



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0091947
(43) 공개일자 2017년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 19/245 (2013.01)

B01J 19/2415 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0012888

(22) 출원일자 2016년02월02일

심사청구일자 2016년02월02일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

홍성욱

대전광역시 유성구 상대로 17, 304-1204 (상대동, 도안신도시 한라비발디 아파트)

오민

대전광역시 유성구 문화원로 13, 109동 904호 (장대동, 드림월드아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

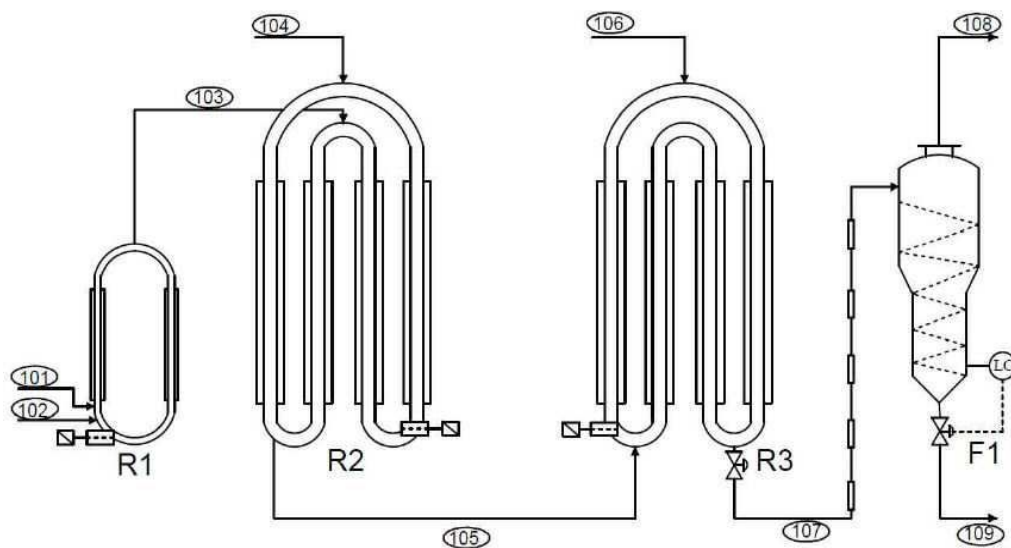
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 폴리프로필렌 중합반응 시 중합체의 시뮬레이션 방법

(57) 요약

본 발명은 스페리폴공정에 의한 폴리프로필렌 중합체의 제조공정에서의 중합거동을 예측하는 시뮬레이션 방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 2/001 (2013.01)

B01J 2219/00033 (2013.01)

B01J 2219/007 (2013.01)

(72) 발명자

김신혁

강원도 원주시 판부면 치악로 768

백승원

경상남도 창원시 마산합포구 완월남14길 12, 306
호(완월동, 신월경남아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201501630001

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력선도대학육성사업

연구과제명 고분자 생산 상업공정의 최적 운전 및 설계를 위한 소프트웨어 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

스페리폴중합공정에서 폴리프로필렌의 반응의 거동모델을 예측하는 시뮬레이션방법으로서, 스페리폴공정의 2개의 루프반응기에서의 각 성분의 농도 및 반응온도는 길이방향의 변화량을 하기 식과 같이 평균한 값을 이용하여 balance equation을 이용하여 예측하는 것을 특징으로 하는 스페리폴 공정의 시뮬레이션방법.

$$\bar{C}_i = \frac{\int_0^l C_i dz}{l}, \bar{T} = \frac{\int_0^l T dz}{l};$$

여기서, l은 루프반응기의 길이, $\bar{C}_i$ 는 루프반응기의 길이방향에서의 각성분의 평균농도, $\bar{T}$ 는 각 루프반응기에서의 길이방향의 평균반응온도임.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 balance equation은 하기 식으로 되는 것인 스페리폴 공정의 시뮬레이션방법.

$$\frac{dPP_i^*}{dt} = \frac{m_{in} - u(l) \cdot A \cdot PP_i^*}{V} - \sum S_m^j$$

