(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월28일
(11) 등록번호 10-1206115
(24) 등록일자 2012년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/01 (2006.01) *C08F 6/16* (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7018359
(22) 출원일자(국제) 2005년12월07일
심사청구일자 2010년07월22일
(85) 번역문제출일자 2007년08월10일
(65) 공개번호 10-2007-0104403
(43) 공개일자 2007년10월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/044234
(87) 국제공개번호 WO 2006/076096
국제공개일자 2006년07월20일
(30) 우선권주장
11/143,906 2005년06월02일 미국(US)
60/642,895 2005년01월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US2837587 A*
US3207740 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유니베이션 테크놀로지즈, 엘엘씨
미국 텍사스 77056 휴스톤 슈트 1950 산 펠리페 5555
(72) 발명자
아이싱어, 로날드, 스티븐
미국 25314 웨스트버지니아주, 찰스톤, 록포드 코트 1503
질커, 다이엘, 폴, 주니어.
미국 25314 웨스트버지니아주, 찰스톤, 존슨 로드 1336
스웩커, 제임스, 렐랜드, 더 세컨드.
미국 25526 웨스트버지니아주, 허리케인, 레이크 채드사 드라이브12
(74) 대리인
김영, 양영준

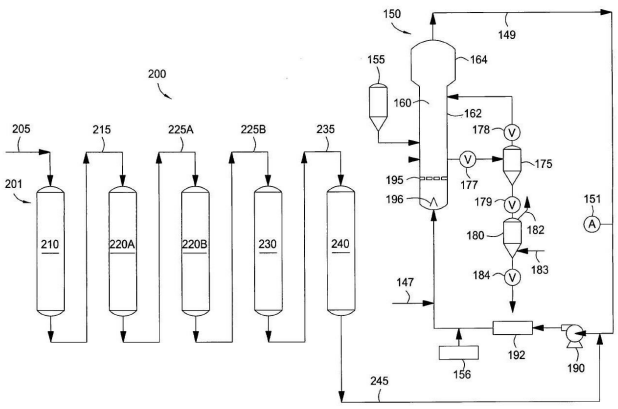
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 **주위온도에서의 공급물의 정제 방법**

(57) 요 약

올레핀 중합 방법이 제공된다. 0.1 부피 ppm 초과의 산소 및 0.3 부피 ppm초과의 물을 포함하는 공급스트림을 제 1 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 산소를 선택적으로 제거한다. 이어서 공급스트림을 제 2 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 물을 선택적으로 제거하여, 0.1 부피 ppm 미만의 산소 및 0.3 부피 ppm 미만의 물을 포함하는 정제된 공급스트림을 제공한다. 제 1 충전 베드 및 제 2 충전 베드 둘 다를 약 0 내지 약 50 ℃의 온도에서 운용한다. 이어서 정제된 공급스트림을 중합 반응기에 공급한다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

0.1 부피 ppm 초과의 산소 및 0.3 부피 ppm 초과의 물을 포함하는 공급스트림을 제공하고;

공급스트림을 제 1 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 산소를 선택적으로 제거하고;

공급스트림을 제 2 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 물을 선택적으로 제거하여, 0.1 부피 ppm 미만의 산소 및 0.3 부피 ppm 미만의 물을 포함하는 정제된 공급스트림을 제공하고(여기서 제 1 충전 베드 및 제 2 충전 베드 둘 다를 0℃ 내지 40℃의 온도에서 운용함);

이어서 정제된 공급스트림을 중합 반응기에 통과시킴을 포함하는, 올레핀 중합 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 공급스트림을 제 1 충전 베드와 제 2 충전 베드 사이에서 외부적으로 가열 또는 냉각하지 않는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제 1 충전 베드가 금속 산화물 담체 상에 지지된 환원된 구리를 포함하고, 제 2 충전 베드가 물에 대해 선택적인 하나 이상의 흡착제를 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 공급스트림이 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 1 충전 베드와 제 2 충전 베드 둘 다를 20℃ 내지 40℃의 온도에서 운용하는 방법.

청구항 6

5 부피 ppm 초과의 아세틸렌, 0.5 중량 ppm 초과의 황-함유 화합물, 0.3 부피 ppm 초과의 일산화탄소, 0.5 부피 ppm 초과의 이산화탄소, 0.1 부피 ppm 초과의 산소, 0.3 부피 ppm 초과의 물 및 1 부피 ppm 초과의 메탄올을 포함하는 공급스트림을 제공하고;

공급스트림을 제 1 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 황-함유 화합물을 선택적으로 제거하고;

공급스트림을 제 2 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 아세틸렌 및 산소를 선택적으로 제거하고;

공급스트림을 제 3 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 일산화탄소를 선택적으로 제거하고;

공급스트림을 제 4 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 이산화탄소, 물 및 메탄올을 선택적으로 제거하여, 5 부피 ppm 미만의 아세틸렌, 0.5 중량 ppm 미만의 황-함유 화합물, 0.3 부피 ppm 미만의 일산화탄소, 0.5 부피 ppm 미만의 이산화탄소, 0.1 부피 ppm 미만의 산소, 0.3 부피 ppm 미만의 물 및 1 부피 ppm 미만의 메탄올을 포함하는 정제된 공급스트림을 제공하고(여기서 제 1, 제 2, 제 3 및 제 4 충전 베드를 각각 0℃ 내지 40℃의 온도에서 운용함);

이어서 정제된 공급스트림을 중합반응기에 통과시킴을 포함하는, 올레핀 중합 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 공급스트림을 4개의 충전 베드들 사이에서 외부적으로 가열 또는 냉각하지 않는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 공급스트림을 제 1 충전 베드와 제 2 충전 베드 사이에서 외부적으로 가열하지 않는 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 공급스트림이 에틸렌 기체 또는 질소 기체를 포함하는 방법.

청구항 10

0.1 내지 5 부피 ppm의 산소를 포함하는 올레핀 공급스트림을, 적어도 일부의 산소와 화학적으로 반응하여 이산화탄소를 발생시키는 환원된 금속-함유 반응물질을 포함하는 충전 베드에 통과시켜(여기서 반응은 0.3 부피 ppm 미만의 이산화탄소를 생성하는 0℃ 내지 90℃의 반응 온도에서 일어남), 0.1 부피 ppm 미만의 산소 및 0.3 부피 ppm 미만의 추가적인 이산화탄소를 갖는 정제된 올레핀 공급스트림을 제공하고;

이어서 정제된 올레핀 공급스트림을, 산소 및 이산화탄소에 민감한 중합촉매를 포함하는 유동 베드를 수납한 중합반응기에 통과시킴을 포함하는, 올레핀 중합 방법.

청구항 11

삭제

명 세 서

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 본원에서 참고로 인용된, 2005년 1월 11일자로 출원된 미국특허가출원 제 60/642,895 호 및 2005년 6월 2일자로 출원된 미국특허출원 제 11/143,906 호의 우선권을 주장한다.

배 경 기 술

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명의 실시양태는 일반적으로 올레핀 중합 방법에 관한 것이다. 더욱 특히는, 기술된 실시양태는 올레핀 중합 전의 공급스트림의 정제 방법에 관한 것이다.

[0005] 종래기술의 설명

[0006] 보다 신규한 중합촉매는 이전에 수득된 바가 없는 생성물 성질을 갖는 중합체를 제조하는 독특한 능력을 갖는다. 이러한 중합촉매는 전형적으로 값이 비싸고 공급스트림 내의 불순물에 대해 매우 민감하다. 공급스트림 내의 불순물은 중합촉매를 못 쓰게 만들거나 달리 불활성화시킴으로써 촉매 활성 및 성능을 현저히 감소시킨다. 따라서 불순물의 존재는 제조 비용을 급격하게 증가시키고 생성물 품질을 손상시킨다. 따라서 중합 전에 공급스트림 내의 불순물을 제거하는 비용-효과적인 방법이 필요하다.

[0007] 발명의 요약

[0008] 올레핀 중합 방법이 제공된다. 하나 이상의 실시양태에서, 이 방법은 0.1 부피 ppm 초과의 산소 및 0.3 부피 ppm 초과의 물을 포함하는 공급스트림을 제공하고; 공급스트림을 제 1 충전 베드(packed bed)에 통과시켜 적어도 일부의 산소를 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 2 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 물을 선택적으로 제거하여, 0.1 부피 ppm 미만의 산소 및 0.3 부피 ppm 미만의 물을 포함하는 정제된 공급스트림을 제공함을 포함한다. 제 1 충전 베드 및 제 2 충전 베드 둘 다를 약 0 내지 약 50 ℃의 온도에서 운용한다. 이어서 정제된 공급스트림을 중합 반응기에 공급한다.

[0009] 하나 이상의 기타 실시양태에서, 이 방법은 5 부피 ppm 초과의 아세틸렌, 0.5 중량 ppm 초과의 황-함유 화합물, 0.3 부피 ppm 초과의 일산화탄소, 0.5 부피 ppm 초과의 이산화탄소, 0.1 부피 ppm 초과의 산소, 0.3 부피 ppm 초과의 물 및 1 부피 ppm 초과의 메탄올을 포함하는 공급스트림을 제공하고; 공급스트림을 제 1 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 황-함유 화합물을 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 2 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 아세틸렌 및 산소를 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 3 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 일산화탄소를 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 4 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 이산화탄소, 물 및 메탄올을 선택적으로 제거하여, 5 부피 ppm 미만의 아세틸렌, 0.5 중량 ppm 미만의 황-함유 화합물, 0.3 부피 ppm 미만의 일산화탄소, 0.5 부피 ppm 미만의 이산화탄소, 0.1 부피 ppm 미만의 산소, 0.3 부피 ppm 미만의 물 및 1 부피 ppm 미만의 메탄올을 포함하는 정제된 공급스트림을 제공하고(여기서 제 1, 제 2, 제 3 및 제 4 충전 베드를 각각 약 0 내지 약 50 ℃의 온도에서 운용함); 이어서 정제된 공급스트림을 중합반응기에 공급함을

포함한다.

