 어려움이 큰 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 관형 반응기 내부에 정적혼합기를 장착하여 관형 반응기의 단점을 해결하여 PMMA제조를 위한 과상 중합 공정에 응용하였다. 그리고 이러한 공정에 대한 반응기 모델링을 통해서 최적관의 크기 및 다양한 조업 조건의 영역을 제시하고 있다.

2. 모델수립

MMA의 자유라디칼 중합에서 속도식은 본 연구에서는 아래와 같은 반응기구들을 고려하였다.



여기서 I는 개시제, R은 자유라디칼, P_n 은 n개 단량체를 갖는 활성고분자를 의미하고 M_n 은 n개 단량체를 갖는 비활성고분자를 표시한다. 위의 개시반응에 의해서 개시제 I가 자유라디칼 R로 분해되고, 이 라디칼이 모노머(M)와 결합하여 활성고분자 P_1 으로 된다. 이때 하점자의 숫자는 고분자 사슬 속에 포함된 모노머의 단위수이다. 성장반응에서는 활성고분자가 단량체와 결합하여 사슬길이가 더 긴 활성고분자로 성장하게 된다. 정지반응은 일반적으로 불균등화반응과 결합반응을 생각할 수 있으나 MMA중합반응의 경우 불균등화반응의 속도상수가 결합반응의 속도상수에 비하여 현저하게 크므로 결합반응에 의한 정지반응은 무시할 수 있다.

위의 반응기구에 대한 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (7)$$

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_d I - k_i R M \quad (8)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_i R M + k_{fm} M P P_1 - k_p M P_1 - k_i P P_1 \quad (9)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = k_p M (P_{n-1} - P_n) - k_{fm} M P_n - P_n \sum_{m=1}^{\infty} k_{td} P_m \quad (10)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dP_1}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{dP_n}{dt} = k_i R M - k_{td} P^2 \quad (11)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_i R M - (k_p + k_{fm}) M P \approx -(k_p + k_{fm}) M P \quad (12)$$

$$\frac{dM_n}{dt} = k_{fm} M P_n + k_{td} P_n P \quad (13)$$

여기서 자유라디칼 속도식 (8)과 활성고분자 속도식 (11)은 가정상 상태(quasi steady state approximation)로 가정하여 계산하면 활성고분자는 다음의 식으로

$$P = \left(\frac{2fk_d I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (14)$$

간단하게 얻을 수 있다.

또한 P_1 에 대해서도 가정상 상태로 가정하면 식 (9)로부터

$$P_1 = (1-\alpha)P \quad (15)$$

여기서 α 는 성장확률로 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{k_p M}{k_p M + k_{fm} M + k_t P} \quad (16)$$

평균분자량 계산을 위해서 활성고분자와 비활성고분자의 모멘트식을 다음과 같이 정의한다.

$$\lambda_k' \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n, \quad \lambda_k \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^k M_n \quad (17)$$

여기서 λ_k' 는 k번째 활성고분자의 모멘트, λ_k 는 k번째의 비활성고분자의 모멘트를 의미한다. 또한 수평균분자량과 중량평균분자량은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\overline{M}_n = M_0 \frac{\lambda_1' + \lambda_1}{\lambda_0' + \lambda_0}, \quad \overline{M}_w = M_0 \frac{\lambda_2' + \lambda_2}{\lambda_1' + \lambda_1} \quad (18)$$

M_0 는 단량체의 분자량을 의미한다. 활성고분자의 농도가 비활성고분자의 농도에 비해서 아주 작기 때문에 무시할 수 있다. 그러므로 식 (18)은 간단하게 표현할 수 있다.

$$\overline{M}_n \approx M_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \quad \overline{M}_w \approx M_0 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (19)$$

이러한 평균 분자량은 속도방정식과 동적 분자량 모멘트식을 동시에 풀어서 얻을 수 있다.

반응기 모사를 위해서 물질수지식과 에너지수지식을 수립하여 모델링을 수행하였다. 충전 관형 반응기는 관내가 비어 있는 관형 반응기에 비하여 축 분산 효과가 현저하게 작으나 무시할 수는 없다. 그러므로 모델 수립 시 PFR형태의 모델이 아니라 분산모델(dispersion model)로 수립하였다.