여기서, $\frac{dPP_i^*}{dt}$ 은 중합되는 폴리프로필렌 중합체의 변화량, m_{in} 은 단위부피당 유입되는 물질중량, $u(l)$ 은 출구에서의 속도, A는 튜브의 면적, PP_i^* 은 Active polypropylene의 농도, V는 반응기의 부피, S_m^j 은 j 메커니즘에서의 질량 변화량임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스페리폴공정(spheripol proces)에 의한 폴리프로필렌의 연속교반탱크반응기(continuous stirred tank reactor, CSTR) 중합시 중합체의 예측 시뮬레이션 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중량평균분자량, 분자량분포 및 고분자의 밀도를 예측할 수 있는 시뮬레이션 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자 분야에서 다양한 연구와 기술개발이 지속적으로 요청되고 있으며, 최근에는 고분자자체의 디자인을 통한 물성 개발 분야, 공정상에서의 보틀넥이 발생하는 부분에서의 공정개선, 제품의 품질향상 등의 요구가 지속적으로 증대하고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위한 상업적 공정에서의 개선은 위험부담과 과도한 비용이 발생하는 등의 문제가 있어서 실질적으로 개선하기 어렵다. 따라서, 이를 해결하기 위한 중요한 톨로서, 저비용으로 고효율의 결과를 얻어내는 반응모사(simulation) 분야의 기술이 점차 증가하고 있다.

[0003] 본 발명에서는 폴리프로필렌의 연속교반탱크반응기(continuous stirred tank reactor, CSTR) 중합시의 2단 연속 중합반응기를 연결한 스페리폴공정(Spheripol Process)에서, 수학적 모델링과 모사를 통하여 그동안 반응기를 통하여 토출된 중합체와 내부반응기 내의 고분자의 농도의 불일치 문제를 해결하는 새로운 모델을 개발하고자 노력하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0004] 이와 관련하여 종래에 Zacca etal[Chemical engineering science, vol.48, pp.3743-3765, 1993]가 1차원 모델을 이용하여 루프반응기 내부에서 발생하는 물리적 변화를 예측하였지만, 여전히 분자량분포와 같은 고분자의

물리적 특성에 지대한 영향을 미치는 물성치를 반영할 수는 없었다.

[0005] 본 발명에서는 하나의 Batch형 Pre-reactor와 2개의 loop reactor를 연결한 3개의 반응기로 구성된 Spheripol Process에서 기존의 상업적 중합반응기의 결과를 이용하여 gPROMS 프로그램을 이용하여 모사함으로써, 실제공정에서 적용 가능한 새로운 중합체의 예측모사방법을 개발하여 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) Chemical engineering science, vol.48, pp.3743-3765, 1993

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 그동안 실질적으로 적용되지 않았던, gPROMS를 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 창출한 것으로서, 하나의 Pre-reactor와 2개의 loop reactor로 이루어진 Spheripol Process에서 gPROMS(PSE 사의 공정모델 프로그램)를 사용하여 폴리프로필렌을 생산하는 수학적 모델링을 수행하고, 정상상태 및 동적상태를 모사함으로써, 중량평균분자량, 분자량분포, 밀도 등을 예측하는 시뮬레이션방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0008] 또한 본 발명은 종래에 비해 모델의 실험적 파라미터 결정 과정을 보다 효율적으로 수행할 수 있는 거동 모델을 제시하고, 이를 통해 폴리프로필렌의 화학적 특성과 물성의 예측을 용이하도록 하는 것에 목적이 있는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 gPROMS를 사용하여 폴리프로필렌을 생산하는 대표적 고분자 중합 공정한 Spheripol 공정에 대한 상세 수학적 모델링을 수행하고 정상상태 및 동적 상태를 모사하는 것이다.

[0010] 기 개발된 고분자 중합 모사 기술은 물질수지, 에너지 수지, 고분자 반응 등을 고려하여 온도, 고분자 농도, 전환률 등을 계산하는 것이 일반적이지만, 본 발명은 다음과 같은 과정을 거쳐서 처음으로 gPROMS를 사용하여 생성되는 저밀도폴리프로필렌의 물성을 모사하는 방법을 제시한다. gPROMS는 화학공정의 모델링과 모사에 사용되는 상용 소프트웨어로서 사용자에 의해 대상공정의 수학적 모델이 공급되는 경우 내부에 라이브러리로 저장되어 있는 수치해법을 사용하여 해를 찾아주는 모사기로서 공지된 것이므로 더 이상 상세한 설명을 생략한다.

