



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월09일  
(11) 등록번호 10-1081670  
(24) 등록일자 2011년11월02일

(51) Int. Cl.

B01J 19/18 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7018026

(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년02월14일

심사청구일자 2009년03월19일

(85) 번역문제출일자 2006년09월05일

(65) 공개번호 10-2006-0126591

(43) 공개일자 2006년12월07일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/050625

(87) 국제공개번호 WO 2005/077522

국제공개일자 2005년08월25일

(30) 우선권주장

04100570.3 2004년02월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

04100597.6 2004년02월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

US20030114608 A1

US5098677 A

US4619901 A

US3726845 A

전체 청구항 수 : 총 30 항

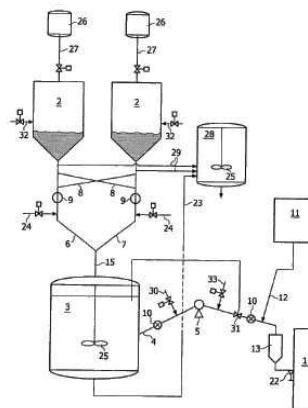
심사관 : 원용준

(54) 촉매 슬러리의 제조 및 중합 반응기로의 공급을 위한 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 촉매를 생성하고, 이를 에틸렌 슬러리 루프 중합 반응기에 공급하기 위한 장치, 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로의 촉매 슬러리의 주입을 조절하기 위한 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 중합 반응기로의 촉매 공급의 최적화를 위한 방법에 관한 것이다. 회석된 촉매는 상기 반응기(1)내의 반응물의 농도에 따라서 조절 가능한 막 펌프(5)를 사용하여 반응기(1)로 전달된다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기를 포함하는 촉매 슬러리를 생성하고 이를 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기(1)에 공급하기 위한 장치:

- 탄화수소 희석제 또는 광유중에 현탁된 고형 촉매 입자로 이루어진 농축된 촉매 슬러리를 수용하기 위한 1 이상의 저장 용기(2),
- 중합 반응에 사용하기 위한 농도를 갖는 희석된 촉매 슬러리를 수용하기 위한 혼합 용기(3)로서, 상기 저장 용기(2)로부터 상기 혼합 용기(3)로 상기 촉매 슬러리를 전달하기 위한 1 이상의 도관에 의하여 상기 저장 용기(2)에 연결되어 있고, 희석된 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기(3)로부터 상기 중합 반응기(1)에 전달하기 위한 1 이상의 도관이 제공되는 혼합 용기(3), 및
- 상기 희석된 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기(3)로부터 상기 중합 반응기(1)로 전달하기 위하여 상기 혼합 용기(3)를 상기 중합 반응기(1)에 연결시키는 1 이상의 도관(4)으로써, 각각의 도관에는 상기 중합 반응기(1)로 상기 슬러리를 펌핑시키기 위한 막 펌프(5)가 제공되며, 이는 상기 중합 반응기(1) 중의 반응물의 농도에 따라 조절이 가능한 것인 1 이상의 도관(4).

### 청구항 2

제1항에 있어서, 촉매 슬러리를 상기 저장 용기(2)로부터 상기 혼합 용기(3)에 전달하기 위한 1 이상의 도관은 희석제 주입 수단을 포함하는 것인 장치.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 슬러리를 상기 저장 용기(2)로부터 상기 혼합 용기(3)로 전달하기 위한 상기 1 이상의 도관은 촉매 슬러리를 제1의 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 전달하기 위한 제1의 도관(6)을 포함하며, 이러한 제1의 도관은, 상기 제1의 도관(6)을 제2의 도관(7)과 연결하는 라인(8)을 통하여 상기 촉매 슬러리를 제2의 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)에 전달하기 위한 제2의 도관(7)과 상호교환 가능한 것인 장치.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 촉매 슬러리를 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 전달하기 위한 상기 도관(6,7)에는 각각 연결 라인(8)의 하류에 제공된 계측 밸브(9)가 제공되는 것인 장치.

### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 슬러리를 상기 저장 용기(2)로부터 상기 혼합 용기(3)에 전달하기 위한 상기 1 이상의 도관 각각은 펌프(50)를 포함하는 것인 장치.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 농축된 촉매 슬러리를 상기 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 전달하기 위한 각각의 도관에 제공된 상기 펌프(50)는 추진 공동형 펌프(progressive cavity pump)를 포함하는 것인 장치.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 희석된 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기(3)로부터 상기 중합 반응기(1)로 전달하기 위한 상기 도관(4)에 제공된 촉매 유속을 측정하기 위한 유속 측정 수단(10)을 더 포함하는 것인 장치.

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 슬러리를 상기 저장 용기(2)로부터 상기 혼합 용기(3)에 전달하기 위한 상기 도관에 제공된 촉매 유속을 측정하기 위한 유속 측정 수단(10)을 더 포함하는 것인 장치.

### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 슬러리를 상기 중합 반응기(1)에 주입하기 이전에, 조촉매가 촉매 슬러리와 접촉되도록 하기 위한 조촉매 공급계를 더 포함하며, 이러한 공급계는 조촉매 저장 용기(11) 및 상기 조촉

매를 전달하기 위하여 이에 연결된 도관(12)을 포함하는 것인 장치.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 도관(4)에는 상기 도관(4)중의 상기 촉매 슬러리와 상기 조촉매의 접촉 시간을 길게 하기 위한 접촉 용기(13)가 제공되는 것인 장치.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합 반응기(1)는 폴리에틸렌을 생성하는데 사용되는 것인 장치.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매는 메탈로센 촉매인 것인 장치.

#### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매는 화학식  $MX_n$ 을 갖는 지글러-나타 촉매이고, 여기서 M은 IV족 내지 VII족으로부터 선택된 전이 금속 화합물이고, X는 할로젠이며, n은 금속의 원자가인 것인 장치.

#### 청구항 14

제9항에 있어서, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물이며, 임의로 할로겐화되며, 화학식  $AlR_3$  또는  $AlR_2Y$ 를 가지며, 여기서 R은 1 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 알킬이며, R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, Y는 수소 또는 할로젠인 것인 장치.

#### 청구항 15

- 1 이상의 저장 용기중의 탄화수소 희석제 또는 광유중에 현탁된 고형 촉매 입자로 이루어진 농축된 촉매 슬러리를 제공하는 단계,
- 중합 반응에 사용하기 위한 농도를 얻기 위하여 상기 농축된 촉매 슬러리를 희석하는 단계로서, 상기 촉매 슬러리는 상기 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달되면서 희석되고, 혼합 용기에서 상기 희석된 촉매 슬러리를 유지하는 단계,
- 임의로, 상기 촉매 슬러리를 상기 저장 용기중에서 추가로 희석하는 단계, 및
- 각각의 도관(4)에 제공된 막 펌프(5)에 의하여, 1 이상의 상기 도관(4)을 통하여 상기 희석된 촉매 슬러리를 조절된 유속으로 상기 혼합 용기(3)로부터 중합 반응기(1)로 펌핑 처리하는 단계를 포함하는, 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기(1)로 촉매 슬러리를 공급하는 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 바이모달 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기(1)로 촉매 슬러리를 공급하는 것인 방법.

#### 청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 혼합 용기(3)중의 상기 촉매 슬러리를 탄화수소 희석제로 0.1 내지 10 중량%의 농도로 희석하는 것인 방법.

#### 청구항 18

제15항 또는 제16항에 있어서, 혼합 용기(3)중의 희석제 및 촉매의 비를 조절하여 조절된 유속으로 상기 촉매 슬러리를 상기 저장 용기(2)로부터 상기 혼합 용기(3)로 전달하는 것을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 19

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 촉매 슬러리를 상기 중합 반응기(1)에 주입시키기 이전에 조촉매를 촉매 슬러리와 접촉시키는 것을 더 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 조촉매를 도관(4)에 존재하는 상기 촉매 슬러리와 접촉시키는 것을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 21

제19항에 있어서, 상기 도관(4)의 체적을 국부적으로 증가시킴으로써 상기 조촉매와, 도관(4)내의 상기 촉매 슬러리의 접촉 시간을 증가시키는 것인 방법.