물질수지식과 에너지수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial M}{\partial t} + u_z \frac{\partial M}{\partial z} = D_{aM} \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} - k_p M P - k_{fm} M P \quad (20)$$

$$\frac{\partial I}{\partial t} + u_z \frac{\partial I}{\partial z} = D_{aI} \frac{\partial^2 I}{\partial z^2} - k_d I \quad (21)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{k^*}{\rho C_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} k_p MP - \frac{4h}{\rho C_p D} (T - T_c) \quad (22)$$

여기서 T 는 반응기의 온도, h 는 열전달계수, D 는 관의 직경, 그리고 T_c 는 반응기 재킷온도이다. t 은 시간, z 는 반응기 입구로부터의 거리, u_z 는 속도, $D_{aj}(j=M, I, P)$ 는 j 성분에서의 축방향 분산계수를 의미한다. k^* 는 축방향에서의 열분산계수이다.

평균분자량 분포 계산을 위하여 모멘트식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \lambda_0^I}{\partial t} + u_z \frac{\partial \lambda_0^I}{\partial z} = D_{aI} \frac{\partial^2 \lambda_0^I}{\partial z^2} + k_i RM - k_i P^2 \quad (23)$$

여기서 λ_0^I 은 P 와 같다

$$\frac{\partial \lambda_1^I}{\partial t} + u_z \frac{\partial \lambda_1^I}{\partial z} = D_{aI} \frac{\partial^2 \lambda_1^I}{\partial z^2} + k_i RM + k_p MP + k_{fm} (P - \lambda_1^I) - k_i P \lambda_1^I \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_2^I}{\partial t} + u_z \frac{\partial \lambda_2^I}{\partial z} = D_{aI} \frac{\partial^2 \lambda_2^I}{\partial z^2} + k_i RM + k_p M(P + 2\lambda_1^I) \\ + k_{fm} (P - \lambda_2^I) - k_i P \lambda_2^I \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{\partial \lambda_0}{\partial t} + u_z \frac{\partial \lambda_0}{\partial z} = D_{aP} \frac{\partial^2 \lambda_0}{\partial z^2} + k_{fm} M(P - P_1) + k_i P(P - P_1) \quad (26)$$

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial t} + u_z \frac{\partial \lambda_1}{\partial z} = D_{aP} \frac{\partial^2 \lambda_1}{\partial z^2} + k_{fm} M(\lambda_1^I - P_1) + k_i P(\lambda_1^I - P_1) \quad (27)$$

$$\frac{\partial \lambda_2}{\partial t} + u_z \frac{\partial \lambda_2}{\partial z} = D_{aP} \frac{\partial^2 \lambda_2}{\partial z^2} + k_{fm} M(\lambda_2^I - P_1) + k_i P(\lambda_2^I - P_1) \quad (28)$$

언어진 모델링식에서 고분자의 물질적 특성인 열전달계수는 반응이 진행되는 동안 일정하다고 가정하였다. 또한 모노머 전환율의 증가에 따른 부피 감소는 없는 것으로 생각하였다. 위의 모델링식의 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

(i) 초기조건($0 \leq z \leq L$):

$$\begin{aligned} M(0; 0 \leq z \leq L) &= 0 \\ I(0; 0 \leq z \leq L) &= 0 \\ T(0; 0 \leq z \leq L) &= 0 \\ \lambda_k(0; 0 \leq z \leq L) &= 0 \end{aligned} \quad (29)$$

(ii) 튜브의 입구에서의 경계조건($z=0, t \geq 0$):

$$\begin{aligned} (u_z M)_{in} &= \left(u_z M - D_{aM} \frac{\partial M}{\partial z} \right)_{z=0} \\ (u_z I)_{in} &= \left(u_z I - D_{aI} \frac{\partial I}{\partial z} \right)_{z=0} \\ (\rho C_p u_z T)_{in} &= \left(\rho C_p u_z T - k^* \frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} \\ (u_z \lambda_k)_{in} &= \left(u_z \lambda_k - D_{aP} \frac{\partial \lambda_k}{\partial z} \right)_{z=0} \end{aligned} \quad (30)$$

(iii) 튜브의 출구에서의 경계조건($z=L, t \geq 0$):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0 \\ \left(\frac{\partial I}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0 \\ \left(\frac{\partial \lambda_k}{\partial z} \right)_{z=L} &= 0 \end{aligned} \quad (31)$$

