



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월17일
 (11) 등록번호 10-1462466
 (24) 등록일자 2014년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 2/00 (2006.01) C08F 2/01 (2006.01)
 C08F 10/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0024330
 (22) 출원일자 2013년03월07일
 심사청구일자 2013년03월07일
 (65) 공개번호 10-2014-0110280
 (43) 공개일자 2014년09월17일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100492348 B1*
 KR100999543 B1*
 KR1020010031015 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
대림산업 주식회사
 서울특별시 종로구 종로1길 36 (수송동)
 (72) 발명자
강성우
 대전 서구 둔산로 201, 505동 902호 (둔산동, 국
 화아파트)
천병순
 대전 유성구 노은서로 222, 102동 1101호 (지
 족동, 열매마을1단지)
전용재
 대전 유성구 가정로 63, 102동 1003호 (신성동,
 럭키하나아파트)
 (74) 대리인
특허법인 신우

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 하승규

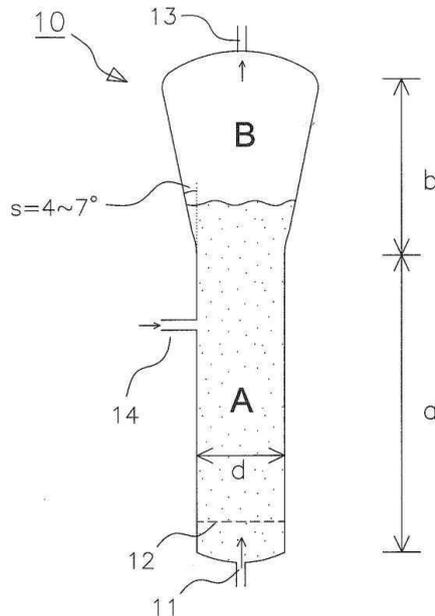
(54) 발명의 명칭 **올레핀의 중합 방법**

(57) 요약

반응기 쉬팅 및 케이킹 현상을 억제하면서도, 높은 생산성으로 폴리올레핀을 중합할 수 있는 올레핀의 중합 방법이 개시된다. 상기 올레핀의 중합 방법은, 1종 이상의 알파-올레핀 및 불활성 기체를 포함하는 순환기체를 반응기로 공급하는 단계; 상기 반응기 내부의 반응영역에서, 상기 알파-올레핀을 폴리올레핀으로 중합하는 단계; 및

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



생성된 폴리올레핀 중합체를 반응기로부터 배출시키는 단계를 포함한다. 상기 반응기는 하부에 위치하는 하부 원통형 부분(a)과 상기 하부 원통형 부분(a)의 상부에 위치하며, 위로 개방되는 형태의 상부 원뿔형 부분(b)으로 이루어지고, 수직선에 대한 상기 상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)는 4 내지 7도이고, 상기 반응기의 내부는 올레핀이 중합되는 유동층 영역인 반응영역(A) 및 상기 반응영역(A)의 상부에 위치하고 고체상의 폴리올레핀 입자가 기상으로부터 분리되는 자유영역(B)으로 구분되며, 상기 유동층의 높이는 하부 원통형 부분(a)의 높이 이상이고, 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 80% 이하이다.

특허청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 알파-올레핀 및 불활성 기체를 포함하는 순환기체를 반응기로 공급하는 단계;

상기 반응기 내부의 반응영역에서, 메탈로센 촉매를 사용하여, 상기 알파-올레핀을 폴리올레핀으로 중합하는 단계; 및

생성된 폴리올레핀 중합체를 반응기로부터 배출시키는 단계를 포함하며,

상기 반응기는 하부에 위치하는 하부 원통형 부분(a)과 상기 하부 원통형 부분(a)의 상부에 위치하며, 위로 개방되는 형태의 상부 원뿔형 부분(b)으로 이루어지고, 수직선에 대한 상기 상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)는 4 내지 7도이고, 상기 반응기의 전체 높이(a + b) : 하부 원통형 부분(a)의 높이 비는 1 : 0.5 내지 0.7 이며,

상기 반응기의 내부는 올레핀이 중합되는 유동층 영역인 반응영역(A) 및 상기 반응영역(A)의 상부에 위치하고 고체상의 폴리올레핀 입자가 기상으로부터 분리되는 자유영역(B)으로 구분되며, 상기 유동층의 높이는 상기 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 10% 내지 30%의 범위에 있으며,