#### 청구항 22

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 중합 반응기(1) 중의 반응물의 농도를 측정함으로써 혼합 용기(3)로부터 중합 반응기(1)로의 상기 촉매 슬러리의 유속을 조절하는 것을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 23

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기(3)로부터 상기 중합 반응기(1)로 도관을 통하여 조절된 유속으로 연속적으로 공급하는 것을 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 24

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 촉매는 메탈로센 촉매인 것인 방법.

#### 청구항 25

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 촉매는 화학식  $MX_n$ 을 갖는 지글러-나타 촉매이고, 여기서 M은 IV족 내지 VII족으로부터 선택된 전이 금속 화합물이고, 여기서 X는 할로젠이고, n은 금속의 원자가인 것인 방법.

#### 청구항 26

제19항에 있어서, 상기 조촉매는 유기알루미늄 화합물이며, 임의로 할로겐화되며, 화학식  $AlR_3$  또는  $AlR_2Y$ 를 가지며, 여기서 R은 1 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 알킬이며, R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, Y는 수소 또는 할로젠인 것인 방법.

#### 청구항 27

제11항에 있어서, 상기 폴리에틸렌이 바이모달(bimodal) 폴리에틸렌인 것인 장치.

#### 청구항 28

제12항에 있어서, 상기 메탈로센 촉매가 지지된 메탈로센 촉매인 것인 장치.

#### 청구항 29

제22항에 있어서, 상기 반응물이 에틸렌인 것인 방법.

#### 청구항 30

제24항에 있어서, 상기 메탈로센 촉매가 지지된 메탈로센 촉매인 것인 방법.

### 명세서

#### [0001] 발명의 분야

본 발명은 접촉 반응에 관한 것이다. 제1의 구체예에서, 본 발명은 촉매 슬러리의 제조 및 중합 반응기로의 공급을 위한 장치에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 중합 반응기로의 촉매 공급을 조절하기 위한 장치에 관한 것이다. 또다른 구체예에서, 본 발명은 중합 반응기로의 촉매의 공급을 최적화하기 위한 방법에 관한 것이다. 또다른 구체예에서, 본 발명은 중합 반응기로의 촉매 공급을 조절하기 위한 방법에 관한 것이다.