[0010] 하나 이상의 기타 실시양태에서, 이 방법은 0.1 내지 5 부피 ppm의 산소를 포함하는 올레핀 공급스트림을, 적어도 일부의 산소와 화학적으로 반응하여 이산화탄소를 발생시키는 환원된 금속-함유 반응물질을 포함하는 충전 베드에 통과시켜(여기서 반응은 0.3 부피 ppm 미만의 이산화탄소를 생성하기에 충분한 조건에서 일어남), 0.1 부피 ppm 미만의 산소 및 0.3 부피 ppm 미만의 추가적인 이산화탄소를 갖는 정제된 올레핀 공급스트림을 제공한 후, 정제된 올레핀 공급스트림을, 산소 및 이산화탄소에 민감한 중합촉매를 포함하는 유동 베드를 갖는 중합반응기에 공급함을 포함한다.

발명의 상세한 설명

[0014] 이제 상세한 설명이 제공될 것이다. 첨부된 각각의 청구항들은 개별 발명을 한정하는데, 이것은, 권리침해를 막기 위해, 청구항에서 구체적으로 기술된 다양한 요소 또는 제한사항과 동일한 것을 포함하는 것으로 인식된다. 문맥에 따라서, 아래에서 "본 발명"에 대한 모든 언급은 구체적인 실시양태만을 언급할 수 있다. 또다른 경우에는, "본 발명"에 대한 언급은 전부일 필요는 없지만 하나 이상의 청구항에서 언급된 특허청구대상을 언급한다는 것을 알 것이다. 구체적인 실시양태, 변형양태 및 실시예를 포함하는 각각의 본 발명이 이제부터 보다 상세하게 기술될 것이지만, 본 발명은, 본 발명 내의 정보가 이용가능한 정보 및 기술과 조합될 때 해당 분야의 보통 숙련자가 본 발명을 고안하고 사용할 수 있도록 포함된, 이러한 실시양태, 변형양태 또는 실시예에만 국한되지는 않는다.

[0015] 본원에서 사용된 다양한 용어가 아래에서 정의된다. 청구항에서 사용된 용어가 아래에서 정의되지 않는 한, 그것은 해당 분야의 숙련자가 하나 이상의 출간된 공개공보 또는 허여된 특허를 통해 알고 있는 그 용어의 가장 넓은 정의를 가져야 한다.

[0016] 본원에서 사용된 "불순물"이라는 용어는 중합촉매의 활성을 감소시키거나 올레핀 중합 공정의 운용도에 나쁜 영향을 주는 성분 또는 화합물을 지칭한다. 예시적인 불순물은 산소, 일산화탄소, 이산화탄소, 산소-함유 작용기를 갖는 탄화수소, 예를 들면 알콜, 알데히드, 케톤, 유기 산, 몇몇 에스테르, 및 과산화물, 물, 황-함유 화합물 및 아르신을 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다. 예시적인 황-함유 화합물은 황화수소, 황화카르보닐, 및 일반식 R-SH(여기서 R은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기임)를 갖는 메르캅탄을 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

[0017] 본원에서 사용된 "공급스트림"이라는 용어는 중합체 생성물을 제조하는 중합 공정에서 사용되는 기체상 또는 액체상의 원료를 지칭한다. 예를 들면, 공급스트림은 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 치환된 및 치환되지 않은 알켄을 포함하는 임의의 올레핀 단량체, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데켄, 1-도데켄, 스티렌 및 이것의 유도체일 수 있다. 공급스트림은 질소 또는 수소와 같은 기체 스트림일 수도 있다. 공급스트림은 반응열을 제거하기 위해 중합 공정에서 축합될 수 있는 하나 이상의 비-반응성 알칸을 추가로 포함할 수 있다. 예시적인 비-반응성 알칸은 프로판, 부탄, 이소부탄, 펜탄, 이소펜탄, 헥산, 이것의 이성질체 및 유도체를 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

[0018] 본원에서 사용된 "충전 베드"이라는 용어는 컨테이너/용기 내에 고정된, 유동화되지 않는, 불순물 제거를 위한 물질(즉 "정제 물질")을 지칭한다. 정제 물질은 하나 이상의 촉매, 흡수제, 흡착제, 반응물질 및 이것들의 임의의 조합일 수 있다. 각각의 충전 베드는 예를 들면 수직 압력 용기와 같은 단일 컨테이너/용기 내에 함유될 수 있다. 동일한 정제 물질로 된 2개 이상의 충전 베드가 병렬 또는 직렬로 배열될 수 있다. 또다르게는, 상이한 정제 물질로 된 2개 이상의 충전 베드가 단일 컨테이너/용기 내에 서로의 위에 배열될 수 있다. 이러한 배열은 "스택 베드"이라고 지칭된다.

[0019] 도 1은 본원에서 기술된 실시양태에 따르는 예시적인 올레핀 중합 공정(100)을 도시한다. 공정(100)은, 중합 구역(150) 전에, 공급스트림(105)으로부터 하나 이상의 불순물을 제거하는 정제 구역(101)을 포함한다. 정제 구역(101)은 불순물을 제거하기 위한 하나 이상의 정제 물질 충전 베드를 각각 함유하는 하나 이상의 반응기/용기를 포함할 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 정제 구역(101)은 하나 이상의 불순물을 제거하기 위한 하나 이상의 제 1 충전 베드(120)(단 하나만 도시됨) 및 제 1 충전 베드(120)에서 제거되지 않은 하나 이상의 기타 불순물을 제거하기 위한 하나 이상의 제 2 충전 베드(140)(단 하나만 도시됨)을 포함할 수 있다.

[0020] 공급스트림(105)은 원료 외에도, 예를 들면 산소 및 물과 같은 하나 이상의 불순물을, 중합촉매의 허용도를 초과하는 양으로 포함할 수 있다. 이러한 불순물은 정제 구역(101)에서 제거된다. 예를 들면, 공급스트림(105)은 0.1 부피 ppm (ppmv) 초과의 산소 및 0.3 ppmv 초과의 물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 공

급스트림(105)은 0.5 ppmv 초과의 산소 및 0.5 ppmv 초과의 물을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 공급스트림(105)은 약 0.1 내지 약 10 ppmv의 산소 및 약 0.3 내지 약 10 ppmv의 물을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 공급스트림(105)은 약 0.3 내지 약 5 ppmv의 산소 및 약 0.5 내지 약 5 ppmv의 물을 포함한다.

[0021] 우선 공급스트림(105)을 하나 이상의 제 1 충전 베드(120)에 통과시킴으로써, 공급스트림(105) 내의 산소를 제거하여, 0.1 ppmv 미만의 산소를 함유하는 스트림(125)을 제공한다. 이어서 스트림(125)을 하나 이상의 제 2 충전 베드(140)에 통과시킴으로써, 물을 제거하여, 0.3 ppmv 미만의 물을 함유하는 스트림(145)을 제공한다. 바람직하게는 산소는 스트림(105)으로부터 검출불가능한 한계로 제거된다.

[0022] 바람직하게는, 충전 베드(120 및 140)은, 공급스트림을 위한 외부 가열 및/또는 냉각 설비가 필요하지 않도록, 주위온도에서 운용된다. 더욱 바람직하게는, 충전 베드(120 및 140)은 동일한 주위온도에서 운용된다. 예를 들면, 충전 베드(120 및 140)은 90 ℃ 미만의 온도, 예를 들면 50 ℃ 미만에서 운용될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 충전 베드(120 및 140)은 약 0 ℃, 5 ℃, 10 ℃ 또는 20 ℃의 저온 내지 약 30 ℃, 40 ℃, 50 ℃ 또는 90 ℃의 고온의 온도 범위에서 운용된다.

[0023] 하나 이상의 충전 베드(120) 또는 "제 1 충전 베드(120)"은 주위온도에서 산소를 제거하기 위한 임의의 정제 물질을 포함할 수 있다. 이러한 정제 물질은 흡수제, 흡착제, 촉매, 반응물질 및 이것들의 조합을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 충전 베드(120)은 금속 산화물 운반체 상에 지지된 하나 이상의 금속을 포함한다. 이러한 금속은 미국특허 제 6,278,033 호에 기술된 바와 같이 구리, 아연, 팔라듐, 백금, 금 및 은을 포함할 수 있다. 바람직한 구리 촉매는 유니베이션 테크놀로지즈 인코포레이티드(Univation Technologies, Inc.)에서 입수가능한 UT-2000 촉매이다. 기타 예시적인 금속성 구리 촉매는 쉬드-케미 아게(Sued-Chemie AG)에서 상업적으로 입수가능한 T-4427B 및 T-4492 RS 촉매를 포함한다. 공급스트림(105)으로부터 산소를 제거하기 위해서, 하나 이상의 금속은, 산소를 포획하는 화학적으로 환원된 상태를 갖는다. 따라서, 산소는 환원된 금속과 화합하여, 나중에 질소와 수소의 재생 스트림(도시되지 않음)에 의해 재-환원될 수 있는 금속 산화물을 형성한다. 재생 스트림은 제거된 산소를 물로서 가져가고, 추가적인 산소 제거를 위해 환원된 금속을 남겨 놓는다. 추가적인 상세한 내용을 미국특허 제 6,278,033 호에서 찾을 수 있다.

[0024] 이산화탄소가 정제 물질의 존재 하에서 보다 높은 온도에서 생성될 수 있다. 따라서, 제 1 충전 베드(120)은 바람직하게는 제 1 충전 베드(120)에서 산소의 제거에는 충분하되 제 1 충전 베드(120) 내에서의 이산화탄소의 생성을 최소화하는 온도에서 운용된다. 바람직하게는, 약 0.3 ppmv 미만의 이산화탄소가 제 1 충전 베드(120)에서 생성되도록 제 1 충전 베드의 온도를 조절한다. 하나 이상의 실시양태에서, 약 0.5 ppmv 미만의 이산화탄소가 제 1 충전 베드(120)에서 생성되도록 제 1 충전 베드(120)의 온도를 조절한다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 충전 베드(120)의 온도는, 약 0.2 ppmv 미만 내지 약 0.5 ppmv의 이산화탄소가 제 1 충전 베드(120) 내에서 생성되도록 하는 온도이다.