상기 유동층(A) 내부에 드래프트관이 설치되고, 상기 드래프트관의 상부로부터, 순환기체 및 폴리올레핀 입자가 상기 유동층(A)으로 배출되며, 상기 드래프트관의 순환기체 및 폴리올레핀 입자 배출 부위는 상기 하부 원통형 부분(a) 및 상부 원뿔형 부분(b)의 경계에 위치하는 것인, 올레핀의 중합 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)는 5 내지 6도인 것인, 올레핀의 중합 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 반응영역(A)에서 상기 순환기체의 유속은 0.1 m/초 내지 1.5 m/초 인 것인, 올레핀의 중합 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 반응영역(A)에 응축제를 주입시켜, 초응축 모드 혹은 응축 모드로 운전되는 것인, 올레핀의 중합 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 반응기의 상류 또는 하류에, 별도의 올레핀 중합 반응기를 더욱 설치하여, 연속적 다단계 방법으로 올레핀의 중합을 수행하는 것인, 올레핀의 중합 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 올레핀의 중합 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반응기 쉬팅 및 케이킹 현상을 억제하면서도, 높은 생산성으로 폴리올레핀을 중합할 수 있는 올레핀의 중합 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유동층을 이용한 올레핀의 기상 중합 방법은 오래 전부터 상업적으로 이용되고 있다. 도 1은 올레핀 중합이 수행되는 종래의 유동층 중합반응기의 모식도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 유동층 중합반응기(10)의 내부는 올레핀이 중합되는 반응영역(A) 및 상기 반응영역(A)의 상부에 위치하고 고상 중합체 입자가 기상으로부터 대부분 분리되는 자유영역(B)으로 구분된다. 상기 중합반응기(10)에 있어서, 반응영역(A)은 반응기(10)의 수직 원통형 부분(a)에 한정되어 존재하며, 반응영역(A)에서 중합되는 폴리올레핀의 유동층을 유지하기 위하여, 반응 가스 스트림이 반응기(10) 하부의 투입구(11)로 연속적으로 공급된다. 반응 가스 스트림의 미반응 단량체는 반응기(10) 최상부에 위치한 배출구(13)를 통해 배출되고, 배출된 반응 가스로부터 잔류 입자가 제거 및 냉각된 후, 다시 반응기(10) 하부의 투입구(11)을 통해 중합체층 하부로 되돌려 보내진다. 상기 반응기(10)에서 중합된 중합체(생산물)는 유동층으로부터 연속적으로 제거된다. 도 1에서, 부호 14는 촉매 또는 예비중합체 투입구를 나타내고, 부호 12는 기체분산판을 나타낸다.

[0003] 도 2는 올레핀 중합이 수행되는 다른 형태의 유동층 중합반응기의 모식도이다. 도 2에 도시된 중합반응기는, 유동층(A) 내부에 설치된 드래프트관(20)을 통해 고체 입자(폴리올레핀)를 순환시키는 내부 순환 유동층 반응기(10)이다. 상기 내부 순환 유동층 반응기(10)는 드래프트관(20)에 의하여 2개의 중합영역으로 구획되며, 상기 드래프트관(20)의 내부는 성장하는 폴리올레핀 중합체가 고속 유동화 조건에서 상승 이동하는 라이저(Riser) 영역을 형성하고, 상기 드래프트관(20)의 외부는, 상기 라이저 영역을 통과한 폴리올레핀 중합체가 중력에 의하여 하강 이동하는 애놀러스(annulus) 영역을 형성한다. 상기 애놀러스 영역을 통과한 폴리올레핀 중합체는 라이저 영역의 하부로 다시 도입되므로, 폴리올레핀 중합체가 라이저 영역과 애놀러스 영역을 순환 이동하면서 중합된다. 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 올레핀의 중합에 사용되는 통상적인 유동층 중합반응기(10)는 반응영역(A)이 형성되는 하부 원통형 부분(a)과 자유영역(B)이 형성되는 상부 원뿔형 부분(b)으로 이루어진다.

[0004] 이와 같은 올레핀의 기상 중합용 유동층 반응기(10)에 있어서, 반응기(10) 벽 또는 반응기(10)의 다른 부분에서의 쉬팅(sheeting), 케이킹(caking, 반응기 오염) 등 생성물의 응집을 방지할 필요가 있으며, 이를 위하여, 다양한 방법이 제안되고 있다. 예를 들면, 미국특허 제4,956,427호는, 아미노실리콘을 가수분해하고 경화시켜, 기상 중합 반응기의 내부 표면을 코팅하는 방법을 개시하고 있으나, 반응기 내부 코팅을 위해서는, 장기간 조업을 중단하여야 하고, 반응기 코팅에 고비용이 소요되는 단점이 있다. 미국특허 제3,984,387호에는, 단량체 기체와 함께 질소, 헬륨 등의 불활성 기체를 중합 반응기에 투입하여, 국부적으로 과열된 고분자 입자의 생성을 억제하는 방법이 개시되어 있으나, 이 경우, 반응기 내의 단량체의 분압을 감소시켜 촉매 활성도가 저하되는 단점이 있다. 또한, 미국특허 제4,650,841호 및 제4,551,509호에는, 비활성제를 사용하여 촉매활성을 감소시켜 파울링을 방지하는 방법이 개시되어 있으며, 미국특허 제5,733,988호에는 파울링 방지제로 알코올, 에테르, 암모니아, 황 함유 물질을 사용하는 것이 개시되어 있고, 미국특허 제5,804,678호에는 물, 알코올, 케톤류의 물질을 투입하여 파울링을 방지하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 상기 기술들은 촉매 활성을 저하시켜, 입자간 뭉침 현상을 방지하므로, 반응 활성도가 저하되는 단점이 있다. 미국특허 제5,473,028호에는 촉매 활성을 감소시키지 않고, 파울링을 방지하는 방법으로서, 담지된 알루미늄이나 고체상 알루미늄을 반응기에 투입하는 방법이 개시되어 있으나, 알루미늄이 고가이므로, 상업적 적용에는 경제적인 어려움이 따른다.