- [0003] 배경
- [0004] 폴리에틸렌 (PE)은 에틸렌 ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) 단량체 및 임의로 고급 1-올레핀 공단량체, 예컨대 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 1-데센을 중합시켜 합성된다. PE는 저렴하며, 안전하고, 대부분의 환경에 대하여 안정하며, 가공하기가 용이하기 때문에, 폴리에틸렌 중합체는 다수의 적용예에서 유용하다. 합성 방법에 의하면, PE는 일반적으로 여러 가지의 유형, 예컨대 LDPE (저 밀도 폴리에틸렌), LLDPE (선형 저 밀도 폴리에틸렌) 및 HDPE (고 밀도 폴리에틸렌)로 분류될 수 있다. 각 유형의 폴리에틸렌은 상이한 성질 및 특성을 갖는다.
- [0005] 올레핀, 예컨대, 에틸렌, 특히 기상 중합 공정에 의한 것의 중합은 촉매 및 임의로, 필요할 경우 사용한 촉매에 따라서 조촉매를 사용한 올레핀 단량체의 중합을 포함하는 것은 공지되어 있다. 폴리올레핀의 생성 및, 특히 폴리에틸렌의 생성에 사용하기에 적절한 촉매는 크롬형 촉매, 지글러-나타 촉매 및 메탈로센 촉매를 포함한다.
- [0006] 중합 반응은 사용한 촉매의 함량에 매우 민감한 것으로 알려져 있다. 반응기로의 예상하지 못하거나 또는 조절되지 못한 촉매 주입은 폭주 반응을 야기하기 때문에 반응기로의 촉매 유입을 조절하는 것이 중요하다. 그러나, 종래의 방법에서 촉매 슬러리를 반응기에 주입시의 주요한 문제점 중 하나는 촉매의 함량 및 주입된 촉매의 유속을 조절하는 것이 곤란하다는 점이다.
- [0007] 종래의 촉매 공급계에 의하면, 촉매는 예를 들면 머드 팟으로부터 직접 얻는 것과 같은 농축된 형태로 또는 희석된 형태로 중합 반응에 제공될 수 있다.
- [0008] 촉매 슬러리를 저장 용기로부터 반응기로 직접 공급하는 것은 반응기로의 촉매의 공급 속도가 적절히 조절될 수 없는 단점을 갖는다. 또한, (농축된) 촉매를 반응기에 직접 공급하는 것을 포함한 경우에는, 촉매 제조 중에 문제가 발생하면 촉매를 반응기에 충분히 투입할 수 있다. 이러한 조절하지 못한 촉매 공급으로 인하여 반응기내에서 폭주 반응이 유발될 수 있다.
- [0009] 게다가, 오일 현탁액중의 촉매가 반응기에 직접 제공될 경우, 사용된 펌프, 일반적으로 추진 공동형 펌프 (progressive cavity pump)는 반응기에 주입되는 촉매의 유속 및 촉매량을 처리할 수 없다. 또한, 새로운 촉매 회분을 이에 공급하기 위해 반응기에 연결시켜야만 할 때마다, 이러한 계는 촉매 주입계에 대한 스위칭을 필요로 한다. 그러므로, 이러한 주입계는 촉매 유속의 최적의 그리고 신뢰할 수 있는 조절을 제공하지 못한다.
- [0010] 희석된 촉매 슬러리를 제조하여 중합 반응에 공급하는 것을 비롯한 여러 가지의 계가 개시되어 있다. 일반적으로, 촉매 슬러리 제조의 경우, 건조 고형 입상 촉매 및 희석제의 혼합물은 철저히 혼합하기 위한 촉매 저장 용기에 배분한다. 그후, 이러한 촉매 슬러리를 통상적으로는 단량체 반응물과 접촉하는 중합 반응 용기에, 일반적으로 고압 조건하에서 직접 전달한다.
- [0011] GB 838,395는 화학 반응에 사용하기 위한 탄화수소 희석제중의 고형 촉매 슬러리의 제조를 위한 방법 및 장치에 관한 것이다. 이러한 방법은 탄화수소 희석제중에서 농축된 촉매 슬러리를 생성하고, 상기 농축된 슬러리를 추가의 희석제와 혼합하고, 상기 혼합물을 반응 구역에 투입하는 것을 포함한다. 이러한 방법에 의하면, 슬러리의 비유전율은 상기 반응 구역에 이를 주입하기 이전에 연속적으로 측정하며, 슬러리의 유전율은 슬러리중의 촉매의 농도에 의존한다.
- [0012] 미국 특허 제3,726,845호에는 펌프가 제공된 도관에 의하여 중합 반응기에 펌핑된 후 용기내에서 촉매 슬러리를 생성하는 계가 개시되어 있다. 또는, 선택된 수의 초 동안 촉매를 유동시킨 후, 선택된 수의 초 동안 희석제를 도관을 통하여 중합 반응기에 유동시켜 상기 형성된 촉매 슬러리 및 희석제를 도관을 통하여 반응기에 공급한다.
- [0013] WO 2004/0264455에는 희석된 촉매 슬러리가 혼합 탱크에서 형성되어 저장 탱크로 전달되며, 여기서는 중합 반응기에 공급되기 이전에 희석된 형태를 유지하는 촉매 슬러리 공급계를 개시하고 있다. 촉매 슬러리를 밸브가 제공된 도관에 의하여 혼합으로부터 저장 탱크에 공급한다. 촉매 슬러리가 혼합 탱크로부터 저장 탱크에 적어도 부분적으로는 중력에 의하여 유동되도록 혼합 탱크는 저장 탱크보다 더 높은 높이에 위치할 수 있어서 혼합 탱크와 저장 탱크 사이에 펌프를 사용할 필요가 없게 된다. 또는, 촉매 슬러리는, 펌프를 사용하지 않거나 또는, 혼합 탱크와 저장 탱크 사이의 압력차를 유지한 높이차에 의하여 탱크들의 사이에서 이동될 수 있다.
- [0014] 미국 특허 제5,098,667호에는 전달을 조절하기 위한 밸브계를 포함하는 도관을 통하여 머드 팟으로부터 희석 용기에 농축된 촉매의 전달을 포함하는 촉매 공급계가 개시되어 있다. 희석된 촉매 슬러리는 도관에 의하여 중합 반응기에 연속적으로 공급된다. 개시된 방법에서, 희석된 슬러리에 포함된 고형 입자의 소정의 유속을 제공하도록 희석된 슬러리의 유속을 조절한다. 연속 촉매 흐름은 묽은 슬러리에 포함된 고형 촉매 입자의 중량 유속의

