

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2019-0140064
(43) 공개일자 2019년12월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 210/16 (2006.01) *B01J 8/24* (2018.01)
C08F 2/00 (2006.01) *C08F 2/01* (2006.01)
C08F 210/08 (2006.01) *C08F 210/14* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 210/16 (2013.01)
B01J 8/24 (2018.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7035431
- (22) 출원일자(국제) 2018년06월15일
 심사청구일자 2019년11월29일
- (85) 번역문제출일자 2019년11월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/065941
- (87) 국제공개번호 WO 2018/234176
 국제공개일자 2018년12월27일
- (30) 우선권주장
 17176798.1 2017년06월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
보레알리스 아게
 오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄
 17-19 아이지디 타워
- (72) 발명자
크랄리스 아포스톨로스
 핀란드 06101 뵘보 피.오. 박스 330 보레알리스
 폴리머스 오와이
- 카넬로폴로스 바실레이오스**
 오스트리아 4021 린츠 자인트 페터 슈트라쎄 25
 보레알리스 폴리올레핀 게엠베하
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 중합 방법, 설비 및 설비의 용도****(57) 요약**

수직 바디; 아래쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 하부 구역; 상기 하부 구역 위에 있고 상기 하부 구역에 연결된 일반적 원통형 중간 구역; 및 상기 중간 구역 위에 있고 상기 중간 구역에 연결된 위쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 상부 구역을 갖는 중합 반응기에서 올레핀 중합 촉매의 존재 하에 유동층 내 적어도 하나의 기체상 올레핀을 중합하는 것을 포함하는 올레핀 중합 방법 및 설비로서, (i) 반응기의 하부 구역에 유동화 기체가 도입되며 유동화 기체는 반응기의 하부 구역으로부터 반응기를 통해 위쪽으로 이송되고; (ii) 유동화 기체가 반응기의 상부 구역으로부터 배출되고; (iii) 성장하는 중합체 입자가 위쪽으로 상승하는 기체 스트림에 현탁되는 유동층이 반응기 내에 형성되고; 중합 반응기는 작동 온도 설정 포인트를 갖고 반응기는 적어도 하나의 온도 측정 센서를 포함하고, 반응기의 작동 온도 설정 포인트 (T_s) 와 온도 측정 센서 (T_m) 사이의 온도 차이 (DT) 가 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 이하인, 올레핀 중합 방법 및 설비.

(52) CPC특허분류

C08F 2/001 (2013.01)

C08F 2/002 (2013.01)

C08F 2/01 (2013.01)

C08F 2/34 (2013.01)

C08F 210/08 (2013.01)

C08F 210/14 (2013.01)

B01J 2208/0053 (2013.01)

C08F 2500/24 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수직 바디; 아래쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 하부 구역; 상기 하부 구역 위에 있고 상기 하부 구역에 연결된 일반적 원통형 중간 구역; 및 상기 중간 구역 위에 있고 상기 중간 구역에 연결된 위쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 상부 구역을 갖는 중합 반응기에서 올레핀 중합 촉매의 존재 하에 유동층 내 적어도 하나의 기체상 올레핀을 중합하는 것을 포함하는 올레핀 중합 방법으로서, (i) 반응기의 하부 구역에 유동화 기체가 도입되며 유동화 기체는 반응기의 하부 구역으로부터 반응기를 통해 위쪽으로 이송되고; (ii) 유동화 기체가 반응기의 상부 구역으로부터 배출되고; (iii) 성장하는 중합체 입자가 위쪽으로 상승하는 기체 스트림에 현탁되는 유동층이 반응기 내에 형성되고; 중합 반응기는 작동 온도 설정 포인트를 갖고 반응기는 적어도 하나의 온도 측정 센서를 포함하고, 반응기의 작동 온도 설정 포인트 (T_s) 와 온도 측정 센서 (T_m) 사이의 온도 차이 (DT) 가 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 이하인, 올레핀 중합 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 반응기의 작동 온도 설정 포인트 (T_s) 와 온도 측정 센서 (T_m) 사이의 온도 차이 (DT) 가 하기 식을 만족하는 올레핀 중합 방법:

$$DT = T_m - T_s \leq 10\text{ }^\circ\text{C}.$$

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중합 반응기가 $700\text{ }\mu\text{m}$ 이상의 d_{90} 을 갖는 중합체 입자를 포함하는 올레핀 중합 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기가 무차원 수 N_{Br} 이 2.5 내지 7 범위가 되게 선택되는 공압 기체 속도를 갖는 올레핀 중합 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기가 4 이상의 높이 대 직경 비 L/D 를 갖는 올레핀 중합 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기에 유동화 그리드가 없는 올레핀 중합 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기의 상부 구역으로부터 배출된 유동화 기체가 압축, 냉각, 임의로 응축되고 반응기의 하부 구역으로 돌려보내지는 올레핀 중합 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 올레핀 기체가 에틸렌 및/또는 프로필렌인 올레핀 중합 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합이 알파-올레핀 공단량체의 존재 하에, 전형적으로 C4 - C8 알파-올레핀 공단량체, 예컨대 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 둘 이상의 공단량체의 조합의 존재 하에 수행되는 올레핀 중합 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응기 내 에틸렌의 부분 압력에 대한 1-부텐의 부분 압력의 비가 0.5 이상인 올레핀 중합 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응기 내 에틸렌의 부분 압력에 대한 1-헥센의 부분 압력의 비가 0.25 이상인 올레핀 중합 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 반응기 내 에틸렌의 압력이 3 bar 이상인 올레핀 중합 방법.

청구항 13

올레핀 중합 촉매의 존재 하에 유동층 내 적어도 하나의 기체상 올레핀을 중합하기 위한 중합 반응기를 포함하는 기구로서, 반응기는 수직 바다; 아래쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 하부 구역; 상기 하부 구역 위에 있고 상기 하부 구역에 연결된 일반적 원통형 중간 구역; 및 상기 중간 구역 위에 있고 상기 중간 구역에 연결된 위쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 상부 구역을 갖고, (i) 반응기의 하부 구역에 유동화 기체를 도입하기 위한 수단으로서 유동화 기체는 반응기의 하부 구역으로부터 반응기를 통해 위쪽으로 이송되는 수단; (ii) 반응기의 상부 구역으로부터 유동화 기체를 배출하기 위한 수단; (iii) 성장하는 중합체 입자가 위쪽으로 상승하는 기체 스트림에 현탁되는 반응기 내의 유동층을 갖고; 중합 반응기는 작동 온도 설정 포인트를 갖고 반응기는 적어도 하나의 온도 측정 센서를 포함하고, 반응기의 작동 온도 설정 포인트와 온도 측정 센서 사이의 온도 차이 (DT) 가 10 °C 이하인, 기구.

청구항 14

올레핀 중합체를 제조하기 위한 제 13 항에 따른 기구의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀 중합 방법, 설비 및 설비의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 유동층 반응기, 즉 버블링 기체상 올레핀 중합 반응기는 당해 기술분야에 알려져 있다. 충분한 기체-고체 혼합 효율이 달성되고 고체 캐리오버 (carryover)/동반이행 (entrainment) 현상이 제한되는 것을 담보하기 위해서, 특히 폴리에틸렌 제조의 경우에, 그것은 전형적으로는 중간 정도의 공탑 (superficial) 기체 속도 값으로 작동한다. 사용되는 전형적인 공탑 기체 속도 값은, 전형적으로는 폴리에틸렌의 경우에, 0.35 - 0.5 m/s 이고, 폴리프로필렌의 경우에, 0.40 - 0.70 m/s 이다. 그러나, 제조될 중합체 등급에 따라, 유동화의 품질, 고체 편석 (segregation) 및 층 균질성과 관련하여 다수의 작동성 (operability) 문제에 맞닥뜨릴 수 있다. 또한, 종래의 기체상 반응기에서는 큰 크기의 응집물의 취급이 매우 까다로울 수 있다. 종래의 기체상 올레핀 중합 반응기에서 가장 큰 과제 중 하나는 유의한 분율의 큰 크기의 중합체 입자 (즉, 1000 μm 초과) 가 존재할 때 작동성 문제가 발생할 위험이 높다는 것이다. 전형적으로 특히 기체상 반응기 조건에서 이러한 큰 분율의 중합체 입자는 불충분한 열 제거로 인해 응집물을 형성하는 경향이 있으며, 이는 종종 작동 불일치를 야기한다. 특히 기체상 반응기로 들어가는 크고 활성인 중합체 입자는 입자 과열 경향이 높아 표면을 부분적으로 연화시키고 끈적임을 증가시킨다. 표면의 연화는 끈적임을 증가시켜 응집물을 형성시킨다.

[0003] 기체상 반응기에 더 많은 공단량체 함량을 도입함으로써 멀티-모달 중합체 등급, 특히 폴리에틸렌 등급을 개발하는 것에 대한 시장의 수요가 증가하고 있다. 그러나, 이는 기체상 반응기에서 중합체 입자로부터 유동화 기체로의 제한된 열 전달 속도로 인해 야기되는 중합체에서의 공단량체 혼입의 한계로 인해 어려움이 있다. 이는 큰 크기의 중합체 입자가 수반될 때 특히 까다롭다.

[0004] 소위 "더블 콘 (double cone) 반응기 구조" 를 갖는 반응기 어셈블리 및 그와 관련된 방법이 예를 들어 EP2495037, EP2495038, EP2913346, EP2913345, EP2890490, EP 3103818 에서 제시되었다. 그러나, 이들 중

어느 것도 적어도 중합체 입자에서 기체 매질, 즉 유동화 기체로의 열 전달 속도 향상을 위한 방법, 설비 또는 그 용도와 관련되지 않는다.