[0005] 한편, 반응기의 형태를 개선하여, 생성물의 응집 문제를 해결하려는 다양한 시도도 이루어지고 있다. 예를 들면, 미국 특허 제4,003,712호에는, 짧은 원뿔대 단면에 이어지는 원통형 하부 및 상기 원통형 하부보다 더 큰 단면을 갖는 추가의 원통형 하부를 가지는 수직 유동층 반응기가 개시되어 있다. 상기 반응기에서, 중합 반응은 하부에서 수행되지만, 안정 대역인 상부에서 중합체 입자가 가스 스트림으로부터 분리된다. 또한, 국제 공개 제 96/04322호, 유럽 특허 공개 제0301 872호, 유럽 특허 공고 제0 475 603호, 유럽 특허 공개 제0 728 771호 등

은 반응기의 기하학에 기초하여, 생성물 응집 문제의 해결을 시도하고 있다. 그러나, 상술한 반응기들에 있어서는, 하부와 상부 사이의 전이영역에서 중합체 입자가 케이킹되기 쉬우므로, 반응기 단면이 연속적으로 좁아져, 결국 반응을 정지시키고, 반응기를 세척하여야 하는 단점이 있다. 또한, 미국 특허 제5,428,118호에는, 자유영역의 벽을 따라, 접선 방향으로 공기 스트림을 공급하여, 생성물의 쉬팅 및 케이킹을 억제하거나, 케이킹된 입자를 제거하는 방법이 개시되어 있으나, 이 경우, 반응기의 구조가 복잡해지는 단점이 있다. 이상 언급한 방법들의 공통적인 특징은, 유동층(A)이 항상 반응기의 원통형 부분(a) 내에 위치한다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 상술한 종래 기술의 단점을 해소할 수 있는 올레핀의 중합 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 반응기 쉬팅 및 케이킹 현상을 억제하면서도, 높은 생산성으로 폴리올레핀을 중합할 수 있는 올레핀의 중합 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 1종 이상의 알파-올레핀 및 불활성 기체를 포함하는 순환기체를 반응기로 공급하는 단계; 상기 반응기 내부의 반응영역에서, 상기 알파-올레핀을 폴리올레핀으로 중합하는 단계; 및 생성된 폴리올레핀 중합체를 반응기로부터 배출시키는 단계를 포함하며, 상기 반응기는 하부에 위치하는 하부 원통형 부분(a)과 상기 하부 원통형 부분(a)의 상부에 위치하며, 위로 개방되는 형태의 상부 원뿔형 부분(b)으로 이루어지고, 수직선에 대한 상기 상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)는 4 내지 7도이고, 상기 반응기의 내부는 올레핀이 중합되는 유동층 영역인 반응영역(A) 및 상기 반응영역(A)의 상부에 위치하고 고체상의 폴리올레핀 입자가 기상으로부터 분리되는 자유영역(B)으로 구분되며, 상기 유동층의 높이는 하부 원통형 부분(a)의 높이 이상이고, 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 80% 이하인 것인, 올레핀의 중합 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 올레핀의 중합방법에 의하면, 유동층 중합 반응에서 흔히 발생하는 반응기 내부의 쉬팅 및 케이킹 현상을 억제하면서도, 높은 생산성으로 폴리올레핀을 중합할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 올레핀 중합이 수행되는 종래의 유동층 중합반응기의 모식도.

도 2는 올레핀 중합이 수행되는 종래의 다른 형태의 유동층 중합반응기의 모식도.

도 3은 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법이 적용될 수 있는 유동층 중합반응기의 일 예를 보여주는 도면.

도 4는 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법이 적용될 수 있는 유동층 중합반응기의 다른 예를 보여주는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명한다. 첨부된 도면에 있어서, 동일 또는 유사한 기능을 하는 구성요소에는 동일한 도면 부호를 부여하였다. 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법은, 1종 이상의 알파(α)-올레핀 및 불활성 기체를 포함하는 순환기체를 반응기로 공급하는 단계, 상기 반응기 내부의 반응영역에서, 상기 알파-올레핀을 폴리올레핀으로 중합하는 단계, 및 생성된 폴리올레핀 중합체를 반응기로부터 배출시키는 단계를 포함한다.

[0012] 도 3은 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법이 적용될 수 있는 유동층 중합반응기의 일 예를 보여주는 도면이다.

