



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월23일
 (11) 등록번호 10-1129057
 (24) 등록일자 2012년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 4/00 (2006.01) *B01J 19/00* (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7018022
 (22) 출원일자(국제) 2005년02월08일
 심사청구일자 2010년02월02일
 (85) 번역문제출일자 2006년09월05일
 (65) 공개번호 10-2006-0126590
 (43) 공개일자 2006년12월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/050541
 (87) 국제공개번호 WO 2005/079967
 국제공개일자 2005년09월01일
 (30) 우선권주장
 04100578.6 2004년02월13일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US19784121029 A1
 전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
도탈 페트로케미칼스 리서치 펠루이
 벨기에 비-7181 세네페(펠루이) 존 인더스트리엘
 르 씨
 (72) 발명자
레왈레, 앙드레
 벨기에 베-1050 브뤼셀 브테 17 19 아브뉴 잔느
 (74) 대리인
김성기, 김진희

심사관 : 홍순철

(54) 발명의 명칭 **생성물 배출이 최적화된 올레핀 중합 방법**

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 올레핀 반응물, 중합 촉매 및 희석제를 순환시키면서 루프 반응기에 도입하는 단계, 상기 하나 이상의 올레핀 반응물을 중합하여, 주로 액체 희석제 및 고체 올레핀을 포함하는 중합체 슬러리를 제조하는 단계를 포함하는 루프 반응기 내에서 올레핀 중합체를 제조하는 중합 방법으로서, (a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그에서 중합체 슬러리를 침강시키는 단계, 및 (b) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일한 소정 부피의 중합체 슬러리를 상기 세틀링 레그로부터 배출하는 단계의 사이클을 한 번 이상 더 포함하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- 필수적으로 올레핀 반응물, 중합 촉매, 액체 희석제 및 고체 올레핀 중합체 입자를 포함하는 중합체 슬러리를 위한 유로를 정하는 다수의 상호연결된 파이프,
 - 반응기 내로 올레핀 반응물, 중합 촉매 및 희석제를 도입하는 수단,
 - 반응기 내에서 중합체 슬러리의 순환을 유지하기에 적절한 펌프,
 - 반응기의 파이프에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그(settling leg),
- 를 포함하는 올레핀 중합 방법에 적절한 루프 반응기로서,
- 상기 세틀링 레그 내에 침강된 슬러리의 부피를 예측하기에 적절한 하나 이상의 측정 수단, 및
 - 상기 측정 수단 및 상기 세틀링 레그의 밸브에 작동가능하게 연결된 하나 이상의 밸브 조절 수단
- 이 제공된 것을 특징으로 하는 루프 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서, 조절 수단은 상기 밸브의 두 개방(opening) 사이의 간격(interval)에 작용하는 것인 루프 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서, 조절 수단은 상기 밸브의 개방 동안에 작용하는 것인 루프 반응기.

청구항 4

제1항에 있어서, 조절 수단은 밸브의 배출 개구부에 작용하는 것인 루프 반응기.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 세틀링 레그에서 유출되는 슬러리는 제 2 루프 반응기로 직접 주입되는 것인 루프 반응기.

청구항 6

하나 이상의 올레핀 반응물, 중합 촉매 및 희석제를 순환시키면서 루프 반응기에 도입하는 단계,

상기 하나 이상의 올레핀 반응물을 중합하여, 필수적으로 액체 희석제 및 고체 올레핀 중합체 입자를 포함하는 중합체 슬러리를 제조하는 단계

를 포함하는 루프 반응기 내에서 올레핀 중합체를 제조하는 중합 방법으로서,

(a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그에 상기 중합체 슬러리를 침강시키는 단계, 및

(b) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피에 상응하며, 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 $\pm 20\%$, 바람직하게는 $\pm 15\%$, 더욱 바람직하게는 $\pm 10\%$, 가장 바람직하게는 $\pm 5\%$ 만큼 차이가 나는, 소정 부피의 중합체 슬러리를 세틀링 레그로부터 배출하는 단계

의 사이클을 한 번 이상 더 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

(a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그에 상기 중합체 슬러리를 침강시키는 단계,

(b) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피를 모니터링하는 단계,

(c) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일한 소정 부피의 중합체 슬러리를 상기 세틀링 레그로부터 배출하는 단계의 사이클을 한 번 이상 포함하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

- (a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그에 상기 중합체 슬러리를 침강시키는 단계,
- (b) 제시된 세틀링 레그가 닫힌 후 제시된 세틀링 레그 내에 소정 부피의 중합체 슬러리가 침강하는 데 필요한 시간(T)을 측정하는 단계,
- (c) 상기 제시된 세틀링 레그로부터 생성물 회수 구역으로의 상기 소정 부피의 침강된 중합체 슬러리의 배출을 개시하는 단계, 및
- (d) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일한 소정 부피의 침강된 중합체 슬러리를 소정 시간(Δt) 동안 상기 세틀링 레그로부터 배출하는 단계의 사이클을 한 번 이상 포함하는 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세틀링 레그로부터 배출되는 중합체 슬러리의 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일하도록, 세틀링 레그의 개방 시간을 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세틀링 레그로부터 배출되는 중합체 슬러리의 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일하도록, 세틀링 레그에 대한 두 배출 간의 시간을 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세틀링 레그로부터 배출되는 중합체 슬러리의 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일하도록, 세틀링 레그의 배출 개구부를 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 레그에 침강된 중합체의 부피를 산출하고, 레그로부터 배출된 부피가 산출된 침강 부피와 실질적으로 동일하도록 흐름 조절 장치의 개구부 및/또는 밸브의 개방 속도를 조절하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 동일한 소정 부피의 중합체 슬러리를 세틀링 레그로부터 배출하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피보다 많은 소정 부피의 중합체 슬러리를 세틀링 레그로부터 배출하는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 올레핀 슬러리 중합을 위해 반응기로부터 중합체 슬러리를 제거하는 데 있어서의 개선에 관한

