

산업용 폴리스틸렌 중합공정의 모델링

윤 원 중[†]

경원대학교 화학공학과
(2000년 5월 2일 접수, 2001년 1월 16일 채택)

Modeling of an Industrial Polystyrene Process

Won Jung Yoon[†]

Department of Chemical Engineering, Kyungwon University, Sungnam 461-701, Korea
(Received 2 May 2000; accepted 16 January 2001)

요 약

산업용 폴리스틸렌 피상중합공정에서의 반응기 모델에 관한 연구를 수행하였다. 산업용 연속 중합 반응기는 진단계 중합 반응기(CSTR), 수평의 여러 반응실로 되어 있는 주반응기 및 높은 점도의 고분자 유체를 이동하기 위한 관형반응기로 구성되어 있다. 본 연구에서 여러 반응실의 주반응기는 다단계 CSTR로 생각하였다. 산업용 연속 반응기 모델이 제시되었고, 현장 데이터와 비교되었다. 현장 데이터는 중합 속도와 고분자의 분자량에서 모델과 아주 만족스럽게 일치되었다. 제안된 반응기 모델은 높은 분자량을 가지는 고분자를 생산하기 위한 중합공정 조건을 찾을 수 있음을 보여 주고 있다.

Abstract – Modeling of a reactor for bulk styrene polymerization in industrial manufacturing processes has been studied. The continuous industrial reactor system was composed of three reactor units; a prepolymerization reactor(e.g. stirred tank reactors), a main reactor with horizontal multicompartmented reactors and a tubular reactor for transportation of the viscous polymerizing liquid. In this study, the multicompartmented reactor was assumed to be cascade of CSTRs. The industrial continuous reactor model was presented and its performance was compared with industrial data. The industrial data indicated that the model was quite satisfactory in describing the polymerization rate and polymer molecular weights. It was shown that the proposed reactor model could be used to find the polymerization process conditions to produce high molecular weight polymers.

Key words: Modeling, Polystyrene, Industrial Process

1. 서 론

지가이면서도 좋은 투명성, 경도를 가진 폴리스틸렌은 성형성이 좋아 여러 가지 제품의 내외장재로 널리 사용되고 있다. 또한 잘 부서지지 않는 HIPS(High Impact Polystyrene)와 ABS 수지 등 여러 가지 공중합체가 개발되어 사용되고 있는 고분자이다. 이러한 넓은 이용범위 때문에 대량생산이 필수적인 폴리스틸렌은 현재 과상, 현탁, 용액, 에멀전중합 등의 합성법이 있으나 특수한 경우를 제외하고는 대부분 과상중합과 현탁중합으로 생산되고 있다. 특히 과상중합의 경우는 발열반응열의 열전달 문제로 제어에 문제가 있지만 현탁중합보다 좋은 투명도와 순도 그리고 건조공정의 불필요 등 좋은 점을 가지고 있으며 또한 연속공정이 가능하다.

또한 적은 투자와 다양한 제품 생산이 용이한 회분식 반응기가 고분자 수지 생산을 위해서 사용되었으나 낮은 생산성과 제품의 균일성 면에서의 문제점으로 인하여 특수 grade를 제외하고는 연속 중합 방법으로의 전환이 이루어지고 있다. 연속 중합 반응기는 높은 생산성뿐만 아니라 제품의 질을 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나 고분자

연속 중합 반응기에서의 복잡한 속도론에 대한 이해와 비선형적인 반응기의 거동에 대한 연구가 필요하다. 다양한 고분자 수지 생산을 위해서 현장에서는 연속 중합 공정 중 용액, 에멀전 및 피상공정 등이 다양하게 선택되고 있다. 공정특성상 반응기가 선택되어지는 반응기의 형태는 고분자 반응의 특성[(i) 고분자 반응의 medium(homogeneous와 heterogeneous 및 낮은 점도와 높은 점도 등), (ii) 반응 생산성과 운전성, (iii) 고분자 물성의 조절]에 따라 선택될 수 있다. CSTR는 비닐계 고분자 생산(PS, PMMA, PVA 등)에 많이 사용되고 있는 반응기 형태로서, 본 연구에서는 과상중합법으로 실제의 제품을 대량 생산 중인 산업용 폴리스틸렌 연속 중합 공정을 대상으로 선택하였다. 기존의 폴리스틸렌 라디칼 중합의 경우 많은 연구가 수행되어 기본적인 속도식과 다양한 속도 상수들이 많이 보고되고 있다. 이러한 속도식과 속도 상수를 바탕으로 한 공정모사는 대부분 회분식반응기와 실험실 규모의 공정을 대상으로 이루어져 왔다[1-3]. 또한 많은 종류의 상업화된 소프트웨어가 개발되어 시판되고 있으나 현장에서 사용하여 신규 grade 생산을 위한 모델로 사용하기에는 위험성이 크다. 그러므로 산업 현장에서는 각자의 독자적인 모델을 개발하여 사용할 필요가 있으며 많은 선진 기업들은 자체적으로 개발된 모델을 통해서 신규 grade의 생산을 용이하게 하며 최적 조업 조건을 찾는 데 사용하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 자체

