

## Ziegler-Natta 촉매 및 Metallocene 촉매로 제조된 PE 입자의 유동층에서의 공극률 특성

조홍일 · 양동현 · 한귀영<sup>†</sup> · 안귀룡\*

성균관대학교 화학공학과

\*한화석유화학

(2001년 7월 12일 접수, 2001년 8월 29일 채택)

## Characteristics of Bed Voidage in a Fluidized Bed of Polyethylene Particles Polymerized by Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts

Hongil Cho, Donghyun Yang, Guiyoung Han<sup>†</sup> and Guiryong Ahn\*

Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon 440-746, Korea

\*Hanwha Petrochemical Co., Daejeon 305-345, Korea

(Received 12 July 2001; accepted 29 August 2001)

### 요 약

Ziegler-Natta 및 Metallocene 촉매로 기상유동층에서 중합된 polyethylene 입자의 공극률 특성을 높이 50 cm, 직경 7 cm의 유동층 실험장치에서 관찰하였다. 기체유속이 최소유동화 속도에서 난류유동화 속도까지 변화할 때 유동층 내의 평균 공극률은 Metallocene 촉매로 중합된 PE의 경우 0.4-0.65이었고, Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE의 경우 0.4-0.85이었다. 입도 분포가 비교적 넓은 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE가 Metallocene 촉매로 중합된 PE 보다 압력변동의 폭이 작았으며, Metallocene 촉매로 중합된 PE에 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE를 첨가함에 따라 압력변동의 폭이 감소하면서 공극률은 증가하였다.

**Abstract** – The characteristics of bed voidage in a fluidized bed of polyethylene particles polymerized by Metallocene and Ziegler-Natta catalysts were investigated in a fluidized bed of 7 cm I.D. and 50 cm in height. The average bed voidage for the ranges of gas velocity from minimum fluidization velocity to turbulent fluidization velocity were 0.4-0.65 for PE with Metallocene catalyst and 0.4-0.85 for PE with Ziegler-Natta catalyst. The pressure fluctuations were smaller for PE with Ziegler-Natta catalyst than that with Metallocene catalyst. The addition of PE with Ziegler-Natta catalyst to the PE with Metallocene catalyst reduced the pressure fluctuations and increased the bed voidage.

Key words: Bed Voidage, Pressure Fluctuation, Polyethylene Particle

### 1. 서 론

유동층은 정유공장에서 원유의 크래킹 반응, 그리고 석탄의 연소, 가스화 및 소각장치로 주로 사용이 되어왔다. 또한 석유화학공장에서는 LDPE, LLDPE를 중합하는 반응기로 사용이 되어왔으며, 대표적으로 UNIPOL 공정이 있다. 최근에 기존의 PE 중합촉매로 사용되어온 Ziegler-Natta 촉매의 단점을 보완할 수 있는 Metallocene 촉매가 개발이 되어서 유동층 PE 중합에 적용하려는 연구가 증점적으로 연구되고 있다[1]. 새로운 Metallocene 촉매로 중합된 PE는 기존의 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE와는 입자의 밀도, 그리고 입도분포에서 큰 차이를 보이고 있다. 따라서 새로 개발된 Metallocene 촉매를 이용한 PE중합 기상 유동

층 반응기의 안정적인 조업을 위해서는 유동층 반응기내에서 입자의 거동특성을 이해하는 것이 필수적이다. 즉 촉매 변경에 따라서 중합되는 PE 입자의 물리적 성질이 변화하는데, 이러한 입자의 물리적 성질의 변화는 유동층의 수력학적 특성의 변화를 가져올 것으로 예상된다. 따라서, PE중합 촉매의 변경에 따른 유동층 내에서의 공극률 변화, 압력변동, 유동영역의 전이에 따른 전이속도의 변화 등을 살펴보는 것은 새로운 촉매 사용에 따른 유동현상을 이해하는데 필수적인 자료가 될 것이다.