[0001]

것이다. 본 발명은 또한 침강된 중합체 슬러리의 배출이 최적화된 루프 반응기에서 일어나는 중합 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 에틸렌 중합과 같은 올레핀 중합은 루프 반응기에서 단량체, 희석제 및 촉매 및 임의로 공단량체를 이용하여 빈번하게 수행된다. 상기 중합은 일반적으로 슬러리 조건에서 수행되며, 생성물은 일반적으로 고체 입자로 구성되고 희석제 내 현탁액이다. 상기 반응기 내 상기 슬러리 내용물은 액체 희석제 내 중합 고체 입자의 유효한 현탁액을 유지하기 위하여 펌프로 계속적으로 순환된다. 상기 생성물은 상기 생성물을 회수하기 위해 회분식 원리로 작동하는 세틀링 레그에 의해 종종 제거된다. 세틀링 레그는 생성물 슬러리로서 최종적으로 회수되는 슬러리의 고체 농도를 증가시키기 위해 사용된다. 상기 생성물은 또한 다른 반응기로 이동되거나 증발 관을 통해 희석제 및 반응되지 않은 단량체의 대부분이 증발되고 재활용되는 증발 탱크로 배출된다. 이러한 재활용은 중간 정제를 하거나 또는 하지 않고 상기 반응기로의 재압축 및 재주입을 통해 이루어질 수 있다. 중요한 실행상의 비용은 이러한 유동성 폐기물 재활용에 관련된 것이다. 상기 중합체 입자는 건조되고, 첨가제가 첨가될 수 있고 최종적으로 상기 중합체는 압출되고 펠렛화된다. 이러한 기술은 매년 이렇게 생산되는 수 백만톤의 에틸렌 중합체로 국제적 성공을 누렸다.
- [0003] 회수된 중합체의 양이 재활용되어야 하는 유동성 폐기물의 양에 대하여 최대화될 경우 세틀링 레그의 거동이 최적이 되므로, 상기 재활용 비용은 소정 생산물에 대해 최소화될 수 있다. 전통적으로, 설비의 작동은 각 레그가 배출될 경우 동등한 압력 강하를 주기 위해 모든 세틀링 레그로부터 같은 양의 슬러리를 배출하도록 하는 것을 기본으로 하지만, 이러한 작동은 최적과는 거리가 멀 수 있다.
- [0004] 전형적인 세틀링 레그에의 다양한 변형은 알려져 있다. 예를 들어, WO 01/05842는 계속적으로 슬러리를 제거하도록 개조된 것이 특징인 도관의 출구 구간에서 채널에 의해 도관 내 슬러리의 유동성 배출로부터 농축된 슬러리를 제거하는 기구를 기술한다.
- [0005] EP 0891990는 생성물 슬러리가 연속적인 생성물 제거, 특히 반응기에 제공된 길고 중공 부속물을 통해 회수되는 올레핀 중합 방법을 기술한다. 상기 중공 부속물은 가열된 증발 관과 직접 연결되고 그에 따라 생성물 슬러리의 연속적인 제거를 위해 변형된다.
- [0006] 그러나 상기-기술된 기구 및 방법은 많은 양의 희석제 및 단량체와 같은 다른 반응물을 여전히 포함하는 반응기로부터 현탁액이 회수되는 단점이 있고, 이후의 중합체 입자로부터의 분리 및 상기 반응기 내 그것을 재이용할 목적을 위해 처리될 필요가 있다.
- [0007] 그러므로 본 발명의 목적은 침강된 중합체 슬러리의 배출이 최적화되는 루프 반응기에서 일어나는 중합 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 상기 중합체 슬러리의 침강 효율 및 이것의 배출이 최적화되는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 최적화된 배출을 이용함으로써 소정의 중합체 생산물에서의 유동성 폐기물 처리량을 감소시키는 것이다. 최적화된 세틀링 레그를 가진 루프 반응기를 제공하는 것은 또 다른 목적이다.
- [0008] 발명의 개요
- [0009] 본 발명의 목적들은 본 발명에 따른 방법 및 장치에 의해 달성된다.
- [0010] 그러므로 본 발명은 하나 이상의 올레핀 반응물, 중합 촉매 및 희석제를 순환시키면서 루프 반응기에 도입하는 단계, 상기 하나 이상의 올레핀 반응물을 중합시켜 주로 액체 희석제 및 고체 올레핀 중합체 입자를 포함하는 중합체 슬러리를 제조하는 단계를 포함하고,
- [0011] (a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그에 상기 중합체 슬러리를 침강시키는 단계,
- [0012] (b) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피를 모니터링하는 단계, 및
- [0013] (c) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일한 소정 중합체 슬러리를 상기 세틀링 레그로부터 배출하는 단계
- [0014] 의 사이클을 한 번 이상 더 포함하는 루프 반응기 내에서 올레핀 중합체를 제조하는 중합 방법에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명은 또한 주로 올레핀 반응물, 중합 촉매, 액체 희석제 및 고체 올레핀 중합체 입자를 포함하는 중합체 슬러리를 위한 유로를 정하는 다수의 상호연결된 파이프, 올레핀 반응물, 중합 촉매 및 희석제를 상기 반응기로

도입하기 위한 수단, 상기 반응기에서 순환 상태에 있는 중합체 슬러리를 유지하기 위한 적절한 펌프, 상기 반응기의 파이프들에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그,