[0025] 바람직하게는 물이 스트림(125)으로부터 검출불가능한 한계로 제거된다. 전술된 바와 같이, 충전 베드(140) 또는 "제 2 충전 베드(140)"은 바람직하게는 제 1 충전 베드(120)과 동일한 온도에서 운용된다. 제 2 충전 베드(140)은 물을 선택적으로 제거하기 위한 정제 물질을 포함한다. 제 2 충전 베드(140)은 기타 산소-함유 화합물 및 극성 화학종을 스트림(125)으로부터 선택적으로 제거하기 위한 정제 물질도 함유할 수 있다. 예시적인 정제 물질은 분자체 및 활성화 알루미나를 포함한다. 적합한 분자체는 UOP에서 상업적으로 입수가능하다. 예시적인 활성화 알루미나는 알코아(Alcoa)에서 상업적으로 입수가능한 셀렉스소르브(Selexsorb, 등록상표) COS 및 CD를 포함한다.

[0026] 충전 베드(120 및 140)이 주위온도, 바람직하게는 동일한 온도에서 운용되기 때문에, 충전 베드(120 및 140)의 상부스트림, 하부스트림 또는 그 사이에 어떠한 외부 가열 또는 냉각도 요구되지 않는다. 따라서, 운용 비용이 감소됨에 따라 설비 및 구축을 위한 자본 비용은 급격하게 감소된다. 정제 구역(101) 내에 추가적인 가열 및 냉각 설비가 포함되지 않기 때문에, 유지 비용도 감소된다.

[0027] 중합 구역(150)

[0028] 이어서 정제된 스트림(145)은 중합 구역(150)으로 공급된다. 예시적인 중합 구역(150)은 하나 이상의 배출 탱크(175)(단 하나만 도시됨), 서지 탱크(180)(단 하나만 도시됨) 및 재순환 압축기(190)(단 하나만 도시됨)와 유체 소통하는 반응기(160)를 포함할 수 있다. 중합 구역(150)은 직렬 또는 병렬로 배열되거나 다른 반응기들과 독립적으로 배열된 하나 초과의 반응기(160)를 포함할 수도 있는데, 각각의 반응기는 자신만의 합체된 탱크들(175 및 180) 및 압축기(190)를 갖거나, 또다르게는 임의의 하나 이상의 합체된 탱크들(175 및 180) 및 압축기

(190)를 공유한다. 설명을 단순하고 쉽게 하기 위해서, 본 발명의 실시양태는 단일 반응기 트레인에 대해서 추가로 기술될 것이다.

[0029] 하나 이상의 실시양태에서, 반응기(160)는 감속 대역(164)과 유체 소통하는 반응 대역(162)을 포함한다. 반응 대역(162)은 반응 대역(162)을 관통하는 보충(make-up) 공급물 및 재순환 유체의 형태로서 중합성 개질 기체 성분의 연속성 유동물에 의해 유동화된 중합체 입자 및 촉매 입자로부터 형성된 성장하는 중합체 입자의 베드를 포함한다.

[0030] 유동 베드는, 베드를 통한 기체의 침투에 의해 생성된, 개별적으로 움직이는 입자들의 조밀한 덩어리의 일반적인 외관을 갖는다. 베드를 통한 압력 강하는 베드의 중량을 횡단면적으로 나눈 것과 동일하거나 그것보다 약간 더 크다. 따라서 이것은 반응기의 기하구조에 따라 달라진다. 반응 대역(162)에서 실효성 있는 유동 베드를 유지하기 위해서, 베드를 통한 공탑 기체 속도는 유동화에 요구되는 최소 유속을 초과해야 한다. 바람직하게는, 공탑 기체 속도는 최소 유속의 2배 이상이다. 통상적으로, 공탑 기체 속도는 5.0 ft/sec를 초과하지 않으며, 통상적으로는 2.5 ft/sec 이하이면 충분하다.

[0031] 일반적으로 반응 대역(162)의 높이 대 직경 비는 약 2:1 내지 약 5:1의 범위에서 변할 수 있다. 물론 이러한 범위는 보다 크거나 작은 비로 변할 수 있고 요망되는 생산량에 따라 달라진다. 감속 대역(164)의 횡단면적은 전형적으로 반응 대역(162)의 횡단면적에 약 2 내지 약 3을 곱하여 얻어진 값의 범위 내에 있다.

[0032] 감속 대역(164)은 반응 대역(162)보다 더 큰 내경을 갖는다. 명칭이 암시하는 바와 같이, 감속 대역(164)은 증가된 횡단면적으로 인해 기체의 속도를 감소시킨다. 이렇게 기체 속도가 감소함으로 인해 비말동반된 입자가 베드 내로 낙하하여 기체만이 반응기(160)로부터 유동하게 된다. 반응기(160)의 오버헤드를 빠져나온 기체는 재순환 기체 스트림(149)이다.

[0033] 재순환 스트림(149)은 압축기(190)에서 압축된 후, 열교환 대역을 통과하며, 여기서 열은 재순환스트림이 베드로 복귀하기 전에 제거된다. 열교환 대역은 전형적으로 수평형 또는 수직형일 수 있는 열교환기(192)이다. 요망된다면, 단 내의 순환 기체 스트림의 온도를 낮추기 위해 여러개의 열교환기를 사용할 수 있다. 열교환기로부터 하부스트림 또는 여러개의 열교환기들 사이의 중간 지점에 압축기를 배치할 수도 있다. 냉각 후, 재순환 스트림은 반응기(160)로 복귀한다. 냉각된 재순환 스트림은 중합 반응에 의해 발생된 반응열을 흡수한다.

[0034] 바람직하게는, 재순환 스트림은 기체 분배기 판(195)을 통해 반응기 및 유동 베드(160)으로 복귀한다. 기체 편향기(196)는, 함유된 중합체 입자가 침강하여 고체 덩어리로 응집하는 것을 방지하고, 반응기 저부에 액체가 축적하는 것을 방지할 뿐만 아니라, 액체를 순환 기체 스트림 내에 함유하는 공정과 그렇지 않은 공정들 사이, 또는 그 반대의 전이를 용이하게 하기 위해, 바람직하게는 반응기 입구에 설치된다. 이러한 목적에 적합한 예시적인 편향기는 미국특허 제 4,933,149 호 및 제 6,627,713 호에 기술되어 있다.

[0035] 부분적으로 또는 완전히 활성화된 전구체 조성물 및 공-촉매(이하 총괄적으로 촉매로서 지칭됨)는 바람직하게는, 질소 또는 아르곤과 같은, 저장된 물질에 불활성인 기체 블랭킷 하에서 촉매 저장기(155)에 저장된다. 바람직하게는, 촉매 저장기(155)에는 촉매를 반응기(160)에 연속적으로 공급하기에 적합한 공급기가 장착되어 있다. 예시적인 촉매 저장기가 도시되어 있고, 예를 들면 미국특허 제 3,779,712 호에 기술되어 있다. 질소 또는 아르곤과 같은, 촉매에 불활성인 기체가, 바람직하게는 촉매를 베드 내로 운반하는데에 사용된다. 바람직하게는, 운반체 기체는 촉매를 촉매 저장기(155) 내에 저장하는데 사용되는 블랭킷 기체와 동일하다.

[0036] 촉매를 중합체 입자와의 우수한 혼합이 이루어지는 지점에서 베드 내로 주입한다. 예를 들면, 촉매를 분배기 판(195) 상의 한 지점에서 베드 내로 주입한다. 촉매를 분배판(195) 상의 한 지점에서 주입하면, 유동 베드 중합 반응기가 만족스럽게 운용된다. 촉매를 분배기 판(195) 하의 영역 내로 주입하면, 여기서 중합이 일어나서 결국은 분배기 판(195)이 막힐 수 있다. 촉매를 유동 베드 내로 직접 주입하면, 촉매는 베드 전체에 걸쳐 균일하게 분배되고, "핫스팟(hot spot)"의 형성을 초래할 수 있는 높은 농도의 촉매의 국소적 스팟이 회피되는 경향이 있다. 촉매를 베드 상에서 반응기(160)에 주입하면, 재순환 라인(149) 내로의 과도한 촉매 동반배출이 초래될 수 있는데, 여기서 중합이 일어나서 라인(149)과 열교환기(192)가 막힐 수 있다. 활성화제 화합물을 사용하는 경우, 이것을 유동 베드 또는 열교환기(192)의 하부스트림 내로 직접 첨가할 수 있는데, 이 경우 활성화제를 분배기(156)로부터 재순환 시스템으로 직접 공급한다.

[0037] 단량체를, 노즐(도면에 도시되지 않음)을 통해 베드 또는 순환기체 라인(149)에 직접 주입함을 포함하는 다양한 방식으로, 중합 대역 내로 혼입시킬 수 있다. 단량체를 베드 상에 배치된 노즐(도시되지 않음)을 통해 베드의 최상부 상에 분무할 수도 있는데, 이렇게 하면 순환 기체 스트림에 의한 미립자의 다소의 동반배출을 없애는 것

을 도울 수 있다.

[0038] 보충 유체를 라인(147)을 통해 베드에 공급한다. 보충 스트림의 조성은 기체 분석기(151)에 의해 결정된다. 기체 분석기는 재순환 스트림의 조성을 결정하며, 보충 스트림(147)의 조성은 반응 대역(162) 내의 기체 조성을 본질적으로 정상 상태로 유지하도록 상응하게 조절된다. 기체 분석기(151)는 공급스트림 성분의 비를 유지하도록 재순환 스트림의 조성을 결정하는 통상적인 기체 분석기일 수 있다. 이러한 설비는 다양한 공급처에서 상업적으로 입수가능하다. 기체 분석기(151)는 전형적으로 감속 대역(164)과 열교환기(192) 사이에 위치한 샘플 채취 지점으로부터 기체를 수용하도록 배치된다.

[0039] 베드 내의 중합체의 생성 속도는 촉매 주입 속도 및 반응 대역 내 단량체의 농도에 따라 달라진다. 단순히 촉매 주입 속도를 조절함으로써 생성 속도를 편리하게 제어한다. 촉매 주입 속도의 임의의 변화로 인해, 반응 속도, 따라서 베드에서의 열 발생 속도가 변화할 것이므로, 열 발생 속도의 임의의 변화에 적응하도록, 반응기에 들어가는 재순환 스트림의 온도를 조절한다. 이렇게 하여 본질적으로 일정한 베드 내 온도를 유지한다. 물론, 유동 베드과 재순환 스트림 냉각 시스템 둘 다의 완전한 계장은, 운용장치 또는 통상적인 자동 제어 시스템이 재순환 시스템의 온도를 적합하게 조절할 수 있도록, 베드 내의 임의의 온도 변화를 감지하는데에 유용하다.

