

## LLDPE 기상유동층 반응기의 최적운전

김상원, 양운모, 최창현  
삼성종합화학 수지기술팀

## Optimum Operation of Gas Phase Fluidized Bed Reactor in LLDPE

Sang-Won Kim, Woon-Mo Yang, Chang-Hyun Choi  
Polymer Technical Team, Samsung General Chemicals

## 서론

LLDPE(Linear Low Density Poly Ethylene)의 제조공법에는 크게 기상공법, Slurry공법, Solution공법 등 3가지로 구분할 수 있으며, 본 Study에서는 당 공장에 적용되고 있는 기상공법을 중심으로 서술하고자 한다. 기상공법은 범용수지 생산에 적합하며 Utility등 Running Cost가 적게드는 반면에, 반응기내에서 형성되는 Polymer덩어리들(Agglomerate, Sheet)에 의해 Down Stream이 Plugging되는 등 안전가동에 많은 지장을 초래하는 경향이 있다. 따라서 이 덩어리발생을 어떻게 최소화하느냐가 안전, 안정가동은 물론 생산성향상에 있어서도 가장 기본이 되는 과제이다.

이러한 덩어리발생의 근본 원인으로서는 중합열 제거불량에 의한 Polymer Sintering 및 Melting으로 볼 수 있으며, 세분하면 정전기에 의해 반응기 벽에 고착된 Powder들의 Sheeting, Prepolymer분산불량에 의한 소형덩어리 생성, 기 형성된 덩어리에 의한 유동 Gas 흐름방해(Channeling)로 덩어리형성, 유동속도 저하에 의한 Grid상부에서의 덩어리 형성, Comonomer분산불량에 의한 덩어리 형성 등으로 분류할 수 있다. 본 연구에서는 이론적인 접근 및 실제적 해결방안이 용이하지 않은 정전기문제와, Polymer입자의 Size에 따른 유동현상에 대한 이론적 원리를 실제의 공정 운전에 적용한 사례를 주로 다루었다.

## 본론

기상 유동층 반응기내의 덩어리 형성의 원인은 Fine Powder에 의해 형성된 덩어리와 제열 불량에 의한 Polymer의 Sintering 혹은 Melting으로 대표된다. 제열 불량을 방지하기 위해서는 다음과 같은 공정 Parameter들의 적절한 Control이 필요하다. Bed level, 중합온도, Bed내의 Particle Size(fine함량), Electro\_static, Gas Velocity, Comonomer 함량 등 많은 변수가 공정운전에 사용되고 있다. 이들은 서로 복합적으로 작용하기 때문에 지속적인 Monitoring 및 관리가 필요하다.

## ▶ Fine Powder의 정의

기상 유동층 반응기내에서의 최대의 적은 Fine Powder(이하 Fine)이다. 여기서 Fine이란 당 공장의 경우 80 $\mu$ m이하를 말하며 반응기 Wall에 고착되어 Sheet를 형성하거나, 유동화 Gas에 의해 Carry Over되어 반응기 상부에 고착되어 덩어리를 형성하고, Recycle Gas Line의 Cyclone 및 열교환기의 plugging을 유발하는 입자를 의미한다. 그러므로 반응기 Level, Gas Velocity 및 Fine의 발생 억제는, 기상 반응기내의 덩어리 발생 방지를 위한 Critical Point인 것이다.

또한 Particle Size는 중합에 사용되는 촉매에 의해 영향을 받게되므로, 반응기내의 활성 조절과, 균일한 입자의 유동을 위해서는, 촉매 제조시 활성 변화에 특별한 주의가 필요하다

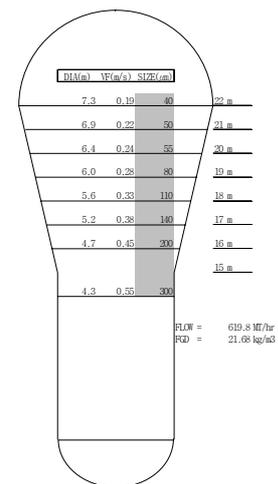


그림1 반응기내의 Particle Size분포

다. BP(British Petro\_chemicals) Process에서는 반응기내 활성을 조절하고, 분산효과를 증진시키기 위하여, 전중합 공정에서 전중합체(Prepolymer)를 제조하여 중합반응에 사용한다. 그러므로 Prepolymer의 Morphology에 의해서 Polymer입자의 특성이 결정이 결정되는 것을 고려해 볼 때 Prepolymer내의 Fine함량 관리는 매우 중요하다.