- [0016] 예를 들어 뉴럴 네트워크를 비롯한 수학적 또는 통계적 모델화 기술과 같은 상기 세틀링 레그 내부에 침강된 슬러리의 부피를 예측하기에 적절한 하나 이상의 측정 수단, 및
- [0017] 상기 측정 수단 및 상기 세틀링 레그의 밸브에 작동가능하게 연결되어 있는 하나 이상의 밸브 조절 장치를 포함하는 올레핀 중합 방법을 위한 적절한 루프 반응기를 제공한다.
- [0018] 를 포함하는 올레핀 중합 방법을 위한 적절한 루프 반응기를 제공한다.
- [0019] 본 발명에 따른 방법 및 반응기는 세틀링 레그로부터 생성물 회수 구역으로의 최적화된 침강된 슬러리의 배출을 가능하게 하는 방법과 같은 선행 기술 이상의 몇몇 장점을 나타낸다. 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피는 상기 루프 반응기의 상기 세틀링 레그의 위치 및 그것의 기하학적 특성에 따라 세틀링 레그 각각에서 다를 수 있다. 본 발명의 방법은 상기 세틀링 레그가 최소의 추가적인 중합체 제조를 위해 유동성 재활용 부분에 심각한 과부하를 발생시킬 수 있는 침강되지 않은 슬러리의 연속적인 배출없이 각 배출에서 침강된 물질을 완벽하게 없애도록 할 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 임의의 침강된 중합체도 종결된 시간에 세틀링 레그에 남지 않도록 할 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 세틀링 레그가 막힐 위험을 확실히 감소시킨다. 실제로 이러한 막힘은 종종 상기 세틀링 레그 내 활성 중합 조건 하에서 남아있는 침강된 슬러리의 대량 중합 때문에 발생하며, 열 제거 특성이 양호하지 않다.
- [0020] 본 발명은 또한 하기에 자세히 개시될 것이다. 설명은 단지 예시의 방법에 의해 주어지지만 본 발명을 제한하지 않는다. 참조 번호는 본 원에 첨부된 도면과 연관이 있다.

발명의 상세한 설명

- [0024] 본 발명에 따른 중합 방법은 액체 매질에 현탁된 미립자 고체의 슬러리를 포함하는 폐기물을 생산하는 임의의 방법에 적합하다. 이러한 반응방법은 입자 형태 중합로서 당업계에 알려진 방법을 포함하나 한정되지 않는다.
- [0025] 본 발명은 통상 반응 희석제 및 미반응 반응물인 중합 폐기물이 액체 매질에 현탁된 입자 중합체 고체의 슬러리로 형성되는, 중합체, 더욱 특별하게 폴리에틸렌 생산을 위해 루프 반응기에서 발생하는 중합 방법에 특히 적절하다.
- [0026] 본 발명은 중합될 단량체를 포함하는 희석제 내 하나 또는 몇몇 C₂ 내지 C₈ 올레핀과 같은 올레핀의 촉매적 중합 또는 공중합, 상기 루프 반응기 내에서 형성된 중합체가 제거되는 곳으로부터 출발 물질이 주입되는 곳으로 순환되는 중합 슬러리를 포함하는 입자 올레핀 중합체의 제조를 위한 중합 방법에 적합하다. 적절한 단량체의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜텐, 부타디엔, 이소프렌, 1-헥센 등과 같은 분자 당 2 내지 8 탄소 원자를 지닌 단량체를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0027] 상기 중합 반응은 50 내지 120℃의 온도, 바람직하게 70 내지 115℃의 온도, 더욱 바람직하게 80 내지 110℃의 온도 및 20 내지 100 바의 압력, 바람직하게 30 내지 50 바의 압력, 더욱 바람직하게 37 내지 45 바의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0028] 바람직한 실시형태에서, 본 발명은 이소부탄 희석제 내 에틸렌의 중합에 특히 바람직하다. 적절한 에틸렌 중합은 에틸렌의 단중합, 에틸렌 및 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 1-데센과 같은 더 높은 1-올레핀 공단량체의 공중합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 공단량체는 1-헥센이다.
- [0029] 에틸렌은 촉매, 임의로 공촉매, 임의로 공단량체, 임의로 수소 및 임의로 다른 첨가제의 존재 하에서 액체 희석제 내에서 중합되며, 그럼으로써 중합 슬러리가 생성된다.
- [0030] 본 원에서 사용된 바와 같이, 상기 용어 "중합 슬러리" 또는 "중합체 슬러리" 또는 "슬러리"는 실질적으로 중합체 고체 입자 및 액상을 최소로 포함하는 다상 조성물을 의미하고 제 3상(가스)이 상기 방법에서 국부적으로 존재하도록 하고, 상기 액상이 연속상으로 존재하도록 한다. 상기 고체는 촉매 및 폴리에틸렌과 같은 중합된 올레핀을 포함한다. 상기 액체는 에틸렌과 같은 용해된 단량체와 함께 이소부탄과 같은 비활성 희석제 및 임의로 하나 이상의 공단량체, 수소와 같은 분자량 조절제, 대전방지제, 오염방지제, 스캐빈저 및 다른 방법상의 첨가제를 포함한다.
- [0031] 적절한 희석제는 당업계에 잘 알려져 있으며 비활성이거나 또는 주로 최소의 비활성인 탄화수소 및 반응 조건 하의 액체를 포함한다. 적절한 탄화수소는 이소부탄, n-부탄, 프로판, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 이소헥산

및 n-헥산이고, 이소부탄이 바람직하다.

