특 집

Polyolefin 중합 Process 비교 분석

변 재 황

1. 서 론

1933년 우연한 기회에 폴리에틸렌이 고압법으로 합성 개시된 이래로 폴리올레핀수지는 Ziegler-Natta 촉매의 개발이라는 획기적인 전기를 거쳐 범용 수지 분야는 물론 특수 분야의 고부가 grade의 개발로 plastic 산업계의 핵심을 이루고 있다.

본 총설에서는 이러한 polyolefin 중 HDPE, LDPE 및 PP 등의 3가지 제품 중합 공정에 관하여 개괄적으로 고찰하고자 한다.

현재 국내에 도입되어 활용하고 있는 중합 기술을 중심으로 각 공정의 특성 및 장단점에 대한 비교 등을 중심으로 서술하였다.

2. 본 론

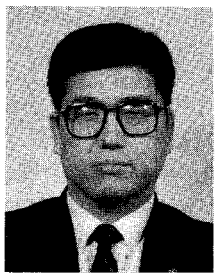
2.1 HDPE 중합 공정

HDPE(High Density Polyethylene) 생산공정은 중합조건, 촉매, 공중합 및 반응수행방법에 따라 현재까지 여러가지 공정이 개발되어 왔으나 이를 크게 나누면 용액(solution), 슬러리(slurry), 기상(gas phase)중합반응공정의 세가지로 나눌 수 있는데 각 생산공정의 특성을 간략하게 기술하겠다. 이들 공정에 관한 특기사항을 **표 1**에 요약하였다.[2]

2.1.1 슬러리 공정

2.1.1.1 교반탱크 반응기(stirred-tank heavy diluent) 공정

교반탱크 반응기는 HDPE 생산 초기에 사용된 공정으로 현재 세계의 수많은 회사에서 이를 사용하고 있으며 inert 탄화수소 화합물을 용매로 사용한다. 중합열은 반응기 내부의 냉각코일과 반응기 외부의 냉각 순환기를 통해 제거한다. 일본과 서유럽에서 이 공정을 많이 사용하고 있는데 특히 Mitsui, Montedison, Hoechst등이 이 공법을 채택하고 있다.[2] 이 공정에서는 두개의 반응기로 구성되어 있고 두 반응기의 크기는 같으며 반응기의 중합방식에 따라 연속 및 병렬방식의 두가지가 있다. 생성제품의 분자량 분포를 다양화 할려면 두반응기의 반응조건(온도, 압력 및 에틸렌이나 공단량체 주입량)을 변화시키면 가능하게 된다. 일반적으로 병렬방식의 중합방법은 분자량분포가 좁은 제품, 직렬방식은 분자량분포가 넓은 제품생산에 이용된다. 교반탱크 반응 공정의 경우 대부분 inert 탄화수소화합물을 사용하는데 용매로서 헥산을 많이 쓰고 있으나 C7이나 C8의 파라핀류를 쓰기도 한다. Heavier 파라핀류 사용의 잇점은 낮은 압력에서 조업할 수 있으나 고분자와의 분리가 더 어렵고 용매의 정제시 많은 에너지가 필요로하는 단점이 있다. 일반적으로 교반탱크 반응공정은 MDPE 생산이 어렵다. 공단량체의 함량이 많을 경우 제품의 밀도, agglomeration 온도가 낮아져 건조온도가 제한된다. 공단량체는 주로 C_4=가 사용되며 C_6=는 헥산과 비점이 비슷하여 분



변재황

1967 서울대학교 공과대학 화공과
1970 University of Illinois at Champaign-Urbana 석사
1973 University of Illinois at Champaign-Urbana 박사
1967~1968 한국비료공업주식회사
1973~1974 Texas Instruments Inc. Central Research Center
1974~1979 Union Carbide Technical Center
1979~1985 Exxon Chemical Co. Baytown Chemical Technology Center
1985~1990 한국화약그룹 종합연구소장
1990~현재 삼성종합화학 연구소장

Review of Olefin Polymerization Processes

삼성종합화학연구소(Jae Hwang Byon, Samsung Chemical Technology Center, San 2-6, Moon Ji-Dong, Yusung-Ku, Daejeon, Korea 305-380)

표 1. 폴리에틸렌의 중합방식 비교

구 분	슬러리 중합법		용액 중합법		기상 중합법	
공정개발사	Phillips	Hoechst Montedision Dow Mitsui	Stamicarbon	Dupont	UCC	BASF
촉매계	Supported Cr계	Mg-Supported Z-N계	Ti-Mg-Al 성분계	TiCl4/VOCl3 Al(i-Bu)3	Supported Cr계/Ti-Mg계	Supported Cr계
반응기	루프(loop) 반응기	연속교반 반응기(CSTR)	CSTR	CSTR	Fludized bed	Stirred-bed
용매	i-butane	n-hexane	n-hexane	cyclohexane	–	–
중합온도(℃)	85~110	80~90	130	140~150	85~100	110
중합압력(atm)	30~35	7.8~30	30	80	20~30	35
체류시간(hr)	1.5	2.0~2.7	0.17	0.08~0.17	3~5	4
전환율(%)	97~98	95~98	95		99	
분자량조절	온도	수소	수소	수소	수소	수소
품질특성	MWD 大 MDPE, LLDPE 생산가능	Bimodal 생산 MDPE 생산불가능	H-MWPE 생산불가능 LLDPE, MDPE 생산가능 분자량분포 좁음		MWD 조절이 용이치 못함 LLDPE 생산가능	
국내 적용사	현대석유 대림산업	삼성종합화학 럭키 호남석유 대한유화		유공	한양화학	

리설비가 필요로 하기때문에 거의 사용불가능하다. Mitsui 경우는 4-methyl-pentene-1을 공단량체로 하여 MDPE를 생산하고 있으나 이를 위해서는 헥산과 공단량체의 분리설비가 필요로 한다. 이 공정은 두개의 반응기로 구성되어 분자량분포의 조절이 용이하기 때문에 bimodal형의 제품생산이 가능해져 우수한 물성을 갖는 필름제품 생산에 유리하다.