발명의 내용

- [0005] 본 발명의 목적은 중합체 입자로부터 유동화 기체로의 열 전달 속도가 향상된 중합체를 제조하기 위한 방법, 설비 및 설비의 용도를 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 독립항에서 언급된 것을 특징으로 하는 방법 및 설비에 의해 달성된다. 본 발명의 바람직한 실시형태는 종속항에 개시된다.
- [0006] 본 발명은 적어도 하나의 온도 측정 센서 및 반응기 작동 온도 설정 포인트를 포함하는 특수한 유동층 반응기 구조, 즉 소위 더블 콘 반응기의 이용의 아이디어를 기반으로 하며, 여기서 온도 측정 센서의 온도와 반응기 작동 온도 설정 포인트 사이의 온도 차이 (DT) 는 10 °C 이하이다. 이는 반응기 내 물질의 입자 크기 d_{90} 가 700 μm 이상인 경우 특히 중요하다.
- [0007] 중합 반응기 내부의 슬러깅 (slugging)/동반이행된 유동화 조건으로 인한 본 발명의 이점은 종래의 기체상 반응기와 비교하여 열이 반응기로부터 보다 효율적으로 제거된다는 것이다. 슬러깅 유동화는 슬러깅 유동화는 버블의 크기가 용기 단면의 약 1/3 보다 클 때를 의미한다. 버블의 상승 속도는 용기에 의해 제어되며 이들은 기체의 슬러그가 된다. 중합체 입자로부터 기체 매질, 즉 유동화 기체로의 증가된 열 제거 속도 및 온도 측정 센서(들) (입자의 것) 과 반응기 작동 온도 설정 포인트 사이의 온도 차이가 10 °C 이하라는 사실은, 종래의 기체상 반응기와 비교하여 본 발명의 중합 반응기에서 동일한 중합체 입자 크기에 대해 더 적은 입자 과열을 야기한다. 이는 중합체 입자의 감소된 연화로 인해 입자 끈적임을 또한 감소시키고, 이에 따라 기체상 반응기의 작동에 대한 주요 제한인 입자 응집이 감소된다. 따라서, 본 발명에 의해, 즉 더블 콘 반응기 구조를 갖고 온도 측정 센서 중 입자의 것과 반응기 작동 온도 설정 포인트 사이의 온도 차이가 10 °C 이하인 중합 반응기에 의해, 중합체 등급은 작동성 문제가 발생하지 않는 큰 분율의 큰 크기 입자를 함유할 수 있다.
- [0008] 본 발명의 추가의 이점은 종래의 기체상 반응기에서 응집을 야기할 수 있는 큰 크기의 중합체 입자의 취급이 보다 용이하고 유동성이 증가한다는 것이다.
- [0009] 본 발명의 추가의 이점은 미립자 물질의 감소된 끈적임 및 전체 응집이 후속 서지 및 퍼지 빈 유닛 (surge and purge bins unit) 에서 산물의 취급을 보다 용이하게 만든다는 것이다. 큰 크기 입자 및 응집물이 다운스트림 가공 동안 존재하는 반대의 경우에, 높은 분자량 탄화수소 (즉, 프로판, 1-부텐 및 1-헥센) 는 충분히 제거될 수 없고 상당한 양이 중합체 입자에 남으며, 그에 따라, 특히 관능 특성이 중요한 필름 응용물에서, 산물 특성 요건을 만족시키지 않는다.
- [0010] 본 발명의 추가 이점은 증가된 공단량체 혼입과 함께 고 활성 촉매가 종래의 기체상 반응기와 비교하여 본 발명의 더블 콘 반응기 방법 및 설비에서 취급될 수 있다는 것이다.
- [0011] 본 발명의 추가의 이점은 루프 및 기체상 반응기를 직렬로 포함하는 다단계 반응기 공정 (즉, Borstar 공정) 에서 루프 반응기와 비교하여 더 높은 기체상 반응기 중합체 제조 스플릿을 종래의 기체상 반응기와 비교하여 본 발명에서 달성할 수 있다는 것이다. 이는 본 발명에서 우수한 유체 역학적 조건 (증가된 공압 기체 속도) 및 향상된 기체-고체 혼합 조건과 결합된 더블 콘 반응기 디자인이 성장하는 중합체 입자에서 유동화 기체로의 열 전달 속도를 증가시키기 때문이다. 따라서, 종래의 기체상 반응기와 비교하여 동일한 단량체/공단량체 물비를 유지하면서, 증가된 단량체 부분 압력 하에서 더블 콘 반응기를 작동시킬 수 있다.
- [0012] 이는 루프 반응기의 생산성과 비교하여 더블 콘 반응기의 생산성을 실질적으로 증가시켜, 다단계 반응기 구성 공정, 예를 들어 루프 반응기 이어서 기체상 반응기, 일련의 기체상 반응기 등에서 스플릿되는 기체상 반응기 생산성을 증가시킨다. 기체상 반응기에서의 더 높은 스플릿은 패키징, 필름, 블로우 성형 등의 고급 최종 용도 응용을 위해 특정 산물 품질 사양을 갖는 멀티-모달 중합체 등급을 제조할 수 있다는 장점을 갖는다. 본 발명은 또한 종래의 유동층 반응기와 비교하여 동일한 멀티-모달 중합체 등급에 대해 더 높은 생산 처리량으로 공정을 작동시킬 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 하기에서 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 바람직한 실시형태를 이용하여 더욱 상세히 기재되며, 도 1 은 본 발명의 예시적 실시형태의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명은 수직 바디; 아래쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 하부 구역; 상기 하부 구역 위에 있고 상기 하부 구역에 연결된 일반적 원통형 중간 구역; 및 상기 중간 구역 위에 있고 상기 중간 구역에 연결된 위쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 상부 구역을 갖는 중합 반응기에서 올레핀 중합 촉매의 존재 하에 유동층 내 적어도 하나의 기체상 올레핀을 중합하는 것을 포함하는 올레핀 중합 방법으로서, (i) 반응기의 하부 구역에 유동화 기체가 도입되며 유동화 기체는 반응기의 하부 구역으로부터 반응기를 통해 위쪽으로 이송되고; (ii) 유동화 기체가 반응기의 상부 구역으로부터 배출되고; (iii) 성장하는 중합체 입자가 위쪽으로 상승하는 기체 스트림에 현탁되는 유동층이 반응기 내에 형성되고; 중합 반응기는 작동 온도 설정 포인트를 갖고 중합 반응기는 적어도 하나의 온도 측정 센서를 포함하고, 반응기의 작동 온도 설정 포인트 (Ts) 와 온도 측정 센서 (Tm) 사이의 온도 차이 (DT) 가 10 °C 이하인, 올레핀 중합 방법에 관한 것이다.
- [0015] 즉, 반응기의 작동 온도 설정 포인트 (Ts) 와 온도 측정 센서 (Tm) 사이의 온도 차이 (DT) 가 10 °C 이하이므로, 하기 등식 $DT = T_m - T_s \leq 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 을 만족한다.
- [0016] 전형적으로는 온도 차이 DT 는 0 - 10 °C 이다. 바람직하게는 온도 차이 DT 는 0 - 9.4 °C 이다.
- [0017] 본 발명 또한 올레핀 중합 촉매의 존재 하에 유동층 내 적어도 하나의 기체상 올레핀을 중합하기 위한 중합 반응기를 포함하는 올레핀 중합 기구로서, 반응기는 수직 바디; 아래쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 하부 구역; 상기 하부 구역 위에 있고 상기 하부 구역에 연결된 일반적 원통형 중간 구역; 및 상기 중간 구역 위에 있고 상기 중간 구역에 연결된 위쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔형 상부 구역, (i) 반응기의 하부 구역에 유동화 기체를 도입하기 위한 수단으로서 유동화 기체는 반응기의 하부 구역으로부터 반응기를 통해 위쪽으로 이송되는 수단; (ii) 반응기의 상부 구역으로부터 유동화 기체를 배출하기 위한 수단; (iii) 성장하는 중합체 입자가 위쪽으로 상승하는 기체 스트림에 현탁되는 반응기 내의 유동층을 갖고; 중합 반응기는 작동 온도 설정 포인트를 갖고 중합 반응기는 적어도 하나의 온도 측정 센서를 포함하고, 작동 온도 설정 포인트와 온도 측정 센서 사이의 온도 차이 (DT) 가 10 °C 이하인, 올레핀 중합 기구에 관한 것이다.
- [0018] 다음의 정의는 방법, 기구 (설비) 및 기구의 용도에 적용된다.
- [0019] 본 발명의 방법 및 기구에서 중합 반응기는 700 μm 이상의 d_{90} 을 갖는 중합체 입자를 포함한다.
- [0020] 반응기 작동 온도 설정 포인트와 온도 측정 센서 사이의 온도 차이는 중합 반응기에서 유동화 기체와 중합체 입자 표면 사이의 온도 차이를 나타낸다. 전형적으로는 반응기는 2 내지 20 개, 보다 전형적으로는 6 내지 12 개의 온도 측정 센서를 갖는다. 이와 관련하여 온도 측정 센서는 반응기 내부의 온도를 측정하기 위한 임의의 적합한 수단, 예를 들어 센서, 프로브 등을 의미한다. 이들의 예는 당업자에게 잘 알려져 있다. 반응기는 전형적으로는 적어도 2 개의 온도 측정 센서를 포함하며, 이는 반응기에 다수의 온도 측정 센서가 있을 수 있음을 의미하고 (반드시 균등하게 떨어져 있을 필요는 없음), 임의의 온도 측정 센서, 즉 측정 포인트와 반응기 작동 온도 설정 포인트 사이의 온도 차이는 10 °C 이하이다. 10 °C 이하의 임의의 반응기 작동 온도 설정 포인트와 온도 측정 센서 사이의 온도 차이는 반응기 내 유동화 기체와 중합체 입자 표면 사이의 온도 차이가 앞서 설명한 바와 같이 임의의 작동성 문제를 회피하기에 적합한 수준임을 나타낸다. 본 발명의 방법은 정상 상태 작동 및/또는 등급 전이(들) 동안의 작동에 관한 것이다.
- [0021] 반응기의 "작동 온도 설정 포인트" 또는 "반응기 작동 온도 설정 포인트" 는 미리 결정되며 제조될 중합체 등급의 레시피에 따라 다르다. 예를 들어, 반응기 작동 온도 설정 포인트는, 폴리에틸렌의 경우 전형적으로는 75 내지 95 °C 이고, 폴리프로필렌의 경우 75 내지 90 °C 이다. 당업자는 방법에 적합한 설정 포인트를 선택할 수 있다.
- [0022] 종래의 유동층 반응기에서, 중합체 입자로부터 기체 매질로 전달되는 열의 제한이 있다. 작동 조건 (예를 들어, 공압 기체 속도, 혼합 강도, 공단량체 부분 압력, 중합체 입자 크기 등) 에 따라, 열 전달 제한으로 인해 입자 과열, 연화 및 그에 따라 응집이 발생할 수 있다. 입자 과열 및 응집을 회피하기 위해, 주어진 촉매 시스템에 대해 공단량체 부분 압력의 상한 및 중합체에 혼입되는 공단량체의 제한이 있다.
- [0023] 본 발명에서, 기체-고체 혼합 효율을 결정하는 유체 역학적 조건은 반응기 디자인 및 종래의 기체상 반응기와 비교하여 달성될 수 있는 높은 공압 기체 속도로 인해 더욱 향상된다. 기체상 올레핀 중합 반응기에서, 성장하는 중합체 입자는 내부 및 외부 물질 및 열 전달 한계를 나타낸다. 성장하는 중합체 입자의 표면에 기체 경계층이 형성되며 이는 외부 열 및 물질 전달 제한을 야기한다. 제안된 반응기에서 입자 대 입자 상호