- [0032] 적절한 촉매는 당업계에 잘 알려져 있다. 적절한 촉매의 예는 실리카에 부착된 산화크롬, "지글러" 또는 "지글러-나타" 촉매와 같이 당업계에 알려진 촉매를 포함하는 유기금속 촉매, 메탈로센 촉매 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 본 원에서 사용된 상기 용어 "공촉매"는 촉매와 결합하여 사용되어 중합 반응 동안 촉매의 활성을 향상시킬 수 있는 물질을 의미한다.
- [0033] 상기 중합 슬러리는 굵은 관을 통해 연결된 수직 재킷형 파이프와 같은 상호연결된 다수의 파이프를 포함하는 루프 반응기 내에서 순환상태로 유지된다. 상기 중합 열은 상기 반응기의 재킷 내에서 순환하는 냉각수를 통해 뽑아낼 수 있다. 상기 중합은 본 발명에 의해, 병렬적 또는 직렬적으로 사용될 수 있는 단일 또는 둘 이상의 루프 반응기에서 수행될 수 있다. 상기 반응기는 액체 포화 방식에서 작동되도록 한다. 상기 반응기가 직렬적으로 사용될 경우 이들은 예를 들어 제 1 반응기의 하나 이상의 세틀링 레그를 통하는 방법과 같은 방법으로 연결될 수 있다. 제조된 중합체는 상기 반응기의 본체 내 중합체의 농도에 대하여 상기 고체 함량이 증가하는 하나 이상의 세틀링 레그를 통해 일부 희석제를 따라 상기 루프 반응기로부터 배출될 수 있다.
- [0034] 세틀링 레그는 상기 "생성물 회수 구역"과 연속적이고 유동적인 연결 관계에 있을 수 있다. 본 원에서 사용된 "생성물 회수 구역"은 가열된 또는 가열되지 않은 증발 관, 증발 탱크, 사이클론, 여과기 및 연결된 증기 회수 및 고체 회수 시스템 또는 또 다른 반응기로의 또는 수 개의 반응기가 직렬적으로 연결된 경우 상기 다른 반응기로의 수송관을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0035] 세틀링 레그의 다운스트림(downstream)에 어떤 반응기도 존재하지 않을 경우, 상기 방출된 슬러리는 감압되고 예를 들어 가열된 또는 가열되지 않은 증기관에서 상기 중합체 및 상기 미반응 단량체 및/또는 공단량체 및 희석제가 분리되는 증발 탱크로 수송될 수 있다. 상기 중합체의 가스 제거는 제거관에서 더욱 완성될 수 있다.
- [0036] 세틀링 레그의 다운스트림에 하나 이상의 반응기가 존재할 경우, 상기 배출된 슬러리는 수송관을 통해 다음 반응기로 이동된다. 이동은 압력이 상기 세틀링 레그의 배출구에서의 압력보다 낮을 때 다운스트림 반응기 내 슬러리가 주입되면서 가능해진다.
- [0037] 본 발명은 상기에서 특히 기술한 바와 같은 루프 반응기 내에서 올레핀 중합체를 제조하기 위한,
- [0038] (a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그에 상기 중합체 슬러리를 침강시키는 단계,
- [0039] (b) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피를 모니터링하는 단계, 및
- [0040] (c) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일한 소정 부피의 중합체 슬러리를 상기 세틀링 레그로부터 배출하는 단계
- [0041] 의 사이클을 한 번 이상 더 포함하는 중합 방법에 관한 것이다.
- [0042] 본 원에서 사용된 상기 용어 " 실질적으로 동일한"은 제시된 세틀링 레그에 침강된 슬러리 부피 ± 20 부피%와 동일함을 의미한다.
- [0043] 본 원에서 사용된 상기 용어 "동일한"은 제시된 세틀링 레그에 침강된 슬러리 부피 ± 5 부피%와 동일함을 의미한다.
- [0044] 본 발명의 일 실시형태에서, 중합체 슬러리의 소정 부피는 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 제시된 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 동일한 만큼 배출될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 중합체 슬러리의 소정 부피는 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피보다 많이 배출될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 상기 방법은 세틀링 레그로부터 생성물 회수 구역으로의 침강된 슬러리의 최적 배출을 가능하게 하는 것과 같은 선행 기술에 비하여 장점이 있다. 본 방법은 세틀링 레그가 최소의 부가적 중합체 생성물을 위해 유동성 재활용 구간에 심각한 과부하를 일으키는 비침강된 슬러리를 실제로 배출하지 않고 각 배출에서 침강된 물질을 완벽하게 배출하도록 한다.
- [0046] 일 실시형태에서, 본 방법은 (a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그에 상기 중합체 슬러리를 침강시키는 단계, (b) 이전에 제시된 세틀링 레그가 단힌 후 제시된 세틀링 레그에 소정 부피의 중합체 슬러리가 침강하는 데 필요한 시간(T)을 측정하는 단계, (c) 이전에 상기 세틀링 레그가 단힌 후 상기 시간(T)에 상기 제시된 세틀링 레그로부터 생성물 회수 구역으로의 상기 소정 부피의 침강된 중합체 슬러리의 배출을 시작하는

단계, 및 (d) 소정 Δt 동안, 상기 소정 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일한, 상기 소정 부피의 침강된 중합체 슬러리를 상기 세틀링 레그로부터 배출하는 단계의 사이클을 한 번 이상 포함하는 것이 또한 특징이다.