[0011] 본 발명에서는 gPROMS를 사용하고, 분자량분포를 구할 때, 하기와 같은 Population balance를 이용하여 분자량 분포를 계산하는 것에 특징이 있다. 즉, 체인의 수에 따른 active polypropylene의 농도를 계산하는 단계(S1), 상기 활성폴리프로필렌 농도와 폴리프로필렌 밀도로부터 분자량을 계산하는 단계(S2), 및 상기 분자량의 중량평균분자량과 수평균분자량으로부터 분자량분포를 계산하는 단계(S3)를 포함하여 중합공정을 모사한다.

[0012] 본 발명에서는 gPROMS를 사용하고, 분자량분포를 구할 때, 하기와 같은 Population balance를 이용하여 분자량 분포를 계산하는 것에 특징이 있다. 하기식에서 중합되는 폴리프로필렌 중합체의 변화량($\frac{dPP_i^*}{dt}$)은 단위부피당 유입되는 물질중량(m_{in})에 단위부피당 배출되는 물질의 중량($u(1) \cdot A \cdot PP_i^*$)에서 각 반응기 내에서의 변화량($\sum S_m^j$)을 제외한 것으로 계산한다.

$$\frac{dPP_i^*}{dt} = \frac{m_{in} - u(1) \cdot A \cdot PP_i^*}{V} - \sum S_m^j$$

[0014] $u(1)$: 출구에서의 속도

[0015] V : 반응기의 부피

[0016] A : 튜브의 면적

[0017] S_m^j : j 메커니즘에서의 질량 변화량

[0018] PP_i^* : Active polypropylene의 농도

발명의 효과

[0019] 이에 따라, 본 발명에 따른 시뮬레이션 방법에 의하면, 스페리폴공정으로 제조되는 폴리프로필렌의 다양한 제품의 해석이 가능하고, 이를 통해 폴리프로필렌 중합제품의 해석 및 물성의 예측이 용이하게 수행될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 Spheripol Process를 구현하기 위해 하나의 Batch형 Pre-reactor와 2개의 loop reactor를 연결한 모습을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 알고리즘을 통해서 gPROMS로 계산한 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 생성된 폴리머의 Molecular Weight Distribution을 나타낸 도면이다.

도 4는 중합체의 분자량(중량평균분자량(43만)과 수평균분자량(22만))의 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명하기로 한다.

[0022] 본 발명은 기존의 스페리폴공정에 의해 제조되는 폴리프로필렌의 제조공정을 모사함으로써, 생성 고분자의 물리적 특성을 정확하게 해석하기 위해 gPROMS를 이용한 새로운 모사방법을 제시한 것으로서, 이를 통해 중합체의 분자량, 분자량분포, 수율을 보다 용이하게 예측할 수 있도록 하는데 목적이 있다.

[0023] 본 발명에서는 gPROMS를 이용하여, 분자량 및 분자량분포를 구할 때, 하기와 같은 기존의 Population balance를 이용하여 제 1반응기 및 2개의 루프형 반응기에서 반응하는 중합체의 변화량을 하기식으로 구한다. 본 발명에서

하기식에서 중합되는 폴리프로필렌 중합체의 변화량($\frac{dPP_i^*}{dt}$)은 단위부피당 유입되는 물질중량(m_{in})에 단위부피당 배출되는 물질의 중량($u(l) \cdot A \cdot PP_i^*$)에서 각 반응기 내에서의 변화량($\sum S_m^j$)을 제한 것으로 계산한다.

$$\frac{dPP_i^*}{dt} = \frac{m_{in} - u(l) \cdot A \cdot PP_i^*}{V} - \sum S_m^j$$

[0025] $u(l)$: 출구에서의 속도

[0026] V : 반응기의 부피

[0027] A : 튜브의 면적

[0028] S_m^j : j 메커니즘에서의 질량 변화량

[0029] PP_i^* : Active polypropylene의 농도

[0031] 상기 식에서 하첨자 i 는 폴리프로필렌 중합체의 chain의 수를 표현하며, j 는 반응메커니즘(initiation, propagation, tranfer to hydrogen, monomer and co-catalyst, deactivation)과 같은 반응의 변화를 나타낸다.

[0032] 본 발명에서는 또한 상기 식에서 각 반응기 내에서의 질량 변화량($\sum S_m^j$)은 각 반응기에서의 각 성분들의 평균 농도($[\tilde{C}]$)와 아레니우스 키네틱상수(r)에 의해 하기와 같이 표현하여 계산되어 더해진다.

$$S_m^j = r_j [\tilde{C}] [\tilde{C}]$$

[0033]

[0034] 상기에서 r 값은 또한 하기와 같이 표현되는 식으로 계산한다.