[†]E-mail: wjyoon@mail.kyungwon.ac.kr

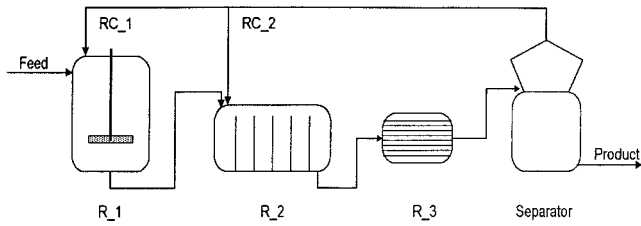


Fig. 1. Polystyrene reaction process.

적으로 모델을 수립하고 산업 현장의 한정된 공정자료를 이용하여 수립된 모델을 검증하고 최종적으로 모델을 이용하여 새로운 grade에 필요한 조업 조건을 찾는 방법을 설명하고 있다.

2. 대상공정

본 연구의 대상공정은 피상중합이며 연속중합공정으로 Fig. 1과 같이 1차 반응기 R_1, 2차 반응기 R_2, 3차 반응기 R_3가 직렬로 연결되어 있으며 마지막에 separator가 달려있다. 이중 separator를 제외한 반응기만을 대상으로 선정하였다. 원료는 R_1에 투입하여 R_2와 R_3를 거쳐 모노머 전환율 80%까지 생산되며 separator를 통하여 미반응 모노머는 다시 R_1과 R_2에 회수된다. 현재 제품의 생산시에 일반적 라디칼 중합방법에서 사용하는 개시제를 첨가하지 않고 모노머만을 투입하여 비닐계 모노머의 특징인 열분해에 의한 자유라디칼 개시반응으로 중합시킨다. 특히 스티렌은 다른 비닐계 모노머에 비하여 열분해가 많이 일어나 반응조건이 고온이라면 중합이 잘 이루어질 수 있다[4].

R_1은 CSTR로 이루어져 있다. 그러므로 다른 반응기에 비하여 상대적으로 부피가 크며 R_1의 온도조건은 약 135 °C정도인데 모노머의 개시반응이 일어나며 이때 만들어지는 고분자는 상당히 높은 평균분자량을 가진다. R_2 반응기는 수평의 여러 반응실로 구성되어 있으며, 주반응기로서 전환율 증가에 따른 gel-effect의 작용에 의하여 중합반응이 급진전하여 모노머 전환율이 약 75%정도에 도달한다. R_3는 마지막 반응기로서 전환율을 높이기보다는 separator에 앞서 반응물의 온도를 높여주는 히터의 역할을 한다. 전체 반응기의 온도범위는 130-200 °C정도로 상당히 높은데 이러한 온도범위는 폴리스티렌의 유리전이온도를 훨씬 상회하는 온도로 반응물과 생산물의 유동성을 높여주어 연속 공정이 가능토록 하고 있다. 또한 R_1반응기의 온도범위를 제외하고는 모노머 스티렌의 비등온도 145-146 °C보다 높은 온도에서 반응을 시키므로 반응기 내부의 압력을 높여 모노머의 비등을 막고 있다.

3. 모델수립

폴리스티렌 중합공정의 주요반응들은 Table 1에서 보는 바와 같다. 즉, (i)은 개시제분해에 의한 개시반응으로 실제 대상공정에서는 사용하고

Table 1. Kinetic scheme for PS polymerization

(i) $I \xrightarrow{k_d} 2R$
$R+M \xrightarrow{k_i} P_1$
(ii) $3M \xrightarrow{k_m} P_2$
(iii) $P_1+M \xrightarrow{k_p} P_2$
(iv) $P_n+M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$
(v) $P_n+M \xrightarrow{k_{fm}} M_n+P_1$
(vi) $P_n+P_m \xrightarrow{k_t} M_{n+m}$

있지는 않지만 개시제의 영향성을 알아보기 위하여 첨가하였다. (ii)는 모노머의 열분해에 의한 열분해개시반응, (iii)과 (iv)는 활성고분자에 모노머가 부가되는 성장반응, (v)는 활성고분자와 모노머와의 연쇄이동반응, (vi)는 활성고분자가 서로 결합으로 일어나는 정지반응이다. 일반적으로 정지반응은 결합(combination)과 불균등화(disproportionation)의 두 가지의 메커니즘을 가질 수 있으나 모노머 스티렌의 특성상 결합에 의한 정지반응이 지배적이므로 불균등화에 의한 정지반응은 무시한다. 여기서 P_n 은 n개의 단량체를 갖는 활성고분자를 의미하고 M_n 은 n개의 단량체를 갖는 비활성 고분자를 표시한다.