도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 중합 방법이 적용될 수 있는 반응기(10)는, (i) 반응기(10) 하부에 위치하는 하부 원뿔형 부분(a)과 (ii) 상기 하부 원뿔형 부분(a)의 상부에 위치하며, 위로 개방되는 형태의 상부 원뿔형 부분(b)으로 이루어진다. 또한, 상기 반응기(10)의 내부는 올레핀이 중합되는 유동층 영역인 반응영역(A) 및 상기 반응영역(A)의 상부에 위치하고 고체상의 폴리올레핀 입자가 기상으로부터 분리되는 자유영역(B)으로 구분된다. 종래의 반응기와 동일하게, 상기 반응기(10)의 하부에는 알파-올레핀 및 불활성 기체를 포함하는 순환기체(반응기체)가 연속적으로 공급되는 투입구(11)가 형성되어 있고, 반응기(10)의 상부에는 미반응 순환기체가 배출되는 배출구(13)가 형성되어 있으며, 측면에는 반응기(10) 내부로 촉매 및/또는 예비중합체를 공급하기 위한 촉매 또는 예비중합체 투입구(14)가 설치되어 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 반응기(10)의 내부에는, 순환기체를 분산시키기 위한 기체분산판(12)이 더욱 설치되어 있을 수 있다. 상기 반응기(10)에서 중합된 중합체(생산물)는 폴리올레핀 배출구(미도시)를 통하여 유동층(A)으로부터 연속적으로 제거된다.

[0013] 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법에 있어서, 중합 반응이 수행되는 유동층(A)은 상부 원뿔형 부분(b)까지 연장되도록 형성된다. 즉, 유동층(A)의 최상단이 상부 원뿔형 부분(b)에 형성된다. TDH(transport Disengagement Height)를 고려하면, 상기 유동층(A) 최상단의 위치, 즉, 유동층(A)의 높이는 하부 원뿔형 부분(a)의 높이 이상이고, 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 80% 이하이어야 하고, 바람직하게는 (아래로부터) 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 5% ~ 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 50%의 범위에 있으며, 더욱 바람직하게는 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 10% ~ 상부 원뿔형 부분(b) 높이의 30%의 범위에 있다. 여기서, TDH는, 유동층(A)에서 상부쪽으로 갈수록 입자의 농도가 떨어지는데, 더 이상 농도가 떨어지지 않는 높이를 의미한다. 상기 유동층(A)의 높이가 너무 높을 경우, 하부 원뿔형 부분(a)에서의 기체 선속도보다 현저하게 낮은 기체 선속도로 순환기체와 폴리올레핀 입자가 혼합되므로, 쉬팅으로 인한 반응기 오염이 발생하기 쉽다. 반면, 상기 유동층(A)의 높이가 너무 낮을 경우, 상부 원뿔형 부분(b)의 경사진 부위에서 쉬팅 및 케이킹 현상이 발생하여 반응기(10)를 오염시킬 우려가 있다.

[0014] 유체 역학적인 관점에서, 중합영역, 즉, 반응영역(A)에서의 기체 유속은, 반응열을 원활하게 제거하고, 입자간 마찰에 의하여 미세입자가 생성되는 것을 방지하도록 조절되어야 한다. 반응열을 원활하게 제거하기 위해서는, 최소 유동화 속도 이상에서 조업이 이루어져야 한다. 한편, 입자간 마찰을 과다하게 야기하고, 입자의 부유한계 이상의 유속에서는, 조업이 불가능하다고 알려져 있다. 따라서, 최소유동화 속도와 종말 속도의 관계를 적절히 조절하여, 반응열을 제거하고, 미세입자의 생성을 억제하여야 한다. 최소 유동화 속도는, 하기 수학식 1의 에르겐 수식(Ergen equation, 1955년)이나, 수학식 2의 웬 및 유 수식(Wen and Yu Equation, 1966년)에 의해 계산될 수 있다.

[0015] [수학식 1]

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_p d_p} \sqrt{33.7^2 + 0.048 Ar} - 33.7$$

[0016]

[0017] 상기 수학식 1에서, U_{mf} 는 최소 유동화 속도(m/s), Ar은 아르키메데스 상수, μ 는 기체의 점도(cP), d_p 는 입자의 지름(m), ρ_p 는 입자의 밀도(g/cc)를 나타낸다.

[0018] [수학식 2]

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2}$$

[0019]

[0020] 상기 수학식 2에서, ϵ_{mf} 는 최소 유동화 속도에서의 공극율, ϕ_s 는 입자의 구형도, ρ_g 는 기체의 밀도(g/cc), g는 중력가속도를 나타내고, μ , d_p , U_{mf} , 및 ρ_p 는 상기 수학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0021] 또한, 기체 상에서의 종말속도는, 기체의 유속에 따라, 하기 수학식 3의 쿠니 및 레벤스피엘(Kunii and

Levenspiel, 1969) 관계식이나, 하기 수학적 4의 하이드 및 레벤스피엘(Haider and Levenspiel, 1989) 관계식으로 계산될 수 있다.

[0022] [수학적 3]

$$U_{i,spherical} = \frac{g(\rho_p - \rho_g)d_p^2}{18\mu} \quad \text{for } Re_p < 5.76$$

$$U_{i,spherical} = \left[\frac{4(\rho_p - \rho_g)^2 g^2}{225 \rho_g \mu} \right]^{1/3} d_p \quad \text{for } 5.76 < Re_p < 540$$

$$U_{i,spherical} = \left[\frac{3.1g(\rho_p - \rho_g)d_p}{\rho_g} \right]^{1/2} \quad \text{for } 540 < Re_p < 200,000$$

[0023]

[0024] 상기 수학적 3에서, $U_{i,spherical}$ 은 입자의 종말속도, Re_p 는 입자의 레이놀드 넘버를 나타내며, 나머지 기호는 수학적 2에서 정의한 바와 같다.