[0035]
$$r_j = k_j \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right)$$

[0036] k : 아레니우스 식 빈도 인자,

[0037] E : 활성화에너지

[0038] R : 이상기체상수

[0039] $\bar{T}$: 평균온도

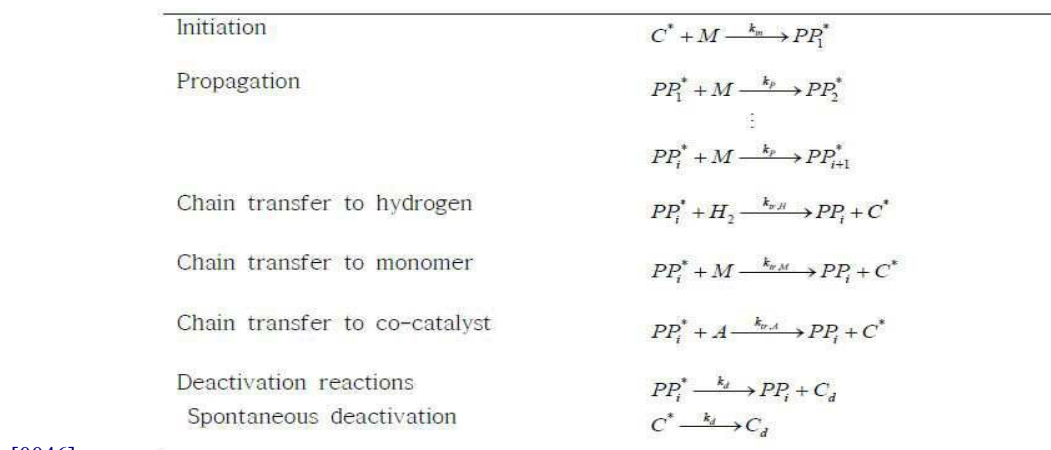
[0041] 특히 본 발명에서는 상기 2개의 루프반응기에서 각 성분들의 농도와 각 루프반응기에서의 반응온도를 길이방향으로 어떤 값을 부여하는가 하는 점에서 매우 중요한데, 본 발명의 모사과정에서는 상기 루프 반응기의 온도와 각 성분들의 농도를 길이방향으로 모두 평균한 값을 사용함으로써, 본 발명의 시뮬레이션의 실제 반응기의 결과와 매우 일치함을 알게 되어 본 발명은 완성하게 되었다.

[0042] 따라서 본 발명에서는 하기 식과 같이, 각 루프반응기의 길이(1)방향으로 평균하여 계산한 모든 성분(catalyst, cocatalyst, hydrogen, propylene, propane, polymer)의 평균농도($\bar{C}_i$)와 평균온도($\bar{T}$)값을 적용함으로써, 이론적으로 모사한 결과와 실제 상업공정에서의 결과가 실질적으로 일치한다.

[0043]
$$\bar{C}_i = \frac{\int_0^1 C_i dz}{l}, \bar{T} = \frac{\int_0^1 T dz}{l};$$

[0044] 여기서, 상기 식 중 C_i 및 T 는 각각 루프반응기의 길이에 따라 임의의 구간(즉, 0부터 z 까지의 구간)에서의 농도 및 반응온도를 나타낸다.

[0045] 본 발명에서 스페리폴공정으로 제조하는 폴리프로필렌의 반응메카니즘은, 본 발명에서는 상기 각 성분들의 변화량을 측정하는 모델에서 2개의 루프반응기의 각각의 성분들의 키네틱스(Kinetics)를 하기와 같이 중합체의 키네틱스를 이용하여 반응모사하였으며



[0046]

[0047] 상기 반응스텝에서의 반응상수 및 에너지레벨은 스페리폴공정에서 사용하는 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매를 기준으로 하여 하기 값을 사용하여 계산하였다.

Reaction constant	k_0	E
k_{in} : Initiation	$4.97 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{mol-s}$	50000 J/mol
k_p : Propagation	$4.97 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{mol-s}$	50000 J/mol
$k_{tr,H}$: Transfer to hydrogen	$4.4 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{mol-s}$	50000 J/mol
$k_{tr,M}$: Transfer to monomer	$6.16 \text{ m}^3/\text{mol-s}$	50000 J/mol
$k_{tr,A}$: Transfer to co-catalyst	$7.04 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{mol-s}$	50000 J/mol
k_d : Deactivation	$7.92 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	50000 J/mol

[0048]

[0050] 이하 본 발명은 실제 스페리폴공정에서의 결과값과 본 발명의 모사에 의한 결과값을 대비하여 보면, 서로 매우 잘 일치하는 값을 보여주고 있어서 본 발명의 모사를 위한 알고리즘이 매우 잘 적용되는 것을 알 수 있다.