또한 평균분자량 계산을 위하여 모멘트 식을 다음과 같이 정의하면

$$\lambda_k^L = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad \lambda_k = \sum_{n=2}^{\infty} n^k M_n \quad (1)$$

λ_k^L 는 활성고분자의 k번째 모멘트를 λ_k 는 비활성고분자의 k번째 모멘트를 의미한다. 그러므로 수평균분자량과 무게평균분자량은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\bar{M}_n = M_0 \frac{\lambda_1^L + \lambda_1}{\lambda_0^L + \lambda_0} \quad \bar{M}_w = M_0 \frac{\lambda_2^L + \lambda_2}{\lambda_1^L + \lambda_1} \quad (2)$$

여기서 M_0 는 모노머의 분자량이다. 활성고분자의 농도는 비활성고분자의 농도보다 상대적으로 작기 때문에 평균분자량 계산에서 활성고분자의 항은 무시할 수 있을 정도로 작다. 그러므로 식 (2)를 다음과 같이 줄일 수 있다.

$$\bar{M}_n \approx M_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad \bar{M}_w \approx M_0 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (3)$$

이러한 평균분자량은 속도방정식과 동적 분자량 모멘트식을 동시에 풀어서 얻을 수 있다.

R_1반응기는 전형적인 CSTR(Continuous Stirred Tank Reactor)이다. CSTR은 여러 반응기중 회분식 반응기와 더불어 실제로 널리 사용되고 있으며 연속반응기의 대표적인 형태로 인식되었다. 일반적인 CSTR의 모델식은 연속적인 입력과 출력이 있고 축적량이 없는 정상상태를 가정한 대수방정식 모델이 수립되어 진다. 그러나 본 연구에서는 정상상태까지의 동적 거동을 알 수 있고 여러 개의 반응기가 연결된 복잡한 공정에서 기본적인 입출력을 명확하게 구분할 수 있는 동적모델로 유도하였다[5].

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\theta_1} (M_f - M) - k_m M^3 - k_p MP - k_{fm} MP \quad (4)$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{\theta_1} (I_f - I) - k_p I \quad (5)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \frac{1}{\theta_1} (\lambda_{0f} - \lambda_0) + k_{fm} M (P - P_1) + \frac{k_t}{2} PP \quad (6)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{1}{\theta_1} (\lambda_{1f} - \lambda_1) + k_{fm} M (\lambda_1^L - P_1) + k_t P \lambda_1^L \quad (7)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{1}{\theta_1} (\lambda_{2f} - \lambda_2) + k_{fm} M (\lambda_2^L - P_1) + k_t (P \lambda_2^L + \lambda_1^L \lambda_1^L) \quad (8)$$

활성고분자의 모멘트계산은 위에 유도된 바와 같이 미분방정식 형태로 사용할 경우 반응초기에 개시제 라디칼의 분해와 모노머의 열분해에 따른 급격한 변화에 따라 상당히 경직한 해를 얻게 된다. 이러한 경직성을 보이는 미분방정식은 미분방정식의 해에 오차를 유발할 소지가 많으며 미분방정식 풀이에 어려움을 주게 한다. 이러한 어려움을 극복하며 또한 방정식 자체도 간단하게 만들 수 있는 가상정상상태(Quasi Steady State Assumption 이하 QSSA라 약함)이론을 도입하였다. QSSA를 적용한 활성고분자의 모멘트 계산시 입출력항의 영향이 상대적으로 작아 입

출력형의 생략을 무리 없이 적용할 수 있다. 정리하면 다음과 같다.

$$P = \left(\frac{2k_m M^3 + 2f_i k_d I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$\lambda_1^L = \frac{2k_m M^3 + 2f_i k_d I + k_p MP + k_{fm} MP}{k_t P + k_{fm} M} \quad (10)$$

$$\lambda_2^L = \frac{2k_m M^3 + 2f_i k_d I + k_p M(P + 2\lambda_1^L) + k_{fm} MP}{k_t P + k_{fm} M} \quad (11)$$

R₂반응기는 내부에 약한 분리막으로 여러 개의 방으로 나누어진 특수한 반응기이다. 이러한 반응기 형태를 어떠한 모델을 이용하여 모델을 수립할 것인가 이것은 중요한 연구 과제일 수 있다. 본 연구에서는 N개의 CSTR을 직렬로 연결하는 다단계 CSTR로 고려하였다. 모델식은 다음과 같다.