작용이 증가하여 중합체 입자의 외부 경계층을 빈번하게 재생시켜 성장하는 중합체 입자 주위의 외부 열 및 물질 전달 한계를 상당히 줄인다. 이는 입자 과열 (즉, 입자와 기체상 사이의 온도 차이) 경향이 실질적으로 적어 입자 응집 현상이 적기 때문에 매우 중요하다. 종래의 기체상 반응기에서는 제어되지 않는 고체의 캐리오버 (동반이행) 으로 인해 공탑 기체 속도를 제한된 반응기에 사용된 것과 비교하여 증가된 값으로 증가시킬 수 없으며, 이는 열 교환기 및 컴프레서 유닛에 상당한 파울링 (fouling) 뿐만 아니라 분리 (disengagement) 구역 (반응기의 상부 팽창 부분) 의 표면에 중합체를 생성할 수 있다.

- [0024] 제안된 기체상 반응기 설정은 공탑 기체 속도의 조작을 통해 반응기 온도를 보다 잘 제어할 수 있으며, 향상된 혼합 특성을 나타내고 향상된 분말 유동성 특성으로 인해 저밀도 (902 Kg/m³ 미만) 의 중합체 물질을 취급할 수 있다. 또한 반응기 어셈블리 전체의 입자 흐름을 완벽하게 제어할 수 있으며 균질성이 증가된 중합체 입자 제조에 크게 기여한다 (반응기의 각 영역에서 동일한 재료 품질이 생성됨).
- [0025] 기체상 반응기 내에 공존하는 개별 성분의 부분 압력은 혼합물의 개별 기체 성분의 몰 분율에 전체 반응기 압력을 곱함으로써 계산된다.
- [0026] 반응기는 전형적으로 4 이상, 보다 전형적으로 5 이상, 가장 전형적으로 4 내지 6 범위의 높이 대 직경 비 L/D 를 갖는다. 본 방법의 반응기에는 반응기 내에 유동화 그리드가 없다. 이는 반응기의 작동 동안 임의의 가능하게 형성된 응집물을 수집하고 제거한다는 이점을 갖는다. 뿐만 아니라, 반응기의 유지 보수 및 세척은 훨씬 빠르게 수행 수 있는 반면, 상응하는 비용은 종래의 기상 반응기에 비해 적다.
- [0027] 전형적으로, 반응기에는 유동화 그리드가 없다. 유동화 기체는 전형적으로 압축, 냉각, 임의로 응축되고, 반응기의 하부 구역으로 돌려보내지는 반응기의 상부 구역으로부터 배출된다.
- [0028] 본 발명은 또한 올레핀 중합체를 제조하기 위한 본 발명에 따른 기구의 용도에 관한 것이다.
- [0029] 산물 중합체의 입자 크기 분포는 중앙 입자 크기 (d₅₀) 및 입자 크기 분포의 폭 둘 모두를 표시함으로써 특징지어질 수 있다. 폭은 통상적으로 (d₉₀-d₁₀)/d₅₀ 로서 정의되며, 여기에서 d₉₀ 은 90 중량% 의 입자가 d₉₀ 보다 더 작은 직경을 갖는 입자 크기이고; d₁₀ 은 10 중량% 의 입자가 d₁₀ 보다 더 작은 직경을 갖는 입자 크기이고; d₅₀ 은 50 중량% 의 입자가 d₅₀ 보다 더 작은 직경을 갖는 중앙 입자 크기이다.
- [0030] 본 명세서는 직경 및 등가 직경을 언급한다. 비-구형 물체의 경우에 등가 직경은 비-구형 물체와 동일한 부피 또는 면적 (원의 경우에) 을 갖는 구체 또는 원의 직경을 나타낸다. 비록 본 명세서가 때때로 직경을 언급하더라도, 다르게 특별히 언급되지 않으면 문체의 물체는 구형일 필요는 없다고 이해될 것이다. 비-구형 물체 (입자 또는 단면) 의 경우에 등가 직경이 그 때 의미된다.
- [0031] 당해 기술분야에서 잘 이해될 바와 같이 공탑 기체 속도는 빈 구조물에서의 기체의 속도를 나타낸다. 따라서, 중간 구역 내의 공탑 기체 속도는 기체의 부피 흐름율 (단위: m³/s) 을 중간 구역의 단면적 (단위: m²) 으로 나눈 값이고, 입자에 의해 차지되는 면적은 따라서 무시된다.
- [0032] 본 발명의 방법에서 중합되는 올레핀은 전형적으로는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀이다. 전형적으로는, 올레핀 기체는 에틸렌 및/또는 프로필렌이다. 바람직하게는 올레핀은, 임의로 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 다른 알파-올레핀과 함께, 에틸렌 또는 프로필렌이다. 특히 바람직하게는 본 발명의 방법은 에틸렌을, 임의로 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀, 예컨대 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체와 함께; 또는 프로필렌을, 임의로 에틸렌 및 4 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알파-올레핀, 예컨대 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체와 함께 중합하기 위해 사용된다.
- [0033] 전형적으로는 중합은 에틸렌 및 알파-올레핀 공단량체의 존재 하에, 전형적으로는 에틸렌 및 C4 - C8 알파-올레핀 공단량체, 예컨대 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 둘 이상의 공단량체의 조합의 존재 하에 수행된다.
- [0034] 전형적으로는, 중합 반응기에서 에틸렌의 부분 압력에 대한 1-부텐의 부분 압력의 비는 0.5 이상이다. 전형적으로는, 중합 반응기에서 에틸렌의 부분 압력에 대한 1-헥센의 부분 압력의 비는 0.25 이상이다. 반응기에서 에틸렌의 압력은 전형적으로 3 bar 이상이다. 부분 압력은 기체 샘플을 수집하고 기체 크로마토그래피 (GC) 에 의해 샘플을 분석함으로써 측정될 수 있다. GC 분석에 의해, 다양한 기체 성분의 몰 분율이 수득되고, 그에 따라 이의 분압이 수득된다. 증가된 단량체 부분 압력은 반응기로부터의 더 많은 수율을 의미한다. 이는 루프 반응기-기체상 반응기 시스템에서 특히 유리하며, 여기서 기체상 반응기는 공정의 제

한 부분이다. 즉, 기체상 반응기의 수율을 증가시킬 수 있다면, 루프 반응기와 기체상 반응기 사이의 제조 스플릿을 희생시키지 않고 전체 공정의 수율을 증가시킬 수 있을 것이다. 이러한 방식으로, 원하는 등급의 보다 높은 수율을 수득할 수 있다.

[0035] 유동화 기체는 단량체, 및 임의로 공단량체(들), 연쇄 이동제 및 불활성 성분을 포함하는 기체를 의미하며, 이는 유동층 반응기에서 위쪽으로 흐르는 기체를 형성하고, 유동층 반응기에서 중합체 입자는 유동층에 현탁된다. 미반응 기체는 반응기 상부에서 수집되고, 압축 및 냉각되고, 반응기 하부로 되돌아간다. 통상의 기술자에 의해 이해되는 바와 같이 유동화 기체의 조성은 사이클 동안 일정하지 않다. 반응성 성분은 반응기에서 소비되고, 이들은 손실을 보상하기 위해서 순환 라인 내로 첨가된다.

[0036] 특별히 다르게 정의되지 않으면, 명세서에서 사용되는 백분율 수는 중량에 의한 백분율을 나타낸다.

[0037] 본 발명의 방법은 전형적으로 연속적 방법이다.