Table 1. Modified mass and energy balance equations

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial \xi} &= \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 M}{\partial \xi^2} - \theta k_p MP - \theta k_{fm} MP \\ \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial I}{\partial \xi} &= \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 I}{\partial \xi^2} - \theta k_d I \\ \frac{\partial \lambda_0}{\partial t} + \frac{\partial \lambda_0}{\partial \xi} &= \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \lambda_0}{\partial \xi^2} + \theta k_{fm} M(P - P_1) + \theta k_i P(P - P_1) \\ \frac{\partial \lambda_1}{\partial t} + \frac{\partial \lambda_1}{\partial \xi} &= \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \lambda_1}{\partial \xi^2} + \theta k_{fm} M(\lambda_1^I - P_1) + \theta k_i P(\lambda_1^I - P_1) \\ \frac{\partial \lambda_2}{\partial t} + \frac{\partial \lambda_2}{\partial \xi} &= \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \lambda_2}{\partial \xi^2} + \theta k_{fm} M(\lambda_2^I - P_1) + \theta k_i P(\lambda_2^I - P_1) \\ \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial \xi} &= \frac{1}{Pe^*} \frac{\partial^2 T}{\partial \xi^2} + \beta k_p MP - \gamma(T - T_c) \\ P &= \left(\frac{2f_i k_d I}{k_i} \right)^{1/2} \\ \lambda_1^I &= \frac{2f_i k_d I + k_p MP + k_{fm} MP}{k_i P + k_{fm} M} \\ \lambda_2^I &= \frac{2f_i k_d I + k_p M(P + 2\lambda_1^I) + k_{fm} MP}{k_i P + k_{fm} M} \end{aligned}$$

(i) initial conditions($0 \leq \xi \leq 1$):

$$\begin{aligned} X_M(0; 0 \leq \xi \leq 1) &= 0, & X_I(0; 0 \leq \xi \leq 1) &= 0 \\ X_T(0; 0 \leq \xi \leq 1) &= \delta, & \lambda_k(0; 0 \leq \xi \leq 1) &= 0 \end{aligned}$$

(ii) boundary condition at the tube entrance($\xi=0, t \geq 0$):

$$\begin{aligned} X_M(0) &= \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial X_M}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}, & X_I(0) &= \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial X_I}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \\ X_T(0) &= \frac{1}{Pe^*} \left(\frac{\partial X_T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}, & \lambda_k(0) &= \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial \lambda_k}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \end{aligned}$$

(iii) boundary conditions at the tube exit($\xi=L, t \geq 0$):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X_M}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} &= 0, & \left(\frac{\partial X_I}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} &= 0 \\ \left(\frac{\partial X_T}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} &= 0, & \left(\frac{\partial \lambda_k}{\partial \xi} \right)_{\xi=1} &= 0 \end{aligned}$$

위의 모델링 방정식을 푸는데 있어서 계산을 편리하게 하기 위해서 식 (20)-(28)을 이용하여 다음과 같은 무차원형으로 전환하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} X_T &= \frac{T_R - T_f}{T_f}, & X_M &= \frac{M_f - M}{M_f}, & \delta &= \frac{T_c - T_f}{T_f}, \\ \xi &= \frac{z}{L}, & \theta &= \frac{L}{U_z}, & t &= \frac{t'}{\theta}, & \beta &= \frac{(-\Delta H)M_f}{\rho C_p T_f}, \\ \gamma &= \frac{4h\theta}{\rho C_p D}, & Pe &= \frac{u_z L}{D_{ax}}, & Pe^* &= \frac{u_z L \rho C_p}{k^*} \end{aligned} \quad (32)$$

식 (32)에서 γ 는 열전달계수의 무차원군이며, Pe 는 질량 Peclet수, Pe^* 는 열 Peclet수를 의미한다. 그러므로, 모델링 방정식을 Table 1과 같이 다시 쓸 수 있다. 또한 모사실험이 필요한 여러 가지의 속도상수와 물리상수는 Table 2에 수록하였다. 유도된 모델링식은 유한차분 방법(finite difference method)에 의해서 계산되었다.