[0051] 즉, 상기 알고리즘을 통해서 gPROMS로 계산한 결과를 보면 도 2는 본 발명의 모사결과에 따라 단조롭게 증가하고 있음을 확인할 수 있으며, 반응 완료한 후의 생성된 고분자의 밀도가 $720\text{kg}/\text{m}^3$ 로 생성됨을 확인할 수 있다. 도 1에서 확인할 수 있듯이 Stream number 104, 106에서 다량의 propylene이 첨가되면서 각 반응기에서의 초기 밀도는 낮아지며 반응이 진행되면서 밀도는 다시 증가함을 확인할 수 있다.

[0052] 도 3은 생성된 폴리머의 Molecular Weight Distribution을 나타냄으로써 약 5000개의 체인을 가진 폴리프로필렌이 가장 많이 생성되었다는 것을 확인할 수 있으며, 이 결과는 Z. H. Luo, 2007 논문에서 나타난 GPC curve 및 simulation 결과와도 아주 흡사한 것을 확인할 수 있다. 도 4는 중합체의 분자량(중량평균분자량(43만)과 수평균분자량(22만))의 결과를 나타내고 다분산성이 43/22의 값을 나타내고 있는데 'Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook'에서 언급되어 있는 폴리프로필렌의 일반적인 중량평균분자량의 범위인 22만 ~ 70만의 범위에 맞는 것을 확인할 수 있다. 이러한 값들은 실제 상업공정에서 생산한 제품에 대한 고분자의 물리적 성질을 예측할 수 있으며, 5% 이내의 일치를 보여 세밀한 modeling을 통한 상세한 polymerization loop reactor를 구현한 본 발명의 가정에 따른 알고리즘을 통해 활용된 gPROMS 모사방법은 실제 스페리폴공정에 잘 적용될 수 있음을 알게 되었다.

[0053] 따라서, 본 발명의 알고리즘을 이용한 gPROMS를 이용한 모사실험방법은 과도한 비용과 과도한 위험성을 수반하는 실제공정에서 조건을 변경하지 않고 물질수지 및 에너지수지를 기반으로 각각의 스페리폴공정의 2개의 루프 반응기에서 온도와 농도를 평균값을 채택함으로써 매우 정확한 결과를 보여주는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[0054] 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109: Stream number