[0040] 주어진 운용 조건에서, 베드의 일부를 특정 중합체 생성물의 형성 속도로 생성물로서 인출함으로써, 유동 베드를 본질적으로 일정한 높이로 유지한다. 열 발생 속도는 생성물 형성 속도와 직접적으로 관련이 있기 때문에, 반응기를 가로지르는 유체의 온도 상승분(유입된 유체의 온도와 유출된 유체의 온도의 차)은, 유입된 유체 내에 휘발성 액체가 존재하지 않거나 미량으로 존재하는 경우, 일정 유속에서의 특정 중합체 형성 속도를 알려준다.

[0041] 반응기(160)로부터 특정 중합체 생성물을 배출시킬 때에는, 생성물로부터 유체를 분리하고 유체를 재순환 라인(149)으로 복귀시키는 것이 요망되며 바람직하다. 이러한 분리를 수행하는, 해당 분야에 공지된 수많은 방법이 존재한다. 하나 이상의 실시양태에서, 유체 및 생성물은 반응기(160)를 떠나서 밸브(177)를 통해 생성물 배출 탱크(175)(하나가 도시됨)에 들어가는데, 이 때 밸브는 개방시 유동을 최소로 제한하도록 디자인된 볼밸브일 수 있다. 통상적인 밸브(178, 179)가 생성물 배출 탱크(175)의 상하에 배치된다. 밸브(179)는 생성물이 생성물 서지 탱크(180)(단 하나만 도시됨)에 공급되도록 허용한다.

[0042] 전형적인 운용 모드에서, 밸브(177)는 개방되고, 밸브(178, 179)는 폐쇄된다. 생성물 및 유체는 생성물 배출 탱크(175)로 들어간다. 밸브(177)는 폐쇄되고, 생성물은 생성물 배출 탱크(175)에서 침강되도록 허용된다. 이어서 밸브(178)가 개방되어 유체가 생성물 배출 탱크(175)로부터 반응기(162)로 유동하는 것을 허용한다. 이어서 밸크(177)가 폐쇄되고 밸브(179)가 개방되고, 생성물 배출 탱크(175) 내 임의의 생성물이 생성물 서지 탱크(180)로 유입된다. 이어서 밸브(179)가 폐쇄된다. 이어서 생성물이 밸브(184)를 통해 생성물 서지 탱크(180)로부터 배출된다. 생성물은 추가로 퍼징되어 잔여 탄화수소를 제거하고 저장 또는 배합되도록 운반될 수 있다. 밸브(177, 178, 179, 184)의 특정 타이밍 순서(timing sequence)는 해당 분야에 잘 공지된 통상적인 프로그래밍가능한 제어기에 의해 수행된다.

[0043] 대안적으로 사용될 수 있는 또다른 바람직한 생성물 배출 시스템은 미국특허 제 4,621,952 호에 개시되고 특허청구된 것이다. 이러한 시스템은, 직렬로 연결된 침강 탱크 및 전달 탱크를 포함하는, 침강 탱크의 최상부로부터 유동 베드의 최상부 근처의 반응기 내의 한 지점으로 복귀되는 분리된 기체상을 갖는 한 쌍 이상의 (병렬) 탱크를 사용한다.

[0044] 유동 베드 반응기에는 시동 및 정지시 베드의 배기를 허용하는 적당한 배기 시스템(도시되지 않음)이 장착되어 있다. 반응기는 교반 및/또는 벽 스크래핑의 사용을 요구하지 않는다. 재순환 라인(149) 및 여기에 함유된 요소(압축기(190, 열교환기(192))는 재순환 유체 또는 비말동반된 입자의 유동을 방해하지 않도록 매끄러운 표면을 가져야 하고 불필요한 장애물을 갖지 않아야 한다.

[0045] 반응기의 파울링(fouling) 및 중합체 응집을 방지하는 다양한 기술을 사용할 수 있다. 이러한 기술의 예는, 미국특허 제 4,994,534 호 및 제 5,200,477 호에 기술된 바와 같이, 응집을 방지하기 위해 미분된 입자상 물질을 혼입시키는 것; 및 미국특허 제 4,803,251 호에 기술된 바와 같이, 양성 전압을 균형잡기 위해 음성 전하 발생 화학물질을 첨가하는 것 또는 음성 전압 전위를 중화시키기 위해 양성 전하 발생 화학물질을 첨가하는 것이다. 정전하 발생을 방지하거나 중화시키기 위해서 연속적으로 또는 간헐적으로 대전방지물질을 첨가할 수도 있다. 유동 베드 중합의 운용도를 보장하고 열 제거를 돕기 위해서 미국특허 제 4,543,399 호 및 제 4,588,790 호에 개시된 바와 같은 응축 운용 모드를 사용할 수도 있다.

[0046] 중합 구역(150)에서 생성될 수 있는 예시적인 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌의 공중합체, 프로필

렌의 공중합체, 폴리이소프렌(시스-1,4-폴리이소프렌); 폴리스티렌; 폴리부타디엔; SBR(스티렌과 공중합된 부타디엔의 중합체); ABS(아크릴로니트릴과 부타디엔과 스티렌의 중합체); 니트릴(아크릴로니트릴과 공중합된 부타디엔의 중합체); 부틸 고무(이소프렌과 공중합된 이소부틸렌의 중합체); EPR(프로필렌과 공중합된 에틸렌의 중합체); EPDM(프로필렌 및 디엔, 예를 들면 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴 노르보르넨과 공중합된 에틸렌의 중합체); 네오프렌(폴리클로로프렌); 실리콘(폴리디메틸 실록산); 에틸렌과 비닐트리메톡시 실란의 공중합체; 에틸렌과 하나 이상의 아크릴로니트릴, 말레산 에스테르, 비닐 아세테이트, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 및 이것들의 유도체의 공중합체를 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

[0047] 중합 조건은 단량체, 촉매 및 설비 가용성에 따라 다르다. 구체적인 조건은 공지되어 있거나 해당 분야의 숙련자에 의해 용이하게 추론될 수 있다. 예를 들면 온도는 약 -10 내지 약 120 ℃, 흔히는 약 15 내지 약 110 ℃이다. 압력은 약 0.1 내지 약 100 bar, 예를 들면 약 5 내지 약 50 bar이다. 중합에 대한 추가적인 상세한 설명을 미국특허 제 6,627,713 호에서 찾을 수 있다.

[0048] 도 2는 올레핀 중합을 위한 또다른 예시적인 공정(200)을 도시한다. 공정(200)은, 중합 구역(150) 전에, 공급 스트림(205)으로부터 불순물을 제거하기 위한 4개 이상의 충전 베드(210, 220, 230, 240)을 갖는 정제 구역(201)을 포함한다. 각각의 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 주위온도, 바람직하게는 동일한 주위온도에서 운용된다. 충전 베드(210, 220, 230, 240)은, 외부 가열 및/또는 냉각 설비가 필요하지 않도록, 주위온도에서 운용된다. 예를 들면, 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 90 ℃ 미만의 온도, 예를 들면 50 ℃ 미만에서 운용될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 약 0 ℃, 5 ℃, 10 ℃ 또는 20 ℃의 저온 내지 약 30 ℃, 40 ℃, 50 ℃ 또는 90 ℃의 고온의 온도 범위에서 운용된다.

[0049] 하나 이상의 실시양태에서, 공급스트림(205)은 중합촉매의 허용도를 초과하는 수준의 황-함유 화합물, 산소, 아세틸렌, 일산화탄소, 이산화탄소, 물 및 메탄올을 함유한다. 예를 들면, 공급스트림(205)은 5 ppmv 초과의 아세틸렌, 0.5 중량 ppm(ppmw) 초과의 황-함유 화합물, 0.3 ppmv 초과의 일산화탄소, 0.5 ppmv 초과의 이산화탄소, 0.1 ppmv 초과의 산소, 0.3 ppmv 초과의 물 및 1 ppmv 초과의 메탄올을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 공급스트림(205)은 0.5 ppmw 초과의 황-함유 화합물, 0.5 ppmv 초과의 산소, 5 ppmv 초과의 아세틸렌, 0.3 ppmv 초과의 일산화탄소, 2 ppmv 초과의 이산화탄소, 0.5 ppmv 초과의 물, 및 1 ppmv 초과의 메탄올을 포함한다.

[0050] 우선 공급스트림(205)을 하나 이상의 충전 베드(210) 또는 "제 1 충전 베드(210)"에 통과시킴으로써, 공급스트림(105) 내의 황-함유 화합물을 제거하여, 0.5 ppmw 미만의 황-함유 화합물을 함유하는 스트림(215)을 제공한다. 바람직하게는, 황-함유 화합물을 스트림(205)으로부터 검출불가능한 한계로 제거한다. 황-함유 화합물을 제거하기에 적합한 정제 물질은 쉬드-케미 아게로부터 상업적으로 입수가능한 G-72D와 같은 산화아연이다.

[0051] 이어서 스트림(215)을 하나 이상의 충전 베드(220) 또는 "제 2 충전 베드(220)"에 통과시켜 산소 및 아세틸렌을 제거함으로써, 0.1 ppmv 미만의 산소 및 5 ppmv 미만의 아세틸렌을 갖는 스트림(225)을 제공한다. 바람직하게는, 산소 및 아세틸렌은 스트림(215)으로부터 검출불가능한 한계로 제거된다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 2 충전 베드(220)은 도 2에 도시된 바와 같이 직렬로 연결된 2개의 베드(220A, 220B)를 포함한다. 산소와 아세틸렌 둘 다를 제거하기 위한 정제 물질은 동일할 수 있고 충전 베드(120)와 관련하여 기술된 것일 수 있다.

[0052] 하나 이상의 실시양태에서, 스트림(215)은 스트림(215)으로부터 아세틸렌을 제거하는 제 1 베드(220A)에 들어간다. 바람직하게는, 제 1 베드(220A)은 금속 촉매의 존재하에서 아세틸렌을 수소화시켜 포화 탄화수소를 생성하는 수소 기체와 함께 운용된다. 5 ppmv 미만의 아세틸렌을 갖는 스트림(225A)은 제 1 베드(220A)을 빠져나가 제 2 베드(220B)으로 공급된다. 이어서 제 2 베드(220B)은 스트림(225A)으로부터 산소를 제거한다. 바람직하게는, 제 2 베드(220B)은 도 1과 관련하여 전술된 베드(120)와 동일하게 운용된다. 바람직하게는, 0.1 ppmv 미만의 산소를 갖는 스트림(225B)은 제 2 베드(220B)을 빠져나간다.