3. 모사실험결과 및 고찰

본 연구에서는 정적혼합기를 관내에 장착한 관형 반응기를 MMA 괴상 중합 공정에 적용가능함을 확인하는 것이 가장 큰 연구 목표

Table 2. Kinetic and physical constants and the reactor operating conditions

$k_p=4.2 \times 10^8 \exp(-3170.6/T)$, l/mol · min	[5]
$k_d=1.86 \times 10^{16} \exp(-17608.8/T)$, min ⁻¹ [TBPO]	[6]
$k_{fm}=1.74 \times 10^{13} \exp(-9037.2/T)$, l/mol · min	[5]
$k_t=g_t \times 1.06 \times 10^{11} \exp(-1409.2/T)$, l/mol · min	[5]
$k_i \approx k_p$	
$g_r = \left[\frac{1}{1-x} \exp(Bx + Cx^2) \right]$	[7]
$B = -41.54 + 0.1082 \times T(K)$	
$C = 23.46 + 0.0785 \times T(K)$	
$(-\Delta H) = 13.8$ Kcal/mol	[8]
$\rho_{mma} = 0.9654 - 0.00109 \times T - 9.7 \times 10^{-7} \times T^2$, g/cm ³	[8]
$\rho_{pmma} = \rho_{mma} / (0.754 - 9.0 \times 10^{-4}(T-70))$, g/cm ³	[8]
$C_{p_{mma}} = 0.490$, cal/g · K	[8]
$C_{p_{pmma}} = 0.339 + 9.55 \times 10^{-4}(T-25)$, cal/g · K	[8]
$L = 152.4$ cm	
$k^* = 0.027677$ cal/cm · min · K	[9]
$M_f = 9.349$ mol/l	
$T_f = 298.15$ K	

*x: monomer conversion

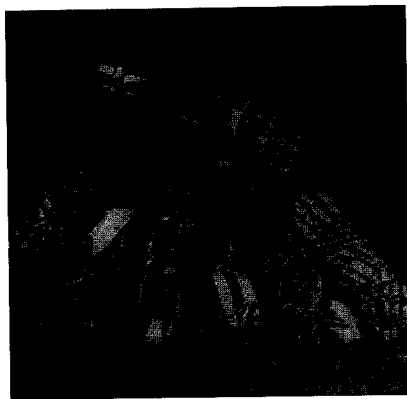
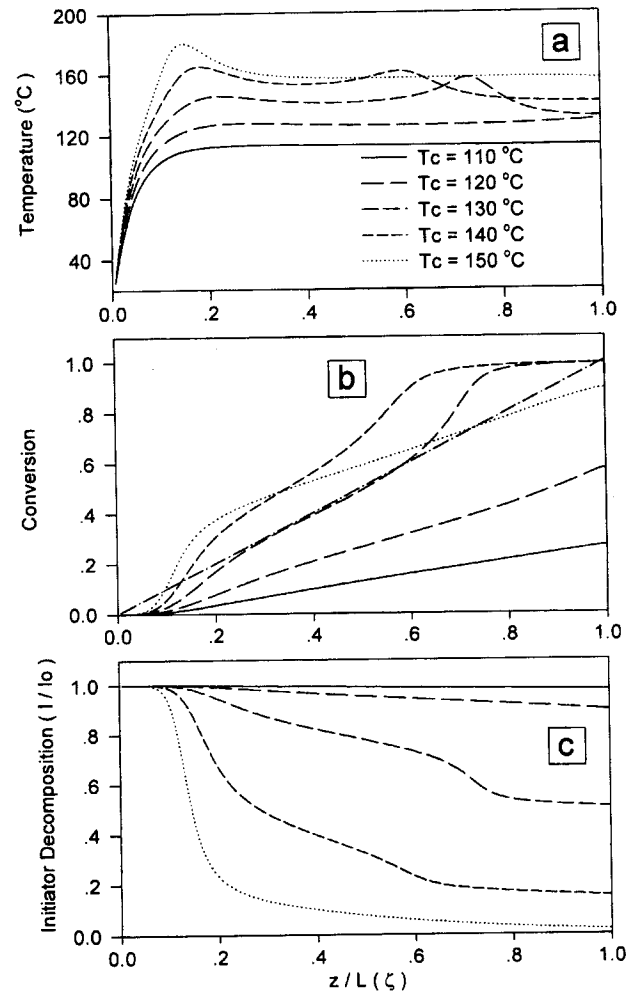


Fig. 1. Static mixer.