▶ Fine의 위험성

Fine은 Volume에 비해 큰 표면적을 가지고 있기 때문에 단위 면적당 Active Site수가 많아지게 되어 열흡수 가능성이 크고 발생열 또한 크기 때문에 쉽게 Sintering된다. 그런 이유로 Fine축매의 반응기내 유입을 최소화해야하며 당 공장에서는 80 $\mu$ m이하의 입자를 10%이하로 관리하고 있다. 또한 Fine들은 정전기에 쉽게 끌려 반응기 Wall에 고착, Melting을 유발하여 Sheet를 형성시켜 유동을 방해하거나, 국부적인 Hot Spot을 일으킬 수 있어 주의를 요한다. 이는 반응기 Wall에 설치된 온도계로서 감지할수 있고 Sheet형성시 온도계의 온도가 기준보다 상승하게 된다.

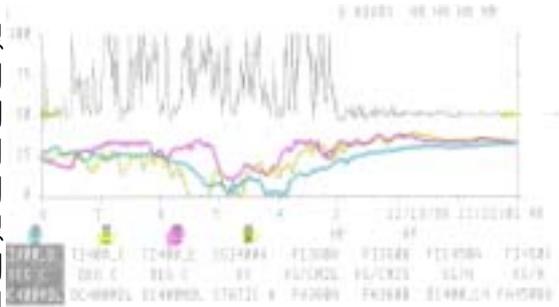


그림 2 반응기 Wall에서의 Skin온도와 정전기

▶ Fine의 생성억제 방안

Fine은 반응활성과도 밀접한 관계를 가지므로, 당 공장에서는 반응기내에서 축매가 충분한 반응을 할 수 있도록 Impurity를 최소화하고, 활성(Al/Ti)을 증가시켰다. 또한 Gas유동화 Velocity와, Terminal Velocity의 Limit까지 Bed Level을 상향하여 반응기내 축매입자의 체류시간을 증가시켰다. 이로 인하여 반응기내 Powder 전체 평균입자 Size증가(1100→1500 $\mu$ m) 및 Bulk Density의 상향(0.29→0.32g/cm<sup>3</sup>)을 가져왔고, 반응기내 Fine의 함량이 감소 되었다. 그러나 High MI Grade 제품에서는 아직도 Fine함량이 증가되고 있어, 이를 해결하고자 반응기내 반응기내에 Inert를 주입하여, 증발잠열을 통하여 중합열을 제어하는 Condensing운전을 실시하였다. 그리고 온도상향에 따른 Fine들의 응집으로 평균 입자 Size를 증가시켜, 전체 입자Size를 증가시키는 반응온도를 상향 운전 방법을 사용중이며, 이는 BP Licensee들도 현재 적용 중에 있으며 그 결과 반응기내 활성 증가 및 Fine Powder의 감소로 안정된 운전을 실시 중에 있다. 그러나 반응온도를 상향시 설비의 Design Spec. 및 생산 제품의 중합온도 Limit를 충분히 검토해야 하는 등의 사전작업을 요한다.

반면에 Powder입자의 Size가 너무 커지게 될 경우, 반응기내의 Powder Bulk Density의 차이 발생으로 반응기 입자들간의 층 분리와, Bed Weight증가에 의한 Gas Velocity의 저하를 가져와 유동불량을 초래한다. 또한 Gas의 Channeling현상으로 제열 불량을 초래하여 대형 덩어리 발생의 원인이 된다. 그러므로 설계된 반응기의 유동에 적절한 입자 Size를 유지하는 것이 불안정한 유동을 방지하기 위한 필수사항인 것이다. (그림3)

▶ 반응기내의 중합열 제열

Fine에 의한 정전기의 영향도 반응기내에 제열이 충분히 된다면 덩어리의 문제로 부터 해방될 수 있다. 반응기 제열의 매체로는 순환 Loop를 순환하는 Gas에 의해 이루어진다. 그러므로 반응기내에서 Gas 흐름이 균일하여 Dead Zone이 형성되지 않는다거나, 국부적인 과열반응이 발생되지 않는다는 경우는 책에서나 있을법한 이상적인 경우일 뿐이다.