유동층에서는 기체 유속을 증가시키에 따라 층 내의 다른 유동화 영역이 나타나고 각 유동영역에서 다른 흐름 특성을 보인다. 유동층 내 압력 요동은 유동층의 기하학적 형태, 층 내부의 압력, 입자의 물성 및 유체의 흐름 형태와 조건등에 영향을 받는다[2-5]. 일반적으로 유동층 연구에서는 석탄, 철광석, 모래 등 밀도가 1.0 이상인 고체입자를 주로 다루어왔고 본 연구에서 사용된 PE 같은 밀도가 1.0 보다 작은 입자에 대한 연구는 미미한 상황이다. 최근에 유동층을 이용한 PE 중합공정이 예

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ghyhan@skku.ac.kr

너지 효율면에서 각광을 받으면서 고분자 입자의 유동특성에 관한 연구가 조금씩 이루어지고 있다[6, 7]. 본 연구에서는 한화석유화학에서 새로이 개발한 Metallocene 촉매로 중합된 PE 입자와 기존의 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 입자를 사용하여 유속변화에 따른 유동층에서의 공극률, 압력변동을 비교 실험하고자 한다. 아울러 실제 기상 유동층 PE 중합 공정에서 다른 grade의 제품을 생산하기 위해 중합과정에서 촉매를 바꿈으로 인해서 유동층 내에서 다른 촉매로 중합된 PE가 존재하게 된다. 이와같은 경우를 고려하여, 본 연구에서는 Metallocene 촉매와 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 입자에 대해서 각기 다른 비율로 입자들을 섞은 후 유동층 내에서의 유동특성을 관찰하고자 한다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 크게 공기 주입부와 유동층, 그리고 사이클론으로 구성되었고, 유동층은 직경 7 cm, 높이 50 cm이며 내부흐름의 관찰이 가능하도록 아크릴 관으로 제작되었다. 유동화 기체인 공기는 blower를 사용하여 유동층 내로 공급하였으며, 분산판 밑에 50 micron의 screen을 부착하여 입자의 이탈을 방지하였다. 초기 층 높이는 35.3 cm로 전체 유동층의 약 70% 정도 되게 하였다. 층 전체 압력변동은 분산판 바로 위와 분산판으로부터 33 cm위에 압력탭을 설치하여 차압형태로 압력신호를 수집하였다. 압력변환기(차압형, Cole-Parmer Co.)로 측정된 압력신호는 A/D 변환기(KEITHLEY Co., Model: DAS 800)를 거쳐 컴퓨터에 저장되었다. 각 실험조건에서 100 Hz의 샘플링 속도로 60초 동안 6,000개의 압