2.1.1.2 루프 반응기(loop reactor) 공정

루프 반응 공정은 폴리에틸렌 생산에 상당히 넓게 사용되어왔는데 특히 세계 70여곳에서 필립스의 루프 반응 공정으로 HDPE 제품을 생산하고 있다. 이 공정으로 중밀도에서 고밀도 폴리에틸렌 제품을 생산할 수 있고 또한 LLDPE까지 생산이 가능하다.[6] 분자량분포가 중간(M_w/M_n =10~20)정도이기에 중공성형에 가장 적합한 수지를 생산해 낼 수 있는 것이 가장 큰 장점이다.[4] 중합에 있어서 제품의 MI조절은 반응온도로 조절을 하는데 제품에 따라 다르지만 대략 93~110℃로 운전을 한다. 즉 온도가 올라가면 분자량 크기가 작아져 MI가 커진다. 이 공정의 최대 안전운전 온도는 111℃(USP 438120)이지만 보통 107℃에서 운전하며 용매는 주로 헥산이나 isobutane과 같은 용매를 사용한다. 반응압력은 isobutane용매속의 수소, 공단량체, 에탄, 에틸렌 용액의 증기압보다 더 높게하여 운전 하여야 한다. 반응기내에서의 단량체 농도는 촉매의 활성을 증가시키고, 고분자의 분자량을 증가시키기 때문에 반응온도와 반응압력의 적절한 선택이 요구된다. 전형적인 필립스계 촉매는 분자량 조절제로 사용되는 수소의 영향을 받지 않는다. 따라서 분자량 크기는 반응온도, 촉매 형태 및 촉매 활성화 공정으로 조절한다. 촉매의 활성은 4.5 kg-PE/g-cat.이고, 촉매내의 크롬함량은 1% 미만이다.[9,4] 고분자내에 촉매잔사는 1~3 ppm이하로 매우 낮다. 반응기내의 슬러리농도 상한선은 2가지 인자에 의해 결정된다. 첫째는 슬러리를 펌프로 무리없이 이동할 수 있어야하고, 일정한 반응조건이 유지될 수 있는 슬러리 농도로 결정된다. 둘째로 반응기의 열제거 특성인데 반응열은 반응기벽을 통해서 제거되어야하며, 공간시간수율(space time yield, kg-PE/hr m^3)은 반응기의 표면적/부피 비, 반응기와 냉각유체와의 온도차, 총괄 열전달계수에 의해서 결정된다. 루프반응기의 열전달계수는 공정면(process side)에서 유체의 점도는 높고, 난류(turbulenece), 순환 냉각수를 사용한 자켈의 오염인자는 낮기 때문에 크다. 공정에서 가장 중요한 조업변수는 온도 조절이며 0.1℃범위에서 조절되어야 한다. 단량체의 전환율은 98~99%이고 반응기에 들어가는 전체 에틸렌량의 1~1.5%가 flare로 discharge된다.

2.1.2 중압 용액 공정(medium pressure solution process)

현재 상업적으로 운전되고 있는 용액상 공정은 기본적으

로 3가지 형태가 있다.

첫째, 고온에서 단열 운전되고 중합열은 용매의 증발열을 통해서 조절하며, 고온에서 액상으로 유지하여 운전하기 위해서는 적절한 압력이 필요하다.(듀폰)

둘째, 중압공정보다 더 낮은 압력과 온도에서 단열로 운전된다. 반응열은 용매 증발열을 통해서 부분적으로 회수하고, 반응기에 들어가는 반응물은 차갑게하여 공급한다.(스테미카본/다우)

세째, 냉각 저압공정은 단열공정과 유사한 온도 및 압력에서 운전하나 반응열은 반응기 순환냉각장치를 통해 회수된다. 그러나 입량 반응물을 차갑게 하지는 않는다.(다우)

용액 공정은 본질적으로 슬러리이나 기상공정과 다른 온도와 압력에서 조업한다. 슬러리와 기상공정은 낮은 온도에서는 중합활성이 낮고 높은 온도에서는 고분자가 연화(softening)되고 고분자의 용해도가 제약을 받기때문에 좁은 온도 범위에서 운전이 이루어 진다. 그러나 용액공정의 경우 121℃이상에서 조업이 가능하며 고분자의 분해(degradation)되는 온도와 고분자의 용해도가 아주 낮은 범위의 온도까지 가능하다. 이러한 넓은 범위의 조업온도는 고분자의 분자량을 조절이 가능하게 된다. 그러나 용액 공정의 가장 큰 단점은 용매회수에 의한 고분자 회수에 에너지가 많이 든다는 것과 분자량 증가에 따른 용액점도가 급격하게 증가하기 때문에 분자량이 큰 제품을 생산할 수 없다는 것이다.[2] 밀도, MI, 분자량, 분자량분포로 제품의 물성을 조절하는데 밀도는 공단량체의 주입량으로 조절하고 분자량은 주로 중합온도로서 조절을 하는데 MI가 높은 제품을 생산 할 때에는 수소를 사용하여 조절한다. 위에서 언급한 바와같이 분자량이 증가함에 따라 용액점도가 급격하게 증가하기 때문에 MI가 0.5이하의 제품을 생산하기 위해서는 생산용량을 감소시켜야 하는 단점을 지니고 있다. 이 공정에서 분자량분포 조절은 촉매조성비와 반응조건의 변경으로 조절을 하는데 일반적으로 분자량 분포가 좁은 제품생산에 적합하다. 높은 분자량을 갖는 넓은 분자량분포의 제품은 중합 마지막 단계에서 monomer의 농도를 증가 시켜줌으로서 얻어진다. 듀폰은 촉매잔사에 관한 특허를 많이 발표하였는데 이것은 제품의 color에 영향을 주는 범위의 촉매잔사가 이공정에서 문제점으로 대두되었기 때문이다.[7] 대부분의 제품에서는 제품의 color에 문제가 없으나 몇몇 제품에서 문제가 되어왔다. 그래서 듀폰은 촉매잔사를 제거하기 위하여 활성 알루미나를 사용하고 있다.

2.1.3 기상 반응 공정

기상 유동층 반응기는 HDPE(high density polyethlene) 제조에 넓게 사용되는 것 중의 하나로 유니온 카바이드(Union Carbide, UCC)와 BASF, BP(British Petroleum), Amoco 등 여러회사에서 채택하고 있으며 특히 UCC사의 경우 약 20년동안 이 분야에 관해서 연구하여왔고 1968년에 처음으로 공법을 개발 하였다.[2]

UCC에서는 티타늄과 크롬의 두가지 촉매를 사용하고 있다. 대부분의 LLDPE 필름 및 사출성형(injection molding), HDPE 제품(MI가 4이상)생산에는 티타늄 촉매를, HDPE의 중공성형(blow molding, MI가 0.1 이하)제품 생산시에는 크롬촉매를 사용한다.