$$\frac{dM^n}{dt} = \frac{1}{\theta_2^n} (M^{n-1} - M^n) - k_m (M^n)^3 - k_p M^n P^n - k_{fm} M^n P^n \quad (12)$$

$$\frac{dI^n}{dt} = \frac{1}{\theta_2^n} (I^{n-1} - I^n) - k_d I^n \quad (13)$$

$$\frac{d\lambda_0^n}{dt} = \frac{1}{\theta_2^n} (\lambda_0^{n-1} - \lambda_0^n) + k_{fm} M^n (P^n - P_1^n) + \frac{k_t}{2} P^n P^n \quad (14)$$

$$\frac{d\lambda_1^n}{dt} = \frac{1}{\theta_2^n} (\lambda_1^{n-1} - \lambda_1^n) + k_{fm} M (\lambda_1^{nL} - P_1^n) + k_t P^n \lambda_1^{nL} \quad (15)$$

$$\frac{d\lambda_2^n}{dt} = \frac{1}{\theta_2^n} (\lambda_2^{n-1} - \lambda_2^n) + k_{fm} M (\lambda_2^{nL} - P_1^n) + k_t (P^n \lambda_2^{nL} + \lambda_1^n \lambda_1^{nL}) \quad (16)$$

$$P^n = \left(\frac{2k_m (M^n)^3 + 2f_i k_d I^n}{k_t} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$\lambda_1^{nL} = \frac{2k_m (M^n)^3 + 2f_i k_d I^n + k_p M^n P^n + k_{fm} M^n P^n}{k_t P^n + k_{fm} M^n} \quad (18)$$

$$\lambda_2^{nL} = \frac{2k_m (M^n)^3 + 2f_i k_d I^n + k_p M^n (P^n + 2\lambda_1^{nL}) + k_{fm} M^n P^n}{k_t P^n + k_{fm} M^n} \quad (19)$$

여기서 뒀첨자 n은 n번째 반응기를 나타내며 n은 1부터 N까지이고 n=0의 조건은 R₁반응기의 출구조건을 나타낸다.

R₃반응기는 관형반응기이다. 이러한 관형반응기는 반경 방향의 속도 차이에 의한 2차원 모델이 타당하나 본 R₃반응기는 이러한 축방향 분산을 막기 위하여 다중통과 열교환기(multipass heat exchanger)의 형태로 관의 갯수를 늘리고 관의 직경을 줄여 반응물의 흐름을 플러그형태에 유사하게 만들어 PFR(Plug Flow Reactor)로 가정이 가능하다. CSTR과 함께 연속반응기의 대표적인 반응기인 PFR는 모델식을 입구에서부터 출구까지 반응기의 거리(z)에 대한 미분방정식을 유도할 수 있다. 일반적으로 거리에 대하여 유도된 방정식들을 식 (20)과 같이 반응기 부피와 부피유속을 이용하여 체류시간에 대한 미분방정식으로 바꾸어 정리하면 다음과 같다.

$$\theta_3 = \frac{V_3}{q_3} = \frac{Az}{q_3} \quad (20)$$

$$\frac{dM}{d\theta_3} = -k_m M^3 - k_p MP - k_{fm} MP \quad (21)$$

$$\frac{dI}{d\theta_3} = -k_d I \quad (22)$$

Table 2. Kinetic rate data and gel-effect correlation

	[ref.]
$k_m = 1.38 \times 10^8 \exp(-15005/T)$	[a]
$k_p = 3.9654 \times \exp(-2600/T)$	[b]
$k_0 = 7.53 \times 10^{10} \exp(-844/T)$	[b]
$k_t = g_t \cdot k_0$	
$g_t = \exp[-x A_2 \exp(A_1/T)]$	at $T \leq 130^\circ\text{C}$ and all x [c]
$g_t = \exp[-x A_2 \exp(A_1/403)]$	at $T > 130^\circ\text{C}$ and $x < 0.65$ [c]
$g_t = \exp[-x A_2 \exp(A_1/T)]$	at $T > 130^\circ\text{C}$ and $x \geq 0.65$ [c]
$A_1 = 1000x$	
$A_2 = 4.42549 \exp(-1.9837x)$	
[a] Hui and Hamielec[1972]	
[b] Brandup and Immergut[1989]	
[c] Peng[1990]	

$$\frac{d\lambda_0}{d\theta_3} = k_{fm} M (P - P_1) + \frac{k_t}{2} PP \quad (23)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\theta_3} = k_{fm} M (\lambda_1^L - P_1) + k_t P \lambda_1^L \quad (24)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\theta_3} = k_{fm} M (\lambda_2^L - P_1) + k_t (P \lambda_2^L + \lambda_1^L \lambda_1^L) \quad (25)$$

또한 활성고분자의 모멘트 역시 QSSA를 도입하여 유도하면 식 (9)-(11)과 같이 나타난다.