[0025] [수학적 4]

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g(\rho_p - \rho_g)g}{\mu^2} \right]^{1/3} = Ar^{1/3}$$

$$U_i^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2.335 - 1.744\phi_s}{(d_p^*)^{0.5}} \right]^{-1} \quad 0.5 < \phi_s < 1$$

[0026]

[0027] 상기 수학적 4에서, d_p^* 는 입자가 구의 형태가 아닐 때 보상된 입자지름을 나타내며, U_i^* 는 입자가 구가 아닐 때 종말속도를 쉽게 계산할 수 있는 단순화된 종말속도이며, 나머지 기호는 수학적 2에서 정의한 바와 같다.

[0028] U_s 를 기상 반응기에서 안정하게 조업할 수 있는 순환기체의 유속으로 정의하면, 안정속도는, 반응영역(A)에서 순환기체의 유속이 최소 유동화 속도보다 높은 유속이며, 종말속도의 2배의 유속 이하이다. 예를 들면, 본 발명에 있어서, 상기 반응영역(A)에서 상기 순환기체의 유속은 0.1 m/초 내지 1.5 m/초이며, 바람직하게는 0.2 m/초 내지 1.2 m/초이다. 여기서, 상기 순환기체의 유속이 너무 느리면, 최소 유동화 속도보다 작고, 입자의 유동화가 부족한 상태에서 중합반응이 진행되므로, 중합되는 중합체의 온도가 녹는점 이상으로 증가하여, 쉬팅이 생성되어, 안정조업이 곤란해질 우려가 있다. 반면, 상기 순환기체의 유속이 너무 빠르면, 대부분의 중합체 입자가 반응영역(A)이 아닌, 순환 배관과 열교환기 등으로 순환하여, 과도한 정전기를 일으켜, 배관 케이킹, 열교환기 플러징 등이 발생하여, 안정조업이 곤란하게 될 우려가 있다.

[0029] 본 발명의 중합 방법이 적용될 수 있는 유동층 중합반응기는, 도 3에 도시된 바와 같이, 수직선(예를 들면, 반응기(10)의 중심선)에 대한 상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)가 4 내지 7 도, 바람직하게는 5 내지 6도이다. 상기 경사 각도(s)가 4도 미만이면, 원통의 높이가 작기 때문에, 상부 원뿔형 부분(b)에 중합체가 상대적으로 많이 위치하여, 높이에 따른 기체 선속도가 저하된다. 기체의 선속도가 저하되면, 유동층(A) 상부에서, 열전달이 불충분하게 되어, 핫스팟에 의해, 입자 덩어리가 생성될 우려가 있다. 반면, 상기 경사 각도(s)가 7도를 초과하면, 유동층의 높이가 원통형 부분까지로 제한되거나, 이로 인해 기체의 선속도가 급격히 증가하여, 유동층 반응기에서 흔히 나타나는 쉬팅, 케이킹 등의 응집 현상이 발생할 우려가 있다. 따라서, 쉬팅, 케이킹을 방지하기 위해서는, 상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)를 4 내지 7도로 유지시킬 필요가 있다. 상기 하부 원통형 부분(a) 및 상부 원뿔형 부분(b)의 단면은 원형인 것이 바람직하지만, 필요에 따라, 타원형, 육각형 등의 다양한 단면 형상을 가질 수도 있다. 상기 반응기(10)에 있어서, 반응기(10)의 전체 높이(a + b) : 하부 원통형 부분(a)의 높이 비는, 바람직하게는 1 : 0.2 내지 0.85, 더욱 바람직하게는 1 : 0.5 내지 0.7 이다. 여기서, 상기 원통형 부분(a)의 단면 직경(d) 및 반응기(10) 전체 높이에 대한 하부 원통형 부분(a)의 높이 비가 상기 범위를 벗어나면, 쉬팅, 케이킹 등의 반응물 응집 현상이 발생할 우려가 있다.