력신호를 저장하였다. 층 물질로 사용된 PE입자는 Metallocene 촉매로 중합된 PE의 경우, 평균 직경은 554  $\mu\text{m}$ 이었으며, Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 입자는 542  $\mu\text{m}$ 이었다. 한편 실험에 사용된 PE입자의 밀도는 Metallocene 촉매로 중합된 PE의 경우 0.80  $\text{g/cm}^3$ 이었으며, Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE는 0.65  $\text{g/cm}^3$ 이었다. 예비실험에서 얻어진 최소유동화 속도는 Metallocene 촉매의 경우 0.089 m/s였으며, Ziegler-Natta 촉매의 경우 0.072 m/s로 측정되었다. 본 연구에서 사용된 입자 크기의 분포는 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험에서는 입자분포의 영향도 알아보기 위하여 유동층 중합반응기에서 얻어진 입자분포를 넓은 입자분포(wide distribution; WD) PE라 하고, 이 입자를 sieve로 다시 쳐서 좁은 입자분포의 PE 샘플을 마련하였으며, 이것을 좁은 입자분포(Narrow Distribution; ND) PE라 하였다. 유동특성 실험은 상온(20  $^{\circ}\text{C}$ ), 상압(1 atm)에서 PE입자를 column 부피의 약 70%를 채운 후 고정층 상태에서부터 최소 유동화 속도의 약 8배에 해당하는 난류 유동화 전이 영역까지 층내의 압력변동을 관찰하였다. Blower를 작동시키고 공기유속을 밸브 및 유량계로 조절하여 각 실험 조건에 맞춘 후, 컴퓨터에 나타나는 압력의 신호가 stationary 조건을 만족하고 눈으로 보여지는 층의 유동화 상태가 일정한 패턴을 가지는 정상상태에 도달하였을 때, 각 압력탭에서 측정된 압력 변동의 값을 컴퓨터에 저장하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일정한 기체 유속에서 유동층 내 압력변동 자료는 유동층 공극률, slug flow 유무, 그리고 유동특성을 이해하는데 중요한 자료를 제공한다[8]. Fig. 3과 4는 유속 증가에 따른 유동층 내의 압력변동 신호를 Metallocene 촉매, 그리고 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 입자에 대하여 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 Metallocene 촉매로 중합된 PE 입자가 Ziegler-Natta 촉매로 제조된 PE 입자보다 압력변동이 심하게 나타남을 볼 수 있다. 이것은 같은 PE라고 하여도 중합촉매에 따라서 입자의 물리적 특성, 예를 들면 입자의 구형도, 입도분포의 차이에 기인하는 것으로 여겨지며, Metallocene 촉매로 중합된 PE의 경우 입도 분포가 매우 좁아서 넓은 입도분포를 가지는 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 보다 유동영역의 급격한 변화에 기인한 것으로 이러한 현상이 발생되었다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 3과 4는 PE가 유속의 증가에 따라서 기포유동, slugging, 그리고 난류유동으로 유동영역이 바뀌고 있음을 보여준다. 또한 Fig. 3의 Metallocene 촉매로 중합된 PE의 경우 유속이 0.3-0.5 m/s의 범위에서 매우 규칙적인 slug가 발생됨을 알 수 있으며, 초기 유동화 속도의 8배 정도의 유속에서 기포나 slug가 깨지면서 압력변동의 폭이 작아지고 또한 불규칙적인 압력변동 신호가 발생하면서 난류유동 영역으로 유동영역이 바뀔을 알 수 있다. 한편 Fig. 4의 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE의 경우 앞의 Metallocene 촉매의 경우보다 유동영역의 전이가 완만하게 나타나고 있으며, 난류유동으로의 전이속도도 최소 유동화 속도의 9배 정도에서 발생함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE의 경우 입도분포가 상대적으로 넓기 때문에 일정 유속에서 입자의 크기 차이에 따른 유동영역의 혼합이 다소 일어나기 때문으로 여겨진다.

PE 입자층을 통한 기체의 흐름으로 발생하는 유동층 전체에 걸친 평균 압력강하를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Metallocene 촉매로 제조된 입자가 전반적으로 더 큰 압력강하가 일어났다. 이것은 유동층 전체의 압력은 입자의 무게에 의하여 크게 좌우가 되며, Metallocene 촉매로 중합된 PE의 밀도가 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 보다 크기 때문이다. 또한 같은 촉매로 중합된 PE의 경우, 같은 평균 크기를 가지는 입자에서 평균 압력강하에 대한 입도 분포의 영향은 별로 없는 것으로 나타났다.

유동층 조업에서 유동특성을 이해하는 또 하나의 중요 변수는 유동층

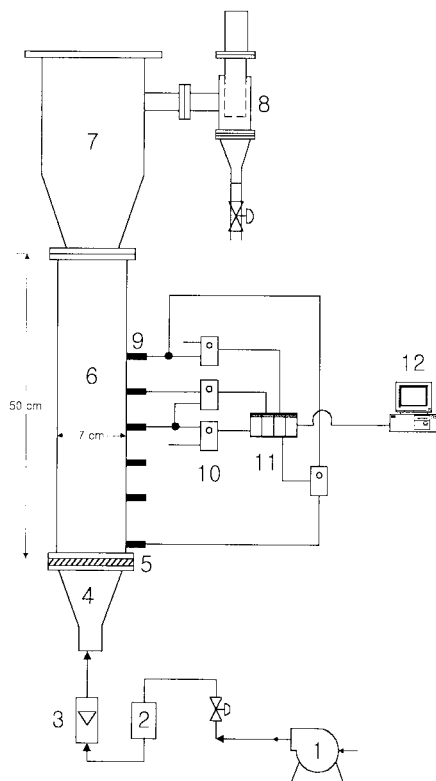


Fig. 1. Schematic diagram of experimental test set-up.