이렇게 유도된 모델식은 전체 반응공정을 동적 모델링하는데 문제점을 가지고 있는데, CSTR반응기의 모델은 시간을 독립변수로 하는 미분방정식으로 유도되며 PFR반응기는 체류시간(거리)을 독립변수로 하는 미분방정식이 유도된다. 즉 R₁, R₂, R₃반응기를 동시에 풀려면 실제시간에 대한 적분구간마다 R₃반응기를 체류시간에 대하여 다시 풀어야 하는 수치 해석적 문제를 가지고 있다. 이러한 방법에 의하여 모사를 할 경우 너무 많은 시간을 필요로 한다. 그러므로 상대적으로 중요성이 떨어지는 R₃반응기는 동시에 풀지 않고 R₁, R₂반응기가 정상상태에 도달후 정상상태값으로 R₃반응기를 마지막 한번만 계산하는 방법을 택하여 모사하였다.

모사에 사용 한 속도상수는 Peng[7]이 제안한 속도상수를 사용하였다. 또한 폴리스티렌 중합시 gel-effect는 폴리메틸메타아크릴레이트의 중합시 보다는 약하지만 전환율에 상당한 영향을 미치며 특히 피상중합에서는 더욱더 gel-effect가 강하게 나타난다. Peng은 자신의 연구에서 gel-effect의 효과를 종결반응 속도상수와 결부시켜 아래와 같이 제시하였으며 Table 2에 표시하였다.

4. 모사실험결과 및 고찰

산업용으로 실제 폴리스티렌을 생산하는 공정에서 본 연구에서 수립된 반응기 모델을 검증하는 작업이 우선적으로 수행되었다. 일반적으로 산업 현장에서 연속반응기를 사용하여 고분자 제품을 생산할 때 몇 가지의 grade를 선정하고, 반응기 주변 장치(예, 펌프 등)의 용량의 한계를 가지고 있기 때문에 보통 반응 조건을 서로 다르게 하면서 단량체의 전환율을 일정하게 유지하는 방법을 사용한다. Table 3에서는 실제로 폴리스티렌을 생산하는 반응 조건을 표시하고 있다. 이러한 서로 다른 반응 조건에서 제품을 생산하지만 Fig. 2에서 ●로 표시되는 마와 같이 각 Case별 같은 단량체의 전환율을 갖는다. 여기서 ●는 각 반응기를 떠날 때의 출구에서의 단량체의 전환율을 의미한다. 또한 Fig. 2에 표시되는 각각의 선들은 본 연구에서 수립된 모델을 계산한 모사실험결과이다. Fig. 2에서 관찰할 수 있듯이 각 grade의 반응 조건의 Case별마다 다소의 차이를 보이고 있으나 대체로 현장에서의 생산 공정에서 얻은 실질

Table 3. Process condition of each case

Process parameter	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Feed temperature[°C]	40.0	45.0	49.0	50.0	45.0
R_1 residence time[min]	136.25	126.43	122.76	147.24	150.47
R_2 residence time[min]	65.89	61.03	59.33	73.23	74.81
R_3 residence time[min]	9.66	10.07	9.79	12.08	12.35
R_1 reaction temperature[°C]	136.0	135.0	135.0	134.0	133.0
R_2 reaction temperature[°C]	188.0	188.0	194.0	168.0	166.0
R_3 reaction temperature[°C]	193.0	192.0	202.0	172.0	168.0

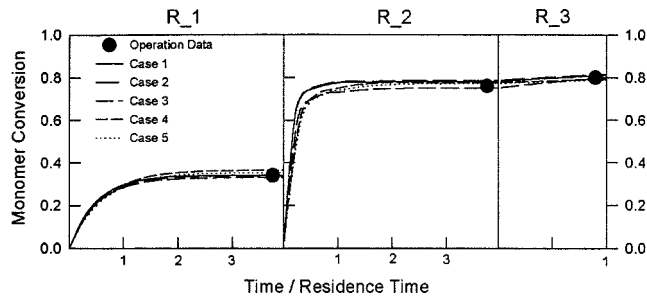


Fig. 2. Simulation results of five cases.

