

## CFD를 활용한 LDPE 반응기 해석

김양기, 윤기선  
LG 화학(주) 기술연구원

### LDPE Reactor Analysis by the Computational Fluid Dynamics

Yang-Kee Kim, Kisun Yun  
LG Chem, Ltd., Research Park

#### 서론

고온, 고압에서 중합되는 Low Density Polyethylene 반응기의 유동, 농도분포, 온도분포, 혼합, 및 반응전환율 분포를 얻기 위해 Fluent Code를 활용하여 시도하였다. 이 연구 내용은 Autoclave 형의 LDPE 반응기에 대해 중합이 진행되면서 공간적인 혼합상태 또는 분포가 서로 어떤 영향을 주는지를 알아보기 위함이다. 특히 LDPE 반응은 온도에 따라 Decomposition이 발생으로 Shut-down이 일어나고 있다. 그에 대한 대비책으로 정확한 운전상태를 유지하기 위해 반응기 내부의 상태를 이해 할 필요가 있다. 더욱이 에틸렌에 녹아있는 중합물의 공간적인 온도 및 농도분포에 따라 상분리 가능성을 예상 할 수 있으며, 그에 따른 중합물의 광학특성 등 물성변화가 일어난다. 특히 혼합상태를 조절 할 수 있는 운전조건 또는 반응기의 구조를 개선을 통해 이러한 문제를 해결하기 위함이다.

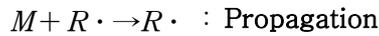
#### 본론

LDPE 반응 및 혼합상태를 예상하기 위해 많은 연구들이 진행해 왔으나, 기존의 반응기 해석은 반응기 전체를 균일한 농도로 보고 계산하거나, 부분적으로 반응기 내부를 분할하여 Compartment Model 중심의 Simulation 기법에 의존하여 진행해 왔다. 또 최근에는 Probability Density Function 등을 응용하여 접근하려는 시도가 있었다. 그러나 최근의 컴퓨터 연산속도의 향상 및 상업용 CFD Code의 개발로 복잡한 반응을 동시에 연산하는 기법의 개발, 특히 복잡한 형상의 반응기를 해석하기 위해서는 적정 수준 이상으로 연산 Mesh를 만들어야 하며, 그에 따른 적절한 Boundary Condition을 입력해야 한다. 그러나 Mesh 숫자는 절대적으로 높일수록 연산시간의 지연 및 비용증가를 유발한다. 특히 화학 반응을 동반한 혼합상태를 진단하기 위해서는 조성에 대한 방정식이 추가적으로 삽입되기 때문에 연산에 따른 메모리의 증가, 수렴성의 문제를 유발하거나, 적절한 초기값의 설정 등이 중요하다. 특히 화학공학 분야에서 CFD를 활용하는 것은 기존의 유동, 연소 등에서 사용하는 기법 이상의 응용능력을 필요로 하며, 적절하게 반응속도 인입을 포함하여 기존 Code와 User Define Function 등 주변적인 능력을 필요로 한다. 최근의 연산능력의 향상은 FVM(Finite Volume Method)의 발전으로 연산시간이 급진적으로 감소했으며, Mesh Generation 기술의 발전으로 아주 복잡한 형상의 반응기 및 화학장치를 재현 할 수 있다. 기존의 화학공학적 기법 이외에도 CFD Code의 이해 등은 필수 불가결한 화학공학자의 역할이며, 좀더 깊이 화학공학적 현상을 이해하는 방법으로 응용 될 수 있다.

산업적 응용분야에서 반응은 대부분 난류유동에서 화학반응이 일어나고 가능한 한 반응기 전체가 균일한 농도분포를 갖는 방향으로 운전 또는 설계되어 있다. 이러한 접근법은 근본적으로 경험적인 요소에 의존하여 반응을 재현하고자 노력하고 있다. 또 간접적으로 RTD 등 Trace에 의존하여 이해하고자 하는 노력은 있었다. 반면 반응기 내부의 Macro-flow 뿐만 아니라 Micro-flow에 대한 이해는 난류이론에 기반을 둔 CFD에 의해 상

당히 정보 획득이 가능해졌다. 더욱이 CFD가 응용됨에 따라 반응기 해석 측면에서 혼합과 반응이 동시에 일어나는 경우에 대한 근본적인 접근법이 시도되고 있다. 유동에 대한 Closure Model은 진보가 있어 온 반면, 화학반응을 동반한 화학물질의 Scalar에 대한 Closure Model은 극히 제한적이거나 더 많은 발전 모델이 필요하다. 그러나 물질전달에 비해 상대적으로 반응 속도가 작은 경우는 Micro-flow 안에서는 균일한 농도 분포를 가질 것이다. 반면 반응속도가 빠른 경우는 난류 Scale의 작은 공간에서 균일한 혼합이 이루어지기 전에 화학반응이 일어나므로 농도의 Fluctuation은 무시할 수 없다.