[0030] 도 4는 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법이 적용될 수 있는 유동층 중합반응기의 다른 예를 보여주는 도면이다. 도 4에 도시된 유동층 중합반응기(10)는, 도 2에 도시된 유동층 중합반응기와 동일하게, 유동층(A) 내부에 설치된 드래프트관(20)을 통해 중합된 폴리올레핀 입자를 강제 순환시키는 내부 순환 유동층 중합반응기이다. 상기 드래프트관(20)의 하부에는 유동층(A) 내부로 순환기체를 공급하는 제1 순환기체 투입구(11)가 연결되고, 또한 상기 유동층(A) 하부의 폴리올레핀 입자가 드래프트관(20) 내부로 유입되도록 하는 관통홀(20a)이 드래프트관(20) 하부에 형성되어 있으며, 상기 드래프트관(20)의 상부로부터, 순환기체 및 폴리올레핀 입자가 상기 유동층(A)으로 배출된다. 상기 드래프트관(20)의 순환기체 및 폴리올레핀 입자 배출 부위는 상기 하부 원뿔형 부분(a) 및 상부 원뿔형 부분(b)의 경계에 위치하는 것이 바람직하다. 따라서, 도 4의 화살표로 나타낸 바와 같이, 상기 제1 순환기체 투입구(11)에서 투입된 순환기체 및 상기 관통홀(20a)을 통해 유입된 폴리올레핀 입자(중합체)는, 드래프트관(20)의 내부에서 상부 방향으로 상승 이동하고, 상기 드래프트관(20)의 상부로부터 배출되어, 상기 드래프트관(20)의 외부에서 하부 방향으로 하강 이동함으로써, 유동층(A) 내에서 내부 순환된다. 즉, 상기 유동층 중합반응기(10)는 드래프트관(20)에 의하여 2개의 중합영역으로 구획되며, 상기 드래프트관(20)의 내부는, 성장하는 폴리올레핀 중합체가 고속 유동화 조건에서 상승 이동하는 라이저(Riser) 영역을 형성하고, 상기 드래프트관(20)의 외부는, 상기 라이저 영역을 통과한 폴리올레핀 중합체가 중력에 의하여 하강 이동하는 애놀러스(annulus) 영역을 형성한다. 상기 애놀러스 영역을 통과한 폴리올레핀 중합체는 다시 상기 라이저 영역의 하부로 도입되어, 상기 라이저 영역과 애놀러스 영역을 순환 이동하면서 중합된다. 필요에 따라, 상기 반응기(100)의 측벽에는 제2 순환기체 투입구(21)가 형성되어, 반응기(10) 내부의 애놀러스(annulus) 영역으로 제2 순환기체(반응기체)를 주입할 수도 있다. 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법은, 도 3 및 4에 도시된 형태의 유동층 중합반응기 외에도, 애놀러스 분산관을 추가로 형성한 반응기 등, 다양한 형태의 유동층 중합 반응기에 적용될 수 있다. 이러한 중합 반응기의 구체적인 예들은, 예를 들면, 특허등록 10-0999543호, 10-0981612호 등에 상세히 개시되어 있으며, 상기 문헌들은 참조로서 본 명세서에 포함된다.

[0031] 도 4에 도시된 바와 같이, 유동층(A) 내부에 드래프트관(20)이 설치되는 경우, 드래프트관(20)에서 배출되는 폴리올레핀 입자와 순환기체가 상부 원뿔형 부분(b)에 형성된 유동층(A)의 내부순환을 유도하여, 상부 원뿔형 부분(b)의 씻김 현상을 야기하여, 폴리올레핀 입자의 쉬팅 및 케이킹을 더욱 방지할 수 있다. 도 4에 도시된 반응기(10)에 있어서, 드래프트관(20)에서 배출되는 입자와 기체로 인해, 상승하는 순환기체의 흐름을 방해하고, 순환기체의 버블을 파쇄시켜, 크기를 감소시킴으로써, 순환기체의 표면적, 즉, 폴리올레핀 입자와의 접촉면적을 증가시켜, 반응 생산성을 향상시킨다. 또한, 드래프트관(20)의 유입부분에서 고체/기체 비율이 일반 유동층 반응기에 비해 높고, 배출되는 중합체 입자 중의 기체 함유량이 적어, 건조기(dryer), 가스제거장치(degassing equipment) 등 후처리 장치의 부피를 감소시키고, 에너지 및 설비 비용을 감소시킬 수 있다. 또한, 애놀러스 영역과 라이저 영역으로 공급되는 순환기체의 유량을 조절하여, 고체의 순환량을 조절할 수 있으므로, 반응기(10)의 활성, 생산량 등을 자유롭게 조절할 수 있다.

[0032] 본 발명의 방법에 따르면, 중합체의 비말 동반(entrainment rate)을 억제하면서도, 반응기(10)의 중합체 수용량(hold-up)을 일반 유동층 반응기에 비해 높게 유지할 수 있고, 반응기(10)의 길이(L)/직경(D) 비율의 영향이 적으므로, 자유로운 반응기 설계가 가능하다. 또한, 상기 반응영역(A)에 응축제를 주입시켜, 초응축 모드(Supercondensed mode, 미국특허 5,352,749호) 혹은 응축 모드(condensed mode, 미국특허 4,543,399호)로 운전 시, 드래프트관(20) 내의 유속이 빠르므로, 특별한 장치 없이, 응축제(condensate)를 주입시켜 초응축 모드 운전이 가능하다.