이론치에 반응하는 소정의 속도로 유지한다. 촉매 입자의 중량 유속 이론치는 반응기로 유동되는 회석된 촉매 슬러리 스트림의 밀도 및 유속의 "온라인" 측정에 그리고, 슬러리를 이루는 액체 회석제 및 고정 촉매 입자의 소정의 밀도에 기초한다.

[0015] 그러나, 전술한 회석된 촉매의 제조 방법이 촉매 흐름의 조절에 대한 개선을 제공하기는 하나, 이는 촉매 유속이 중합 반응기에서의 반응 조건에 따라 신뢰성 있게 조절될 수 없는 단점을 갖는다.

[0016] 회석된 촉매의 제조를 위한 가용 계와 관련된 또다른 문제점은 이러한 계가 비교적 체적이 크며 번거로우며, 때때로 회석된 촉매 슬러리를 저장하기 위한 여러 가지의 탱크를 포함한다는 점이다. 다량의 회석된 촉매의 사용은 다량의 회석제 (즉, 이소부탄)의 사용을 의미한다. 그러나, 이소부탄은 폭발성 화합물로서, 안전상의 문제점이 제기될 수 있다.

[0017] 또한, 중합 공정에서의 촉매 유형의 변경시, 다량의 촉매 물질은 미사용 상태로 잔존할 수 있으며, 이는 폐기하여야만 하는데, 이는 비용이 고가일 뿐 아니라, 심각한 환경 규제와 연관되어 있다. 또한, 촉매의 제거후 체적이 큰 촉매 제조계를 세정하는 비용도 높다.

[0018] 그러므로, 중합 반응기로서의 촉매 공급을 조절하는 개선된 방법을 제공하고자 하는 수요가 당업계에 여전히 존재한다. 특히, 회석된 촉매 슬러리를 루프 반응기에 연속적으로 그리고 신뢰성 있게 전달하는 시스템에 대한 수요도 당업계에 여전히 존재한다.

[0019] 또한, 메탈로센 및 지글러-나타 촉매는 올레핀 중합용 조촉매와 함께 사용되며, 이는 촉매 1 단위당 중합체 1백만 단위 이상으로 중합 효율을 크게 개선시킬 수 있다. 조촉매를 중합 반응기에 유입하는 다수의 기법이 제안되고 있다. 예를 들면, 특정의 기법은 조촉매를 중합 반응기에 직접 유입시키는 것으로 이루어진다. 그러나, 이와 같은 예비접촉이 유효한 촉매-조촉매 혼합물을 제공하기에 특히 바람직하긴 하나, 이러한 기법은 반응기에 유입되기 이전에 조촉매가 촉매와 접촉되도록 하지는 않는다. 또다른 기법은 중합 매체에 투입되기 이전에 촉매와 조촉매를 접촉시키는 것으로 이루어진다. 그러나, 이와 같이 촉매계가 통상적으로 중합 반응의 개시에서의 최대 활성을 갖는 후자의 경우, 용융된 중합체의 응집물 및 고온 반점의 형성을 포함하기 쉬운 폭주 반응을 회피하는 것은 곤란할 수 있다.