- [0047] 또 다른 실시형태에서, 본 방법은 또한 (a) 상기 반응기에 연결된 하나 이상이 세틀링 레그에 상기 중합체 슬러리를 침강시키는 단계, (b) 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 레그에 침강된 중합체의 부피를 산출하는 단계, 및 (c) 상기 레그로부터 배출된 부피가 상기 산출된 침강된 부피와 실질적으로 동일하도록 밸브의 개방 속도 및 /또는 유속 조절 장치의 개구부를 조절하는 단계의 사이클을 한 번 이상 포함하는 것이 특징이다.
- [0048] 본 발명의 일 실시형태에 따라, 상기 방법은 세틀링 레그로부터 배출된 중합체 슬러리의 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일하도록 상기 세틀링 레그의 개방 시간을 조절하는 단계를 포함한다.
- [0049] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따라, 상기 방법은 세틀링 레그로부터 배출된 중합체 슬러리의 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일하도록 상기 세틀링 레그에 대한 두 배출 간의 시간을 조절하는 단계를 포함한다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따라, 상기 방법은 세틀링 레그로부터 배출된 중합체 슬러리의 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일하도록 상기 세틀링 레그의 배출 개구부를 조절하는 단계를 포함한다.
- [0051] 본 방법은 전통적인 단일 또는 이중 루프 반응기에서 적절하게 수행될 수 있다. 단일 루프 반응기의 경우에서 본 발명은 재활용 흐름의 처리를 촉진한다. 이중 루프 반응기의 경우에서 본 발명은 공단량체의 제 2 반응기로의 수송을 최소화한다. 본 발명은 각각의 세틀링 레그 내 침강 특성 및 상기 레그 내부의 침강된 슬러리의 부피를 추적하기에 적절한 알맞은 측정 수단 및 상기 반응기의 상기 세틀링 레그와 작동되게 연결된 밸브 조절 수단을 포함하는 단일 및 이중 루프 반응기를 또한 포함한다.
- [0052] 도면을 참고하여, 도 1은 본 발명에 사용되기 위한 루프 반응기(1)의 예를 도식적으로 예시한다. 상기 루프 반응기(1)는 다수의 상호연결된 파이프(9)를 포함한다. 4개 이상의 파이프, 예를 들어 4 내지 20개의 수직 파이프와 같이 적거나 또는 많은 파이프가 장착될 수 있는 상기 루프 반응기(1) 6개의 수직 파이프를 갖는 것으로 예시하면 이해가 될 것이다. 상기 파이프 단편의 수직 단면(9)은 바람직하게 재킷(10)과 함께 제공된다. 중합 열은 상기 반응기의 이같은 재킷에서 순환하는 냉각수를 통해 뽑아낼 수 있다. 반응물은 선(3)에 의해 상기 반응기(1)로 도입된다. 임의로 공축매 또는 활성화제와 결합된 촉매는 도관(17)을 통해 상기 반응기(1)로 주입된다. 도 1이 루프 반응기의 단순한 예시이고 상기 회석제, 공단량체, 단량체, 촉매 및 다른 첨가제가 상기 반응기에 개별적으로 들어갈 수 있음이 이해될 것이다. 본 원에서 예시된 바와 같이, 일 바람직한 실시형태에서 촉매는 오직 상기 순환 펌프(2)으로부터 업스트림(upstream)에 도입되고, 회석제, 단량체, 잠재적 공단량체 및 반응 첨가제는 오직 상기 순환 펌프(2)의 다운스트림에만 도입된다.
- [0053] 상기 중합 슬러리는 화살표(6)에 의해 표시되는 바와 같이 축방향 흐름 펌프(2)와 같은 하나 이상의 펌프에 의해 상기 루프 반응기를 통해 방향성 있게 순환된다. 상기 펌프는 전기 모터(5)에 의해 돌아갈 수 있다. 본 원에서 사용된 상기 용어 "펌프"는 예를 들어 피스톤 또는 일련의 회전 임펠러(4)를 통해 압축구동, 유체의 압력 상승으로부터의 임의의 장치를 포함한다.
- [0054] 상기 반응기(1)는 상기 반응기(1)의 파이프(9)에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그(7)와 함께 제공된다. 비록 단지 5개의 세틀링 레그(7A 내지 7E)가 도 1에 예시되지만, 본 방법은 하나 이상의 세틀링 레그를 포함하는 루프 반응기를 포함한다. 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 루프 반응기는 1 내지 20개의 세틀링 레그, 바람직하게는 4 내지 12개의 세틀링 레그, 더욱 바람직하게는 6 내지 10개의 세틀링 레그를 포함한다.
- [0055] 상기 세틀링 레그(7)은 바람직하게 분리 밸브(19)와 함께 제공된다. 상기 밸브(19)는 예를 들어 볼 밸브일 수 있다. 이같은 밸브(19)는 정상 상태에서 열리고 예를 들어 작동 중 세틀링 레그를 분리하기 위해 닫힐 수 있다. 상기 밸브는 상기 반응기 압력이 선택된 값 밑으로 떨어지면 닫힐 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 세틀링 레그는 생성물을 제거 또는 방출하는 밸브(15)와 함께 제공된다. 상기 방출 밸브(15)는 임의의 밸브 형태일 수 있으며, 완전히 열렸을 경우 중합체 슬러리를 연속적 또는 정기적으로 방출시킨다. 상기 세틀링 레그(7)에 침강된 중합체 슬러리는 하나 이상의 생성물 회수 선(8), 예컨대 생성물 회수 구역을 통해 제거될 수 있다.