제품 밀도는 반응기에 주입되는 공단량의 양에 의해 조절된다. 공단량체로는 프로필렌, 부텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥신-1등 이고, 제품의 MI는 주입되는 수소량으로 조절한다.[12] 예를들어 UCC 공정에서 밀도가 0.964이고, MI가 8.0인 HDPE를 생산하고자 할 때에는 반응기안의 기체 조성은 에틸렌 67.57 mol%, 수소 10.42 mol%, 에탄 7.56 mol%, 질소 12.44 mol% 이다. 반응기의 조업온도는 제품의 밀도(공단량체의 양)에 따라 달라진다. 공단량체 양이 많아지면 밀도는 감소하고, 입자 뭉침(particle aggromeration)이 발생하는 온도는 낮아진다. 따라서 밀도가 0.918 g/cm^{3}인 제품 생산시 적정온도인 90℃에서 조업하고 반응기 압력은 경제적인 면을 고려하여 정한다. 최소 유동화 유량(minimum fluidization flow rate, Gmf)은 기체의 조성, 입자의 크기 및 밀도에 의해 결정되며, 조업유량은 Gmf의 4~6배로 한다. 또한 반응기의 반응영역 크기는 L/D비로 4이며, 공간시간수율(space time yield)는 8 lb/hr-ft^{3}이다.

UCC 공정에서 크롬촉매는 분자량분포가 넓은 제품생산에 사용되며, 티타늄촉매에서 크롬촉매로 바꾸는데에는 약 24시간이상이 걸린다.

반면에 크롬촉매에서 티타늄촉매로 전환할 경우에는 크롬이포함된 물질을 제거하고 티타늄촉매를 주입하여 시작하는데는 약 9시간 정도 걸린다.

한편 BASF에서는 UCC사와는 달리 stirred-bed reactor를 사용하는데 UCC의 조업 조건보다는 높은 온도, 압력(500 psig, 100~110℃)으로 운전 된다. 촉매는 실리카 담체를 이용한 크롬 옥사이드(CrO_3)계 촉매를 사용한다. 단량체인 에틸렌은 반응기의 밑 부분으로 부터 주입되는데 약 0.1 ft/sec의 느린 속도로 교반층을 통과한다. 미반응의 에틸렌은 반응기의 상부로 빠져나간다. 회수되는 에틸렌은 1500 psig, 32℃에서 응축하여 반응기로 재주입하여 사용한다.[10]

2.2 LDPE 중합 Process

LDPE(Low Density Polyethylene) 중합 공정은 산소 또는 peroxide 등의 개시제들의 열분해에 의해 생성된 free radical을 이용하여 ethylene을 중합하는 고온고압 공정으로, benzene 또는 물을 혼합한 solution 중합 또는 순수 ethylene 만을 사용하는 bulk 중합 등을 적용한다. 이러한 중합 조건에서는 ethylene과 polyethylene이 supercritical fluid가 되어 균일상을 유지하나 압력이 감소함에 따라 pol-

ymer와 ethylene의 상분리가 이루어진다.[21] 고온 고압의 LDPE 공정은 높은 반응열(25.88 kcal/mol)과 폭발에 가까운 빠른 반응 속도 때문에 연속 공정에서만 생산이 가능하다.

2.2.1 중합 공정 구성

LDPE 공정의 기본 구성은 **그림 1**에서 보는 바와 같이 2단계의 승압 과정, 중합 반응 및 2단계의 감압 과정으로 구성되어 있다. 반응기의 중합 압력은 1,500~3,000 atm으로서 primary compressor와 hyper compressor를 이용한 2단계의 승압 과정을 거친다. 반응기의 ethylene의 중합 전환율은 15~30%이고, 반응기에서 유출된 반응 혼합물은 high pressure separator(HPS)와 low pressure separator(LPS)를 이용한 2단계의 감압 과정을 거치면서 수지와 미반응한 ethylene으로 분리된다. 분리된 수지는 extruder를 거쳐 제품으로 출하되고 미반응 ethylene은 각각 high pressure recycle(HPR)과 low pressure recycle (LPR)을 거쳐 반응기에 재유입된다. 수지 물성에 중요한 영향을 미치는 중합 반응기의 중합 조건은 1,500~3,000 atm과 180~350℃로서, **표 2**에 열거한 일련의 반응이 동시에 일어난다.[22] 중합 반응기내에서 반응 속도는 반응 혼합물의 체류 시간과 개시제의 유입량을 변화시킴으로서 조절이 가능한데 이때 발생한 반응열은 cooling jacket과 새로 주입되는 ethylene의 낮은 feed 온도를 이용하여 제거하도록 설계되어 있다.

이와 같은 중합 공정의 기본 구성은 1939년 ICI가 처음 연속 공정으로 LDPE를 생산한 이래[23] 현재까지 크게 변형되지 않았고, 공정 기술의 발전은 각 부문별로 효율을 향상시키는 방향으로 이루어져 왔다. 가장 현저한 발전을 이룩한 분야는 중합 반응기 분야로서 효율적인 반응열 제거와 반응 속도 조절에 촛점을 맞추어 개발되어 왔으나 최근에는 정확한 물성 제어 측면에 큰 개발 비중이 두어지고 있다. 현재까지 개발된 중합 반응기들의 형태는 크게 tubular reactor와 autoclave reactor로 나누어 지고, autoclave reactor는 다시 single zone reactor와 multi-zone reactor로 구분 된다(**그림 2**). 이러한 반응기의 형태에 따른 차이는 backmixing의 정도이며, 이는 **표 3**에 열거한 바와 같이 공정 특성 및 제품의 물성을 결정한다.