이다. 정적혼합기를 사용한 충전 관형 반응기가 기존의 관속이 비어 있는 관형 반응기의 문제점을 보완하여 과상 중합 공정의 반응기로 사용가능하고, CSTR 반응기 사용보다도 높은 전환율을 얻을 수 있을 것인가를 살펴볼 필요가 있다. 또한 MMA 중합 공정은 타 공정과 비교시 반응이 진행되면서 높은 발열량으로 인하여 반응기 내부에 hot spot이 국부적으로 일어날 수 있고 심한 경우에 온도의 제어가 힘들어서 생기는 run away 현상이 발생할 수 있다. 그러므로 다양한 조업 조건에서 온도곡선을 관찰하는 것이 필요하다. Fig. 2(a)는 정

Fig. 2. Steady state profile of the reactor with various coolant temperature; $T_f=25$ °C, $I_0=0.01$ mol/l, $D=2.54$ cm, $\theta=100$ min.

상상태에서의 관의 위치에 따른 관내의 온도를 표시하고 있다. 관형 반응기에서의 반응기 내부의 온도 제어는 일반적으로 냉각장치의 온도 조절로 이루어진다. Fig. 2(a)에서 보여지듯, 냉각장치의 온도가 110-120 °C에서는 온도곡선에 overshoot가 생기지 않고 비교적 일정한 반응기 온도를 유지하는 것이 모델링 결과 보여주고 있다. 그리고 이때 Fig. 2(b)에서 보여주듯, 반응기의 출구에서의 모노머 전환율은 약 55%($T_c=120$ °C일 때)로 냉각장치가 반응열을 충분히 흡수하여 안정적인 공정이 유지될 수 있다. T_{sub} 가 130 °C인 경우에는 Fig. 2(a)에서 보듯, 반응이 진행되면서 overshoot가 일어나서 온도가 약 160 °C까지 올라가는 경우가 생기는데 이것은 모노머의 전환율이 약 60% 근처에서 gel현상이 생기면서 급작한 발열 반응이 생기면서 냉각 장치가 감당할 수 없을 정도의 열이 생겨서 overshoot가 발생한다. 또한 이때 Fig. 2(c)에서 급작한 개시제의 분해가 보여지고 있다.

젤 현상은 고분자 반응 유체가 젤화되면서 고분자 사슬의 거동이 현저하게 줄어들면서 활성고분자가 모노머와 반응할 확률이 정지반응이 일어날 확률보다 훨씬 커지면서 생기는 현상이다.

MMA 중합반응에서는 젤 현상이 특히 커서 과상 중합 공정이 타 공정에 비해서 상당히 어렵다. 또한 CSTR 반응기에 사용하는 MMA 과상 중합 공정도 20-30% 모노머 전환율 이상으로 작동하기가 힘든 이유이다.

Fig. 2(a)에서 냉각장치의 온도를 140 °C로 유지할 경우에는 초창기에 생기는 overshoot와 반응이 진행되면서 젤 현상에 의해서 생기는