- [0057] 본 발명에 사용될 수 있는 상기 배출 밸브(15)는 밸브가 완전히 열렸을 경우 중합체 슬러리의 연속적 또는 정기적으로 방출시킬 수 있는 임의의 밸브 형태일 수 있다. 앵글 밸브 또는 볼 밸브가 적절하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 밸브는 고체 물질이 상기 밸브의 주 본체 부분에 축적되거나 침전되는 것을 방지하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 상기 배출 밸브의 상기 형태 및 구조는 필요에 따라 당업자에 의해 선택될 수 있다.
- [0058] 고체 루프 반응기(1)는 상기 레그 및/또는 상기 반응기에 위치하는 하나 이상의 또한 각 세틀링 레그에서 침강 특성을 예측하는 측정 수단(21), 및 상기 측정 수단(21) 및 상기 세틀링 레그(7)의 상기 밸브(15)와 능률적인 신호전달 관계에 있는 밸브 조절 수단(22)를 또한 포함한다. 임의의 전통적인 측정 장치는 상기 세틀링 레그(7)에 침강된 중합체 슬러리의 부피를 예측하는 데 사용될 수 있으며, 제시된 세틀링 레그에 소정 부피가 도달하면 신호를 상기 밸브 조절 수단(22)로 전달하여 예를 들어 침강된 부피가 배출되도록 한다. 적절한 장치의 예는 γ 선 밀도 계량기, 또는 레벨 방사선촬영 장치 또는 소노메트릭 측정 장치를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 그와 같은 측정들은 상기 밸브 조절 수단으로 직접 전달되거나 또는 결과를 상기 밸브 조절 장치로 전달시키는 수학적 또는 통계적 모델로 투입될 수 있다.
- [0059] 도 2는 도 1의 상기 루프 반응기(1)의 단면을 예시한다. 두 개의 세틀링 레그(7A 및 7B)는 상기 반응기의 단면, 상기 세틀링 레그(7A)는 접촉 지역(13A) 및 상기 세틀링 레그(7B)는 접촉 지역(13B)에 연결되었다. 상기 세틀링 레그(7A 및 7B)는 또한 각각 임의의 부피 V1 및 V2로 예시된다. 상기 반응기의 굽은 단면(11)에 위치한 상기 세틀링 레그(7A)는 상기 반응기의 굽은 부분에 위치한 상기 세틀링 레그(7B)의 지름(D2)와 같은 지름(D1)을 가질 수 있다. 그러나, 선(18)에 의해 수평선(12)로부터 한계가 정해지는 각 α (16)에 의해서 특징지어지기 때문에, 상기 세틀링 레그(7A)는 세틀링 레그(7B)와 비교하여 침강 특성이 다르다. 상기 파이프(9)의 굽은 부분에서 이것의 위치는 소정 시간(T) 동안 세틀링 레그(7B)와 비교하여 세틀링 레그(7A)에 침강된 중합체 슬러리의 양을 변화시킨다. 상기 반응기의 굽은 부분에서 상기 레그(7A)의 위치로 인해, 상기 세틀링 레그는 다른 세틀링 레그와 침강 속도에서 동등하지 않다. 더욱 정확하게, 슬러리가 세틀링 레그의 밑부분에 침강하는 상기 속도는 모든 레그들에서 동일하지 않다.
- [0060] 본 방법의 변수들이 정해지면 각 세틀링 레그에 침강된 슬러리의 부피는 측정 수단(21)를 이용하여 예측될 수 있다. 상기 측정 수단(21)은 상기 침강된 중합체 슬러리의 깊이가 선(14)에 의해 임의로 표시되는 소정 범위를 벗어나면 직접적으로 또는 수학적 또는 통계적 모델을 이용하여 표시할 수 있다. 이 시점에서, 신호는 밸브 조절 수단(22)로 전달된다. 상기 밸브 조절 수단은 다음으로 상기 세틀링 레그의 배출 밸브(15)를 가동시킴으로써 상기 세틀링 레그로부터 침강된 중합체 슬러리의 배출을 조절한다.
- [0061] 상기 세틀링 레그들(7)에서는, 반응기에서 나가는 슬러리가 순환하는 슬러리보다 고체내에서 더 농축되게 하기 위해 중합 슬러리가 옮겨진다. 침강된 상태에서 상기 중합체 고체 입자는 서로 가까이 접촉하고 있기 때문에 이것의 농도는 실제로 될 수 있는 농도만큼 높다. 액체상은 오직 고체의 입자 내 및 입자 간 기공만을 채운다. 본 방법 및 반응기는 상기 세틀링 레그들로부터 침강된 슬러리의 최적화된 배출을 가능하게 하고, 그러므로 상기 반응기에 처리되고 재투입되어야 하는 희석제의 양을 제한하게 한다. 전형적으로 침강된 중합체 슬러리는 60 내지 65%의 중합체 입자를 포함하는 반면 상기 레그에서 침강되지 않은 슬러리는 30 내지 45%의 중합체 입자를 포함한다.
- [0062] 본 발명의 일 실시형태에 따라, 침강된 중합체 슬러리의 소정 부피가 시간(T)에 제시된 세틀링 레그에 도달하면, 특정 레그의 배출이 개시된다. 상기 세틀링 레그는 상기 소정 부피의 배출이 완료되는데 필요한 시간 Δt 동안 작동한다.
- [0063] 상기 부피(V)는 상기 제시된 세틀링 레그의 개방 시간을 조정함으로써 효율적으로 배출될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 상기 부피(V)는 상기 레그로부터 배출되는 부피를 상기 부피(V)로 한정하기 위하여 상기 제시된 세틀링 레그의 배출구를 조정함으로써 효율적으로 배출될 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 침강된 슬러리가 상기 세틀링 레그에서 최적 소정 부피에 도달하면, 상기 세틀링 레그로부터 상기 침강된 중합체 슬러리의 배출이 개시된다.
- [0064] 소정 세틀링 레그의 배출구를 조절하는 단계는 배출 밸브의 개방 크기를 줄이거나 또는 넓히는 단계, 또는 상기 배출 밸브의 다운스트림에 조절가능한 더 작은 개구부 또는 더 작은 개구부의 축소 가능한 또 다른 흐름 조절 장치를 첨가하는 단계를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0065] 본 방법은 일 시간(T)에 세틀링 레그에 침강된 슬러리의 부피를 결정할 수 있는 임의의 측정 수단을 포함한다. 모니터링하는 단계는 레벨 방사선촬영 수단 및 γ 선 탐침 또는 모델의 이용으로 이루어진 군으로부터 선택된 측

정 수단을 이용함으로써 수행될 수 있다.