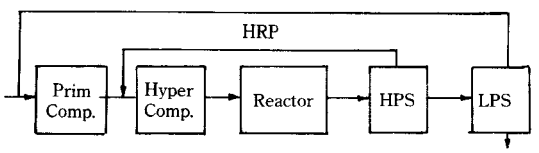


그림 1. LDPE 고온 고압 공정

표 2. LDPE 중합 반응 경로

- 산소에 의한 개시 반응
  $O_2 + M \longrightarrow R_1$
- 개시제에 의한 개시 반응
  $I \longrightarrow 2\Phi$
  $M + \Phi \longrightarrow R_1$
- 중합 반응
  $R_n + M \longrightarrow R_{n\times 1}$ (n>1)
- 정지 반응
  $R_n + R_m \longrightarrow P_{n\times m}$ (n, m>1) combination termination
  $R_n + R_m \longrightarrow P_n + P_m$ (n, m>1) disproportionation termination
- 연쇄 이동 반응
  $R_n + S \longrightarrow P_n + R_1$ (n>1) 조절제
  $R_n + M \longrightarrow P_n + R_1$ (n>1) 단량체
  $R_n + P_m \longrightarrow P_n + R_m$ (n, m>1) 고분자
- Short chain branching
  $R_n \longrightarrow R_n^*$ (n>1)
- β-scission
  $R_n \longrightarrow P_n + \Phi$ (n>1)

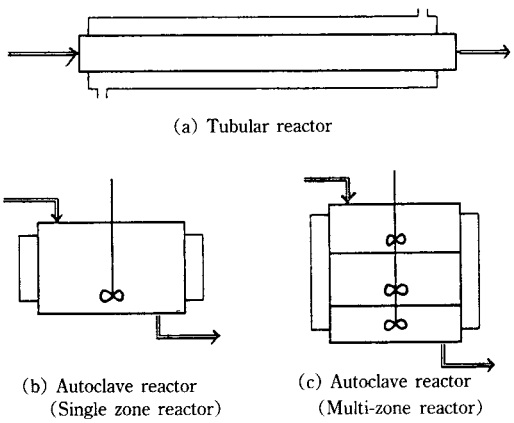


그림 2. LDPE 중합 반응기

2.2.2 Tubular 반응기

Tubular 반응기 경우에는 backmixing이 전혀 없기 때문에 반응기 길이에 따라 온도 및 압력의 분포가 다르게 나타난다. 압력은 반응기 길이에 따라 감소하나 중합온도는 반응기의 벽을 통한 반응열 제거 특성 및 중합 반응 특성에 의하여 반응기내의 온도 분포에 peak가 형성된다.[24] 이와 같은 온도 분포 특성은 분자량 분포 등 제품의 물성에 큰 영향을 미치기 때문에 tubular 반응기 기술은 온도 분포를 조절하는 방향으로 발전되어 왔다. 단위 반응기 당 최대 생산 용량은 10~13 만톤/년 이고 최대 tube 내경은 2.5~3 inch이다. Tubular 반응기의 주요 licensor들은 BASF, Ato Chimie, ANIC, Imhausen International, VEB 등으로 각 공정들의 특성 및 제품의 물성과 주요 용도를 **표**

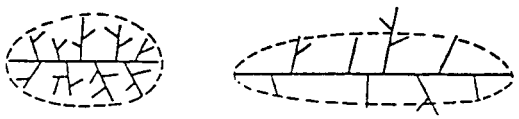
4에 나타내었다.

2.2.3 Autoclave 반응기

Autoclave 반응기는 높은 backmixing을 유지함으로써 균일한 온도 분포 상태에서 반응기 운전이 가능하고, 반응기 벽을 두껍게 함으로써 높은 중합 압력을 견딜 수 있도록 설계되어 있다.[25] 따라서 반응열의 대부분은 ethylene feed의 온도를 50℃정도로 낮게 유지함으로써 제거된다. Autoclave 반응기에서 생산되는 수지의 물성은 **그림 3**에서 보는 바와 같이 반응기 내에서의 backmixing pattern에 의하여 tubular 반응기에서와는 전혀 다른 long chain branching(LCB) 구조를 갖게된다.[26] 이러한 LCB의 구조적 차이는 밀도, MI 등의 수지의 물성에 영향을 준다. Molecular weight distribution(MWD)도 반응기의 mixing 특성에 의해 영향을 받으며, 따라서 반응기 형태에 따라 제품의 주요 용도도 달라지게 된다(**표 3**). Autoclave 반응기의 단위 생산 규모는 최대 연간 10만톤이며 single-zone reactor의 경우에는 L/D(length/diameter)가 2~4 정도로 낮게 설계되어 있고, multi-zone reactor의 경우에는 L/D가 15~20 정도로서 zone 마다 중합 온도를 다르게 운전할 수 있게 설계되어 있다.[27] Autoclave 반응기를 이용하는 세계 주요 LDPE 공정 licensor들은 ICI, Du Pont, Gulf, CdF, USI 등으로서 각 공정들의 공정 특성 및 제품의 물성과 주요 용도를 **표 5**에 나타내었다.

2.2.4 개발 방향

LDPE 공정 기술의 발전은 mixing 특성에 따른 autoclave와 tubular 반응기의 한계를 극복하기 위하여 2가지 방향으로 추진되어 왔다. 그 하나는 2개 이상의 반응기를 연속 또는 병렬로 연결하고 중합 개시제 및 ethylene을 분산 주입하는 방법을 통하여 공정 내에서 중합 온도 분포를 개선하는 방향이고,[28~30] 다른 하나는 autoclave 반응기의 칸막이를 설치하여 반응 구간을 분리하는 multi-zone reac-



(a) LCB from autoclave reacror (b) LCB from tubular reactor

그림 3. LDPE 중합 반응기에 따른 LCB의 구조

표 3. 반응기 형태에 따른 공정 및 물성 특성

	Tubular 반응기	Autoclave 반응기
• Mixing	no backmixing (plug flow pattern)	perfect backmixing (uniform distribution)
• 중합 조건		
−압 력	2,500~3,000 atm	1,500 atm 이하
−온 도	180~350℃	220~260℃
−전환율	20~30%	15~20%
• 수지의 물성 특성		
−Branching	wider distribution	large amount of LCB
−LCB 형태	comb-shaped branching	busy branching
• 수지의 가공 특성		
−장 점	투명성 가공성	tear rdsistance ESCR* impact strength
• 수지의 주 용도	packing film	압출 coating

*ESCR : Environmental Stress Cracking Resistance(내응력균열성)