[0033] 본 발명의 방법은 다양한 폴리올레핀의 중합에 적용될 수 있다. 본 발명의 방법으로 수득될 수 있는 중합체의 예로는, (1) 에틸렌 단일 중합체 또는 탄소수 3 내지 14의 α -올레핀과 에틸렌의 공중합체로 이루어진 고밀도 폴리에틸렌(0.940 초과의 상대 밀도를 갖는 HDPE), (2) 1종 이상의 탄소수 3 내지 14의 α -올레핀과 에틸렌의 공중합체로 이루어진 저밀도(0.940 미만의 상대 밀도를 갖는 LLDPE), 초저밀도 및 극저밀도(0.920 내지 0.880의 상대 밀도를 갖는 VLDPE 및 ULDPE) 선형 폴리에틸렌, (3) 에틸렌으로부터 유도된 단위체의 함량이 약 30 내지 70 중량%인 에틸렌과 프로필렌의 탄성 공중합체, 또는 소량의 디엔과 프로필렌과 에틸렌의 탄성 삼원중합체, (4) 프로필렌 및 에틸렌 및/또는 85 중량% 초과의 프로필렌으로부터 유도된 단위체 함량을 갖는 α -올레핀의 결정성

공중합체 및 이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌, (5) 에틸렌 및/또는 기타 α -올레핀과 프로필렌의 혼합물 및 프로필렌의 순차적 중합으로 수득된 헤테로상 프로필렌 중합체, (6) 프로필렌 및 에틸렌, 및/또는 프로필렌으로부터 유도된 단위체 70 중량% 이상을 함유하는 다른 α -올레핀의 무정형 공중합체 및 어택틱(atactic) 폴리프로필렌, (7) 폴리- α -올레핀, 예컨대, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 폴리-4-메틸-1-펜텐, (8) 폴리부타디엔 및 기타 폴리디엔 고무 등을 예시할 수 있다. 본 발명에 사용되는 알파-올레핀 및 불활성 기체는 통상의 올레핀 중합용 원료로서, 상기 알파-올레핀은 $CH_2=CHR$ (여기서, R은 수소 또는 탄소수 1 ~ 12의 탄화수소 라디칼이다)로 표시되는 화합물, 예를 들면, 에틸렌, 1-헥센 등이고, 상기 불활성 기체는 질소 및 탄소수 2 내지 6의 지방족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 올레핀의 중합 방법은, 촉매 성분으로서 통상의 메탈로센 촉매를 사용할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 방법이 적용되는 반응기(10)의 상류 또는 하류에, 별도의 올레핀 중합 반응기(벌크상 또는 기체상, 유동층 또는 고정층 반응기)를 더욱 설치하여, 연속적 다단계 방법으로 올레핀의 중합을 수행할 수도 있다. 예를 들면, 본 발명의 방법과 함께 2종 이상의 단계를 수행하는 다단계 방법이 사용될 수 있다.

[0035] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0036] [실시예 1-3] 올레핀의 기상 중합

[0037] 촉매로서, 실리카에 담지된 디(n-부틸)싸이클로펜타디에닐 지르코늄디클로라이드($di(n\text{-Butyl})CpZrCl_2$) 건조 메탈로센 담지 촉매를 사용하고, 도 4에 도시된 바와 같은 유동층 반응기를 사용하여 올레핀을 기상 중합하였다. 유동화된 베드는 중합체 과립으로 구성되며, 반응물(에틸렌 및 1-헥센(공단량체)), 수소(분자량 조절제) 및 에탄(불활성 가스)을 반응기 베드 위에서 재순환 기체 라인으로 도입시켰다. 또한, 중합 공정 중에 발생하는 정전기를 제거하기 위하여, 대전방지제(Armostat400)를 투입하였다. 에틸렌, 수소 및 공중합체의 각각의 유속은 고정된 조성 표적을 유지하도록 조절되었다. 에틸렌 농도는 일정한 에틸렌 분압을 유지하도록 조절되었으며, 수소는 에틸렌에 대해 일정한 수소 몰비를 유지하도록 조절되었다. 모든 기체의 농도는 재순환 기류에서 비교적 일정한 조성을 보장하기 위해, 온-라인 기체 크로마토그래프에 의해 측정되었다. 중합체 입자들이 성장하는 반응 베드는, 반응 대역을 통해 보충 공급물과 재순환 기체의 연속적인 흐름에 의해 유동화된 상태로 유지되었다. 중합에 따른 열발생의 어떠한 변화도 수용하여, 일정한 반응기 온도를 유지하도록, 유입되는 재순환 기체의 온도를 기체 냉각기를 사용하여 조절하였다. 유동화된 베드는, 개개의 미립자 생성물의 생성속도와 동일한 속도로 베드의 일부를 회수함으로써, 일정한 높이로 유지시켰으며, 생성물을 일련의 밸브를 통해서 고정된 부피의 챔버 내로 반-연속적 또는 연속적으로 회수하며, 이와 동시에 상기 반응기를 배기시켰다. 중합 반응 결과, 촉매 생산성은 8,000 kg/kg-촉매였으며, 연속하여 14일 이상 운전되었고, 중합체 덩어리나 파울링에 의한 조업 중지는 없었다. 상기 기상 중합 조건과 반응 결과를 표 1에 종합적으로 나타내었다.

[0038] [실시예 2] 올레핀의 기상 중합

[0039] 중합 반응 조건을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀을 중합하였다. 중합 반응 결과, 촉매 생산성은 9,000 kg/kg-촉매였으며, 연속하여 14일 이상 운전되었고, 중합체 덩어리나 파울링에 의한 조업 중지는 없었다.