[0053] 이어서 스트림(225)은 하나 이상의 충전 베드(230) 또는 "제 3 충전 베드(230)"으로 공급되어, 일산화탄소를 제거함으로써, 0.3 ppmv 미만의 일산화탄소를 갖는 스트림(235)을 제공한다. 바람직하게는 일산화탄소는 검출불가능한 한계로 제거된다. 일산화탄소를 제거하기 위한 정제 물질은 산소를 제거하는 정제 물질과 동일할 수 있다. 그러나, 일산화탄소를 제거하기 위한 정제 물질은, 일산화탄소를 산화시켜 이산화탄소를 생성하도록, 화학적으로 산화된 상태에서 사용된다. 또다른 차이점은 소모된 금속 촉매가 금속을 재-산화시키는 질소와 산소의 스트림에 의해 재생된다는 것이다.

[0054] 이어서 스트림(235)은 하나 이상의 충전 베드(240) 또는 "제 4 충전 베드(240)"으로 공급되어, 이산화탄소, 물, 및 존재한다면 기타 산소첨가제가 제거되어, 0.5 ppmv 미만의 이산화탄소, 0.3 ppmv 미만의 물 및 1 ppmv 미만의 메탄올을 갖는 스트림(245)을 제공한다. 이어서 정제된 스트림(245)은 도 1과 관련하여 전술된 중합 구역(150)으로 공급된다.

[0055] 하나 이상의 실시양태에서, 제 4 충전 베드(240)은 이산화탄소의 제거를 위한 제 1 정제 물질 및 물의 제거를 위한 제 2 정제 물질을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 4 충전 베드(240)은 물 및 기타 산소첨가제의 제거를 위한 제 2 정제 물질 전에 이산화탄소의 제거를 위한 제 1 정제 물질을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 물 및/또는 산소첨가제의 제거는 이산화탄소의 제거 전에 일어날 수 있다.

[0056] 이산화탄소, 물 및 산소첨가제를 선택적으로 제거하기 위한 임의의 정제 물질이 사용될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 정제 물질은 이산화탄소를 선택적으로 제거하는 것으로서 앞서 언급된 알코아 활성화 알루미나와 같은 선택적 흡착제를 함유한다. 마찬가지로, 제 2 정제 물질은 물 및/또는 산소첨가제를 선택적으로 제거하기 위한 임의의 정제 물질일 수 있다. 바람직하게는, 제 2 정제 물질은 물 및/또는 산소첨가제의 제거에 적합한 기공크기를 갖는 분자체를 함유한다. 예를 들면, 3A 및 13X 분자체는 물을 선택적으로 흡착하는데에 적합하고, 13X 분자체는 물과 산소첨가제 둘 다를 선택적으로 흡착하는데에 적합하다.

[0057] 도 1과 관련하여 논의된 바와 같이, 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 각각 주위 조건에서 운용된다. 더욱 특히는, 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 각각 동일한 주위 조건에서 운용된다. 바람직하게는 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 각각 약 0 내지 약 90 ℃의 온도 범위에서 운용된다. 더욱 바람직하게는 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 각각 약 0 내지 약 50 ℃의 온도 범위에서 운용된다. 하나 이상의 실시양태에서, 충전 베드(210, 220, 230, 240)은 각각 약 0 ℃, 5 ℃ 또는 10 ℃의 저온 내지 약 30 ℃, 40 ℃ 또는 50 ℃의 고온의 온도 범위에서 운용된다.

[0058] 촉매 시스템

[0059] 다시 도 1 및 도 2에 도시된 중합 구역(150)과 관련하여, 임의의 올레핀 중합촉매 또는 촉매 시스템이 사용될 수 있다. 예를 들면, 촉매 또는 촉매 시스템은 지글러-나타 촉매, 크롬-기재의 촉매, 메탈로센 촉매 및 기타 단일활성점 촉매, 2-금속성 촉매를 포함할 수 있다. 촉매 또는 촉매 시스템은 $AlCl_3$, 코발트, 철, 팔라듐, 크롬/크롬 산화물 또는 "필립스(Phillips)" 촉매를 포함할 수도 있다. 임의의 촉매가 단독으로 또는 다른 것들과의 조합으로서 사용될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, "혼합" 촉매 시스템이 바람직하다.

[0060] "촉매 시스템"이라는 용어는 하나 이상의 "촉매 성분" 및 하나 이상의 "활성화제", 또다르게는 하나 이상의 공촉매를 포함한다. 촉매 시스템은 지지체와 같은 기타 성분을 포함할 수도 있고, 단독의 또는 조합을 이룬 촉매 성분 및/또는 활성화제에만 국한되지 않는다. 촉매 시스템은 기술된 바와 같은 임의의 조합을 이룬 수많은 촉매 성분 뿐만 아니라, 기술된 바와 같은 임의의 조합을 이룬 임의의 활성화제를 포함할 수 있다.

[0061] "촉매 성분"이라는 용어는 일단 적당하게 활성화되고 나면, 올레핀의 중합 또는 올리고머화를 촉진시킬 수 있는 임의의 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 촉매 성분은 하나 이상의 3족 내지 12족 원자 및 임의적으로 여기에 결합된 하나 이상의 이탈기를 포함한다.

[0062] "이탈기"라는 용어는 활성화제에 의해 촉매 성분으로부터 분리됨으로써, 올레핀 중합 또는 올리고머화에 대해 활성적인 화학종을 생성할 수 있는, 촉매 성분의 금속 중심에 결합된 하나 이상의 화학 잔기를 지칭한다. 적합한 활성화제는 하기에 상세하게 기술된다.

[0063] 원소주기율표 상의 "족"과 관련하여 본원에서 사용된, 주기율표 족에 대한 "신규한" 번호매김 체계는 문헌[CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS(David R.Lide ed., CRC Press 81st ed. 2000]에서 사용된 바와 같다.

[0064] "치환된"이라는 용어는, 이러한 용어 뒤에 나오는 기가 임의의 위치에서 하나 이상의 수소 대신에, 할로겐 라디칼(예를 들면 Cl, F, Br), 히드록실기, 카르보닐기, 카르복실기, 아민기, 포스핀기, 알콕시기, 페닐기, 나프틸기, C_1 내지 C_{10} 알킬기, C_2 내지 C_{10} 알케닐기, 및 이것들의 조합과 같은 기들 중에서 선택된 하나 이상의 잔기를 가짐을 의미한다. 치환된 알킬 및 아릴의 예는 아실 라디칼, 알킬아미노 라디칼, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 알킬티오 라디칼, 디알킬아미노 라디칼, 알콕시카르보닐 라디칼, 아릴옥시카르보닐 라디칼, 카르보모일 라디칼, 알킬- 및 디알킬-카르바모일 라디칼, 아실옥시 라디칼, 아실아미노 라디칼, 아릴아미노 라디칼 및 이것들의 조합을 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

[0065] 크롬 촉매

[0066] 적합한 크롬 촉매는 2-치환된 크롬, 예를 들면 $CrO_2(OR)_2$(여기서 R은 트리페닐실란 또는 3차 폴리지환족 알킬임)를 포함할 수 있다. 크롬 촉매 시스템은 추가로 CrO_3, 크로모센, 실릴 크로메이트, 크로밀 클로라이드(CrO_2Cl_2), 크롬-2-에틸-헥사노에이트, 크롬 아세틸아세토네이트($Cr(AcAc)_3$) 등을 포함할 수 있다.

[0067] 메탈로센

[0068] 메탈로센은 예를 들면 문헌[1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS(John Scheirs & W.Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000]; 문헌[G.G.Hlatky, 181 COORDINATION CHEM.REV.243-296(1999)] 전체에 걸쳐 일반적으로 기술되어 있고, 특히 폴리에틸렌의 합성에 있어서의 메탈로센의 용도는 문헌[1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377(2000)]에 기술되어 있다. 본원에서 기술된 메탈로센 촉매 화합물은 하나 이상의 3족 내지 12족 금속 원자에 결합된 하나 이상의 Cp 리간드(시클로펜타디에닐 및 시클로펜타디에닐과 닮은 궤도함수의(isolobal) 리간드) 및 하나 이상의 금속 원자에 결합된 하나 이상의 이탈기를 갖는 "절반 샌드위치" 및 "완전 샌드위치" 화합물을 포함한다. 이하에서, 이러한 화합물은 "메탈로센" 또는 "메탈로센 촉매 성분"으로서 지칭될 것이다. 메탈로센 촉매 성분은 한 실시양태에서는 지지체 상에 지지되고, 또다른 촉매 성분과 함께 또는 또다른 촉매 성분 없이 지지될 수 있다.

[0069] Cp 리간드는 하나 이상의 고리 또는 고리 시스템이고, 이것의 적어도 일부는 π-결합된 시스템, 예를 들면 시클로알카디에닐 리간드 및 헤테로고리형 유사체를 포함한다. 고리 또는 고리 시스템은 전형적으로 13족 내지 16족 원자로 이루어진 군에서 선택된 원자를 포함하거나, Cp 리간드를 구성하는 원자는 탄소, 질소, 산소, 규소, 황, 인, 게르마늄, 붕소, 알루미늄 및 이것들의 조합(여기서 탄소는 고리 구성원의 50% 이상을 차지함)으로 이루어진 군에서 선택된다. 아니면 Cp 리간드는 치환된 및 치환되지 않은 시클로펜타디에닐 리간드 및 시클로펜타디에닐과 닮은 궤도함수의 리간드, 비-제한적인 예를 들자면 시클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐 및 기타 구조물로 이루어진 군에서 선택된다. 이러한 리간드의 추가의 비-제한적인 예는 시클로펜타디에닐, 시클로펜타페난트레네일, 인데닐, 벤즈인데닐, 플루오레닐, 옥타히드로플루오레닐, 시클로옥타테트라에닐, 시클로펜타시클로도데켄, 페난트린데닐, 3,4-벤조플루오레닐, 9-페닐플루오레닐, 8-H-시클로펜트[a]아세나프틸레닐, 7H-디벤조플루오레닐, 인데노[1,2-9]안트렌, 티오페노인데닐, 티오페노플루오레닐, 이것의 수소화 변형태(예를 들면 4,5,6,7-테트라히드로인데닐, 또는 "H_4Ind"), 이것의 치환된 변형태, 및 이것의 헤테로고리형 변형태를 포함한다.