- |                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| 1. Blower              | 7. Disengaging section  |
| 2. Filter & Regulator  | 8. Cyclone separator    |
| 3. Rotameter           | 9. Pressure tap         |
| 4. Calming section     | 10. Pressure transducer |
| 5. Distribution plate  | 11. A/D converter       |
| 6. Fluidization column | 12. PC                  |

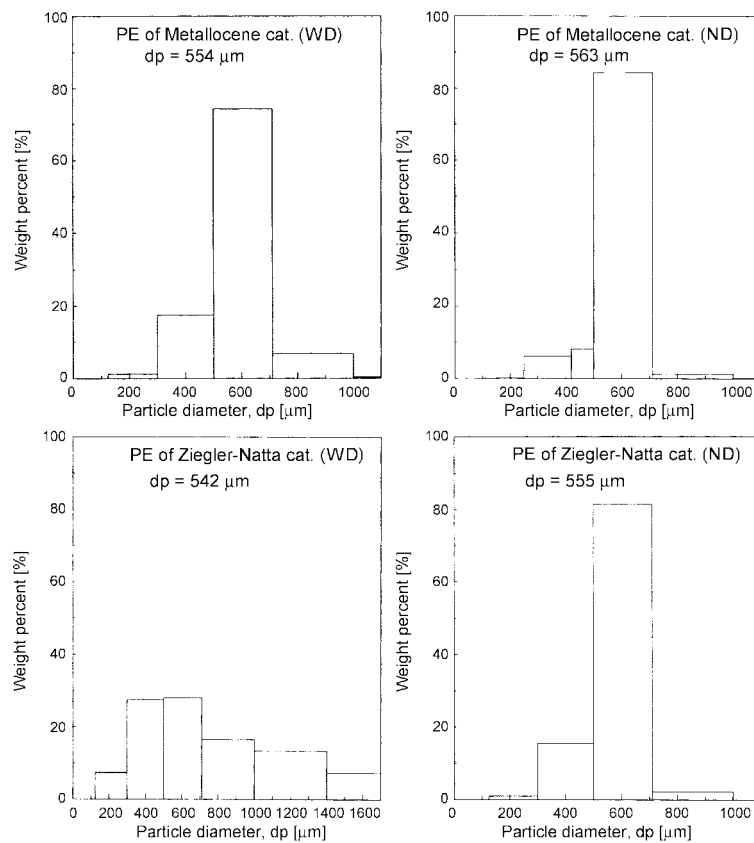


Fig. 2. Histogram of particle size distribution.