[0038] 한편으로는, 층으로부터 중합체의 과도한 동반이행이 없는 양호한 조건 및, 다른 한편으로는, 벽에 대한 중합체의 감소된 부착을 달성하는데 필요한 기체 흐름은 중합체 분말의 특성에 따라 좌우된다는 것이 발견되었다. 반응기의 중간 구역의 L/D 가 4 이상, 바람직하게는 5 이상인 경우에, 기체 속도는 무차원 수, N_{Br} 가 2.5 내지 7, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 5 범위 내에 있도록 선택되어야 한다는 것이 이제 발견되었다. 수 N_{Br} 는 등식 (I) 을 사용하여 계산될 수 있다:

$$N_{Br} = \frac{\frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}}}{\frac{U_s}{U_t}} \quad (I)$$

[0039] 등식 (I) 에서 d_{90} 은 층 내의 모든 입자의 90 % 가 d_{90} 보다 더 작은 등가 직경을 갖게 되는 가장 작은 등가 입자 직경을 나타내고; d_{10} 은 층 내의 모든 입자의 10 % 가 d_{10} 보다 더 작은 등가 직경을 갖게 되는 가장 작은 등가 입자 직경을 나타내고; d_{50} 은 층 내의 입자의 중앙 등가 입자 직경을 나타내고; U_s 는 중간 구역 내의 공탑 기체 속도를 나타내고; U_t 는 반응기 내의 입자의 중단 속도이다. Geldart (Gas Fluidization Technology, John Wiley & Sons, 1986), 등식 6.16 에 따르면, 난류 레짐에서의 중단 속도는 하기 등식 (II) 로부터 계산될 수 있다:

$$U_t = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_v}{K_N \cdot \rho_g}} \quad (II)$$

[0041] 등식 (II) 에서 ρ_p 는 입자 밀도 (이는 입자의 질량을 그것의 유체역학적 부피로 나눈 값이다; 궁극적 공극의 부피는 유체역학적 부피에 포함된다, Geldart 의 섹션 6.12 의 설명 참조) 를 나타내고, ρ_g 는 유동화 기체의 밀도이고, g 는 중력 가속도 (9.81 m/s²) 이고, d_v 는 입자의 부피 직경 (입자가 상이한 직경을 갖는 경우에 중앙 부피 직경) 이고, K_N 는 보정 계수이다. Geldart 에 따르면 K_N 은 등식 (III) 으로부터 계산될 수 있다.

$$K_N = 5.31 - 4.88 \cdot \psi \quad (III)$$

[0042] 등식 (III) 에서 ψ 는 등가 부피 구체의 표면적 대 입자의 표면적의 비, 또는 $(d_v/d_s)^2$ 를 나타내며, 여기에서 d_v 는 (중앙) 부피 직경이고, d_s 는 입자의 (중앙) 표면 직경이다 (Geldart 의 섹션 2.2 참조).

[0043] 등식에서 d_{90} , d_{10} 및 d_{50} 값은 적합하게는 및 바람직하게는 부피 직경이고, 백분율 90 %, 10 % 및 50 % 는 입자의 질량에 기초한다. 그러나, 비가 무차원이므로 d_{90} , d_{10} 및 d_{50} 이 부피 직경을 나타내는 것이 반드시 의무적이지는 않으며, 그들이 모두 동일한 직경을 나타내는 한 그들은 또한 부피 당 표면 또는 표면과 같은 또다른 직경을 나타낼 수 있다.

[0044] 수 N_{Br} 는 유동층 반응기에서의 유동화 레짐을 설명하는데 유용한 특성이라는 것이 이제 발견되었다. 낮은 값의 N_{Br} 에서 층은 수송 조건에 있다. N_{Br} 가 증가할 때 층은 유동화 조건으로, 첫째로 동반이행 유동화, 그 후 버블링 유동화 및 마지막으로 최소 유동화로 건너간다.

- [0047] 2.5 미만의 낮은 값의 N_{Br} 에서 층은 수송 조건에 있다. 그 때문에 입자의 크기 및 크기 분포에 따라 층으로부터 중합체의 실질적 동반이행이 일어난다. 이러한 레짐에서의 작동은 입자 마멸로 인해 미분을 생산하는 위험을 증가시킨다. 주로 운반이 존재할 것이므로 분말 혼합은 감소될 것이다. 사이클론 분리 효율이 또한 감소되고, 고체 수송 라인을 차단할 위험이 증가한다. 다른 한편으로는, 7 초과의 높은 값의 N_{Br} 에서 층은 표준 버블링 조건에 있고, 그 때 층 내의 물질 및 열 전달은 불충분하게 유지된다. 고체 혼합은 비효율적일 수 있으며, 파울링 및 입자 응집의 위험을 증가시킨다. 반응기의 작동은 덜 안정적으로 될 수 있으며, 반응기 셋 다운의 증가된 위험을 초래한다.
- [0048] 촉매
- [0049] 중합은 올레핀 중합 촉매의 존재 하에 수행된다. 촉매는 요망되는 올레핀 중합체를 제조할 수 있는 임의의 촉매일 수 있다. 적합한 촉매는, 특히, 전이 금속에 기초하는 지글러-나타 촉매, 예컨대 티타늄, 지르코늄 및/또는 바나듐 촉매이다. 특히 지글러-나타 촉매는 올레핀 중합체를 분자량의 넓은 범위 내에서 높은 생산성으로 제조할 수 있으므로 유용하다.
- [0050] 적합한 지글러-나타 촉매는 바람직하게는 미립자 지지체에 지지되는 마그네슘 화합물, 알루미늄 화합물 및 티타늄 화합물을 함유한다.
- [0051] 미립자 지지체는 무기 옥시드 지지체, 예컨대 실리카, 알루미늄, 티타니아, 실리카-알루미나 및 실리카-티타니아일 수 있다. 바람직하게는, 지지체는 실리카이다.
- [0052] 실리카 지지체의 평균 입자 크기는 전형적으로는 10 내지 100 μm 일 수 있다. 그러나, 지지체가 6 내지 90 μm , 바람직하게는 6 내지 70 μm 의 중앙 입자 크기를 갖는 경우에 특정 이점이 수득될 수 있다는 점이 밝혀졌다.
- [0053] 마그네슘 화합물은 마그네슘 디알킬 및 알코올의 반응 산물이다. 알코올은 선형 또는 분지형 지방족 모노알코올이다. 바람직하게는, 알코올은 6 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는다. 분지형 알코올이 특히 바람직하고, 2-에틸-1-헥산올이 바람직한 알코올의 하나의 예이다. 마그네슘 디알킬은 동일 또는 상이할 수 있는 두 개의 알킬기에 결합하는 임의의 마그네슘 화합물일 수 있다. 부틸-옥틸 마그네슘은 바람직한 마그네슘 디알킬의 하나의 예이다.
- [0054] 알루미늄 화합물은 염소 함유 알루미늄 알킬이다. 특히 바람직한 화합물은 알루미늄 알킬 디클로라이드 및 알루미늄 알킬 세스퀴클로라이드이다.
- [0055] 티타늄 화합물은 할로젠 함유 티타늄 화합물, 바람직하게는 염소 함유 티타늄 화합물이다. 특히 바람직한 티타늄 화합물은 티타늄 테트라클로라이드이다.
- [0056] 촉매는 담체를 위에서 언급된 화합물과 순차적으로 접촉시킴으로써 제조될 수 있으며, 이는 EP-A-688794 또는 WO-A-99/51646 에 기재되어 있다. 대안적으로는, 촉매는 첫째로 성분으로부터 용액을 제조하고, 그 후 용액을 담체와 접촉시킴으로써 제조될 수 있으며, 이는 WO-A-01/55230 에 기재되어 있다.
- [0057] 적합한 지글러-나타 촉매의 또다른 군은 티타늄 화합물을 지지체로서 작용하는 마그네슘 할라이드 화합물과 함께 함유한다. 따라서, 촉매는 티타늄 화합물을 마그네슘 디할라이드, 예컨대 마그네슘 디클로라이드 상에 함유한다. 그러한 촉매는, 예를 들어, WO-A-2005/118655 및 EP-A-810235 에 개시되어 있다.
- [0058] 추가의 유형의 지글러-나타 촉매는, 적어도 두 개의 액체 상의 에멀전에서 활성 성분이 분산된 상, 즉 불연속적 상을 형성하는, 에멀전이 형성되는 방법에 의해 제조되는 촉매이다. 소적 형태의, 분산된 상은 에멀전으로부터 고체화되며, 고체 입자 형태의 촉매가 형성된다. 이들 유형의 촉매의 제조 원리가 Borealis 의 WO-A-2003/106510 에 제시되어 있다.
- [0059] 지글러-나타 촉매는 활성화제와 함께 사용된다. 적합한 활성화제는 금속 알킬 화합물 및 특히 알루미늄 알킬 화합물이다. 이들 화합물은 알킬 알루미늄 할라이드, 예컨대 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드 등을 포함한다. 이들 화합물은 또한 트리알킬알루미늄 화합물, 예컨대 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리-n-옥틸알루미늄을 포함한다. 게다가 이들 화합물은 알킬알루미늄 옥시-화합물, 예컨대 메틸알루미늄옥산 (MAO), 헥사이소부틸알루미늄옥산 (HIBAO) 및 테트라이소부틸알루미늄옥산 (TIBAO) 을 포함한다. 또한 다른 알루미늄 알킬 화합물, 예컨대 이소프레닐알루미늄이 사용될 수 있다. 특히 바람

직한 활성화제는 트리알킬알루미늄이며, 이 중에서 특히 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄 및 트리-이소부틸알루미늄이 사용된다. 필요한 경우에 활성화제는 또한 외부 전자 공여체를 포함할 수 있다. 적합한 전자 공여체 화합물은 WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US-A-4472524, US-A-4473660, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4560671 및 US-A-4657882 에 개시되어 있다. 또한 Si-OCOR, Si-OR, 및/또는 Si-NR₂ 결합 (이는 규소를 중심 원자로서 갖고, R 은 1-20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬 또는 시클로알킬이다) 을 함유하는, 유기실란 화합물로 이루어지는 전자 공여체가 당해 기술분야에 알려져 있다. 그러한 화합물은 US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4560671, US-A-4581342, US-A-4657882, EP-A-45976, EP-A-45977 및 EP-A-1538167 에 기재되어 있다.

[0060] 사용되는 활성화제의 양은 특정 촉매 및 활성화제에 따라 좌우된다. 전형적으로는 트리에틸알루미늄은 알루미늄 대 전이 금속의 몰비, 예컨대 Al/Ti 가 1 내지 1000, 바람직하게는 3 내지 100, 특히 약 5 내지 약 30 mol/mol 이 되게 하는 양으로 사용된다.