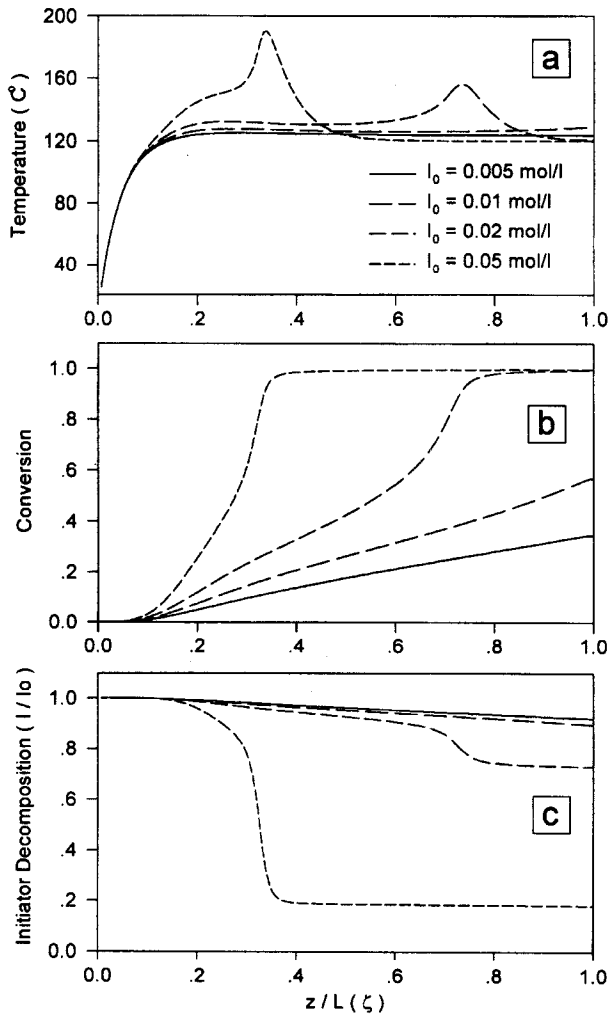


Fig. 3. Steady state profile of the reactor with various feed initiator concentration; $T_c=120^\circ\text{C}$, $T_f=25^\circ\text{C}$, $D=2.54$ cm, $\theta=100$ min.

overshoot가 두 군데서 관찰되었다. 또한 150°C 인 경우에는 초창기에 상당히 커다란 overshoot가 생기는 것을 알 수 있다. 그러므로 130°C 보다 높은 냉각장치의 온도에서 조업할 경우에 run away 현상이 일어날 가능성이 크다고 할 수 있다. 또한 Fig. 2의 모사실험결과에서 알 수 있듯이, 정적혼합기를 사용할 경우 약 60%내외의 모노머 전환율까지 얻을 수 있는 공정으로 CSTR 반응기 사용보다 현저히 높은 모노머 전환율을 얻을 수 있는 신공정이라고 할 수 있다.

여러 가지 조업 조건 중 개시제의 농도를 변화시킨 결과를 Fig. 3에서 관찰할 수 있다. Fig. 3(a)에서 관찰되듯 개시제의 농도가 0.01 mol/l의 영역에서는 반응기내에서 비교적 일정한 온도를 유지하고 있으나, 0.01 mol/l인 경우에서 젤 현상이 일어나는 곳에서 반응기 내부의 온도가 상승하고 0.02 mol/l인 경우에는 상당한 overshoot가 생겨서 안정적인 조업이 힘들 것으로 판단된다. 이러한 overshoot는 모노머 전환율이 Fig. 3(b)에서와 같이 60% 이상에서는 gel-effect에 의한 급격한 발열량의 증가로 온도 상승이 보여지고 있다. Fig. 3(c)에서의 개시제의 농도를 관찰하면 이러한 overshoot를 예측할 수 있다. Overshoot가 일어나는 부분에서 급격히 개시제가 분해되어 농도가 급격히 떨어짐을 볼 수 있다.

본 연구에서 관형 반응기의 최적관의 크기를 구하는 것은 매우 중요한 것이다. 관의 크기가 클수록 생산량의 증가 및 설비의 간편성 때문에 좋은 면을 가지고 있으나, 온도곡선에서 overshoot가 일어날 가