R1: 프리 반응기

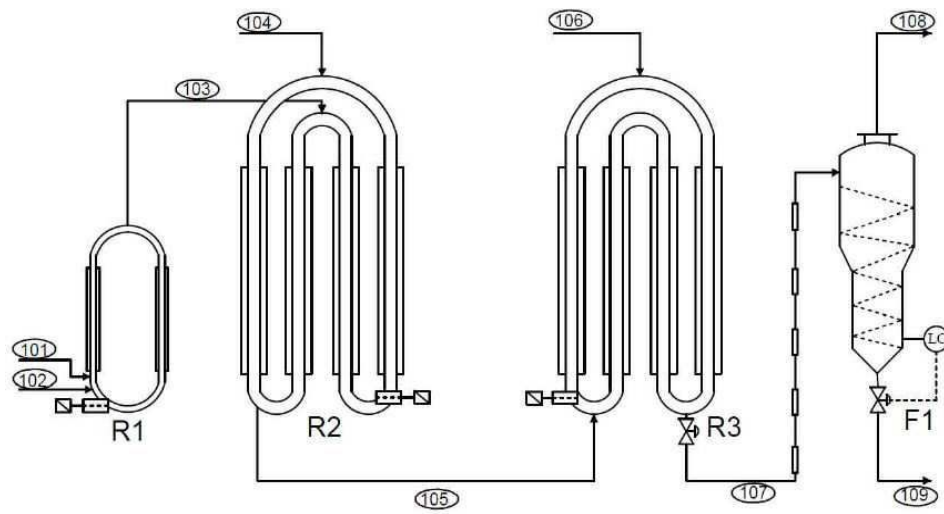
R2: 제1 루프 반응기

R3: 제2 루프 반응기

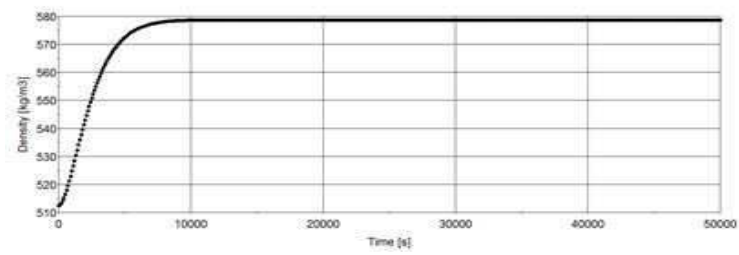
F1: 세퍼레이터

도면

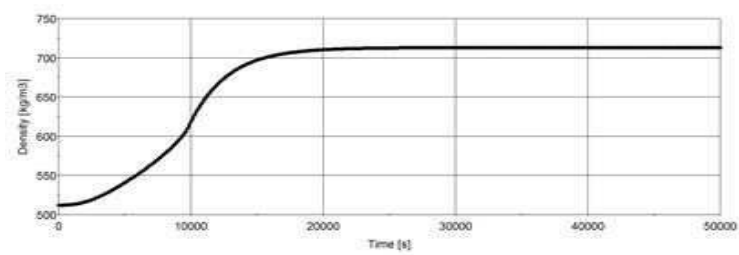
도면1



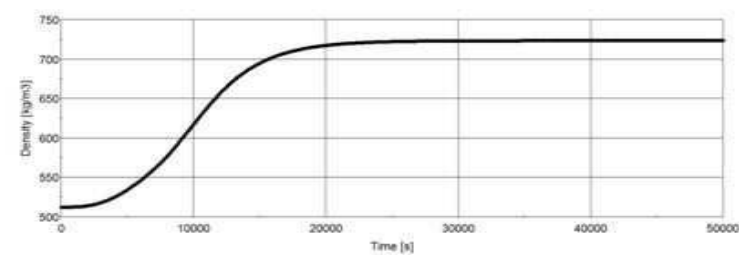
도면2



Pre-reactor

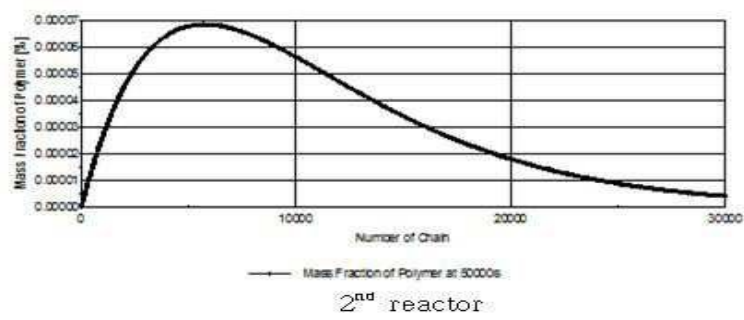
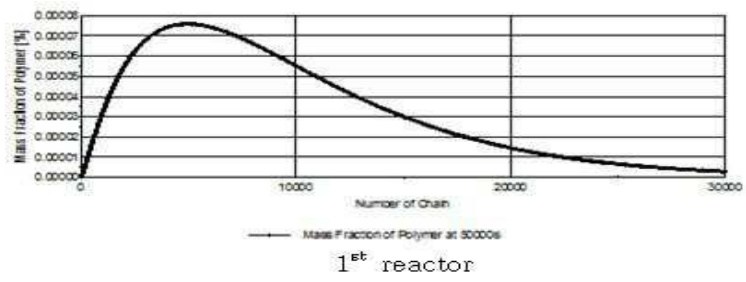
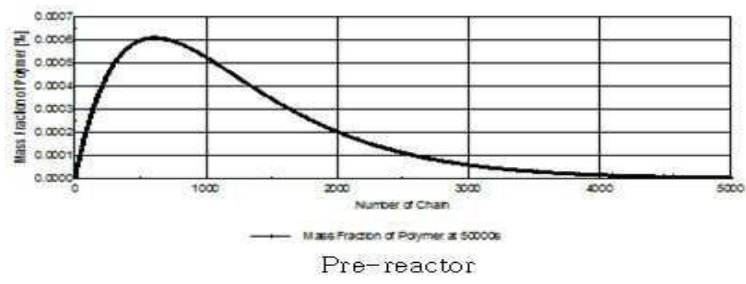


1st reactor



2nd reactor

도면3



도면4