[0061] 또한 메탈로센 촉매가 사용될 수 있다. 메탈로센 촉매는 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물을 포함한다. 바람직하게는 촉매는 두 개의 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 리간드를 함유하며, 이들 리간드는 바람직하게는 규소 및/또는 탄소 원자(들)을 함유하는 기에 의해 가교될 수 있다. 추가로, 리간드는 치환기, 예컨대 알킬 기, 아릴 기, 아릴알킬 기, 알킬아릴 기, 실릴 기, 실록시 기, 알콕시 기 또는 기타 헤테로원자 기 등을 가질 수 있다. 적합한 메탈로센 촉매는 당해 기술분야에 알려져 있고, 특히, WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 및 EP-A-1739103 에 개시되어 있다.

[0062] 사전 중합 단계

[0063] 유동층에서의 중합에 선행하여 사전 중합 단계, 예컨대 슬러리 또는 기체상에서 수행되는 예비중합 또는 또다른 중합 단계가 수행될 수 있다. 그러한 중합 단계는, 존재하는 경우에, 당해 기술분야에 잘 알려진 절차에 따라 수행될 수 있다. 본 발명의 중합 방법에 선행할 수 있는 중합 및 기타 공정 단계를 포함하는 적합한 공정은 WO-A-92/12182, WO-A-96/18662, EP-A-1415999, WO-A-98/58976, EP-A-887380, WO-A-98/58977, EP-A-1860125, GB-A-1580635, US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 및 US-A-5391654 에 개시되어 있다. 통상의 기술자에 의해 잘 이해되는 바와 같이, 촉매는 사전 중합 단계 후에 여전히 활성일 필요가 있다.

[0064] 유동층 중합

[0065] 유동층 중합 반응기에서 중합은, 위쪽으로 이동하는 기체 스트림에서 성장하는 중합체 입자에 의해 형성되는 유동층에서, 기체상에서 일어난다. 유동층에서, 활성 촉매를 함유하는, 중합체 입자는 반응 기체, 예컨대 단량체, 임의로 공단량체(들) 및 임의로 수소와 접촉되며, 이는 중합체가 입자 위에서 제조되는 것을 야기한다.

[0066] 중합은 하부 구역, 중간 구역 및 상부 구역을 포함하는 반응기에서 일어난다. 하부 구역은 반응기의 아래쪽 부분을 형성하며, 여기에서 유동층의 베이스가 형성된다. 층의 베이스는 하부 구역에서 기체 분포 그리드, 유동화 그리드, 또는 기체 분배 플레이트의 부재 하에 형성된다. 하부 구역 위에 하부 구역과 직접 접촉하고 있는 중간 구역이 있다. 중간 구역 및 하부 구역의 위쪽 부분은 유동층을 함유한다. 유동화 그리드가 없기 때문에 하부 구역 내의 상이한 영역 사이에서 및 하부 구역 및 중간 구역 사이에서 기체 및 입자의 자유 교환이 존재한다. 마지막으로, 중간 구역 위에 중간 구역과 직접 접촉하고 있는 상부 구역이 있다.

[0067] 통상의 기술자에 의해 잘 이해되는 바와 같이 중합체의 동반이행율은 층 높이 및 유동화 속도에 따라 좌우된다. 전형적으로는, 분말 동반이행 플럭스(flux)는 0.1 내지 70 kg/(s · m²), 예컨대 0.3 내지 40 kg/(s · m²) 이며, 여기에서 동반이행 플럭스는 반응기로부터 유동화 기체와 함께 동반이행되는 분말의 흐름율(단위: kg/s)을 파이프(이 파이프를 통해 유동화 기체가 유동층 반응기의 상부로부터 배출된다)의 단면적으로 나눈 값으로서 제시된다. 본 발명의 방법은 동반이행 플럭스가 범위, 예컨대 0.5 내지 30 kg/(s · m²)의 상한에 있을 때 특히 유용하다.

[0068] 반응기의 하부 구역은 적합하게는 아래쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔인 모양이다. 반응기의 하부 구역의 모양 때문에, 기체 속도는 상기 하부 구역 내의 높이를 따라 점진적으로 감소한다. 가장 낮은 부분에서의 기체 속도는 수송 속도보다 크고, 기체에 궁극적으로 함유되는 입자는 기체와 함께 위쪽으로 수송된다.

하부 구역 내의 특정 높이에서 기체 속도는 수송 속도보다 더 작아지고, 유동층이 형성되기 시작한다. 기체 속도가 작아짐에 따라 층은 밀도가 더 높아지고 중합체 입자는 층의 전체 횡단면에 걸쳐 기체를 분포시킨다.

- [0069] 바람직하게는, 하부 구역의 등가 횡단면 직경은 유동층 반응기를 통한 유동화 기체의 흐름 방향에 대해 단조(monotonically) 증가한다. 유동화 기체의 흐름 방향은 베이스에 대해 상향이므로, 하부 구역의 등가 횡단면 직경은 수직으로 단조 증가한다.
- [0070] 하부 구역은 우선적으로는 직 원형 원뿔 모양을 갖는다. 더욱 바람직하게는, 원뿔-모양 하부 구역의 원뿔각은 5° 내지 30°, 더더욱 바람직하게는 7° 내지 25°, 가장 바람직하게는 9° 내지 18°이며, 원뿔각은 원뿔의 축과 측면 사이의 각도이다. 그러나, 이러한 바람직한 실시형태에서, 하부 구역이 완벽한 원뿔의 모양을 가질 필요는 없으며, 또한 원뿔대의 모양을 가질 수 있다.
- [0071] 하부 구역은 또한 상이한 원뿔각을 갖는 복수의 원뿔형 단면으로 구성되는 것으로 보일 수 있다. 그러한 경우에 적어도 원뿔형 단면(여기에서 유동층의 베이스가 형성됨)이 위에서 언급된 한계 내의 원뿔각을 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 실시형태에서 하부 구역을 형성하는 모든 원뿔형 단면은 위에서 언급된 한계 내의 원뿔각을 갖는다. 하부 구역이 복수의 원뿔형 단면을 포함하는 경우에 그 때 더 좁은 원뿔각을 갖는 더 경사진 단면이 하부 구역의 더 낮은 단부에 위치하고, 더 넓은 원뿔각을 갖는 단면이 하부 구역의 더 높은 단부에 위치하는 것이 바람직하다. 그러한 설비는 반응기의 벽에서 전단력을 증가시키는 것으로 여겨지고, 그에 따라 중합체가 벽에 부착하는 것을 방지하는 것을 돕는다.
- [0072] 하부 구역의 등가 직경이 하부 구역의 높이 1 미터 당 약 0.1 미터 내지 약 1 미터 (m/m) 증가하는 것이 추가로 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 직경은 0.15 내지 0.8 m/m, 특히 0.2 내지 0.6 m/m 증가한다.
- [0073] 바람직한 원뿔각은 부가적으로 개선된 유동화 거동을 초래하고, 고여 있는(stagnant) 구역의 형성을 회피한다. 그 결과, 중합체 품질 및 공정의 안정성은 개선된다. 특히, 너무 넓은 원뿔각은 층 내의 기체의 불균등한 유동화 및 불량한 분포를 초래한다. 극도로 좁은 각도는 유동화 거동에 대해 유해 효과를 갖지 않지만, 그것은 어쨌든 필요한 것보다 더 높은 하부 구역을 초래하고, 그에 따라 경제적으로 실현가능하지 않다.
- [0074] 적어도 하나의 부가적 구역이 하부 구역 아래에 위치하는 것이 가능하다. 적어도 하나의 부가적 구역이, 또는 하나 초과 부가적 구역이 있는 경우에, 부가적 구역 전체가 반응기의 총 높이의 최대 15%, 더욱 바람직하게는 반응기의 총 높이의 10%, 가장 바람직하게는 반응기의 총 높이의 5% 미만에 기여하는 것이 바람직하다. 부가적 구역의 전형적 예는 기체 진입 구역이다.
- [0075] 본 발명의 유동층 반응기는 기체 분포 그리드 또는 플레이트를 포함하지 않는다. 층 내의 유동화 기체의 균등한 분포는 하부 구역의 모양에 의해 달성된다. 기체 분포 그리드의 생략은 파울링 및 청크(chunk) 형성이 시작될 수 있는 장소의 수를 감소시킨다. 용어 기체 분포 그리드 또는 기체 분배 플레이트 또는 유동화 그리드는 유동화 기체를 반응기의 단면적 전체를 통하여 균등하게 분포시키는 목적을 갖는 금속 플레이트 또는 반응기 내의 구조물을 지칭하는데 동의어로 사용된다. 기체 분포 그리드가 사용되는 반응기에서 그것은 일반적으로 유동층의 베이스를 형성한다.
- [0076] 유동층 반응기의 중간 구역은 일반적 원통 모양을 갖는다. 바람직하게는 그것은 본원에서 단순히 원통으로 지칭되는 직 원형 원통 형태일 것이다. 더욱 기능적인 관점에서, 중간 구역은 본질적으로 유동화 기체의 공탑 속도가 본질적으로 일정한 도메인을 형성할 것이다.
- [0077] 중간 구역은 전형적으로는 유동층의 대부분을 함유한다. 층이 또한 하부 및 상부 구역으로 확장되는 경우에, 그것의 주요 부분은 중간 구역 내에 있다.
- [0078] 중간 구역은 직경에 대한 높이의 비(L/D)가 적어도 약 4, 바람직하게는 적어도 약 5이다. 직경에 대한 높이는 전형적으로는 15 이하, 바람직하게는 10 이하이다.
- [0079] 중간 구역 내의 기체 속도는 고체의 효과적 순환이 달성되게 하는 것이다. 이는 층 내에서 양호한 열 및 물질 전달을 초래하며, 이는 청크 형성 및 파울링의 위험을 감소시킨다. 특히, 반응기의 벽 근처에서의 양호한 분말 흐름은 반응기의 벽에서 중합체의 부착을 감소시키는 것으로 발견되었다. 적합하게는 유동화 기체의 공탑 속도는 0.35 내지 1.0 m/s의 범위 내이다. 본 발명의 방법은 유동화 기체의 공탑 속도가 0.40 내지 0.9 m/s, 바람직하게는 0.45 내지 0.90 m/s, 특히 바람직하게는 0.50 내지 0.90 m/s, 특히 0.55 내지 0.90 m/s의 범위 내에 있을 때 특히 유용하다.
- [0080] 중간 구역의 높이 L은 반응기의 일반적 원통 부분의 최저 지점과 반응기의 일반적 원통 부분의 최고 지점 사이

의 거리이다. 일반적 원통 부분의 최저 지점은 그 최저 지점보다 위에서 반응기의 직경이 반응기의 높이에 따라 더이상 증가하지 않고 일정하게 유지되는 최저 지점이다. 일반적 원통 부분의 최고 지점은 그보다 위에서 반응기의 직경이 반응기의 높이에 따라 더이상 일정하게 유지되지 않고 감소하는 최저 지점이다. 중간 구역의 직경 D 은 일반적 원통 부분 내의 반응기의 (등가) 직경이다.