표 4. 주요 LDPE tubular 공정 licensor들과 공정 특성

	BASF	Ato Chimie	ANIC	Imhausen	VEB
중합조건	~3200	1200~2600	2000~2700	1500~3000	1500~3000
압 력(atm)	~340	–	–	150~335	100~350
온 도(℃)	25~30	21%이상	24~27	18~36	–
개시제	Oxygen	Oxygen	Peroxide/Oxygen	Oxygen	–
수지 물성					
MI(g/10min)	0.2~30	0.2~20	0.2~10	0.2~70	0.2~50
밀도(g/cm^3)	0.917~0.930	0.918~0.925	0.920~0.925	0.915~0.935	0.916~0.930
Grade	주 1.*	주 1.*	High film grade	EVA(VA 30%)	EVA MI=0.2이상 dinsity= 0.92~0.95
시가동	1942년	1964년	1970년	–	–

*부 1. Film, wire, cable, blow molding, injection molding, extrusion coating, pipe extrusion(film이 주 grade임)

tor(MZR) 등의 반응기의 mixing 특성을 개선하는 방향이다.[31] 특히 MZR의 경우 반응기의 특성 및 수지의 물성 특성은 tubular 반응기와 autoclave 반응기의 mixing 특성의 절충된 양상을 보인다. 이러한 공정 기술의 발전은 지역에 따라 다르게 요구되는 수지의 물성 및 용도에 의해 차이가 난다. 예를 들어서 유럽의 경우 미국에 비하여 제품의 투명성보다는 carryout bag에 맞는 물성에 중점을 두어 왔고, 미국의 경우에는 cellophane의 대체를 목적으로 수지의 고투명성에 개발의 촛점을 맞추어 왔다.

국내의 LDPE 생산 현황은 1973년에 한양 화학이 Dow Chemical로부터 autoclave 공정 기술을 도입한 이래 럭키, 삼성, 현대 등이 tubular 및 autoclave 공정을 도입하여 공장 가동 중이고, 대림 산업이 1993년 초에 공장을 완공할 예정으로 있어 국내에서는 총 8 line의 생산 설비에서 93.1 만톤/년 생산 규모를 갖추고 있다. 국내 LDPE 생산사들의 기술 도입 현황은 공정 유형에 따라 **표 6**에 나타내었다.

3. PP 중합 공정

Natta가 전이금속 화합물과 유기금속 화합물 촉매를 이용한 프로필렌의 입체규칙성 중합을 통해 고결정성 폴리프

표 5. 주요 LDPE autoclave 공정 licensor들과 공정 특성

	Du Pont	Gulf Oil	CdF Chimie
중합조건			
압 력	800~1500 atm	1,000~1,300 atm	1,500~2,000 atm
온 도	200℃	150~250℃	150~335℃
전환율	10~20%	10~20%	평균 18%
개시제	peroxides		peroxide/Z catalyst
수지 물성			
MI (g/10 min)	0.2~100		0.2~70
밀도(g/cm^3)	0.915~0.933		0.915~0.935
Grade	Rotational molding, bottle, tubing, injection molding, extrusion molding, film, pipe, wire & cable	Film(EA, EAA)	Film, wire & cable, blow molding injection molding, extrusion coating, pipe, extrusion & powder
시가동	1943년	1969년	1965년

표 6. LDPE 공정의 국내 도입 현황

생 산 사	한 양 화 학		럭 키	삼 성	현 대
공 정	Autoclave	Tubular	Autoclave	Tubular	Tubular
Licensor	Dow Chemicla	Dow Chemical	CdF	MPCL	BASF
기술 도입 시기	1973년	1979년	1990년	1991년	1991년
공장 위치	울산	여천	여천	대산	대산
line 수	2	2	1	1	1
line 당 용량	30,000톤	120,000톤	120,000톤	92.000톤	100,000톤
총 용량	60,000톤	240,000톤	120,000톤	92,000톤	100,000톤
중합조건					
개시제	Peroxide	Oxygen	Peroxide/Z-N 촉매	O_2/Peroxide	Oxygen
압 력(kg/cm^2)	1,000~1,600	2,200	1,000~1,600	2,800	3,000
온 도(℃)	200~280	290~305	200~800	250~340	250~315
전환율(%)	16~18	18		23~28	20~30
반응기 배열	2 zone autoclave	1 tube	4 zone atutoclave	3 tube 직렬	3 tube 직렬
원료 주입	3 point 분산주입	소량 분산 주입	4 point 분산주입	1,2 반응기 분산주입	1,2 반응기 분산주입
개시제 주입	〃	〃	〃	각 반응기 분산주입	〃
물 성					
MI	0.4~0.6	0.3~6.0	–	0.3~20	0.25~36
Density	0.915~0.939	0.919~0.921	–	0.920~0.925	0.918~0.928
Copolymer	EVA(5~15%)	EVA(5~15%)	–	EVA(15%)	EVA(15%)
주요 용도	압출 coating용, 사출용, 발포용	film용, 발포용, 수축포장용, 중공성형용	압출 coating용, 사출용	film용, 발포용, 수축포장용, 중공성형용	film용, 발포용, 수축포장용, 중공성형용

로필렌(Isotactic Polypropylene, IPP)을 합성하는데 성공한 이후 1957년에 최초로 Italy의 Montecatini사가 Ziegler-Natta 촉매를 사용하는 중합법을 공업화시켰고, 이후 각국에서는 점차 촉매를 개량하면서 새로운 공정들이 개발되어 왔다. 그후 30년간 폴리프로필렌(이하 PP라고 칭함)은 고밀도 폴리에틸렌(이하 HDPE라고 칭함)에 비해 저밀도, 고융점, 인장강도, 강성 및 내균열성 등 우수한 물성을 갖고 있으며 또한 화학물질에 대한 내부식성이 뛰어나기 때문에 범용 플라스틱 산업에서 중요한 공업제품의 소재로서 포장 용기, 농어업자재, 의료기기, 건재, 통신 및 전자기기 등 폭넓은 분야에서 널리 사용되고 있다.[1,3]

PP는 전세계적으로 약 80개의 회사가 1000만 ton/yr의 설비능력을 보유하며 5대 범용수지중 PVC, LDPE 다음의 수지산업이 되어 있고 최근 공표된 신 증설계획을 종합해 보면 93년까지 약 200만 ton/yr 증설계획으로 되어 있어 현 능력의 약 20%가 증가될 전망이다. 국내에서는 1972년 대한유화가 3만 ton/yr 규모로 처음 생산을 개시한 이래 급속한 성장을 계속하여 1992년에는 총 150만 ton의 세계적 규모로 성장하고 있다.