[0040] [비교예 1] 올레핀의 기상 중합

[0041] 중합 반응 조건을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀을 중합하였다. 중합 반응 결과, 촉매 생산성은 9,000 kg/kg-촉매였으며, 연속하여 5일간 운전되었고, 쉬팅에 의한 중합체 덩어리 발생에 의하여 조업을 중지하였다.

표 1

[0042]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)	5도	5도	5도
유동층(A)의 높이	상부 원뿔형 부분(b) 높이의 20%	상부 원뿔형 부분(b) 높이의 20%	하부 원통형 부분(a)에 위치
순환가스 유속(m/s)	0.92	0.90	0.92
반응온도(도)	78	75	76
에틸렌 농도(mol%)	45	42	45
생산량(ton/h)	14	15	15
생산성(kg/kg-촉매)	8,000	9,000	9,000
운전일수(days)	14일 이상	14일 이상	5일

[0043]

[실시예 3] 올레핀의 기상 중합

[0044]

도 3에 도시된 바와 같은 유동층 반응기를 사용하고, 중합 조건을 하기 표 2와 같이 설정한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀을 중합하였다. 중합 반응 결과, 촉매 생산성은 5,000 kg/kg-촉매였으며, 연속하여 14일 이상 운전되었고, 중합체 덩어리나 파울링에 의한 조업 증지는 없었다.

[0045]

[비교예 2] 올레핀의 기상 중합

[0046]

도 3에 도시된 바와 같은 유동층 반응기를 사용하고, 중합 조건을 하기 표 2와 같이 설정한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀을 중합하였다. 중합 반응 결과, 촉매 생산성은 6,000 kg/kg-촉매였으며, 연속하여 7일간 운전되었고, 청크에 의해 중합체 덩어리가 형성되어, 조업을 중지하였다.

[0047]

[비교예 3] 올레핀의 기상 중합

[0048]

도 3에 도시된 바와 같은 유동층 반응기를 사용하고, 중합 조건을 하기 표 2와 같이 설정한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리올레핀을 중합하였다. 중합 반응 결과, 촉매 생산성은 5,500 kg/kg-촉매였으며, 연속하여 8일간 운전되었고, 쉬팅에 의해 중합체 덩어리가 형성되어, 조업을 중지하였다.

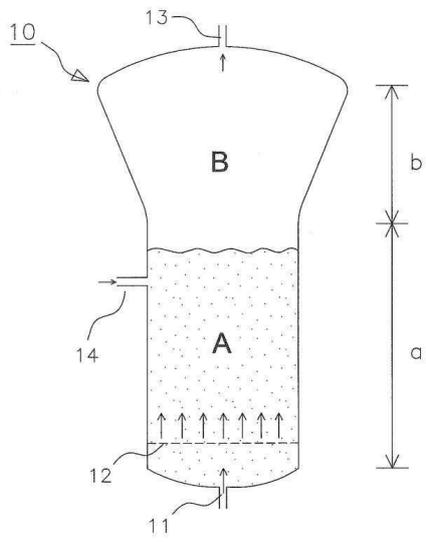
표 2

[0049]

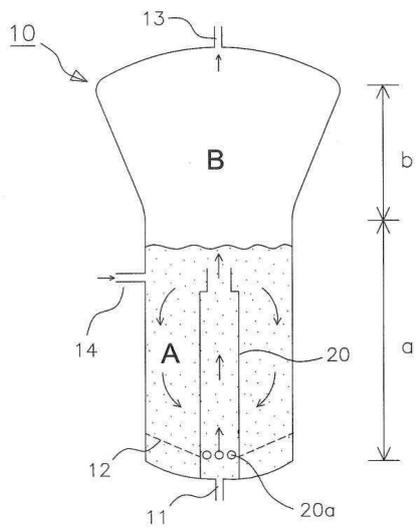
	실시예 3	비교예 2	비교예 3
상부 원뿔형 부분(b)의 경사 각도(s)	5.5 도	3.0 도	8.0 도
유동층(A)의 높이	상부 원뿔형 부분(b) 높이의 20%	상부 원뿔형 부분(b) 높이의 20%	상부 원뿔형 부분(b) 높이의 20%
순환가스 유속(m/s)	0.90	0.92	0.92
반응온도(도)	78	75	75
에틸렌 농도(mol%)	35	35	35
생산량(ton/h)	18	15	15
생산성(kg/kg-촉매)	5,000	6,000	5,500
운전일수(days)	14일 이상	7일	8일

도면

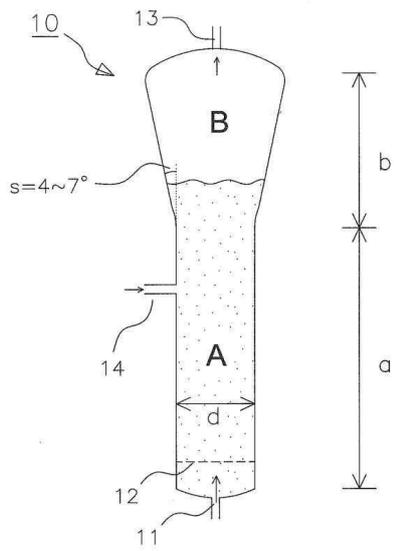
도면1



도면2



도면3



도면4