[0081] 반응기의 상부 구역은 내벽에 인접하는 기체-입자 스트림이 생성되어, 기체-입자 스트림이 아래쪽으로 베이스로 향하게 하는 모양을 갖는다. 이러한 기체-입자 스트림은 우수한 입자-기체 분포 및 우수한 열 전달을 초래한다. 또한 내벽에 인접하는 기체 및 입자의 높은 속도는 럼프 (lump)- 및 시트 (sheet) 형성을 최소화한다. 상부 구역은 적합하게는 일반적 원뿔형, 위쪽으로 점점 가늘어지는 모양을 갖는다. 추가로 바람직하게는 상부 구역의 높이 대 중간 구역의 직경의 비는 0.3 내지 1.5, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.2, 가장 바람직하게는 0.7 내지 1.1 의 범위 내이다.

[0082] 특히 바람직하게는 상부 구역을 형성하는 원뿔은 직 원형 원뿔이고, 중간 구역을 형성하는 원통은 바람직하게는 원형 원통이다. 더욱 바람직하게는 원뿔-모양 상부 구역의 원뿔각은 10° 내지 50° , 가장 바람직하게는 15 내지 45° 이다. 위에서 정의된 바와 같이, 원뿔각은 원뿔의 축과 측면 사이의 각도이다.

[0083] 원뿔-모양 상부 구역의 특정 원뿔각은 유동화 기체와 반대 방향으로의 입자의 역류 경향을 추가로 개선한다. 결과적인 독특한 압력 균형은 거품의 집중적 파괴를 초래하여, 공간-시간-수율 및 고체 농도가 추가로 증가된다. 추가로 위에서 언급된 바와 같이, 벽 흐름 속도, 즉, 내벽에 인접하는 입자 및 기체의 속도는 럼프 및 시트의 형성을 회피할 정도로 충분히 높다.

[0084] 바람직한 실시형태에서 본 발명의 방법에서 사용되는 반응기는 일반적 원뿔형, 위쪽으로 점점 가늘어지는 모양을 갖는 상부 구역, 상기 상부 구역과 직접 접촉하고 상부 구역 아래에 있는 일반적 원통 모양을 갖는 중간 구역, 및 중간 구역과 간접 접촉하고 중간 구역 아래에 있는 아래쪽으로 점점 가늘어지는 일반적 원뿔 모양을 갖는 하부 구역을 갖는다.

[0085] 미세 입자의 분리

[0086] 위쪽으로 이동하는 기체 스트림은 유동화 기체 스트림을 반응기의 상부 구역으로부터, 전형적으로는 가장 높은 장소에서 배출함으로써 확립된다. 반응기로부터 배출되는 기체 스트림은 그 후 미세 입자 제거를 위한 적합한 방법 유닛으로 보내진다. 이러한 유닛의 예는 예를 들어 사이클론을 포함한다.

[0087] 본 발명은 전형적으로는 유동층 중합 반응기와 직렬로 연결된 적어도 하나의 사이클론을 포함한다.

[0088] 가장 단순한 형태의 사이클론은 회전하는 흐름이 확립되어 있는 용기이다. 사이클론 디자인은 문헌에 잘 기재되어 있다. 특히 적합한 사이클론은 문헌 Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, 2nd edition (1966), Volume 10, pages 340-342 에 기재되어 있다.

[0089] 응집물 제거

[0090] 전형적으로는 유동화 기체 및 올레핀 중합체의 응집물을 포함하는 스트림에서, 입자, 즉 응집물 및/또는 촉매 입자의 d₅₀ 은 전형적으로는 25 mm 초과이다.

[0091] 본 발명의 실시형태에 따르면 동적 작동 동안 형성될 수 있는 올레핀 중합체의 응집물은 유동화 기체로부터 분리되고, 전형적으로는 응집물 트랩을 사용하여, 반응기의 하부 구역으로부터 배출된다.

[0092] 응집물의 배출

[0093] 반응기에 결국 존재하는 응집물은 하부 구역 아래에서, 적합하게는 유동층의 베이스 아래에서 응집물 트랩을 사용하여 배출될 수 있다. 회수 후에 응집물은 폐기될 수 있거나 또는 응집물은 분쇄되고 산물과 혼합될 수 있다.

[0094] 응집물이 특정 크기에 도달할 때 응집물은 더이상 유동화 기체에 의해 유동화된 상태로 유지되지 않고, 층에서 아래쪽으로 하강하기 시작한다. 응집물이 충분히 클 때, 응집물은 하부 구역을 통해 응집물 트랩으로 하강한다. 임계 크기는, 한편으로는, 유동화 속도 및, 다른 한편으로는, 유동층의 밀도에 따라 좌우된다. 특히 층의 밀도는 응집물이 층 밖으로 떨어지기 전에 층에서의 응집물의 체류 시간에 대해 강한 효과를 갖는다. 위에서 기재된 바와 같은 정상 작동 조건에서, 예를 들어 층 밀도는 180 내지 320 kg/m³ 이고, 중간 구역에서의 유동화 속도는 0.55 내지 0.95 m/s 이고, 층에서의 응집물의 체류 시간은 전형적으로는 300 초 이하, 바람

직하계는 180 초 이하이다. 통상적으로는 응집물은 층을 통해 순간적으로 떨어지지 않고 거기에서 최소 약 5 초 동안 머무른다.

- [0095] 응집물 트랩은 전형적으로는, 예를 들어, 두 개의 밸브에 의해, 하부 구역 및 다운스트림 장비로부터 격리되어 있는 원통을 포함한다. 밸브는 원통의 채움 및 비움을 허용하는 순서로 작동된다.
- [0096] 트랩에서의 응집물의 함량, 또는 응집물의 함량을 나타내는 공정 변수가 측정된다. 그러한 측정은, 예를 들어 방사성 측정에 의한, 응집물 트랩의 내용물의 밀도의 측정을 포함할 수 있다.
- [0097] 또다른 옵션은 응집물 트랩에서의 온도를 측정하는 것이다. 중합체 및 중합체 응집물은 활성 촉매를 여전히 함유하므로, 그들은 중합열에 의해 가열된다. 발명자들은 트랩이 응집물을 함유할 때 응집물 트랩에서의 온도가, 예를 들어 적어도 2.5 °C 만큼, 또는 적어도 3 °C, 예컨대 4 °C 내지 30 °C 또는 그 이상, 또는 5 °C 내지 20 °C, 또는 그 이상만큼 실질적으로 증가할 수 있다는 것을 발견했다. 온도 측정의 이점은 측정이 위험하지 않고, 비용이 적게 들고, 실행하기 용이하고, 정확성이 좋다는 점이다.
- [0098] 응집물 트랩에서의 온도를 측정하는 대신에, 예를 들어, 응집물 트랩 및 반응기의 하부 구역에서의 온도 사이의 온도 차이, 또는 두 개의 상이한 공정 단계 동안 응집물 트랩에서의 온도 차이를 측정하는 것이 또한 가능하다.
- [0099] 격리 장치, 예컨대 밸브의 개폐는 적합하게는 시퀀스 제어장치에 의해 제어된다. 하나의 적합한 작동 모드에 따르면 반응기의 하부 구역으로의 연결은 열린 상태에서 유지된다. 적합한 시점에서 연결은 닫히고, 다운스트림 공정으로의 응집물 트랩의 방출이 활성화된다. 방출이 완료되었을 때 반응기의 하부 구역으로의 연결은 다시 열린다.
- [0100] 하나의 바람직한 실시형태에 따르면 측정이 응집물 트랩에서의 응집물의 존재를 나타낼 때 하부 구역으로의 연결이 닫히고 방출이 활성화되도록 밸브의 개폐가 제어될 수 있다. 방출이 완료되었을 때 하부 구역으로의 연결은 다시 열린다.
- [0101] 또다른 바람직한 실시형태에 따르면 시퀀스 제어장치, 예컨대 프로그램가능한 논리 제어장치는, 예정된 시간 동안 하부 구역으로의 연결을 열린 상태로 유지한다. 시간 경과 후에 하부 구역으로의 연결은 닫히고 방출이 활성화된다. 방출이 완료되었을 때 하부 구역으로의 연결은 다시 열린다.
- [0102] 공정의 작업 동안, 한편으로는, 응집물 트랩 및 반응기의 하부 구역 사이의 연결 및, 다른 한편으로는, 응집물 트랩의 방출이 동시에 열리지 않는 것이 중요하다. 그들이 동시에 열린 경우에, 반응기로부터 많은 양의 기체의 방출을 허용하여, 불안정한 공정을 초래할 것이다.
- [0103] 트랩을 플러싱하기 위해 응집물 트랩으로 별개의 라인을 통해 가압된 기체를 도입하는 것이 가능하다. 가압된 기체는 불활성 기체, 예컨대 질소일 수 있거나, 또는 가압된 기체는 순환 기체 라인으로부터의 순환 기체일 수 있으며, 그것은 반응기의 상부로부터 반응기의 하부로 유동화 기체를 복귀시킨다.
- [0104] 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 연결 라인 및 밸브를 포함하는, 응집물 트랩은 하부 구역으로부터 트랩으로의 응집물의 흐름을 허용하도록 디자인되어야 한다. 또한 응집물을 응집물 트랩으로부터 방출시키는 것이 가능해야 한다. 전형적으로는 응집물은 크기가 25 내지 100 mm, 또는 그 이상이다. 따라서 디자인은 적어도 25 mm 대상물의 제거를 허용해야 한다. 적합하게는 응집물 트랩에서 파이프 및 장비의 최소 직경은 적어도 50 mm, 바람직하게는 적어도 100 mm, 더욱 바람직하게는 적어도 150 mm 이다.
- [0105] **산물 배출**
- [0106] 반응기로부터 중합체 산물 스트림이 배출된다. 전형적으로는 반응기의 중간 구역으로부터 중합체를 배출하는 것이 바람직하다.
- [0107] 중합체는 중간 구역으로부터 당해 기술분야에 알려진 임의의 방식으로, 간헐적으로 또는 연속적으로, 배출된다. 중합체를 연속적으로 배출하는 것이 바람직하며, 그 이유는 그 때 반응기에서의 조건이 간헐적 배출보다 더 적게 변동하기 때문이다. 두 가지 방법 모두 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 연속적 배출은, 특히, WO-A-00/29452, EP-A-2330135 및 EP-A-2594433 에서 개시된다. 간헐적 배출은, 특히, US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 및 EP-A-579426 에서 개시된다.
- [0108] 바람직한 연속적 배출 방법에서 중합체는 열린 파이프를 통해 배출된다. 하나의 바람직한 실시형태에서 파이프에는 제어 밸브가 장착되어 있으며, 제어 밸브의 위치는 요망되는 유출율을 유지하도록 자동으로 조정된다. 밸브 위치는, 예를 들어, 반응기 층 레벨 제어장치에 의해 설정될 수 있다. 또다른 바람직한 실시형태에