적인 데이터와 잘 일치되고 있다. 특히 R_2반응기를 N개의 CSTR을 직렬로 연결하는 다단계 CSTR 반응기 모델이 좋은 모델임을 보여 주고 있다. 그러나 평균분자량을 문헌에 있는 단량체와의 연쇄이동 속도상수 (k_{fm}) 사용하였을 때에는 모델에서의 모사실험결과와 현장 데이터와의 상당한 오차를 가졌다. 그러므로 현 공정과 모델을 일치시키기 위해서 파라미터 추정을 하였다. 대상 파라미터는 공정의 단순성과 공정의 신뢰성을 위하여 단량체와의 연쇄이동 속도상수만으로 고정하였다. 단량체와의 연쇄이동 속도상수(k_{fm})를 Arrhenius의 속도상수의 형태로 fitting 하면 다음과 같다.

$$k_{fm} = 5.676 \times 10^8 \exp(-6822.78/T)$$

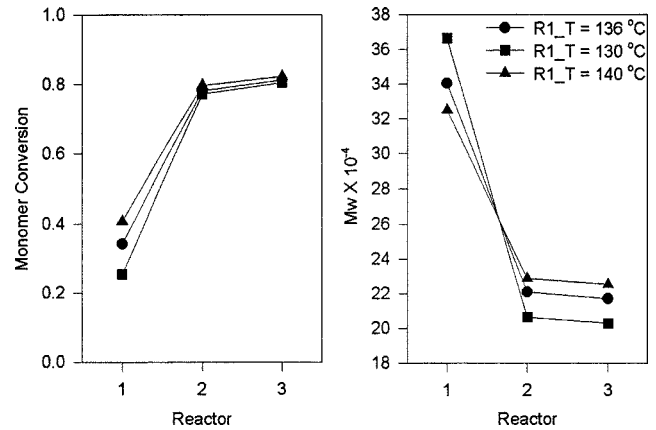
이와 같은 fitting 결과를 이용하여 모델에 대입 모사해 보면 결과는 Table 4에 나타나는 바와 같이 수평균분자량(\bar{M}_n)과 무게평균분자량(\bar{M}_w) 모두 현장에서 직접 얻은 데이터와 모사실험결과가 모든 grade의 경우에 비교적 잘 일치한다고 할 수 있다. 그러므로 수립된 모델이 Fig. 2에서의 단량체 전환율과 Table 4에서의 평균분자량의 현장자료와 모사실험결과와의 일치를 토대로 모델이 검증되었다고 할 수 있다.

이와 같이 현장 자료를 토대로 검증된 모델을 이용하여 다양한 공정 모사실험이 가능하다. 본 연구에서는 고분자 물성중 기계적 강도에 가장 중요한 요인인 평균분자량이 큰 고분자를 생산할 수 있는 방안에 초점을 맞추었다.

일반적으로 반응 온도를 낮추면 평균분자량이 큰 고분자 생산이 가능하다. 그러나 반응 온도가 낮으므로 인하여 생산량이 현저히 떨어지므로 경제적인 측면으로 볼 때 고평균분자량을 가지는 고분자 생산이 현실적으로 어려움이 있다. 그러므로 본 연구에서는 수립된 모델을 이용하여 고분자 생산량의 감소 없이 평균분자량을 높일 수 있는 공정 조건을 제시하고자 하였다. 실제 생산 공정에서 변화가 용이하고 공장의 장

Table 4. Reference results and calculated results

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Reference \bar{M}_n	90000	90000	63000	119000	122000
Calculated \bar{M}_n	86528	86313	79897	119665	122972
Reference \bar{M}_w	216000	216000	197000	247000	256000
Calculated \bar{M}_w	208707	209218	208949	255489	260485

Fig. 3. Effect of R_1 reaction temperature change on conversion and M_w in each reactor.

치에 부담이 적은 변수를 설정하여 3가지 경우에 대하여 모사실험을 수행하였다.

Case 1: R_1반응기의 온도 변화

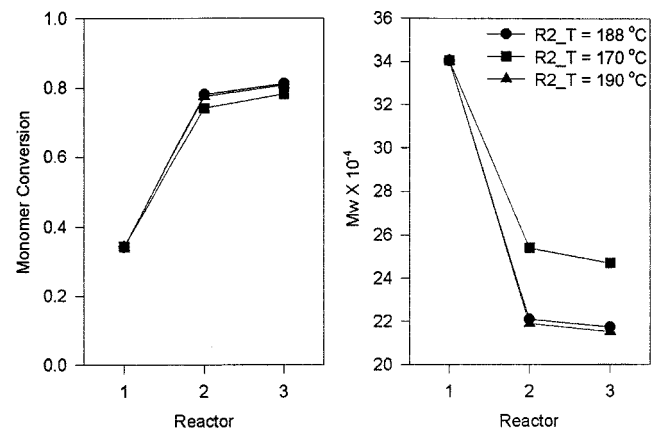
R_1반응기의 온도를 변화시켜 보았다. 대상 조업 조건의 Table 2에 나와있는 Case 1을 기준으로 설정하였다. 온도의 변화는 약 5°C 정도로 130°C와 140°C를 변화시켜 모사한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 그림에 나타난 결과는 최종 정상상태에 도달한 결과 값으로 x축은 각 반응기의 출구에서의 단량체 전환율을 나타낸다. 기준온도 136°C인 ●와 비교하여 볼 때 R_1반응기의 온도 변화에 따라 R_3반응기로 나오는 최종 반응물의 전환율은 그다지 변화가 없으나 R_1반응기에서의 전환율과 최종 생산물의 평균분자량이 증가함을 알 수 있다.