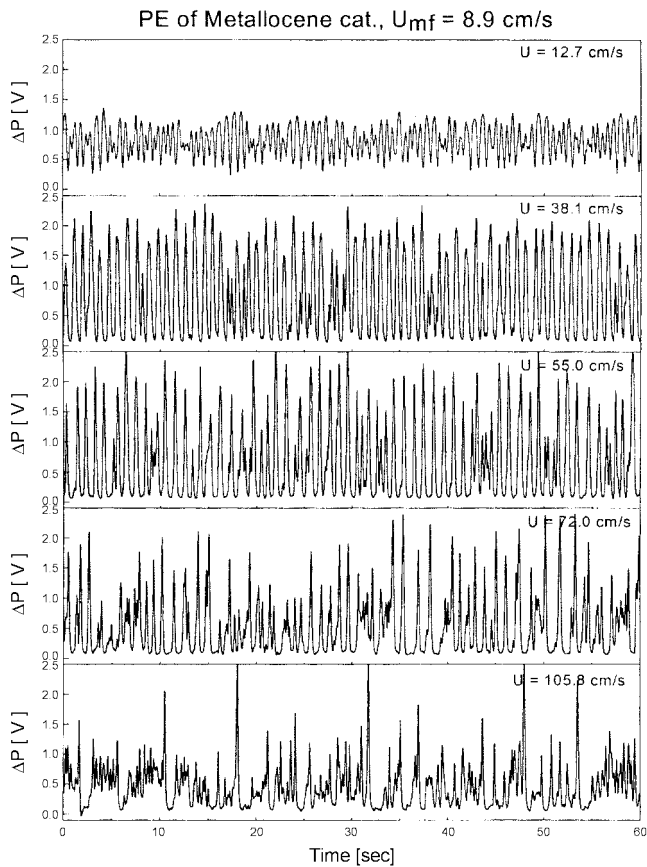


Fig. 3. Signals of pressure drop for PE of Metallocene catalyst.

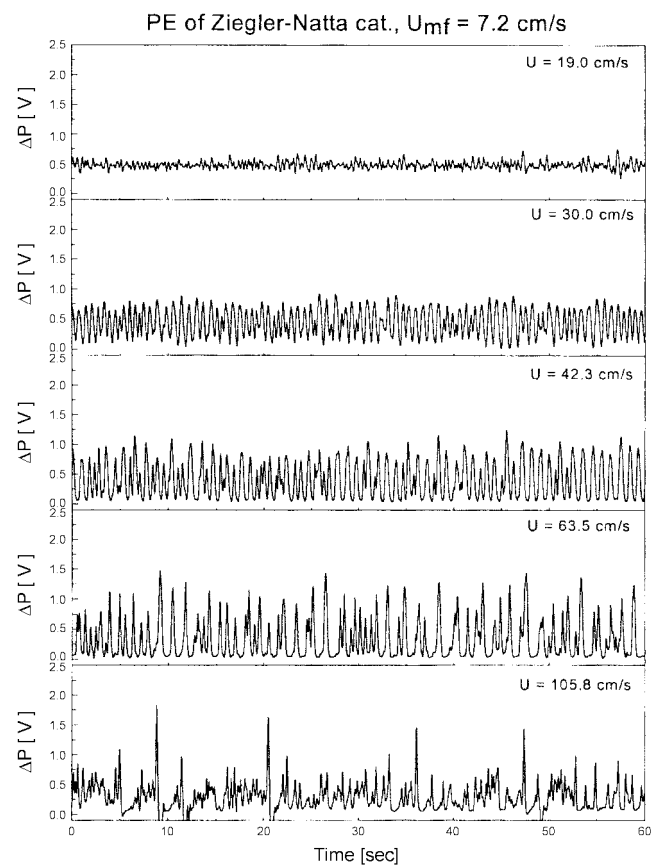


Fig. 4. Signals of pressure drop for PE of Ziegler-Natta catalyst.

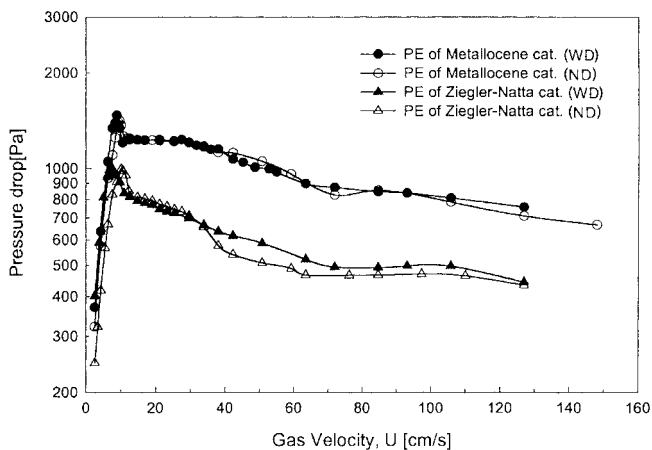


Fig. 5. Pressure drop of fluidized bed of PE as a function of gas velocity.