[0020] 이러한 점에서, 조촉매와의 예비접촉에서 중합 반응기로서의 촉매 공급을 조절하기 위한 개선된 방법을 제공하는 것에 대한 수요가 당업계에 여전히 존재한다는 결론을 내릴 수 있다.

[0021] 그러므로, 본 발명의 일반적인 목적은 중합 반응기중의 촉매 주입을 최적화하기 위한 개선된 방법 및 장치를 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기에 오일 현탁액 또는 탄화수소 용액 중에 상업적으로 제공되는 촉매의 공급을 최적화하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로서의 촉매의 유속을 효과적으로 조절할 수 있는 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 추가의 목적은 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로, 조촉매와 예비접촉하면서, 촉매 공급을 조절하기 위한 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[0023] 또한, 본 발명의 목적은 반응기중에서의 에틸렌의 중합 반응의 개선된 조절을 위한 방법 및 장치를 제공하는 것이다.

#### [0024] 발명의 개요

[0025] 본 발명에 의하면, 촉매 슬러리를 생성하여 중합 반응기에 공급하고, 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로서의 촉매 슬러리의 주입을 조절하기 위한 장치 및 방법이 제공된다. 상기 촉매 슬러리는 탄화수소 회석제중의 고정 촉매로 이루어진다.

[0026] 제1의 구체예에서, 본 발명은

[0027] - 탄화수소 회석제 또는 광유중에 현탁된 고정 촉매 입자로 이루어진 농축된 촉매 슬러리를 수용하기 위한 1 이상의 저장 용기,

[0028] - 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도를 갖는 회석된 촉매 슬러리를 수용하고, 상기 저장 용기로부터 혼합 용기로 상기 촉매 슬러리를 전달하기 위한 1 이상의 도관에 의하여 상기 저장 용기에 연결되고, 회석된 촉매 슬러리를 혼합 용기로부터 상기 반응기에 전달하기 위한 1 이상의 도관이 제공되는 혼합 용기,

[0029] - 회석된 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기로부터 상기 반응기로 전달하기 위하여 혼합 용기를 중합 반응기에 연결



시키며, 각각의 도관에는 상기 반응기로 상기 슬러리를 펌핑시키기 위한 막 펌프가 제공되며, 이는 상기 반응기 중의 반응물의 농도에 따라 조절이 가능한 것인 1 이상의 도관