Case 2: R_2반응기의 온도변화

R_2반응기의 온도변화 모사에서 대상 조업조건은 Case 1으로 설정하였다. 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. 기준온도 188°C보다 온도가 낮아수록 분자량이 증가함을 알 수 있다. 그러나 이 경우에는 전환율이 5%정도 떨어지므로 생산성이 떨어져서 현장에서 채택하기가 어려울 것으로 판단된다.

Case 3: R_1반응기에 개시제 투여

현 대상공정은 개시제없이 모노머의 열분해에 의해서만 반응이 진행되나 개시제의 투여에 대한 타당성 검토를 위하여 모사 실험을 수행하였다. 투여대상 개시제는 일반적으로 많이 사용되어지는 TBPB(t-butyl

Fig. 4. Effect of R_2 temperature change on conversion and M_w in each reactor.

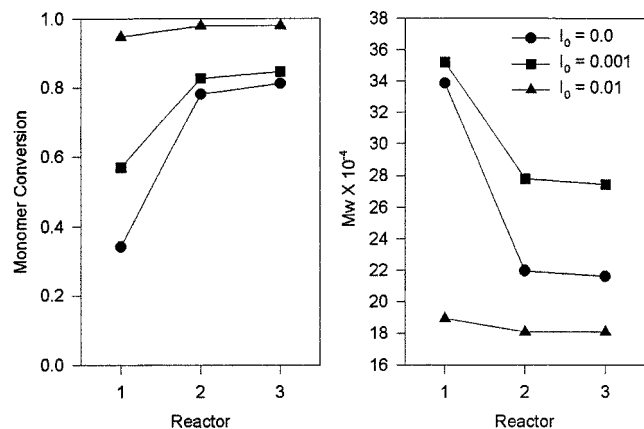


Fig. 5. Effect of initiator feed rate change on conversion and M_w of each reactor.

perbenzoate)로 반감기가 120 °C에서 약 85분 정도인 개시제이며 개시제의 efficiency factor f 는 0.5로 선정하였다[7]. 대상 조업조건은 Case 1으로 모사하였다. 결과는 Fig. 5와 같다. Case 1에서 첫 번째 반응기(R_1)에서의 반응온도 136 °C에서는 개시제가 83% 분해하고, 두 번째 R_2 반응기에서의 반응온도 188 °C에서는 개시제가 100% 분해한다. 우선 개시제 투여농도 0.01 mol/L인 ▲는 R_1반응기에서 이미 전환율 95%이므로 실제공정에서는 반응물의 이송문제, 급격한 발열량 등으로 사실상 불가능한 조업조건임을 나타낸다. 그러나 개시제 투여농도 0.001 mol/L인 ■는 R_1반응기에서 약간의 전환율이 상승되나 평균분자량이 상당히 높아짐을 알 수 있다.

일반적으로 반응 온도를 높이거나 개시제를 사용하면 평균분자량이 떨어지지만 본 모사실험결과로부터 전혀 기대하지 않았던 결과를 얻을 수 있다. 즉 모사실험결과에서 관찰할 수 있듯이 첫 번째 반응기(R_1)의 반응온도를 약간 높이든지 또는 개시제를 미량 사용시 최종제품에서의 전환율을 기존 조건과 일정하게 유지하면서 평균분자량을 높일 수 있을 것이다. 그 이유를 생각해 보면 축중합반응에서는 반응초기에 단량체가 중합을 시작하여 반응이 진행됨에 따라 꾸준히 고분자의 분자량이 증가한다. 그러나 자유라디칼 반응에서는 반응 초기에 평균분자량이 결정되어 연속적인 반응기 체제에서는 마치 첫 번째 반응기(R-1)에서 형성된 고분자의 양과 두 번째 반응기에서 형성된 고분자의 양이 혼합되어서 최종제품의 고분자의 분자량을 형성할 것이다. 세 번째의 plug 반응기에서는 이미 모노머의 전환율이 상당히 진행되어서 신규의 새로운 고분자의 형성보다는 성장반응이 주로 일어나므로 평균분자량의 값을 결정하는데 미치는 영향이 작을 것이다. 그러므로 모사실험 결과로부터 연속적인 중합반응에서 첫 번째 반응기와 두 번째 반응기 사이에서의 전환율을 조절하는 방법에 의하여 최종 전환율 또는 생산량의 희생없이 평균분자량을 제한적 범위에서 높일 수 있다. Fig. 3과 5의 비교에서 알 수 있듯이 첫 번째 반응기에 반응 온도를 약간 올려주는 것보다 약간의 개시제를 사용하는 것이 보다 효과적인 방법이다.