PP 중합공정은 중합 방법이 처음 개발된 이래 약 30여년이 지난 현재 기술적인 면에서보면 슬러리공정, 벌크공정, 기상중합공정 등으로 제조 방법이 다양화 되어 있고, 중합후의 공정에서도 탈회 공정, 무정형PP(이하 APP라고 칭함)제거 공정이 포함된 제 1세대 공정에서 이 두 공정이 모두 생략된 제 3세대 공정까지 등장하여 저마다의 특색있는 제품들이 생산되고 있다.

3.1 슬러리 공정

슬러리 공정은 슬러리내의 solid의 농도가 높아서 반응온도를 조절하기 쉽고 전체적인 공정이 간단하여 공정을 통제하기가 쉽고 용매 회수시 방출되는 양이 적고 IPP가 많이 생산되기 때문에 벌크 혹은 기상중합공정과 경쟁할 수 있는 공정이나 초기투자비가 비싼 편으로 제품의 생산 단가가 높은 단점이 있다. 현재 슬러리공정을 채택하고 있는 기업으로는 Mitsubishi, Hoechst, Exxon, Hercules 등이 있으며 이들 기업들의 공정에 관해 간략하게 소개하면 다음과 같다.[5,6,8]

표 7. 대표적인 폴리프로필렌 중합 공정별 비교 검토

공정		Mitsui Toatsu	Mitsui Petrochem.	BASF	Himont (SPHERIPOL)	Union Carbide (UNIPOL)	Solvay
공정 형태 및 특징		Liquid Phase Non-Solvent	Liquid Phase Bulk Slurry & Gas Phase	Gas Phase Stirred bed	Liquid Phase Bulk Slurry	Gas Phase Fludized	Liquid Phase Bulk Slurry
촉매	종류	SAC(Modified $TiCl_3$)	T-Cat(2nd HY-HS Cat)	Ti-Mg	HY-YS Catalyst	SHAC Catalyst	$TiCl_3$
	입체규칙성	>95%	98~99%	95~99%	>97%	96~99%	98%
	수율	700(kg-PP/g-Ti)	1000(kg-PP/g -전이금속)	8(kg-PP/g -촉매)	15(kg-PP/g 촉매)	500(kg-PP/g-Ti)	3(kg-PP/g $TiCl_3$)
공정 중합	온도(℃)	50~80	70~80	75	70~75	40~70	60~65
	압력 (KG/cm^2)	15~35	10~38	27.2	30~31	35	40
	반응기 Type	CSTR 형	1st RX : Rainbow 형 2nd RX : 유동형반응기	Stirred bed 반응기	1st RX : Loop 형 2nd RX : 유동형반응기	유동형 반응기	Loop 형
	Comonomer	Ethylene	Ethylene	Ethylene	Ethylene	Ethylene	Ethylene
	Solvent	N.A.	None	None	None	None	Hexane
	Polymer후 처리	Deactivation. Drying	Drying	No Drying	Drying	Pelletizing	Drying Pelletizing
작업성		Good	Good	Moderate	Good	Moderate	Good
Product	유동특성	MI : 0.5~15	MFR : 0.5~50	N.A.	MI : 0.5~1500	MFR : 0.1~400	MI : 0.8~36
	종류	Homon Random, Block 등 총 24 종류	Homon Random, Block 등 총 27 종류	Homon Random, Block 등 총 48 종류	Homon Random, Block	Homon Random, Block 등 총 63 종류	Homon Random, Block 등 총 25 종류
국내업체 Licensing 현황		호남석유화학	삼성종합화학, 동양나일론		유공, 호남석유, 현대석유	호남정유	

Mitsubishi Petrochemical은 1968년에 YOKKAICHI에 년산 3.5만톤 규모로 상업 생산을 시작한 이래 1978년에는 촉매 잔사 제거 공정이 필요없는 고활성 촉매를 개발하여 Kashima에 년산 6만톤 규모의 공장을 지었으며, Mitsubishi Petrochemical의 공정은 제품 중의 티타늄, 알루미늄, 염소의 양을 줄이기 위하여 sodium butylate 혹은 hydroxide 용액으로 반응물을 처리하는 공정, 촉매 잔사에 의해 색이 변하는 것을 감소시키기 위하여 aluminum alkoxide로 제품을 처리하는 공정, 촉매의 활성을 증가시키기 위해 촉매를 조촉매와 수소, 프로필렌으로 전처리하는 공정, 에틸렌 함량이 5~40%인 코폴리머를 생산하기 위한 2단계 공정 등으로 구성되어 있다.

Hoechst 공정은 diluent-슬러리 공정으로써 촉매 형성공정, 중합반응(55~65℃, 약 10기압)공정, 촉매 분해공정, 알코올과 증류수로 촉매 잔사를 추출하는 공정, 분리공정, hydrocarbon용매를 분리, 수거하는 공정, 생산물을 건조하는 공정으로 구성되어 있으며 이 공정의 원단위는 약 1.04 kg-monomer/kg-PP이다.

Exxon 공정은 stirred tank, fluid-bed 혹은 pipe 반응기를 사용하는 two-stage 공중합 공정으로서 중합 온도를 조절하기 위하여 증발냉각(evaporate cooling) 방식을 사용하고 reflux spraying 방식으로 반응기 벽에 폴리머가 붙는 것을 감소시키고 있다. 또한 폴리프로필렌내에 포함되어 있는 용매를 없애기 위하여 steam injection과 recirculation 방식을 사용하며 extruder 내에서 폴리머를 산화시켜서 제품의 유동성을 변화시키는 것이 특징이다.

Hercules 공정은 diluent-슬러리 공정으로써 50~100℃, 5~30℃ 기압하에서 중합을 시킨 후 촉매를 분해시키고, 촉매 잔사를 추출하고, 원심분리법에 의해 폴리머 입자와 diluent를 분리시킨 후 건조시키고 안정제를 투입하고 펠렛화하는 공정으로 구성되어 있다.