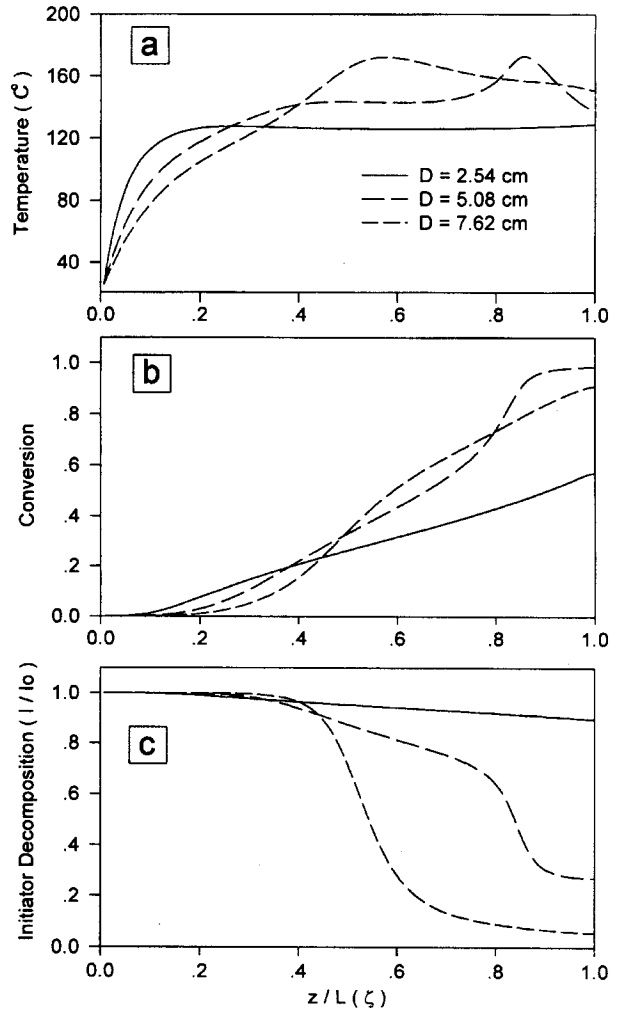


Fig. 4. Steady state profile of the reactor with various inner diameter of reactor; $T_c=120^\circ\text{C}$, $T_f=25^\circ\text{C}$, $I_0=0.01$ mol/l, $\theta=100$ min.

능성이 크다. 또한 유체의 위치에 따른 속도차이로 체류시간이 달라지면서 균일한 제품을 얻는 것이 힘들다. 또한 관이 너무 작으면 생산량 뿐만 아니라 공정이상 발생시 수리, 청소가 불가능하다. Fig. 4에서 관찰되어지는 것 같이 관의 크기가 2.54 cm(1")에서 overshoot가 발생되지 않으므로 가장 적합한 관의 크기는 2.54 cm(1")임을 알 수 있다.

또한 지금까지 앞의 모사실험결과는 정류상태에서의 결과로써 현장에서는 grade 변화시 또는 운전개시시 동적 모델링을 필요로 한다. Fig. 5는 적정 온도의 영역인 $110-120^\circ\text{C}$ 에서의 동적 모델링의 결과이다. 평균체류시간의 1.2배 정도가 되면 정류상태에 도달되는 것이 관찰되고 있다.

4. 결 론

정적믹서를 사용한 MMA중합을 위한 새로운 관형흐름 반응기가 분산모델법에 의한 모델링을 통해서 관찰되었다. 모사실험결과 기존의 CSTR 반응기보다 모노머 전환율이 훨씬 높은 60%정도까지 가능함을 알 수 있다. 조업조건중 온도가 120°C 이하에서는 overshoot가 일어나지 않고 온도제어가 가능하다. 또한 관형흐름 반응기에서 공정 설계 요소로 중요한 관내경의 크기는 2.54 cm가 최적임이 모사실험 결과로 알 수 있었다. 기존의 관형흐름 반응기에 비해서 정적믹서의 사용으로 반응물의 흐름이 상당히 plug flow에 유사한 유체흐름 형태

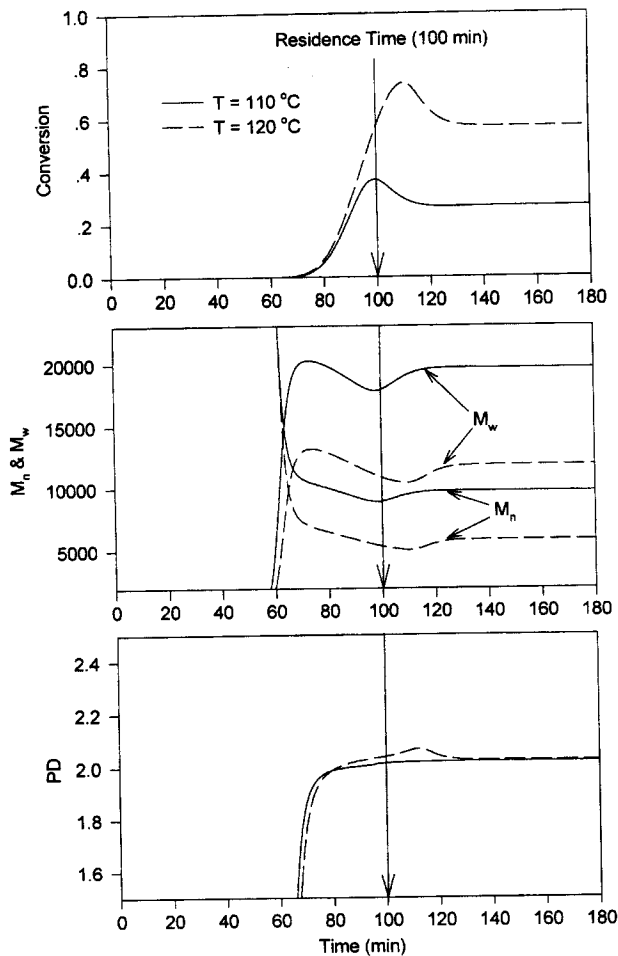


Fig. 5. Dynamic simulation results with various coolant temperature; $T_f=25^\circ\text{C}$, $I_0=0.01\text{ mol/l}$, $D=2.54\text{ cm}$, $\theta=100\text{ min}$.