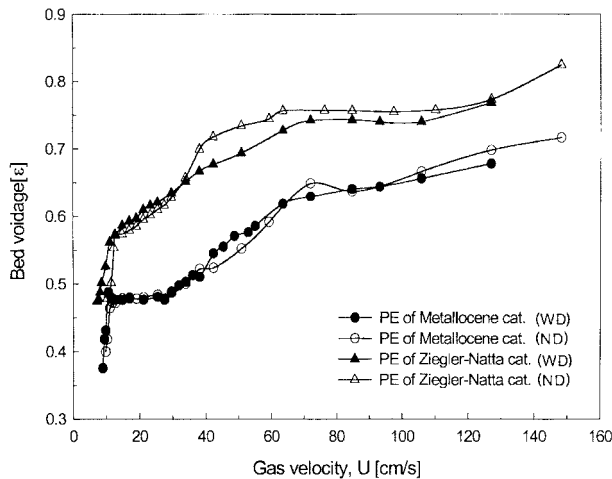


Fig. 6. Bed voidage of PE particles as a function of gas velocity.

의 공극률이다. 유동층의 공극률( $\epsilon$ )은 입자들의 유속에 대한 층팽창의 특성을 보여준다. 유동층에서 공극률은 다음의 주어진 식으로부터 구한다.

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \rho_s (1 - \epsilon) \frac{g}{g_c} \quad (1)$$

Fig. 6은 식 (1)에 의해 구한 기체 유속에 따른 PE 입자의 유동층에서의 평균 공극률을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, Ziegler-Natta 촉매로 제조한 PE 입자가 유동층 조업조건에서 공극률이 크게 나타남을 알 수 있다. 이것은 아마도 Metallocene 촉매로 중합된 PE가 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 보다 구형도가 1.0에 가깝고 또한 입자의 표면이 다소 매끄럽기 때문인 것으로 여겨진다. 입자의 구형도와 표면 거칠기는 측정하기가 매우 어려운 물리적 성질이며 따라서 실험에서 얻어진 공극률 자료로부터 예측하였다. 한편 일반적으로 입도 분포가 넓은 경우는 큰 입자들 사이에 작은 입자가 존재할 수 있기 때문에 입도 분포가 좁은 범위의 경우보다 공극률이 작게 나타나는데 본 실험결과에서 사용된 PE의 경우에도 같은 경향을 보이고 있다. 하지만 Metallocene 촉매로 중합된 PE의 경우 입도 분포의 변화에 따른 공극률의 차이가 Ziegler-Natta 촉매의 경우보다 작게 나타남을 볼 수 있다. 본 결과로부터 Metallocene 촉매로 중합된 PE는 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 보다 다소 균일한 구형도, 좁은 입도, 그리고 표면이 매끄러운 성질을 가지고 있다고 할 수 있다. 초기 유동화 속도에서부터 난류 유동화 영역까지 수행된 기체의 유속범위에서 PE 입자 유동층의 공극률은 Metallocene 촉

매의 경우 약 0.4-0.65, 그리고 Ziegler-Natta 촉매의 경우 약 0.4-0.85 정도로 측정되었다. 이것은 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE가 같은 유속에서 Metallocene 촉매로 중합된 PE 보다 유동층의 공극률이 커서 앞의 Fig. 3과 4의 비교에서 보았듯이 압력강하가 적게 일어나고 압력변동의 폭이 작음을 보여주고 있다.