[0070] 15족-함유 촉매

[0071] "15족-함유 촉매"는 3족 내지 12족 금속 착물(여기서 금속은 2 내지 8-배위이고, 배위 잔기 또는 잔기들은 2개 이상 내지 4개 이하의 15족 원자를 포함함)을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 15족-함유 촉매 성분은 4족 금속과, 4족 금속이 2 이상 배위이도록 하는 1 내지 4 개의 리간드(여기서 배위 잔기 또는 잔기들은 2개 이상의 질소를 포함함)의 착물이다. 대표적인 15족-함유 화합물은 예를 들면 WO 99/01460; EP A1 0 893 454; EP A1 0 894 005; US 5,318,935; US 5,889,128; US 6,333,389 B2 및 US 6,271,325 B1에 개시되어 있다. 한 실시양태에서, 15족-함유 촉매는 올레핀 중합에 대해 임의의 정도로 활성적인 4족 이미노-페놀 착물, 4족 비스(아미드) 착물 및 4족 피리딜-아미드 착물을 포함한다.

[0072] 활성화제

[0073] "활성화제"라는 용어는, 예를 들면 촉매 성분으로부터 양이온성 화학종을 생성함으로써, 단일활성점 촉매 화합물(예를 들면 메탈로센, 15족-함유 촉매)을 활성화시킬 수 있는, 지지되거나 지지되지 않은 임의의 화합물 또는 화합물의 조합을 포함한다. 전형적으로, 이것은 촉매 성분의 금속 중심으로부터 하나 이상의 이탈기(상기 화학식/구조식 내의 X기)가 분리되는 것과 관련되어 있다. 따라서 기술된 실시양태의 촉매 성분은 이러한 활성화제에 의해 올레핀 중합에 대해 활성화된다. 이러한 활성화제의 실시양태는 루이스산, 예를 들면 고리형 또는 올리고머형 폴리(히드로카르빌알루미늄 옥사이드) 및 소위 비-배위 활성화제("NCA")(또다르게는, "이온화 활성화제" 또는 "화학양론적 활성화제"), 또는 중성 메탈로센 촉매 성분을 올레핀 중합에 대해 활성적인 메탈로센 양이온으로 전환시킬 수 있는 임의의 기타 화합물을 포함한다.

[0074] 기술된 메탈로센을 활성화시키는데 루이스산이 사용될 수 있다. 예시적인 루이스산은 알룸옥산(예를 들면 "MAO"), 개질된 알룸옥산(예를 들면 "TIBAO"), 및 알킬알루미늄 화합물을 포함하지만 여기에만 국한되는 것은 아니다. 트리 (n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보론과 같은 이온화 활성화제(중성 또는 이온성)이

사용될 수도 있다. 추가로, 트리스퍼플루오로페닐 보론 메탈로이드 전구체가 사용될 수 있다. 이러한 임의의 활성화제/전구체는 단독으로 또는 다른 것들과 조합으로 사용될 수 있다.

[0075] MAO 및 기타 알루미늄-기재의 활성화제가 해당 분야에 공지되어 있다. 이온화 활성화제가 해당 분야에 공지되어 있고, 예를 들면 문헌[Eugene You-Xian Chen & Tobin J. Marks, Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1391-1434(2000)]에 기술되어 있다. 활성화제는, 문헌[Gregory G.Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374(2000)]에 기술된 바와 같이, 촉매 성분(예를 들면 메탈로센)과 함께 또는 촉매 성분과는 별개로, 지지체와 합체되거나 지지체에 결합될 수 있다.

[0076] 지글러-나타 촉매

[0077] 예시적인 지글러-나타 촉매 화합물이 문헌[ZIEGLER CATALYSTS 363-386(G.Fink, R.Mulhaupt 및 H.H.Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995)] 또는 EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; RE 33,683; US 4,302,565; US 5,518,973; US 5,525,678; US 5,288,933; US 5,290,745; US 5,093,415; 및 US 6,562,905에 개시되어 있다. 이러한 촉매의 예는, 임의적으로는 마그네슘 화합물, 내부 및/또는 외부 전자 공여체(알콜, 에테르, 실록산 등), 알루미늄 또는 붕소 알킬 및 알킬 할로겐화물, 및 무기 산화물 지지체와 조합을 이룬, 4, 5 또는 6 족 전이금속 산화물, 알콕시화물 및 할로겐화물, 또는 티타늄, 지르코늄 또는 바나듐의 산화물, 알콕시화물 및 할로겐화물을 포함하는 것을 포함한다.

[0078] 통상적인 유형의 전이금속 촉매는 해당 분야에 잘 공지된 전통적인 지글러-나타 촉매이다. 통상적인 유형의 전이금속 촉매의 예는 미국특허 제 4,115,639 호, 제 4,077,904 호, 제 4,482,687 호, 제 4,564,605 호, 제 4,721,763 호, 제 4,879,359 호 및 제 4,960,741 호에 논의되어 있다. 사용될 수 있는 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물은 원소주기율표의 3족 내지 17족, 또는 4족 내지 12족, 또는 4족 내지 6족의 전이금속 화합물을 포함한다.

[0079] 통상적인 유형의 전이금속 촉매는 화학식 MR_x(여기서 M은 3족 내지 17족 금속, 또는 4족 내지 6족 금속, 또는 4족 금속, 또는 티타늄이고; R은 할로겐 또는 히드로카르빌옥시기이고; x는 금속 M의 원자가임)에 의해 나타내어질 수 있다. R의 예는 알콕시, 페녹시, 브롬화물, 염화물 및 플루오르화물을 포함한다. 통상적인 유형의 전이금속촉매(M이 티타늄임)의 예는 $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3.1/3AlCl_3$ 및 $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$를 포함한다.

[0080] 마그네슘/티타늄 전자-공여체 착물을 기재로 하는 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물은 예를 들면 미국특허 제 4,302,565 호 및 제 4,302,566 호에 기술되어 있다. 해당 분야의 보통의 숙련자에게 잘 공지된, Mg/Ti/Cl/THF로부터 유도된 촉매도 고려된다. 이러한 촉매의 일반적인 제조 방법의 한 예는 $TiCl_4$를 THF에 용해시키고, Mg를 사용하여 상기 화합물을 환원시켜 $TiCl_3$로 만들고, $MgCl_2$를 첨가하고, 용매를 제거함을 포함한다.

[0081] 상기 통상적인 유형의 전이금속 촉매 화합물을 위한 통상적인 유형의 공촉매 화합물은 화학식 $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$(여기서 M^3는 원소주기율표의 1족 내지 3족 및 12족 내지 13족 금속이고; M^4는 원소주기율표의 1족 금속이고; v는 0 내지 1의 수이고; 각각의 X^2는 임의의 할로겐이고; c는 0 내지 3의 수이고; 각각의 R^3는 1가 탄화수소 라디칼 또는 수소이고; b는 1 내지 4의 수이고; b - c는 1 이상임)로 나타내어질 수 있다. 상기 통상적인 유형의 전이금속 촉매를 위한 기타 통상적인 유형의 유기금속성 공촉매 화합물은 화학식 $M^3R^3_k$(여기서 M^3는 IA, IIA, IIB 또는 IIIA 족 금속, 예를 들면 리튬, 나트륨, 베릴륨, 바륨, 붕소, 알루미늄, 아연, 카드뮴 및 갈륨이고; k는, M^3가 속하는 특정 족에 따라 통상적으로 변하는 M^3의 원자가에 따라, 1, 2 또는 3이고; 각각의 R^3는 플루오르화물, 알루미늄 또는 산소 또는 이것들의 조합과 같은 13족 내지 16족 원소를 함유하는 탄화수소 라디칼 및 탄화수소 라디칼을 포함하는 임의의 1가 라디칼일 수 있음)을 갖는다.

[0082] 혼합 촉매 시스템

[0083] 혼합 촉매 시스템은 하나 이상의 메탈로센 촉매 성분 및 하나 이상의 비-메탈로센 성분을 포함한다. 혼합 촉

매 시스템은 2-금속성 촉매 조성물 또는 다중-촉매 조성물로서 기술될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같은, "2-금속성 촉매 조성물" 및 "2-금속성 촉매"라는 용어는 각각 상이한 금속기를 갖는, 둘 이상의 상이한 촉매 성분을 포함하는 임의의 조성물, 혼합물 또는 시스템을 포함한다. "다중-촉매 조성물" 및 "다중-촉매"라는 용어는 금속과 상관없이 둘 이상의 상이한 촉매 성분을 포함하는 임의의 조성물, 혼합물 또는 시스템을 포함한다. 따라서, "2-금속성 촉매 조성물", "2-금속성 촉매", "다중-촉매 조성물" 및 "다중-촉매"라는 용어는, 달리 구체적으로 언급이 없는 한, 총괄적으로 본원에서는 "혼합 촉매 시스템"으로서 지칭될 것이다.

[0084] 구체적인 실시양태

[0085] 하나 이상의 구체적인 실시양태에서, 올레핀 중합 방법은 0.1 부피 ppm 초과의 산소 및 0.3 부피 ppm 초과의 물을 포함하는 공급스트림을 제공하고; 공급스트림을 제 1 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 산소를 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 2 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 물을 선택적으로 제거하여, 0.1 부피 ppm 미만의 산소 및 0.3 부피 ppm 미만의 물을 포함하는 정제된 공급스트림을 제공하고(여기서 제 1 충전 베드 및 제 2 충전 베드 둘 다를 약 0 내지 약 50 ℃의 온도에서 운용함); 이어서 정제된 공급스트림을 중합 반응기에 공급함을 포함한다.

[0086] 상기 단락의 방법에서, 공급스트림을 제 1 충전 베드과 제 2 충전 베드 사이에서 외부적으로 가열 또는 냉각하지 않는다.

[0087] 상기 임의의 단락의 방법에서, 제 1 충전 베드는 금속 산화물 운반체 상에 지지된 환원된 구리를 포함하고, 제 2 충전 베드는 물에 대해 선택적인 하나 이상의 흡착제를 포함한다.