- [0066] 상기 정착된 중합체 슬러리의 상기 세틀링 레그로부터 배출 밸브를 통한 생성물 회수 구역으로의 배출은 상기 세틀링 레그로부터 배출되는 부피가 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일한 방법에서 수행된다.
- [0067] 본 발명에 따라, 상기 배출 밸브의 작동은 예를 들어 상기 부피 조절 수단(21)과 작동가능하게 연결된 밸브 조절 수단(22)에 의해 조절된다. 상기 밸브 조절 수단(22)는 상기 중합체 슬러리의 연속적 또는 정기적 배출을 허용하기 위한 상기 세틀링 레그의 소정 빈도 및 서열에서의 정기적 개방의 조절 및 조절을 가능하게 한다. 압력 조절기 및 흐름 조절기, 흐름 변환기 및 흐름 센서와 같은 다른 조절 수단이 배출 방법을 추가적으로 미조절하는 데 이용될 수 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 상기 방법 및 반응기는 추가적인 침강되지 않은 슬러리의 배출 없이 소정 세틀링 레그로부터 침강된 중합체 슬러리의 배출을 최적화함으로써 재활용된 회석제의 양을 감소시키고, 더 나아가 작동 비용을 감소시키는 장점을 제공한다.
- [0069] 또 다른 실시형태에서, 본 발명에 따른 루프 반응기는 상기 세틀링 레그와 상기 반응기 파이프 간의 접촉 지역이 수평선과 0° 내지 60° 범위 내의 각도 α 를 이루는 세틀링 레그를 포함한다.
- [0070] 본 발명은 또한 하나 이상의 세틀링 레그의 유효한 부피 또는 침강 속도가 최소한 또 다른 세틀링 레그의 유효한 부피 또는 침강 속도와 실질적으로 다른, 반응기의 파이프와 연결된 둘 이상의 세틀링 레그를 포함하는 올레핀 중합 방법에 적합한 루프 반응기를 포함한다.
- [0071] 본 원에서 사용된 바와 같이 상기 용어 "유효한 부피"는 상기 반응기 내 동일한 순환 조건 하에서 침강이 연속적으로 이루어질 때 세틀링 레그 내에 침강될 수 있는 중합체 슬러리의 부피를 의미한다. 이러한 유효한 부피는 상기 레그의 윗부분에서 만들어지는 난류가 상기 레그의 윗부분에 침강되는 것을 방해하기 때문에 총 세틀링 레그 부피 보다 더 적을 수 있다.
- [0072] 본 원에서 사용된 바와 같이, 상기 용어 침강 속도는 상기 침강된 부피가 앞서 정한 유효한 부피의 50%일 경우 단위 시간 당 소정 세틀링 레그에 침강될 수 있는 현 제조된 중합체의 부피를 의미한다.
- [0073] 본 원에서 사용된 바와 같이 상기 용어 "실질적으로 다른"은 2% 이상의 차이를 의미한다.
- [0074] 본 발명은 또한 각 세틀링 레그에서 실질적으로 다른 침강 속도 및/또는 침강 부피를 얻기 위함과 같이 변형 및/또는 설계된 세틀링 레그를 가진 상기에서 설명한 바와 같은 루프 반응기를 포함한다.
- [0075] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 루프 반응기는 상기 반응기의 파이프의 내부 지름(D_3)의 0.2 내지 0.5배 범위의 내부 지름을 갖는 세틀링 레그를 포함한다.
- [0076] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 상기 루프 반응기의 단면에 연결된 세틀링 레그는 상기 반응기 파이프 단면의 내부 지름의 0.3 내지 0.5배 범위의 내부 지름을 가질 수 있다.
- [0077] 본 발명은 연계적으로 연결된 다중 루프 반응기의 배출에 특히 적절하다.
- [0078] 도 3은 연계적으로 상호연결된 두 개의 단일 루프 반응기(100, 116)를 포함하는 이중 루프 반응기(100/116)를 나타낸다. 두 반응기(100, 116) 모두는 다수의 상호연결된 파이프(104)를 포함한다. 파이프 단편(104)의 수직 단편은 바람직하게 열 재킷(105)과 함께 제공된다. 반응물은 선(107)에 의해 상기 반응기(100)으로 도입된다. 임의로 공촉매 또는 활성화제와 결합된 촉매는 도관(106)을 통해 반응기 100 및 116 하나 또는 둘 모두에 주입될 수 있다. 중합 슬러리는 축방향 흐름 펌프(101)와 같은 하나 이상의 펌프에 의해 화살표(108)에 예시된 바와 같이 상기 루프 반응기(100, 116)에서 방향성을 갖고 순환한다. 상기 펌프는 전기 모터(102)에 의해 가동될 수 있다. 상기 펌프는 일련의 회전 임펠러(103)와 함께 제공될 수 있다. 상기 반응기(100, 116)는 반응기(100, 116)의 파이프(104)에 연결된 하나 이상의 세틀링 레그(109)와 함께 또한 제공될 수 있다. 상기 세틀링 레그(109)는 바람직하게 분리 밸브(110)와 함께 제공될 수 있다. 또한 상기 세틀링 레그는 생성물 유출 또는 배출 밸브(111)와 함께 제공될 수 있거나 또는 다운스트림 단면으로 직접 전달될 수 있다. 상기 반응기(100)의 상기 세틀링 레그(109)의 출구의 다운스트림, 상기 세틀링 레그(109)에 침강된 중합체 슬러리가, 바람직하게는 피스톤 밸브(115)를 통해 다른 반응기(116)로 수송되도록 하는 수송선(112)이 제공될 수 있다. 다중 루프 반응기가 병렬 구조로 사용되어야만 할 경우는 상기 수송선(112)을 따라, 3-방향 밸브(114)가 흐름을 생성물 회수 구역으로 돌릴 수 있다. 반응기(116)의 세틀링 레그(109)에 침강된 중합체 슬러리는 하나 이상의 생성물 회수선(113)

을 통해, 예컨대 생성물 회수 구역으로 제거될 수 있다.