3.2 벌크 공정

벌크공정은 용매를 사용하지 않고 액화 모노머를 희석용매로 사용하는 공정으로써 product내에 헵탄에 녹는 폴리머가 적어서 슬러리 공정이나 기상중합 공정에 비해 입체규칙성이 뛰어나며 슬러리 공정보다 유동성이나 물리적, 기계적 성능이 양호하다. 최근의 벌크공정은 고활성 촉매를 사용하는 공정으로서 Sumitomo, Phillips Petroleum, Dart, Solvay, Montedison/Mitsui, Mitsui Toatsu 등이 채택하고 있으며, 대부분의 슬러리 공정이 반응기내의 모노머 농도를 40~50%로 유지하는 반면 이 공정은 85~95%를 유지한다. 이 공정의 장점은 반응기의 space-time yield가 높아서 촉매의 수율은 같지만 시간이 반감되므로 반응속도가 높고, 따라서 반응기내의 압력과 온도를 감소할 수 있는 장점이 있다. 벌크중합공정을 채택하고 있는 기업들에 관해 간략하게 소개하면 다음과 같다.

Sumitomo 공정은 직렬로 연결되어 있는 6개의 수평 반응기를 사용하는 액체 프로필렌 벌크 중합공정으로 되어 있으며, 촉매와 모노머, 수소가 반응기의 한편으로 유입되면서 반응하여 다른 쪽으로 배출되는데 평균체류시간은 약 3.5시간이 소요된다. 수평반응기는 수직반응기보다 같은 부피일 경우 촉매의 생산성이 약 10%가량 향상된다는 장점이 있다.

Phillips Petroleum 공정은 벌크 슬러리공정으로 loop 형태의 반응기를 사용한다. Phillips 공정에 의하면 순수 모노머와 회수 모노머가 반응기로 들어가서 반응을 한후, 반응물은 column에서 분리되어 상부로는 수소와 모노머가 나와서 수소를 분리한 후 모노머는 다시 반응기로 투입되며 하부로는 폴리머가 나와서 바로 제품 마무리 단계로 투입된다.

Dart 공정은 액상 슬러리 공정으로써 폴리머 중합 공정, 폴리머로부터 촉매 잔사와 APP를 제거하는 폴리머 정제 공정, 폴리머를 건조하고 안정제를 처방하고 펠렛화, 혼합, 저장, 수송하는 마무리 공정의 세개 공정으로 크게 나눌 수 있다. Dart 공정의 마무리 공정은 Mitsui/Montedison, Solvay, BASF 공정과 동일하다. Dart의 3단계 공중합 공정은 액체 프로필렌 슬러리 호모폴리머 중합 공정, 다른 희석 용매를 사용하는 전중합 공정과 에틸렌을 공중합시키는 두개의 ribbon blender 반응기로 구성되어 있으며 ribbon blender 반응기는 직렬 혹은 병렬로 운전한다.

1974년 Solvay는 기존의 촉매보다 활성도가 4~5배 이상이고 폴리머내의 촉매 잔사 성분이 15~20 ppm인 고활성 $TiCl_3$ 촉매를 개발하였다.[17] Solvay 공정에 의하면 powder, fluff, flake 대신에 입자 크기가 크고 bulk density가 높은 구형의 입자(입자의 96% 이상이 250μ 이상이며 bulk density는 0.48 g/cm^3)가 생성되므로 구형 입자를 펠렛화시킬 필요가 없다. Solvay 중합 공정은 액체 프로필렌을 사용하는 슬러리 루프형 반응기로서 호모폴리머와 코폴리머를 각각 생산하는 두개의 생산 라인으로 구성되어 있으며 호모폴리머 중합 반응기는 parallel double loop 형태이고 코폴리머 중합 반응기는 parallel double loop 반응기와 single loop 반응기로 되어 있다. Solvay 공정은 촉매 제조 공정, 호모폴리머 중합 공정, 코폴리머 중합 공정, 모노머 회수 공정, 마무리 공정의 5개 공정으로 이루어졌다.

Mitsui-Montedison 공정은 두개의 연속적인 벌크슬러리 공정으로써 한 line은 호모폴리머만 생산하고 다른 line은 호모폴리머와 코폴리머를 동시에 생산하게끔 되어있다. 이 공정은 중합 및 생산물 회수 공정, 생산물의 처리 및 저장 공정, 모노머, APP와 희석 용매 회수 공정, 촉매 제조 공정으로 구성되어 있으며, 이중 생산물의 처리 및 저장 부문은 BASF 공정과 동일하다. Mitsui-Montedison 공정의

중합 공정은 hydrocarbon diluent와 촉매를 넣는 교반 반응기에 프로필렌이 계속적으로 유입되면서 이루어진다. 반응되어 나온 중합물은 먼저 미반응 모노머가 제거된 후 폴리머만 따로 분리하여 건조시킨 후 펠렛화 하고, atactic 폴리머와 용매는 두개의 연속적인 증류로 회수시킨다.[18~20]

3.3 기상중합공정

기상중합공정은 1962년 BASF에 의해 처음으로 개발되었으며 반응기의 형태에 따라 fluid bed, vertical stirred bed, horizontal stirred bed의 형태로 분류된다. Fluidized bed process는 Union Carbide, BP Chemicals, UCC & Shell Oil, Mitsui Petrochemical & Himont에서 채택하고 있으며 기존의 액상공정에 비해 75% 이하의 energy를 사용한다는 장점이 있다. Vertical stirrd bed process는 BASF, El Paso가 채택하고 있으며, horizontal stirred bed process는 Amoco가 사용하고 있다. 기상중합공정은 공정이 간단하여 설비비가 제 1세대 공정에 비해 40%, 제 2세대 공정에 비해 10~20% 정도 절감된다. 또한 모노머 및 energy의 원단위가 절감되며 product가 다양하다는 장점이 있다. 단, 기상중합공정은 프로필렌과 각종 comonomer와의 공중합시 comonomer의 응축 현상이 발생하는 경우 기상에서의 각 monomer 농도의 정밀한 control이 어려우므로 제품내의 comonomer 함량 조절이 어렵다는 단점이 있다. 기상중합공정을 채택하고 있는 기업들에 관해 간략하게 소개하면 다음과 같다.[13,14,15,16]

일본의 Chisso 및 한국의 대한유화에 제공된 Amoco 공정은 horizontal, compartmented, stirred-bed 반응기 system이며 horizontal stirred-bed 반응기의 생성된 폴리프로필렌 입자를 압력 강하가 없이 폴리머 용융 상태로 만들 수 있는 것이 특징이다.