LDPE 반응기내 화학반응은 다음과 같이 가정하였다.



Mass, Momentum, Heat, 및 Species에 대한 난류유동에서 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial u_i u_j}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + g_i$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + u_j \frac{\partial h}{\partial x_j} = \frac{k}{\rho C_p} \frac{\partial^2 h}{\partial x_j^2} - \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + S_h$$

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} + u_j \frac{\partial C_a}{\partial x_j} = D_{a,m} \frac{\partial^2 C_a}{\partial x_j^2} + S_a(C)$$

where

h : Energy

S<sub>h</sub> : Energy or heat source

C<sub>a</sub> : Chemical species

S<sub>a</sub>(C) : Chemical reaction production source

여기에서 난류유동을 위해 Mean value와 Fluctuation value에 대해 Reynold Averaging을 취하면 Reynold Averaged Equations을 얻을 수 있다.

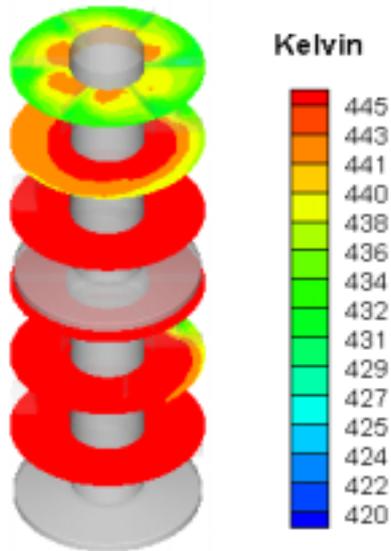


그림 1. 반응기 내부의 온도분포

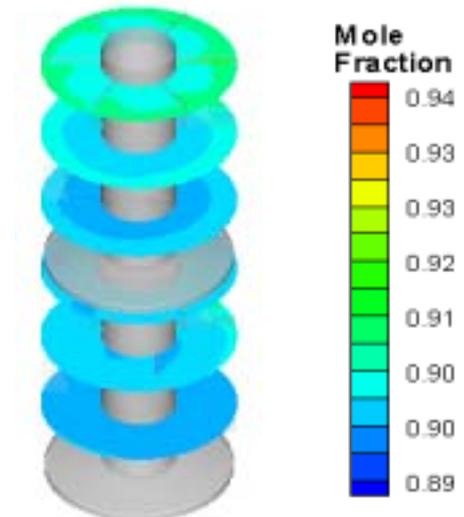


그림 2. 에틸렌의 농도분포

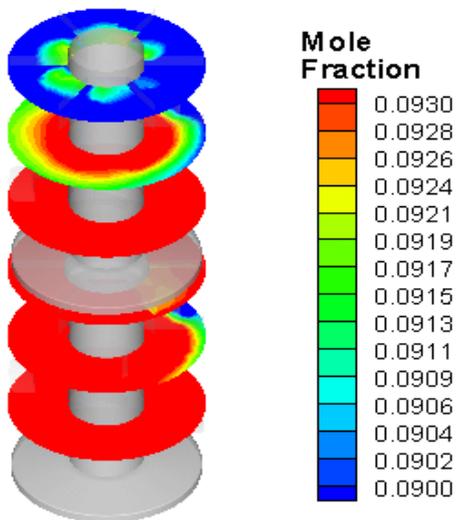


그림 3. 중합된 폴리에틸렌의 농도분포

### 결론

CFD를 활용하여 LDPE 중합반응과 반응물의 혼합상태에 대한 진단을 시도하였다. 이러한 결과는 고온, 고압 하에서 중합되는 반응기의 Pilot 운전 및 상업공장에서 얻을 수 없는 Mixing, 농도분포, 및 온도분포에 대한 정보를 도출하였다. 향후 반응기의 구조개선 및 중합 조건 최적화를 위한 기반정보로 활용 예정이며, 특히 반응기 내부를 보기 위해 다양한 기술이 소개되고 있으나, 현재까지 CFD를 활용한 수준의 정보를 얻는데는 비용 및 시간 측면에서 거의 불가능하였다.

### 참고 문헌

1. Tennekes, H. and Lumley, L. J., A First Course in Turbulence: The MIT Press: Cambridge, MA(1987).
2. Zwietering, T. N., Chem. Eng. Sci., 39, 1765(1984).
3. Tsai, K. and Fox, R. O., AIChE J., 42, 2926(1996).
4. Zhang, S. X., Read, N. K., and Ray, W. H., AIChE J., 42, 2911(1996).
5. Villermaux, J., Rev. Chem. Eng., 7, 51(1991).
6. Oldshue, J. Y., Fluid Mixing Technology: McGraw-Hill, New York(1983).