서 파이프는 중합체를 용기로 배출시키며, 용기의 압력은 반응기와 용기 사이의 요망되는 압력 차이를 유지하도록 제어된다. 압력 차이는 그 때 반응기로부터 용기로의 중합체 흐름율을 설정한다.

- [0109] 본 발명의 실시형태에 따르면 좁은 입자 크기 분포를 갖는 올레핀 중합체 산물 스트림은 다운스트림 공정, 예컨대 반응기-후 처리 단계에서 탄화수소의 제거, 첨가제와의 혼합 및 압출에 추가로 적용된다.
- [0110] 반응기-후 처리
- [0111] 중합체가 중합 반응기로부터 제거되었을 때 중합체는 잔류 탄화수소를 중합체로부터 제거하기 위한 공정 단계에 적용된다. 그러한 공정은 당해 기술분야에 잘 알려져 있고, 압력 감소 단계, 퍼징 (purging) 단계, 스트립핑 (stripping) 단계, 추출 단계 등을 포함할 수 있다. 또한 상이한 단계의 조합이 가능하다.
- [0112] 하나의 바람직한 공정에 따르면 압력을 감소시킴으로써 중합체 분말로부터 탄화수소의 부분이 제거된다. 분말은 그 후 90 내지 110 °C 의 온도에서 10 분 내지 3 시간의 시간 동안 증기와 접촉된다. 그 후 분말은 1 내지 60 분의 시간에 걸쳐 20 내지 80 °C 의 온도에서 불활성 기체, 예컨대 질소로 퍼징된다.
- [0113] 또다른 바람직한 공정에 따르면 중합체 분말은 위에서 기재된 바와 같은 압력 감소에 적용된다. 그 후 그것은 20 분 내지 5 시간의 시간에 걸쳐 50 내지 90 °C 의 온도에서 불활성 기체, 예컨대 질소로 퍼징된다. 불활성 기체는 0.0001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 1 중량% 의, 중합체에 함유된 촉매를 탈활성화시키기 위한 성분, 예컨대 증기를 함유할 수 있다.
- [0114] 퍼징 단계는 바람직하게는 정지 (settled) 이동층에서 연속적으로 수행된다. 중합체는 플러그 (plug) 흐름으로서 아래쪽으로 이동하고, 층의 하부에 도입되는, 퍼지 (purge) 기체는 위쪽으로 흐른다.
- [0115] 탄화수소를 중합체로부터 제거하는 적합한 공정은 WO-A-02/088194, EP-A-683176, EP-A-372239, EP-A-47077 및 GB-A-1272778 에 개시되어 있다.
- [0116] 잔류 탄화수소의 제거 후에 중합체는 바람직하게는 첨가제와 혼합되며, 이는 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 그러한 첨가제는 산화방지제, 공정 안정화제, 중화제, 윤활제, 조색제, 안료 등을 포함한다.
- [0117] 중합체 입자는 첨가제와 혼합되고, 펠렛으로 압출되며, 이는 당해 기술분야에 알려져 있다. 바람직하게는 역회전 이축 압출기가 압출 단계에 사용된다. 그러한 압출기는, 예를 들어, Kobe and Japan Steel Works 에 의해 제조된다. 그러한 압출기의 적합한 예는 EP-A-1600276 에 개시되어 있다.
- [0118] 본 발명은 또한 중합체 입자를 제조하기 위한 본 발명의 기구에 관한 것이다.
- [0119] 아래에서 기재된 및 본 발명의 방법과 관련되는 설명 및 파라미터뿐만 아니라 장비는 또한 위에 개시된 설비와 관련된다.
- [0120] 도 1 은 본 발명에 따른 반응기 시스템의 예시적 실시형태를 도시한다. 반응기 (1) 는 하부 구역 (3), 중간 구역 (2) 및 상부 구역 (4) 을 갖는다. 반응기에는 또한 상이한 반응기 구역에서 온도를 측정할 수 있는 반응기 길이 전체에 걸쳐 분포된 (반드시 균등하지는 않음) 다수의 온도 측정 센서 (5) 가 장착되어 있다. 반응기는 제조될 중합체에 기초하여 미리 선택된 온도 설정 포인트를 갖는다. 유동화 기체는 라인 (16) 을 통해 하부 구역 (3) 내로 도입된다. 기체가 하부 구역 (3) 을 통해 위쪽으로 흐르는 동안, 기체의 공탑 속도는 증가하는 직경으로 인해 감소한다. 하부 구역 (3) 내에서 유동층이 형성되기 시작한다. 기체는 중간 구역 (2) 을 통해 위쪽으로 계속 이동하며, 중간 구역에서 기체 속도는 일정하고 층이 완전히 형성된다. 마지막으로 기체는 상부 구역 (4) 에 도달하며, 동반이행된 고체와 함께 상부 구역으로부터, 라인 (6) 을 따라 사이클론 (7) 으로 보내진다. 사이클론 (7) 은 동반이행된 고체를 순환 기체로부터 제거하며, 이것은 기체 배출구 (8) 를 통해 컴프레서 (도 1 에 도시되지 않음) 로 이후 냉각기 (도 1 에 도시되지 않음) 로 보내지고, 냉각기로부터 기체가 라인 (16) 을 통해 반응기 (1) 에 도입된다. 사이클론 영역은 모든 동반이행된 미립자 물질 (도 1 에 도시되지 않음) 을 효율적으로 제거하기 위해 하나 초과와 분리 단계 (즉, 직렬로 연결된 하나 초과와 사이클론) 로 이루어질 수 있다.
- [0121] 고체 스트림은 사이클론 (7) 으로부터 라인 (9) 으로 고체 흐름율을 제어하는 회전식 피더 (도 1 에 도시되지 않음) 또는 입자의 기타 분말 피드 설비 (도 1 에 도시되지 않음) 를 통해 보내진다. 회전식 피더 (도 1 에 도시되지 않음) 의 다운스트림에는 분말 스트림을 라인 (11) 을 통해 다운스트림 공정 단계로 보내거나 분말 스트림을 라인 (12) 을 따라 반응기 (2) 내로 복귀시키는 3-방향 밸브 (10) 가 있다.
- [0122] 중합체 산물은 하나 이상의 배출구 (15) 를 따라 반응기 (1) 로부터 배출된다. 선행하는 중합

단계로부터의, 임의로 중합체 입자 내에 분산된, 촉매는 라인 (13) 을 따라 반응기 (2) 내로 도입된다.

[0123]

실시에

[0124]

하기에서 기호는 수소를 의미하는 H₂, C₂ 에틸렌, C₃ 프로판 및 C₄ 1-부텐을 의미한다.

[0125]

실시예 1:

[0126]

$d_{10} = 10 \mu\text{m}$, $d_{50} = 25 \mu\text{m}$, 및 $d_{90} = 40 \mu\text{m}$ (즉, 폭 = 1.0) 의 크기 분포를 나타내는 지글러 나타 촉매 입자를 연속 폴리에틸렌 예비-중합 반응기에서 온도 70 °C 및 압력 65 barg 에서 용매로서의 프로판 (2300 kg/h), 350 Kg/h 에틸렌 공급율, 0.1 KgH₂/tnC₃, 40 KgC₄/tnC₃ 을 사용하여 30 분의 평균 체류 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 2 Kg/gcat/h 으로 중합했다. 후속적으로, 중합체 물질을 슬러리 루프 반응기로 이송하고, 거기에서 온도 85 °C 및 압력 63 barg 에서 수소 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 300 (H₂/C₂ = 300), 1-부텐 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 600 (C₄/C₂ = 600) 로 슬러리-상 루프 반응기에서의 고체 농도 37 중량% 로 60 분의 평균 체류 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 18 Kg/gcat/h 으로 중합했다. 루프 반응기 후에 잔류 탄화수소를 플러싱해내고, 중합체 입자를 분배 플레이트를 갖춘 내부 직경 4.0 m 및 원통 단면 높이 15 m 를 갖는 종래의 버블링 유동층 기체상 반응기 (GPR) 로 이송했다. 공탑 기체 속도는 0.5 m/s 였고, 중합을 온도 85 °C 및 전체 압력 19 barg 에서 수행했다. 4.5 bar 에틸렌 부분 압력을 사용했고, 1-부텐을 또한 첨가했다 (공중합 조건). 수소 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 8 (H₂/C₂ = 8) 이었고, 1-부텐 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 100 (C₄/C₂ = 100) 이었다. GPR 에서 중합체 입자를 평균 체류 시간 2 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 14 Kg/gcat/h 로 중합했다. 기체상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d_{90} 을 측정했고 이는 2000 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 온도 측정의 일부가 설정-포인트 온도 (즉, 85 °C) 초과로 6 °C 까지 증가했지만, 심각한 작동성 문제는 관찰되지 않았고, 유의한 응집물은 검출되지 않았다.