한편 난류 유동화의 경계영역에서 층 내의 공극률은 Metallocene 촉매로 제조한 PE의 경우는 약 0.56이고, Ziegler-Natta 촉매로 제조한 PE 입자는 0.73으로 나타났는데, 이것은 Avidan과 Yerusalmi[9], Masten[10]에 의해 제시된 난류 유동층으로의 전이영역에서의 층 내의 공극률인 0.65-0.75의 값과 유사하다. 특히, Ziegler-Natta 촉매로 제조한 PE 입자의 경우를 살펴보면, 난류 유동화로 전이가 일어나기 전후의 유속 범위에서 공극률이 다르게 나타났다. 즉, 낮은 기체유속 범위에서는 입도 분포가 낮은 경우에 더 큰 공극률을 보였으나 높은 기체 유속 범위에서는 입도 분포가 좁을 경우에 더 큰 공극률을 나타내었다. 이것은 넓은 입도 분포를 가진 입자는 기포 및 슬러깅 유동화 영역에서 작은 입자와 큰 입자간의 서로 묻히는 것을 방지하는 효과에 기인하고, 비교적 균일한 입자크기를 가지는 좁은 입도 분포의 입자는 빠른 기체 유속으로 인하여 격렬한 입자의 유동이 생기는 난류 유동화 전이영역에서 그 입자와 입자 사이를 채울만한 크기의 입자가 존재치 않아서 공극률이 커진 것으로 사료된다.

본 연구에서는 또 한편으로 다른 중합촉매로 중합된 PE의 혼합물에 대하여 같은 실험을 수행하였다. 실제 상업용 중합반응기에서는 한 개의 PE 중합반응기에서 촉매의 교체를 통하여 다른 grade의 PE를 생산하므로, 이와 같은 상황에서, 즉 촉매의 교체에 따른 중합되는 PE의 비율변화에 따른 유동특성을 살펴보기 위하여 Metallocene과 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE의 비율을 바꾸어가면서 유동층의 압력변동과 공극률의 변화를 측정하였다. Fig. 7과 8은 Metallocene 촉매로 중합된 PE 입자와 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 입자에 대해서 각기 다른 비율로 입자들을 섞은 후 유동화 상태를 살펴본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Metallocene 촉매로 중합된 PE 입자에 입도분포가 비교적 넓은 Ziegler-Natta 촉매가 약 20% 정도 첨가되자 압력강하가 크게 줄어들음을 볼 수 있으며, Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE의 양이 증가함에 따라 압력강하가 선형적으로 감소됨을 볼 수 있다. 이것은 유동층내의 입자들의 입도분포의 확장으로 인하여 압력변동도 감소하고 유동화 상태가 호전됨을 나타낸다고 할 수 있다. Fig. 8은 이러한 각기 다른 촉매로 중합된 PE 입자의 비율변화에 따른 유동층의 평균 공극률 변화를 나타낸 것으로 Metallocene 촉매로 제조된 PE 입자에 약 20% 정도의 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE를 첨가하였을 경우, 유동층의 평균 공극률이 크게 증

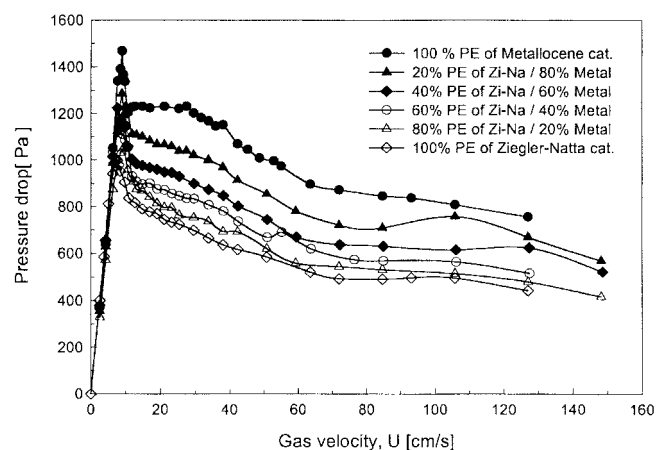


Fig. 7. Pressure drop of mixture of PE particles as a function of gas velocity.