[0088] 하나 이상의 기타 구체적인 실시양태에서, 올레핀 중합 방법은 5 부피 ppm 초과의 아세틸렌, 0.5 중량 ppm 초과의 황-함유 화합물, 0.3 부피 ppm 초과의 일산화탄소, 0.5 부피 ppm 초과의 이산화탄소, 0.1 부피 ppm 초과의 산소, 0.3 부피 ppm 초과의 물 및 1 부피 ppm 초과의 메탄올을 포함하는 공급스트림을 제공하고; 공급스트림을 제 1 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 황-함유 화합물을 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 2 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 아세틸렌 및 산소를 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 3 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 일산화탄소를 선택적으로 제거하고; 공급스트림을 제 4 충전 베드에 통과시켜 적어도 일부의 이산화탄소, 물 및 메탄올을 선택적으로 제거하여, 5 부피 ppm 미만의 아세틸렌, 0.5 중량 ppm 미만의 황-함유 화합물, 0.3 부피 ppm 미만의 일산화탄소, 0.5 부피 ppm 미만의 이산화탄소, 0.1 부피 ppm 미만의 산소, 0.3 부피 ppm 미만의 물 및 1 부피 ppm 미만의 메탄올을 포함하는 정제된 공급스트림을 제공하고(여기서 제 1, 제 2, 제 3 및 제 4 충전 베드를 각각 약 0 내지 약 50 ℃의 온도에서 운용함); 이어서 정제된 공급스트림을 중합반응기에 통과시킴을 포함한다.

[0089] 상기 단락의 방법에서, 공급스트림을 4개의 충전 베드들 사이에서 외부적으로 가열 또는 냉각하지 않는다.

[0090] 또다른 구체적인 실시양태에서, 올레핀 중합 방법은 0.1 내지 5 부피 ppm의 산소를 포함하는 올레핀 공급스트림을, 적어도 일부의 산소와 화학적으로 반응하여 이산화탄소를 발생시키는 환원된 금속-함유 반응물질을 포함하는 충전 베드에 통과시켜(여기서 반응은 0.3 부피 ppm 미만의 이산화탄소를 생성하기에 충분한 조건에서 일어남), 0.1 부피 ppm 미만의 산소 및 0.3 부피 ppm 미만의 추가적인 이산화탄소를 갖는 정제된 올레핀 공급스트림을 제공한 후, 정제된 올레핀 공급스트림을, 산소 및 이산화탄소에 민감한 중합촉매를 포함하는 유동 베드를 갖는 중합반응기에 통과시킴을 포함한다.

[0091] 상기 임의의 단락의 방법에서, 제 1 충전 베드과 제 2 충전 베드 둘 다를 약 20 내지 약 40 ℃의 온도에서 운용한다.

[0092] 상기 임의의 단락의 방법에서, 공급스트림은 질소를 포함한다.

[0093] 상기 임의의 단락의 방법에서, 환원된 금속-함유 반응물질은 금속 산화물 운반체 상에 지지된 구리를 포함한다.

[0094] 상기 임의의 단락의 방법에서, 공급스트림은 에틸렌 기체 또는 질소 기체를 포함한다.

[0095] 상기 임의의 단락의 방법에서, 올레핀 중합을 기체상에서 수행한다.

[0096] 상기 임의의 단락의 방법에서, 0.3 부피 ppm 미만의 이산화탄소를 생성하기에 충분한 조건은 0 내지 90 ℃의 반응 온도를 포함한다.

[0097] 상기 임의의 단락의 방법에서, 중합촉매는 지글러-나타 촉매, 크롬-기재의 촉매, 또는 메탈로센 촉매이다.

[0098] 상기 임의의 단락의 방법에서, 중합촉매는 단일 반응기에서 이정(bimodal) 중합체를 생성할 수 있는 2-금속성 촉매이다.

실 시 예

[0099] 전술된 내용을 좀더 잘 이해하게 하기 위해서, 하기 비-제한적인 예를 제공한다. 하기 실시예에서, 몇몇 유형의 정제 물질, 공급스트림, 정제 베드 및 올레핀 중합촉매를 사용하였다. 실시예 1 내지 6은 80 ℃ 초과의 온도에서의 산소의 제거 뿐만 아니라, 산소가 에틸렌 내에 존재하는 경우 이러한 온도에서의 이산화탄소의 발생을 예시한다. 실시예 7, 8 및 9는 이산화탄소의 발생 없이 주위온도에서의 산소의 제거를 예시한다. 실시예 10은 주위온도에서의 산소 및 일산화탄소 둘 다의 제거를 예시한다. 모든 건조를 주위 조건에서 수행하였다. 표 1은 산소의 제거를 위해 충전 베드에 들어가고 충전 베드를 빠져나간 공급스트림의 조건 및 조성을 요약한 것이다. 따라서 표 1은 제거된 산소의 양 및 존재한다면 이산화탄소 발생량을 나타낸다.

[0100] 비교실시예 1

[0101] 0.1 ppmv 미만의 산소를 함유하는 에틸렌을 제 1 충전 베드에 통과시켜 산소를 제거하였다. 제 1 충전 베드는 직경이 9.8 인치이고 길이가 8 피트였다. 제 1 충전 베드는 유니베이션 테크놀로지즈 엘엘씨에서 입수가능한 UT-2000을 함유하였다. UT-2000은 산소의 제거를 위해 환원된 상태였다. 베드를 통한 에틸렌의 유속은 약 250 lb/hr이었다. 베드를 100 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 이어서 일산화탄소의 제거를 위해 에틸렌을 제 2 충전 베드에 통과시켰다. 제 2 베드는 일산화탄소 제거를 위해 산화 상태의 UT-2000 데옥소 물질을 함유하였다. 에틸렌을 제 2 충전 베드에 통과시킨 후, 30 ℃의 온도로 냉각하고, UOP에서 입수가능한 3A 분자체를 사용하는 제 3 충전 베드(건조기)에 공급하여, 물을 제거하였다. 이어서 에틸렌을, 알코아에서 입수가능한 셀렉스소르브 COS와 셀렉스소르브 CD의 혼합물을 사용하는 제 4 충전 베드에 통과시켜, 이산화탄소를 제거하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, 제 1 충전 베드를 빠져나간 정제된 에틸렌 내의 측정된 산소 농도는 5 ppbv 미만이었고, 제 1 충전 베드를 빠져나간 에틸렌 내의 이산화탄소의 농도의 증가분은 약 0.1 ppmv였다.

[0102] 비교실시예 2

[0103] 0.6 내지 2.0 ppmv의 산소를 함유하는 질소를 UT-2000 데옥소 물질의 제 1 충전 베드에 통과시켜 산소를 제거하였다. 제 1 충전 베드는 직경이 9.8 인치이고 길이가 8 피트였다. 베드를 통한 질소의 유속은 약 300 lb/hr이었다. 베드를 100 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 이어서 질소를 30 ℃의 온도로 냉각하고, UOP에서 입수가능한 13X 분자체를 사용하는 건조기에 공급하여, 물을 제거하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, 정제된 질소 내의 측정된 산소의 농도는 5 ppbv 미만이었다.

[0104] 비교실시예 3

[0105] 3.1 ppmv의 산소를 함유하는 에틸렌을 UT-2000 데옥소 물질의 제 1 충전 베드에 통과시켜 산소를 제거하였다. UT-2000 데옥소 물질의 제 1 충전 베드는 직경이 9.8 인치이고 길이가 8 피트였다. 베드를 통한 에틸렌의 유속은 약 250 lb/hr이었다. 베드를 98 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 이어서 일산화탄소의 제거를 위해 에틸렌을 제 2 충전 베드에 통과시켰다. 비교실시예 1에 전술된 바와 같이, 제 2 충전 베드를 빠져나간 에틸렌을 30 ℃의 온도로 냉각하고, 제 3 충전 베드에 공급하여 물을 제거하고, 제 4 충전 베드에 공급하여 이산화탄소를 제거하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, 정제된 에틸렌 내의 측정된 산소 농도는 5 ppbv 미만이었고, UT-2000의 베드를 빠져나간 에틸렌 내의 이산화탄소의 농도의 증가분은 약 0.4 ppmv였다.

[0106] 비교실시예 4

[0107] 10 ppmv의 산소를 함유하는 에틸렌을 충전 베드에 통과시켜 산소를 제거하였다. 충전 베드는 직경이 2 인치이고 길이가 5 피트였다. 충전 베드는 쉬드-케미에서 상업적으로 입수가능한 T-4427B를 함유하였다. 베드를 통한 에틸렌의 유속은 40 lb/hr이었다. 베드를 100 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, T-4427B의 충전 베드를 빠져나간 정제된 에틸렌은 5 ppbv 미만의 산소를 함유하였으나 유입 에틸렌보다 약 3.5 ppmv 더 많은 이산화탄소를 함유하였다.

[0108] 비교실시예 5

[0109] 0.1 ppmv 미만의 산소를 함유하는 에틸렌을 T-4427B의 충전 베드에 통과시켰다. 충전 베드는 직경이 2 인치이고 길이가 5 피트였다. 베드를 통한 에틸렌의 유속은 40 lb/hr이었다. 베드를 99 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, T-4427B의 충전 베드를 빠져나간 정제된 에틸렌은 5 ppbv 미

만의 산소를 함유하였으나, 베드를 빠져나간 에틸렌 내의 이산화탄소의 농도는 약 0.65 ppmv 만큼 증가하였다.

[0110] 비교실시예 6

[0111] 0.1 ppmv 미만의 산소를 함유하는 에틸렌을 T-4427B의 충전 베드에 통과시켰다. 충전 베드는 직경이 2 인치이고 길이가 5 피트였다. 베드를 통한 에틸렌의 유속은 40 lb/hr이었다. 베드를 80 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, T-4427B의 충전 베드를 빠져나간 정제된 에틸렌은 5 ppbv 미만의 산소를 함유하였으나, 베드를 빠져나간 에틸렌 내의 이산화탄소의 농도는 약 0.1 ppmv 만큼 증가하였다.