를 가지므로 효과적인 반응기 형태임이 모사실험결과 관찰되어졌다. 그러나 모사실험결과에서 보여지는 바와 같이 모노머 전환율 60% 이상일 경우 gel-effect에 의한 급격한 모노머 전환율의 증가가 시작되어 최종전환율이 약 99%까지 도달함을 알 수 있다. 만약 실제 공정에서 이러한 일이 발생한다면 상당히 위험한 결과를 초래할 것이다. 그러므로 모노머 전환율이 60%가 넘지 않도록 냉각수 온도, 개시제 농도, 반응기 직경 등 공정변수 설정에 유의해야 한다. 본 연구 결과를 토대로 향후 실험실적 단계의 테스트를 거치지 않고 파일럿 단계의 최종 테스트로 본 공정의 타당성이 증명되면 상업화 공정도 가능 하리라 판단된다.

감 사

본 연구는 경기도 지역협력연구센터(KRRC)의 경원대학교 신소재 및 응용기술연구센터의 지원을 받아 이루어졌다.

사용기호

C_p : heat capacity [$\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{K}$]

D : inside tube diameter [cm]
 D_{ax} : axial dispersion coefficient [cm^2/min]
 h : heat transfer coefficient [$\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot ^\circ\text{K}$]
 $-\Delta H$: heat of reaction [cal/mol]
 I : initiator concentration [mol/l]
 k^* : thermal conductivity of polymer solution [$\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{min} \cdot ^\circ\text{K}$]
 k_d : initiator decomposition rate constant [min^{-1}]
 k_{fm} : rate constant for chain transfer to monomer [$\text{l}/\text{mol} \cdot \text{min}$]
 k_i : initiation rate constant [$\text{l}/\text{mol} \cdot \text{min}$]
 k_p : propagation rate constant [$\text{l}/\text{mol} \cdot \text{min}$]
 k_t : termination rate constant [$\text{l}/\text{mol} \cdot \text{min}$]
 L : total tubular reactor length [cm]
 M : monomer concentration [mol/l]
 M_0 : molecular weight of monomer [g/mol]
 M_n : dead polymer concentration with n repeating units [mol/l]
 \bar{M}_n : number average molecular weight [g/mol]
 \bar{M}_w : weight average molecular weight [g/mol]
 P_n : live polymer concentration with n repeating units [mol/l]
 $P(=\lambda_0^l)$: total concentration of live polymer radicals [mol/l]
 Pe : Peclet number
 R : primary radical concentration [mol/l]
 t : dimensionless time
 t' : time [min]
 T : reactor temperature [$^\circ\text{K}$]
 T_c : coolant temperature [$^\circ\text{K}$]
 u_z : axial velocity [cm/min]
 z : axial distance [cm]

그리스 문자

β : dimensionless heat of reaction
 γ : dimensionless heat transfer coefficient of tubular reactor
 θ : mean residence time [min]
 λ_k : k th moment of dead polymers [mol/l]
 λ_k^l : k th moment of live polymers [mol/l]
 ξ : dimensionless distance

참고문헌

1. Lynn, S.: *AIChE J.*, **23**(3), 387(1977).
2. Hamer, J. W. and Ray, W. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**(12), 3083(1986).
3. Yoon, W. J. and Choi, K. Y.: *Polym. Eng. and Sci.*, **36**(1), 65(1996).
4. Yoon, W. J.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 88(1996).
5. Crowley, T. J. and Choi, K. Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(5), 1419 (1997).
6. Brandrup, J. and Immergut, E. H.: "Polymer Handbook," 3rd ed., Wiley, New York(1989).
7. Friis, N. and Hamielec, A. E.: *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **24**(1976).
8. Schmidt, A. D., Clinch, T. A. and Ray, W. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**(3), 419(1984).
9. Brandrup, J. and Immergut, E. H.: "Polymer Handbook," 3rd ed., Wiley, New York(1990).