5. 결 론

현장자료와 fitting후 모사결과는 Fig. 2와 Table 4와 같이 Case별 온도 조건과 각 반응기별 체류시간이 다름에도 불구하고 단량체의 전환율과 평균 분자량에서 상당히 잘 일치함을 알 수 있다. R-2반응기를 다단계 CSTR이 N개가 직렬로 연결되어 있다고 생각한 모델 수립 방법이 좋은 모델임을 생산 현장 데이터와 모델과의 만족스러운 일치를 보여 주고 있다. 또한 검증된 모델에 의한 모사실험결과 R_1반응기에서 전환율을 좀더 높여 R_2반응기로 가져가면 최종 전환율에 그다지 상관없이 분자

량이 증가함을 나타내고 있다. 구체적으로 R_1반응기의 온도를 높여주거나 적당한 양의 개시제 투여시 R_1반응기의 전환율을 증가시키며 R_1반응기에서 생산된 평균분자량이 높은 고분자가 최종 평균분자량에 영향을 미쳐 최종 평균분자량은 증가한다. 또한 R_1반응기의 전환율에 상관없이 최종 전환율을 결정짓는 반응기는 R_2반응기로 최종 전환율은 R_2반응기의 조건으로 조절할 수 있을 것으로 보여진다.

특성화된 산업용 폴리스티렌 공정 모사기 개발을 위하여 직렬로 연결된 반응기를 각각 동특성을 고려한 모델로 개발하였으며 현장자료와의 fitting으로 특정공정에 맞게 특성화 시켰다. 개발된 모사기를 이용하여 본 연구에서 행하여진 모사뿐만 아니라 반응기 온도, 부피유량 증감 등 다양한 운전조건에 따른 모노머 전환율과 평균 분자량 등을 예측할 수 있어 공정 최적화 및 생산량증가에 기여할 수 있으리라 생각된다.

감 사

본 연구는 1999년 경원대학교 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다.

사용기호

A	: 3rd reactor cross section [m ²]
f_i	: initiator efficiency factor
g_t	: gel effect parameter
I	: initiator concentration(TBPB) [mol/L]
k_d	: initiator decomposition rate constant [min ⁻¹]
k_{fm}	: chain transfer to monomer constant [L/mol · min]
k_i	: initiation rate constant [L/mol · min]
k_m	: thermal initiation rate constant [L ² /mol · min]
k_p	: propagation rate constant [L/mol · min]
k_{t0}	: combination termination rate constant at zero monomer conversion [L/mol · min]
k_t	: combination termination rate constant [L/mol · min]
M	: monomer concentration [mol/L]
M_0	: molecular weight of monomer [g/mol]
\overline{M}_n	: dead polymer concentration with n repeating units [mol/L]
\overline{M}_n	: number average molecular weight [g/mol]
\overline{M}_w	: weight average molecular weight [g/mol]
P	: total concentration of live polymer radicals [mol/L]
P_n	: live polymer concentration with n repeating units [mol/L]
q_3	: 3th reactor volume flow rate [m ³ /min]
R	: primary radical concentration [mol/L]
R_1	: 1th reactor
R_2	: 2th reactor
R_1	: 3th reactor
t	: reaction time [min]
T	: temperature [K]
V_3	: 3th reactor volume [m ³]
x	: monomer conversion
z	: 3rd reactor length [m]

그리스 문자

λ_k	: kth moment of dead polymers
λ_k^L	: kth moment of live polymers
θ_k	: kth reactor residence time [min]

상첨자

n : room number of 2nd reactor

하첨자

f : feed

참고문헌

1. Ray, W. H.: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C8**(1), 1(1972).
2. Schork, F. J., Desphande, P. B. and Leffew, K. W.: "Control of Polymerization Reactors," Marcel-Dekker, New York(1993).
3. Husain, A. and Hamielec, A. E.: *AIChE Symp. Ser.*, **72**, 112(1976).
4. Hui, A. W. and Hamielec, A. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749(1972).
5. Yoon, W. J.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 88(1996).
6. Brandrup, J. and Immergut, E. H.: "Polymer Handbook," 3rd Edn, Wiley, New York(1989).
7. Peng, F. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1289(1990).
8. Kim, K. J., Alexander, J. C. and Choi, K. Y.: *Polym. Eng. Sci.*, **30**(5), 279(1990).