[0112] 실시예 7

[0113] 2.0 내지 2.6 ppmv의 산소를 함유하는 질소를 UT-2000 데옥소 물질의 제 1 충전 베드에 통과시켜 산소를 제거하였다. 충전 베드는 직경이 9.8 인치이고 길이가 8 피트였다. 베드를 통한 질소의 유속은 약 300 lb/hr이었다. 베드를 13 내지 30 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 이어서 질소를, UOP에서 입수가능한 13X 분자체를 사용하는 건조기로 공급하여, 물을 제거하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, 정제된 질소 내의 측정된 산소의 농도는 5 ppbv 미만이었고 이산화탄소 농도의 증가는 감지되지 않았다.

[0114] 실시예 8

[0115] 10 ppmv의 산소를 함유하는 에틸렌을 UT-2000 데옥소 물질의 충전 베드에 통과시켰다. 충전 베드는 직경이 9.8 인치이고 길이가 8 피트였다. 베드를 통한 에틸렌의 유속은 40 lb/hr이었다. 베드를 20 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, 정제된 에틸렌 내의 산소의 농도는 5 ppbv 미만이었고 이산화탄소 농도의 증가는 감지되지 않았다.

[0116] 실시예 9

[0117] 10 ppmv의 산소를 함유하는 에틸렌을 충전 베드에 통과시켜 산소를 제거하였다. 충전 베드는 직경이 2 인치이고 길이가 5 피트였다. 충전 베드는 쉬드-케미에서 상업적으로 입수가능한 T-4427B를 함유하였다. 베드를 통한 에틸렌의 유속은 40 lb/hr이었다. 베드를 3 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, 정제된 에틸렌 내의 측정된 산소의 농도는 5 ppbv 미만이었고 이산화탄소 농도의 증가는 감지되지 않았다.

[0118] 실시예 10

[0119] 2.6 ppmv의 산소 및 0.5 ppmv의 일산화탄소를 함유하는 질소를 환원된 상태의 UT-2000 데옥소 물질의 충전 베드에 통과시켜 산소를 제거하였다. 충전 베드는 직경이 9.8 인치이고 길이가 8 피트였다. 베드를 통한 질소의 유속은 약 300 lb/hr이었다. 베드를 26 내지 30 ℃로 유지하고, 550 psig의 압력에서 운용하였다. 이어서 질소를, UOP에서 입수가능한 13X 분자체를 사용하는 건조기에 공급하여, 물을 제거하였다. 표 1에 명시된 바와 같이, 정제된 질소 내의 측정된 산소의 농도는 5 ppbv 미만이었고 일산화탄소 농도는 약 0.1 ppmv였다. 이산화탄소 농도의 증가는 감지되지 않았다.

표 1

[0120] 스트림의 조성

	제 1 충전 베드에 유입된 스트림의 조성			제 1 충전 베드으로부터 유출된 스트림의 조성		
	O_2 ppmv	CO ppmv	CO_2 ppmv	O_2 ppbv	CO ppmv	CO_2 ppmv
비교실시예 1	0.1	0.1	0.5	< 5	0.1	0.6
비교실시예 2	0.6 - 2.0	0	0	< 5	0	0
비교실시예 3	3.1	0.1	0.3	< 5		0.65
비교실시예 4	10	0.1	0.35	< 5		3.6
비교실시예 5	0.1	0.1	0.2	< 5		0.85
비교실시예 6	0.1	0.1	0.2	< 5		0.3
실시예 7	2.0 - 2.6	0	0	< 5	0	0
실시예 8	10	0.1	0.5	< 5		0.5
실시예 9	10	0.1	0.5	< 5		0.5
실시예 10	2.6	0.5	0	< 5	0.1	0

[0121] 비교실시예 1, 2 및 3, 및 실시예 7, 8 및 10에서, 정제된 에틸렌 및/또는 질소 스트림을 하나 이상의 기체상 중합반응기에 공급하여 폴리에틸렌을 생성하였다. 지글러-나타($TiCl_3$-기재의) 촉매, 크롬-기재의 촉매, 메탈로센 촉매를 포함하는 다양한 에틸렌 중합촉매를 사용하였다. 하기 표 2에 명시된 바와 같이, 공급스트림은 탁월한 물리적 성질을 갖는 폴리에틸렌을 생성하였으며 탁월한 촉매 활성을 제공하였다.

표 2

[0122] 중합 조건 및 생성물 결과

촉매의 유형	Cr-기재의 촉매	지글러-나타 촉매	메탈로센 촉매
반응기 압력(psig)	390	324	348
반응기 온도(℃)	111	87	85
에틸렌 부분압(psi)	220	105	210
공단량체	1-헥센	1-헥센	1-헥센
촉매 생산성(lb/lb)	3600	16400	5600
수지 밀도(g/㎤)	0.955	0.9166	0.92
용융지수 I2(dg/min)	0.45	0.5	2.1
유동지수 I21(dg/min)	30	14.5	68

[0123] 한 세트의 수치상의 상한 및 한 세트의 수치상의 하한을 사용하여, 특정 실시양태 및 양태를 기술하였다. 달리 언급이 없는 한, 임의의 하한 내지 임의의 상한에 이르는 범위가 고려된다는 것을 알아야 한다. 특정한 하한, 상한 및 범위가 하기 하나 이상의 청구항에 명시된다. 모든 수치는 명시된 값의 "약" 또는 "대략적인" 값을 나타내며, 해당 분야의 보통의 숙련자가 예측할 수 있는 실험적 오류 및 변수를 고려한다. 더욱이, 본원에서 언급된 모든 특허, 시험 절차 및 기타 문헌은, 이러한 내용이 본원과 불일치하지 않는 정도로 및 이러한 인용이 허용되는 모든 권한에 대해, 전문이 참고로 인용된다.

[0124] 전술된 내용이 본 발명의 실시양태에 관한 것이지만, 본 발명의 기본 범주에서 벗어나지 않게 본 발명의 기타 및 추가적인 실시양태를 고안할 수 있고, 본 발명의 범주는 하기 청구항에 의해 결정된다.

도면의 간단한 설명

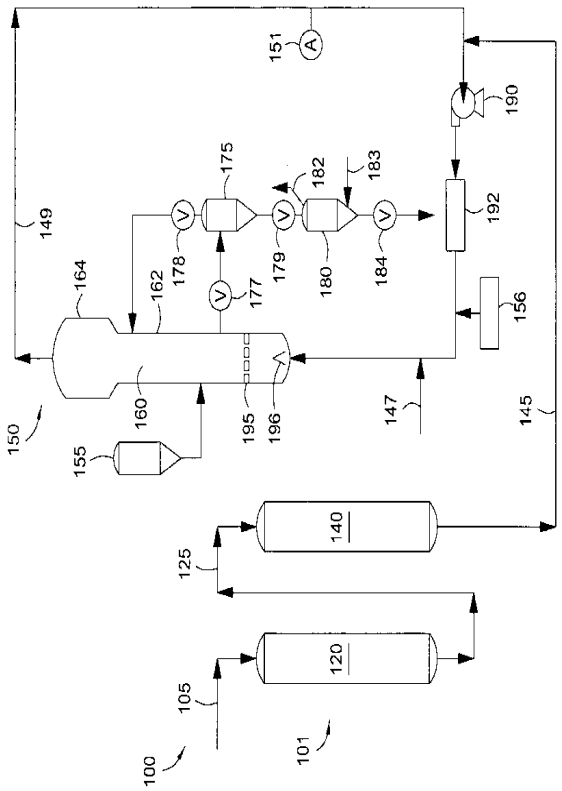
[0011] 위에서 언급된 본 발명의 양태를 상세하게 이해할 수 있도록, 위에서 간단하게 요약된 본 발명은, 첨부된 도면에 일부가 도시된 실시양태를 참고로 보다 상세하게 기술될 수 있다. 그러나 첨부된 도면은 본 발명의 전형적인 실시양태를 예시할 뿐이며 본 발명의 범주를 제한하고자 함은 아니라는 것을 유념해야 하는데, 왜냐하면 본 발명은 기타 동일하게 효과적인 실시양태를 인정하기 때문이다.

[0012] 도 1은 기술된 하나 이상의 실시양태에 따르는 예시적인 올레핀 중합 공정을 도시한다.

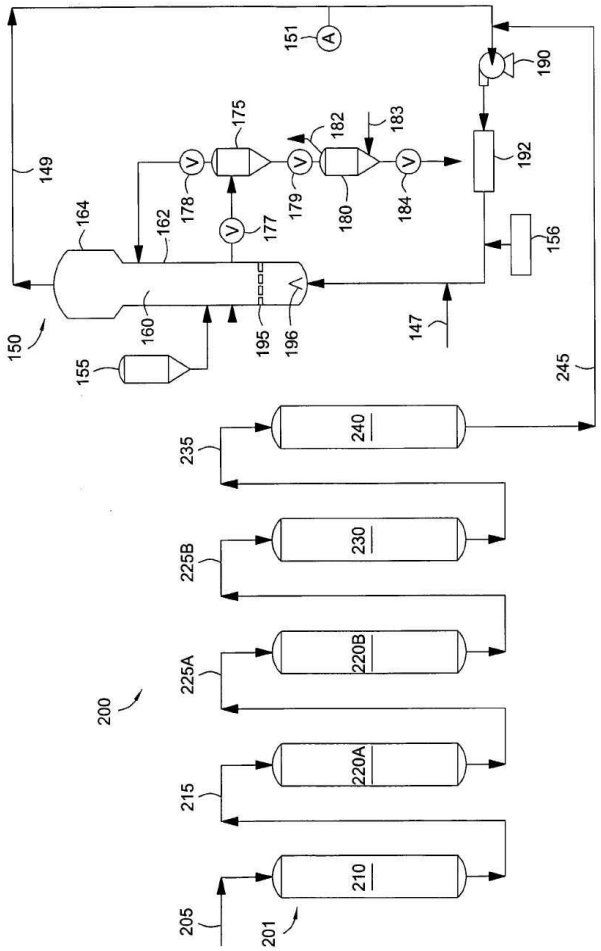
[0013] 도 2는 기술된 하나 이상의 실시양태에 따르는 또다른 예시적인 올레핀 중합 공정을 도시한다.

도면

도면1


151
A
190
175
182
183
149
192
178
179
180
184
164
162
177
156
150
160
195
196
147
145
155
140
125
120
105
101
100

도면2


151
190
175
182
183
149
192
178
179
180
184
164
162
177
156
150
160
195
196
147
155
245
240
235
230
225B
220B
225A
200
220A
215
210
205
201