그림 3 Powder입자 2000 $\mu$ m(下)와 1500 $\mu$ m(上)의 유동실험

▶ **Bed의 유동과 Channeling**

반응기내 유동불량은 Gas Velocity의 저하, 반응기내의 Channeling현상, Comonomer Gradient 등의 영향을 받는다. 반응열 제어와 유동안정의 기본이 되는 Gas Velocity는 Grade에 따라 충분히 유지되어야 한다. 과도할 시에는 앞에서 기술한바와 같이 Fine의 Carry Over를 유발 Cyclone의 Blocking 및 열교환기의 Fouling을 일으키고, 너무 낮은 Velocity는 유동불량을 일으켜 Powder의 응축으로 인한 제열불량으로 덩어리발생을 일으킬 수 있다. 이에 Bed Level에 따른 반응기내의 Velocity를 조정하여 운전하고있으며 특히 반응기 Level이 낮은 Start Up시에 특별한 주의를 요한다. 당 공장에서는 Bed Level이 10M 이하로 Down 되었을 경우에는, Gas Velocity(Vf)를 0.57→0.46m/sec로 Down하여 Fine의 Carry Over를 방지하고 있다. 10m이하에서도 Vf를 0.42m/sec이하로는 Down시키지 않음으로써 Vf 저하로 인한 제열불량을 방지하고 있다.

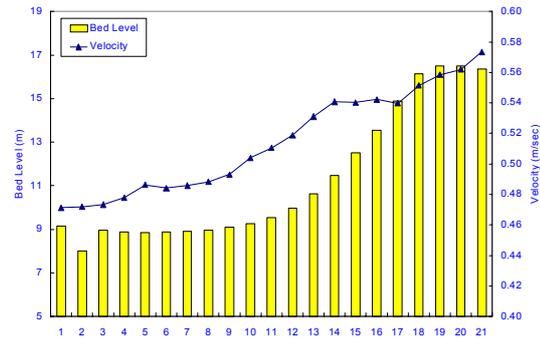


그림 4 Bed Level과 Gas Velocity

그리고 이미 생성된 덩어리에 의하여 반응기 Bottom에서 Gas의 흐름이 방해되는 것을 Channeling 현상이라 하며, 급격하게 대형 덩어리를 형성하는 특징이 있다. 즉 반응기 하부에 이미 발생된 덩어리(주로 Sheet의 낙하로 형성된 판상형 덩어리)가 정체되어 있을 경우, 이 덩어리 상부 측에는 유동이 일어나는 얇은 층이 형성되게 된다. 이러한 부분에서 제열 불량에 의하여 덩어리가 성장할 수 있다. 이는 반응기 하부의 온도계로 감지할 수 있고 기준 온도보다 Down되어 15분 이상 지속될 경우에는 즉시라도 가동정지 할 준비를 해야한다.

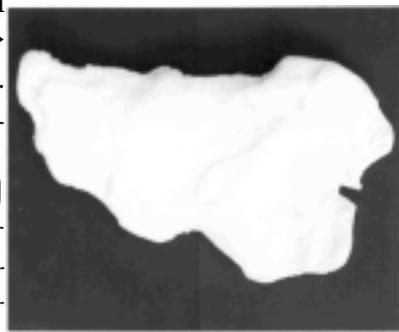


그림 5 판상형 덩어리

▶ **반응기내의 Gradient관리**

또한 유동층을 흐르는 Gas흐름에 대하여 부텐(Comonomer)의 Conversion속도에 비하여 에틸렌의 Conversion속도가 더 크다. 이로 인하여 Gas 혼합물이 유동층을 통과하면서, PC4/PC2(부텐분압/에틸렌분압)값이 유동층 하부보다 더 높게 된다. 유동층의 수직 방향으로 Density와 MI의 Gradient가 생기게 되며, 유동층 상부에서는 입자들이 예상보다 낮은 Density를 갖게되고 높은 MI를 가지게 된다. 이러한 경향은 Polymer의 Sintering온도 (Softening Point)를 낮게 한다. Sintering 온도와 반응온도간의 차이가 좁아짐에 따라 덩어리형성의 위험이 커진다. 그런 이유로 반응기 운전조건은 Gradient를 최소로 유지하는 쪽으로 관리되어야한다. 이러한 효과는 Mass Balance에 의해서 증명되고 그 식은 다음과 같다.



그림 6 대형덩어리

$$(PC4 / PC2)_{Grad} = \frac{1 - C4_{conversion\_rate}}{1 - C2_{conversion\_rate}}$$

$$C2\_conversion\_rate = \frac{K \times H \times STY \times T_{gas} \times (\%C2)_{I.R}}{PC2_{inlet} \times V_f}$$

- K = 상수
- H = BED HEIGHT, m
- STY = SPACE TIME YIELD, kg/hr/m<sup>3</sup>
- T<sub>gas</sub> = GAS TEMPERATURE, K
- (%C2)I.R = 적외선 측정법에 의한 파우더내의 에틸렌 함량. %
- PC2 inlet = 반응기 주입부에서의 에틸렌 분압, bar
- V<sub>f</sub> = fluidization velocity, cm/sec