- [0030] 을 포함하는, 촉매 슬러리를 생성하고, 이를 폴리에틸렌이 제조되는 중합 반응기에 촉매 슬러리를 공급하기 위한 장치에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명은 광유, 헵탄 또는 헥산 현탁액중에서 상업적으로 공급되는, 촉매로부터 출발하는 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도를 갖는 촉매 슬러리를 생성하도록 하기 위한 장치를 제공한다. 때때로, 이는 건조 형태로 제공된다.
- [0032] 본 발명에 의하면, 촉매는 저장 용기 (또는 촉매 수송 용기로 지칭됨)로부터 반응기에 직접 투입하지 않는다. 이러한 장치는 저장 용기와 반응기의 사이에서의 "완충"으로서 작용하는, 혼합 용기를 더 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "혼합 용기" 및 "완충 용기"는 동의어로 사용된다. 혼합 용기는 반응기 압력보다 낮은 압력에서 작동하여 반응기로 고압하에 조절되지 않은 높은 촉매 주입의 우려를 제거하게 된다. 또한, 이러한 혼합 용기는 반응기에 불연속적인 촉매 공급 변동을 약화시킬 수 있다. 혼합 용기를 제공하는 또다른 잇점은 촉매 슬러리가 중합 반응기에 사용하기에 적절한 농도로 더 희석할 수 있으며, 소정의 실질적으로 일정한 농도를 갖는 슬러리를 생성할 수 있다는 점이다. 또한, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 4 중량%, 더 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 가장 바람직하게는 0.5 중량%의 촉매의 적절한, 비교적 낮은 농도는 반응기에 촉매 슬러리를 주입하기 위하여 막 펌프를 사용할 수 있게 한다. 희석된 촉매 슬러리의 사용은 주입된 촉매의 함량 및 흐름을 조절하기가 더욱 용이한 잇점을 갖는다.
- [0033] 본 발명의 장치에서 막 펌프의 사용에 의하여, 조절 가능한 촉매 유속으로 촉매 슬러리를 상기 반응기에 전달할 수 있게 된다. 또한, 막 펌프는 반응기에서 발생하는 중합 반응에 따라서 촉매 유속을 적절한 값으로 조절하는데 매우 적절한데, 이는 이러한 펌프가 상기 반응기중의 반응물의 농도에 따라 조절 가능하기 때문이다.
- [0034] 또다른 구체예에서, 본 발명은 촉매 슬러리를 상기 저장 용기로부터 상기 혼합 용기에 전달하기 위한 1 이상의 도관이 희석제 주입 수단을 포함하는 장치에 관한 것이다. 이러한 주입 수단은 반응기에 투입하기 이전에 라인에서 촉매 슬러리를 희석할 수 있기에 특히 촉매 슬러리를 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달하면서 촉매 슬러리를 희석하기에 매우 적절하다.
- [0035] 또다른 바람직한 구체예에서, 본 발명은 희석된 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기로부터 상기 반응기로 전달하기 위한 상기 도관에 제공된, 촉매 유속을 측정하기 위한 유속 측정 수단을 더 포함하는 장치에 관한 것이다.
- [0036] 반응기로의 촉매 공급 분야에 관한 또다른 문제점은 조촉매를 중합 반응중에 공급하는 것으로 이루어진다. 조촉매의 투입을 위한 다수의 기법은 이미 제안되어 있는데, 예를 들면 조촉매를 중합 반응기에 직접 투입하는 것으로 이루어진다. 그러나, 이와 같은 예비접촉이 유효한 촉매-조촉매 혼합물을 제공하는데 매우 적절할 수 있기는 하나, 이러한 방법은 반응기로 유입하기 이전에 조촉매가 촉매와 접촉되지 않도록 한다. 기타의 기법은 중합 매체에 촉매와 조촉매를 투입하기 이전에 이들을 접촉시키는 것으로 이루어진다. 그러나, 후자의 경우, 촉매와 조촉매의 예비접촉 시간을 조절하는 것은 곤란하다.
- [0037] 추가의 구체예에서, 본 발명의 장치는 상기 촉매 슬러리를 상기 반응기에 공급하기 이전에 적절한 시간 동안 적량이 조촉매를 촉매 슬러리와 접촉되도록 하기 위한 조촉매 분포계 (이하에서는 조촉매 공급계로서 언급됨)를 추가로 제공한다. 바람직한 구체예에서, 상기 계는 상기 조촉매를 전달하기 위하여 이에 연결된 조촉매 저장 용기 및 도관을 포함한다. 또다른 바람직한 구체예에서, 상기 조촉매와 상기 도관중의 상기 촉매 슬러리와 접촉 시간을 개선시키기 위한 접촉 용기가 상기 도관에 제공된다.
- [0038] 또다른 구체예에서, 본 발명은
- [0039] - 1 이상의 저장 용기중의 탄화수소 희석제 또는 광유에 현탁된 고휘 촉매 입자로 이루어진 농축된 촉매 슬러리를 제공하는 단계,
- [0040] - 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도를 얻기 위하여 상기 농축된 촉매 슬러리를 희석하여, 상기 촉매 슬러리를 상기 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달하면서 희석하며, 여기서 상기 희석된 촉매 슬러리를 유지하는 단계,
- [0041] - 임의로, 상기 촉매 슬러리를 상기 저장 용기중에서 추가로 희석하는 단계, 및
- [0042] - 각각의 상기 도관에 제공된 펌핑 수단에 의하여, 1 이상의 도관을 통하여 조절되는 유속으로 상기 희석된 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기로부터 상기 중합 반응기로 펌핑 처리하는 단계