표 1

표 1. 중합 실험의 요약.

[0127]

d_{90}	P _{C2} (bar)	C ₄ /C ₂ (kmol/mol)	DT (°C)	작동성
2000	4.5	100	6	매끄러움, 응집물 없음

[0128]

실시예 2:

[0129]

실시예 1 을 반복했으며, 유일한 차이점은 종래의 버블링 유동층 기체상 반응기 (GPR) 에서의 작동 조건이었다. 따라서, 중합을 온도 85 °C 및 전체 압력 19 barg 에서 수행했다. 4.5 bar 에틸렌 부분 압력을 사용했고, 1-부텐을 또한 첨가했다 (공중합 조건). 수소 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 8 (H₂/C₂ = 8) 이었고, 1-부텐 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 650 (C₄/C₂ = 650) 이었다. GPR 에서 중합체 입자를 평균 체류 시간 2 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 18 Kg/gcat/h 으로 중합했다. 기체상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d_{90} 을 측정했고 이는 2350 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 온도 측정 포인트 중 일부가 설정-포인트 온도 (즉, 85 °C) 와 비교하여 15 °C 까지 증가했으며, 심각한 작동성 문제는 직면되지 않았고, 유의한 응집물이 검출되었다.

표 2

표 2. 중합 실험의 요약.

[0130]

d_{90}	P _{C2} (bar)	C ₄ /C ₂ (kmol/mol)	DT (°C)	작동성
2350	4.5	650	15	응집물과 함께 불안정

[0131] 실시예 3 (본 발명):

[0132] 제 2 실시예를 반복했으며, 유일한 차이점은 플래싱 단계 후에 중합체 입자를 분배 플레이트의 부재 하에 원뿔형 하부 및 상부 구역을 갖고 내부 직경 3.6 m 및 원통형 단면 높이 16 m 를 갖는 기체상 반응기에 공급한 점이 었다. 공탑 기체 속도는 0.7 m/s 이었고, 중합체 입자를 평균 체류 시간 1.5 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 18 Kg/gcat/h 로 중합했다. 기체상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d_{90} 을 측정했고 이는 1850 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 반응기 내의 온도 측정 포인트 어느 것도 설정-포인트 온도 (즉, 85 $^{\circ}\text{C}$) 와 비교하여 6 $^{\circ}\text{C}$ 넘게 증가하지 않았다. 작동성 문제는 전혀 관찰되지 않았고, 유의한 응집물은 검출되지 않았다.

표 3

표 3. 중합 실행의 요약.

d_{90}	P_{C2} (bar)	$C4/C2$ (kmol/mol)	DT ($^{\circ}\text{C}$)	작동성
1850	4.5	650	6	안정, 응집물 없음

[0133]

[0134] 실시예 4 (본 발명):

[0135] 제 3 실시예를 반복했으며, 유일한 차이점은 기체상 반응기에서 1-부텐 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 가 950 ($C4/C2 = 950$) 이라는 점이였다. 공탑 기체 속도는 0.7 m/s 이었고, 중합체 입자를 평균 체류 시간 1.5 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 20 Kg/gcat/h 로 중합했다. 기체상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d_{90} 을 측정했고 이는 1970 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 온도 측정 포인트 중 어느 것도 설정-포인트 온도 (즉, 85 $^{\circ}\text{C}$) 와 비교하여 9 $^{\circ}\text{C}$ 넘게 증가하지 않았다. 심각한 작동성 문제는 관찰되지 않았고, 유의한 응집물은 검출되지 않았다.

표 4

표 4. 중합 실행의 요약.

d_{90}	P_{C2} (bar)	$C4/C2$ (kmol/mol)	DT ($^{\circ}\text{C}$)	작동성
1970	4.5	950	9	안정, 응집물 없음

[0136]

[0137] 실시예 5 (본 발명):

[0138] 실시예 1 을 반복했으며, 유일한 차이점은 종래의 버블링 유동층 기체상 반응기 (GPR) 에서의 작동 조건이였다. 따라서, 중합을 온도 85 $^{\circ}\text{C}$ 및 전체 압력 19 barg 에서 수행했다. 4.0 bar 에틸렌 부분 압력을 사용했고, 1-헥센을 또한 첨가했다 (공중합 조건). 수소 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 8 ($H2/C2 = 8$) 이었고, 1-헥센 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 50 ($C6/C2 = 50$) 이었다. GPR 에 서 중합체 입자를 평균 체류 시간 2 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 15 Kg/gcat/h 로 중합했다. 기체 상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d_{90} 을 측정했고 이는 2390 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 온도 측정 포인트 중 일부가 설정-포인트 온도 (즉, 85 $^{\circ}\text{C}$) 와 비교하여 9.5 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가했으며, 일부 작동성 문제가 발생하였고, 소수의 응집물이 검출되었다.

표 5

표 5. 중합 실험의 요약.

d₉₀	P_{C2} (bar)	C6/C2 (kmol/mol)	DT (°C)	작동성
2390	4.0	50	9.5	일부 응집물과 함께 안정

[0139]

실시예 6 (비교):

[0140] 실시예 1 을 반복했으며, 유일한 차이점은 종래의 버블링 유동층 기체상 반응기 (GPR) 에서의 작동 조건이었다.
 [0141] 따라서, 중합을 온도 85 °C 및 전체 압력 19 barg 에서 수행했다. 4.0 bar 에틸렌 부분 압력을 사용했고, 1-헥센을 또한 첨가했다 (공중합 조건). 수소 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 8 (H₂/C₂ = 8) 이었고, 1-헥센 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 는 200 (C₆/C₂ = 200) 이었다. GPR 에서 중합체 입자를 평균 체류 시간 2 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 19 Kg/gcat/h 로 중합했다. 기체상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d₉₀ 을 측정했고 이는 2450 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 온도 측정 포인트 중 거의 모두가 설정-포인트 온도 (즉, 85 °C) 와 비교하여 17.0 °C 까지의 온도 증가를 나타냈으며, 유의한 일부 작동성 문제가 발생하였고, 다수의 응집물이 검출되었다.

표 6

표 6. 중합 실험의 요약.

d₉₀	P_{C2} (bar)	C6/C2 (kmol/mol)	DT (°C)	작동성
2450	4.0	200	17	응집물과 함께 불안정

[0142]

실시예 7 (본 발명):

[0143] 제 5 실시예를 반복했으며, 유일한 차이점은 플래싱 단계 후에 중합체 입자를 분배 플레이트의 부재 하에 원뿔형 하부 및 상부 구역을 갖고 내부 직경 3.6 m 및 원통형 단면 높이 16 m 를 갖는 기체상 반응기에 공급한 점이었다. 공탑 기체 속도는 0.7 m/s 이었고, 중합체 입자를 평균 체류 시간 1.5 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 15 Kg/gcat/h 로 중합했다. 기체상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d₉₀ 을 측정했고 이는 1930 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 온도 측정 포인트 중 어느 것도 설정-포인트 온도 (즉, 85 °C) 와 비교하여 5 °C 초과 온도 증가를 나타내지 않았다. 작동성 문제는 전혀 관찰되지 않았고, 유의한 응집물은 검출되지 않았다.

표 7

표 7. 중합 실험의 요약.

d₉₀	P_{C2} (bar)	C6/C2 (kmol/mol)	DT (°C)	작동성
1930	4.0	50	6	안정, 응집물 없음

[0145]

실시예 8 (본 발명):

[0146] 제 5 실시예를 반복했으며, 유일한 차이점은 기체상 반응기에서 1-헥센 대 에틸렌 비 (kmol 당 mol 로서 표현됨) 가 300 (C₆/C₂ = 300) 이라는 점이었다. 공탑 기체 속도는 0.7 m/s 이었고, 중합체 입자를 평균 체

류 시간 1.5 시간 동안 및 평균 측정된 촉매 활성 23 Kg/gcat/h 로 중합했다. 기체상 반응기에서 제조된 중합체 입자의 d_{90} 을 측정했고 이는 2120 μm 이었다. 반응기의 동적 작동 동안, 온도 측정 중 어느 것도 설정-포인트 온도 (즉, 85 $^{\circ}\text{C}$) 와 비교하여 8.5 $^{\circ}\text{C}$ 초과 온도 증가를 나타내지 않았다. 심각한 작동성 문제는 발생하지 않았고, 유의한 응집물은 검출되지 않았다.

표 8

표 8. 중합 실행의 요약.

d_{90}	P_{C2} (bar)	C6/C2 (kmol/mol)	DT ($^{\circ}\text{C}$)	작동성
2120	4.0	300	8.5	안정, 응집물 없음

[0148]

[0149]

당해 기술분야의 통상의 기술자에게 자명할 바와 같이, 기술이 진보함에 따라, 발명의 개념은 다양한 방식으로 실시될 수 있다. 발명 및 그것의 실시형태는 상기 실시예에 제한되지 않고, 청구범위 내에서 다를 수 있다.

도면

도면1