그러므로 안전운전을 위해서는 Conversion Gradient가 최고 1.048이내에서 운전되어야하고 이는 에틸렌 분압을 증가시킴으로서 감소시킬 수 있다. Gas온도, STY, 유동층 높이와 Polymer의 조성은 정상 운전상태에서는 고정되어 있기 때문에 에틸렌 분압의 증가는 유동층의 활성 증

가를 가져온다. 그러므로 유동층 내에서의 활성을 유지하려면, Prepolymer의 활성 (Al/Ti)을 감소시키는 방향으로 운전 되어야한다. 또한 촉매자체의 공중합성 또한 Comonomer함량에 크게 영향을 미치므로 촉매 개발시 활성뿐만 아니라 공중합성도 고려하여 중합시 Comonomer증가에 의한 Low Density Polymer형성 및 Bed의 Sticky 현상을 방지하여야한다.

#### ▶ 반응기내의 중합온도의 영향

또한 중합에 영향을 주는 변수에는 Polymer Sintering Temperature (PST)와 Agglomeration Threshold Temperature(ATT)가 있으며, 실험실 유동화 반응기의 주어진 조건에서 실험되어 측정된다. 일반적으로 MI는 증가하고, Density가 감소하면 PST는 낮아진다. ATT는 최소유동시의 Sintering온도, STY, Bed Density, Condensing Rate, Prepolymer Fine함량의 함수이다. 따라서 ATT는 안전한 Mode에서 공장운전을 최적화 하는데 유용한 도구로 이용된다. 그러므로 중합시 Grade별 물성에 맞게 적정온도 Control을 실시하여야한다. 반응기내 활성의 변화는 주로 반응기내로 주입되는 Prepolymer의 영향을 받기 때문에 Prepolymer 제조시 각 Batch의 활성의 편차를 최소화해야한다. 또한 Prepolymer의 주입에서 무엇보다도 중요한 것은 Continuous주입과 균일한 분산성을 유지하는 것이다. 주입이 불안정하고 Fluctuation 발생시에 반응기내의 활성 또한 불안정하게 된다. 이로 인하여 반응기 내부에 Hot Spot이나 Ti함량이 높은 덩어리를 형성하여 반응기내의 국부적인 반응을 일으키기 때문이다.

구분	MI0		MI1		
	LLDPE		MDPE	YARN	INJECTION
MI/Density	1.0/0.920	2.0/0.920	4/0.935	1.0/0.960	J820A
중합온도	77	77	82	90	90
TSA(°C)	84	79	90	100	99
Tvmf(°C)	103	101	105	112	110

표1 Grade별 TSA와 Tvmf

## 결론

유동층 중합 반응기에서 덩어리 발생은 문제를 해결하는 것은 어떤 면에서는 불가능할 지도 모른다. 그러나 어떻게 정상 조업에 지장을 끼치지 않은 범위까지 최소화시키느냐 하는 것은 공장 가동을 계속하는 한 풀어야 할 숙제이다. 본 Study에서는 덩어리에 영향을 미치는 인자 중 중합활성, 정전기, 유동화등 기본적인 사항들을 서술하였으며 그 중에도 Fine Powder에 의한 영향을 중점적으로 다루었다. 물론 이 외에도 예상치 못했던 많은 문제들이 발생하고 있으며 이론적으로 접근이 아직 미진한 부분들도 많이 있다. 이러한 부분은 향후에도 지속적으로 구체화 세분화 시켜 나아가야 할 필요가 있고 이론적인 실험 Data를 근거로 여러 가지 복합적인 요인들이 함께 작용하여 문제를 발생시킬 수 있는 변수들을 해결할 수 있는 방향으로의 지속적인 Study를 실시하여야 할 것이다.

## 참고문헌

BP Technology Manual

정전기 이론과 실무 --삼성 중합 화학--

Hiroaki Masuda, Takahiro Komatsu, Naohiro Mitsui, Koichi Iinoya, *Journal of electrostatics*, 2 (1976/1977) 341.

V.N. Kisel'nikov, V.V. Vyalkov, V.M. Filatov, *International chemical engineering*, July 7/3 (1967) 428.

D. Boland, D. Geldart, *Powder technology*, 5 (1971/1972) 289.

J. Ciborowski, A. Wlodarski, *Chemical Engineering Science*, 17 (1962) 23.

J. Guardiola, V. Rojo, G. Ramos, *J. of electrostatics*, 37 (1996) 1.

A.D. Moore, *Electrostatics and its applications*, New York (1973).