ICI는 Montedison 기술과 BASF 기술을 기초로 하였으며 ICI 공정은 기상 중합 공정으로써 5μm이하의 titanium halide계 촉매를 사용하여 모노머의 응축온도보다 0.5~3.5℃이상의 온도에서 중합을 시켜서 100~500μm사이의 PP 제품을 만든다.

Shell 공정에는 유동층 반응기 기상 중합 공정, 연속식 액상 호모폴리머 중합 공정, 촉매 처리 공정, 폴리머 세척 공정 등이 있다.

특히 Mitsui PP 중합 공정은 기본적으로 이태리 Montedison사의 기술을 개량한 것으로 Montedison/Mitsui 공정으로도 알려진 벌크슬러리기상중합공정으로 이는 70년대 초반의 제 1세대 슬러리 공정에 비교하여 투자비로 44%, 생산비용이 53% 정도 절감된 제 3세대 신기술중의 하나이다. Mitsui 석유화학에서는 이 기술을 좀 더 개선하여 Hypol Process 라는 Mitsui 고유의 기술을 개발하였으며, 이 기술의 특징은 미반응된 단량체를 회수하는 공정을 최소화하여 대폭적인 에너지 절감을 도모하며, 촉매의 활성이 매우 높아 APP의 제거가 필요없고, impact grade를 쉽게 생산할 수 있으며, 에틸렌 함량을 조절하기가 매우 쉬워 grade 개발이 용이한 장점을 가지고 있다.[18~20]

4. 결 론

국내에서 도입된 HDPE, LDPE, PP 중합 공정을 중심으로 각 공정을 비교하여 보았다. LDPE의 경우는 아직까지 고압 공정이 그 주류를 이루고 있으며 세계적인 추세를 볼 때 고압으로 인한 장치 투자비, 운전 경비등의 과다로 인해 점차 그 이용율이 낮아지고 경쟁력이 떨어져가고 있는 것이 사실이다. 그러나 아직 국내에는 농업용 필름 시장이라는 특수한 여건 때문에 아직까지는 공정 개선 및 공정 기술 개발이 진행되고 있다.

HDPE/PP 중합 공정은 촉매의 개발과 밀접한 관계를 가지고 있어 촉매의 개발 상황이 중합 공정의 비교 우위를 결정할 수 밖에 없다. 그 동안은 Ziegler-Natta 촉매의 개발이 그 주류를 이루어 왔으나, 이 촉매들은 성질이 다른 활성점들이 섞여 있기 때문에 분자량 분포가 어느 정도 있는 것이 당연하며 또한 분자량이 낮은 low polymer로 인한 공정상의 trouble도 생기며 이로 인해 근본적인 중합 공정상의 제약 조건이 많았다(이로 인해 종래의 촉매는 multi-site 촉매로 불린다). 그러나 최근 미국의 EXXON, 일본의 미쯔이 등을 중심으로 개발되어 상업화되기 시작하고 있는 single site 촉매에는 모든 활성점이 동일하므로 매우 좁은 분자량 분포($M_w/M_n=2$)를 가진 극히 균일한 polymer를 만들 수 있는 중합 특성을 가진다. 대표적인 촉매가 Zirconium Metallocene 촉매이며 향후 10년쯤 후에는 이러한 촉매를 기반으로 하는 중합 공정이 PE를 포함한 polyolefin 뿐만 아니라 PS등의 전 수지 종합 분야를 주도할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Academic Press Inc., (1979).
2. K. Y. Choi and W. H. Ray, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, **C25(1)**, 1-55 (1985).
3. K. Y. Choi and W. H. Ray, *Makromol. Chem. Phys.*, **C25(1)**, 57~97 (1985).
4. H. L. Hsieh, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 631~651 (1984).
5. *Hydrocarbon Processing*, p 195 (1975).
6. *Hydrocarbon Processing*, p 170 (1991).
7. V. G. Zboril, USP 4,430,488 (1984), EP 193,262 (1986).
8. Y. Doi, M. Murata, and K. Yano, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 580 (1982).
9. J. C. Bevington et al., "Comprehensive Polymer Science", Vol.

4, p 19~23 (1989).
10. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Vol. 6, John Wiley & Sons Inc., p 471~476 (1988).
11. N. Kashiwa et al., USP 4,442,276 (1984).
12. *Hydrocarbon Processing*, p 173 (1991).
13. BASF, JP 51-145589, JP 53-80394.
14. 服部, 化學經濟, **6**, p 49 (1986).
15. *Eur. Chem. News*, **14**, 25 (1983).
16. AICHE '87 Annual Meeting.
17. Solvay, JP 47-34478.
18. S. P. A. Montedison and Mitsui Petrochem., USP 4,331,561.
19. Mitsui Petrochem. Ind., JP 50-126590.
20. Mitsui Petrochem. Ind., USP 4,294,948.
21. G. Luft, "Phase Behaviour of Polyethylene-Monomer Mixtures", SP '92-Polyethylene World Congress II-1.1)1992).
22. P. Ehrlich and G. A. Mortimer, *Adv. Polymer Sci.*, **7**, 386 (1970).
23. E. W. Fawcett, "Improvements in or Relating to the Polymerization of Ethylene", British 471,590 (1937).
24. B. J. Yoon and H. K. Rhee, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 253 (1985).
25. G. Donati, M. Gramondo, E. Langianni, and L. Marini, *Ing. Chim. Ital.*, **17**, 33 (1981).
26. R. Kuhn et al., "Structure and Properties of Variously Prepared High-Pressure Polyethylenes", Technical Transition No. 75-11650-11 I (1975).
27. A. M. Gemassmer, "The Autocalve Process for High-Pressure Polymerization of Ethylene", *High Temperatures-High Pressures*, **9**, 507 (1977).
28. C. R. Donaldson and C. J. Stiles, USP 4,229,416 (1980).
29. J. L. J. Adriaans and P. G. Dees, USP 4,496,698 (1985).
30. H. Sutter and K. U. Haas, USP 4,607,086 (1986).
31. D. W. Pugh et al., USP 3,756,996 (1973).