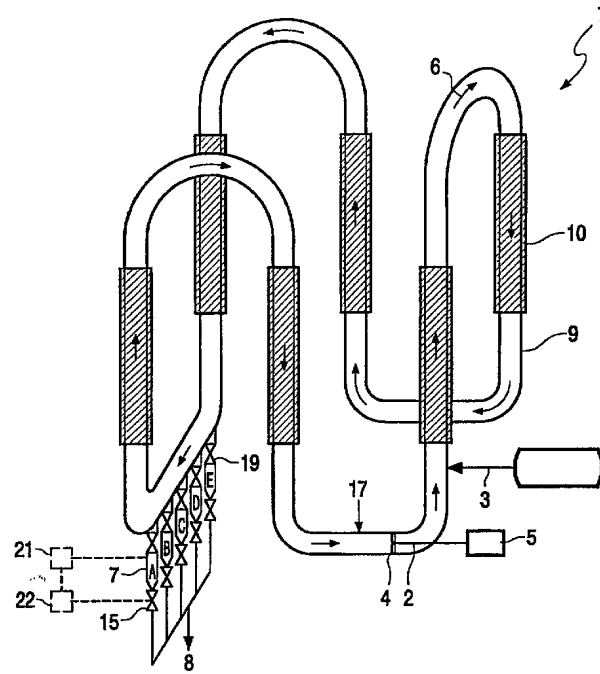
- [0079] 반응기(100) 및 (106) 모두 및/또는 그들 각각의 세틀링 레그는 또한 직접적또는 밸브 조절 수단(220)과 작동가능하게 전달상태에 있는 수학적 또는 통계적 모델을 통해 측정 수단(210)과 작동가능하게 연결되어 있다.
- [0080] 본 발명은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 서로 다른 형태의 측정 수단 및 밸브 조절 수단을 포함한다. 본 발명은 또한 정보 전달을 위한 기계적, 유압적 또는 다른 신호 수단에 적용가능하다. 대부분 모든 조절 시스템에서 전기적, 공기압, 기계적 또는 유압적 신호의 일부 조합에 사용될 것이다. 그러나, 사용상에서 방법 및 장치와 양립할 수 있는, 신호 전달의 임의의 다른 형태의 사용은 본 발명의 범주에 들어간다.
- [0081] 정기적인 배출 방법의 작동 및 조절은 장치의 전기적 아날로그, 디지털 전기적, 공기압, 유압적, 기계적 또는 다른 유사한 형태 또는 하나 이상의 이러한 장치 형태의 조합을 이용하여 실행될 수 있다. 계산 수단은 본 발명의 바람직한 실시형태에서 상기 방법의 변수들을 작동시키고 조절하기 위해 사용된다. 컴퓨터 또는 계산 장치의 다른 형태가 본 발명에서 사용될 수 있다.
- [0082] 본 발명은 또한 상기 세틀링 레그의 배출 밸브에 효과적으로 연결된 방법 조절기를 포함하는 계산 수단에 관한 것이다.
- [0083] 본 방법들 및 반응기들은 다른 기간 중의 다른 시간에 각 세틀링 레그의 배출을 하게 함으로써, 상기 배출된 부피가 추가적인 침강되지 않은 슬러리의 실질적인 배출 없이 상기 레그의 이전의 중합체 슬러리 배출 이후에 상기 세틀링 레그에 침강된 중합체 슬러리의 부피와 실질적으로 동일하게 하기 위해 상기 레그로부터 방출된 중합체 슬러리의 부피가 조절된다.
- [0084] 각 세틀링 레그의 배출 밸브의 개방 지속기간을 조절하는 단계는 (a) 상기 루프 반응기에의 각 세틀링 레그의 위치, 및/또는 (b) 각 세틀링 레그의 기하학적 특성, 및/또는 (c) 각 세틀링 레그 내 침강된 중합체 슬러리의 부피에 작용을 받을 수 있다.
- [0085] 이것은 추가적인 침강되지 않은 슬러리의 배출 없이 소정 세틀링 레그로부터 침강된 중합체 슬러리의 방출을 최적화함으로써 재활용되는 희석제의 양을 감소시키고, 또한 작동 비용을 감소시키는 장점이 증명된다.
- [0086] 비록 본 발명이 특정 바람직한 변화를 참고하여 상당히 자세히 기술되었으나, 다른 변형도 가능하다. 그러므로, 부가된 청구항의 사상과 범위는 본 원에서 기술된 바람직한 변화에 한정되지 않는다.

도면의 간단한 설명

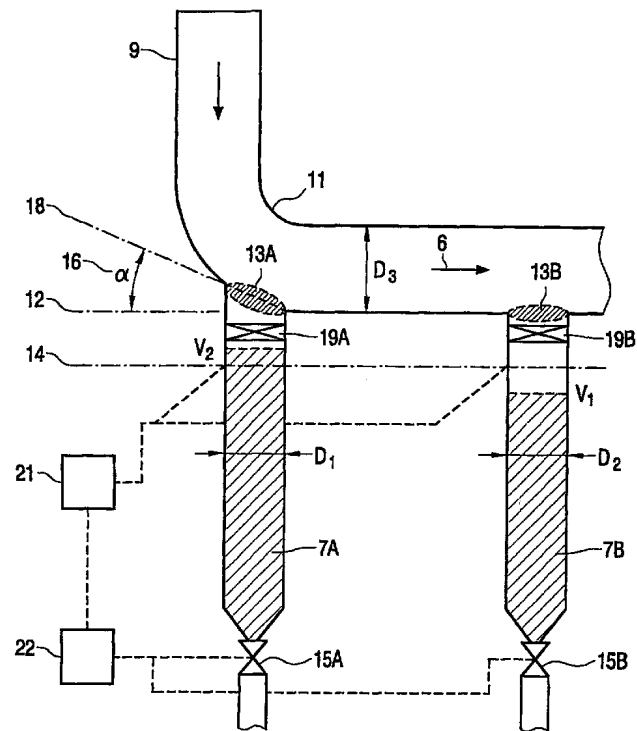
- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 단일 루프 중합 반응기의 도식적 표현을 나타낸다.
- [0022] 도 2는 수평선으로부터 서로 다른 각 α 를 갖는 단면과 연결된, 상기 단면에 위치한 두 개의 세틀링 레그를 보여주는 상기 도 1의 루프 반응기 단면의 도식적인 횡단면적 측면도이다.
- [0023] 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 이중 루프 중합 반응기의 도식적 표현을 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