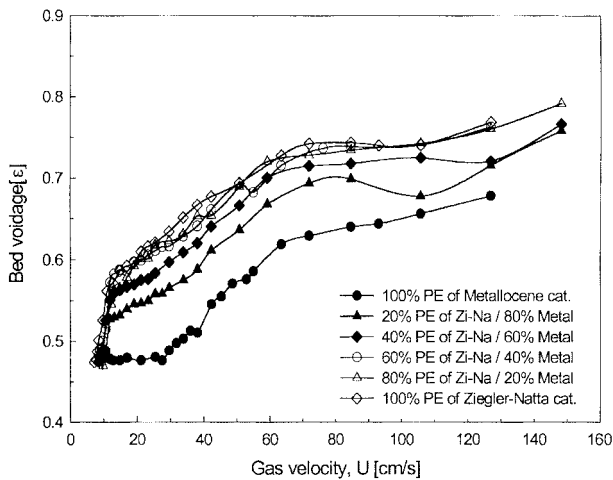


Fig. 8. Bed voidage of mixture of PE particles as a function of gas velocity.

가함을 볼 수 있다. 또한 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE의 양이 증가함에 따라 공극률이 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 따라서 유동층 내에 공극률은 중합촉매에 따른 PE 입자의 비율에 크게 의존한다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

Metallocene 촉매와 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 입자의 유속변화에 따른 압력강하 및 공극률 변화를 소형 유동층 실험장치에서 수행하였다. 본 실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

- (1) PE 중합촉매의 변화에 따른 PE 입자의 물리적 특성의 변화에 의하여 유동화 특성이 다르게 관찰되었다.
- (2) 입도분포가 좁고, 밀도가 크고, 구형도가 1에 가까운 Metallocene 촉매로 중합된 PE가 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE 보다 압력변동이 심하였다.
- (3) Metallocene 촉매로 중합된 PE가 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE

보다 유동화 상태가 불안정하였으며, 유동층 평균 공극률은 초기 유동화속도에서 난류유동층 속도 범위내에서 0.4-0.65, 그리고 0.4-0.85로 각각 측정되었다.

(4) Metallocene 촉매로 중합된 PE에 Ziegler-Natta 촉매로 중합된 PE를 선형적으로 증가시키에 따라서 압력변동은 선형적으로 감소하였고, 공극률은 선형적으로 증가하였다.

#### 사용기호

- $d_p$  : particle diameter [ $\mu\text{m}$ ]  
 $g$  : gravitational acceleration [ $\text{cm/s}^2$ ]  
 $g_c$  : gravitational conversion factor [ $\text{g-cm/g-s}^2$ ]  
 $\Delta L$  : local bed length [cm]  
 $\Delta P$  : pressure drop [Pa]  
 $U_{mf}$  : minimum fluidizing velocity [cm/s]  
 $\epsilon$  : void fraction in the bed [-]  
 $\rho_s$  : particle density [ $\text{g/cm}^3$ ]

#### 참고문헌

1. Xie, T. Y., McAuley, K. B., Hsu, C. C. and Bacon, D. W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 449(1994).
2. Zijerveld, R. C., Johnsson, F., Marzocchella, A., Schouten, J. C. and van den Bleek, C. M.: *Powder Tech.*, **95**, 185(1998).
3. Bai, D., Issangya, S. and Grace, G. R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 803 (1999).
4. Grace, J. R.: *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 353(1986).
5. Geldart, D.: *Powder Tech.*, **7**, 285(1973).
6. Kim, S. H. and Han, G. Y.: *HWAHAK KONHAK*, **37**, 191(1999).
7. Cho, H. L., Chung, C. H., Han, G. Y., Ahn, G. R. and Kong, J. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 292(2000).
8. Kim, S. H. and Han, G. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 677(1999).
9. Avidan, A. and Yerushalmi, J.: *Powder Technol.*, **32**, 223(1982).
10. Matsen, J. M.: "Circulating Fluidized Bed Technology II," Basu, P. and Large, J. F.(eds.), Pergamon Press, Oxford, 3(1988).