- [0043] 를 포함하는, 촉매 슬러리를 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로의 공급을 최적화하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0044] 본 발명은 중합 반응기중에서 적절하고 조절되며 제한된 유속에서 고품 입자로서 상업적으로 제공되는 촉매의 개선된 주입을 제공한다. 이를 위하여, 본 발명은 넓게는 반응기에 주입 이전에 촉매를 회석하고, 적절한 농도로 유지하는, 농축된 촉매 슬러리를 완충 용기로 전달하는 것을 포함한다. 이러한 방법은 촉매를 저장 용기로부터 반응기에 직접 주입하는 것을 포함하지는 않는다. 본 발명의 방법은 반응기에 주입하기 이전에 촉매 슬러리를 라인에서 회석하고, 특히 상기 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달하면서 회석하며, 여기서 상기 촉매 슬러리는 임의로 더 회석될 수 있다.
- [0045] 특히, 본 발명은 촉매 공급의 완전하게 조절 가능한 유속에서 촉매 슬러리를 반응기에 공급할 수 있는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법은 상기 반응기중의 반응물의 농도를 측정하여 상기 반응기로의 상기 촉매 슬러리의 적절한 유속을 조절하는 것을 포함한다. 본 발명의 방법은 반응기중의 중합 반응에 따른 반응기로의 촉매 공급을 미조정할 수 있는 것이 이롭다. 반응기로의 촉매 공급물의 속도를 조절하여 반응기중의 중합 생성 속도를 조절할 수 있다. 이러한 구체예에 의하면, 반응기를 적절하고 그리고 최적인 농도의 촉매 슬러리를 적절한 속도로 공급하고, 중합 반응기중에서의 생산율 및 중합 생성물의 농도를 크게 개선시킨다. 중합 반응으로부터 생성된 중합 생성물의 품질 및 성질에서의 변동은 실질적으로 회피된다. 실제로, 중합 반응에 따른 반응기로 촉매 공급물의 미조정은, 반응기중의 반응물 농도에 따라 조절 가능하고 제어 가능한, 펌프, 바람직하게는 막 펌프를 사용하여 완충 용기를 반응기에 연결시키는 도관을 제공하여 가능케 된다.
- [0046] 특히, 펌핑 수단, 바람직하게는 막 펌프는 촉매 슬러리를 혼합 용기로부터 중합 반응기로 전달하기 위한 각각의 도관에 제공된다. 이러한 펌프는 촉매 슬러리를 상기 반응기에 조절 가능한 유속으로 전달하게 한다. 또한, 막 펌프는 상기 반응기중의 중합 반응에 따른 상기 반응기로의 촉매 흐름을 조절하도록 제어할 수 있는데, 이는 이러한 펌프가 반응기중의 반응물 농도에 따라 조절 및 제어 가능하기 때문이다.
- [0047] 본 발명에 의하면, 이러한 장치 및 방법은 촉매 슬러리의 최적의 농도로 반응기에 적절한 촉매 유속으로 공급 가능하며, 이에 의하여 반응기중의 중합 반응에서의 생산율을 크게 개선시킬 수 있다.
- [0048] 그리하여, 본 발명은 상기 반응기로의 촉매 공급 과정을 최적화함으로써 그리고, 이를 위한 디자인이 단순하며 견고한(rugged) 구조 및 제조하기에 경제적인 장치를 제공하여 반응기내의 중합 반응을 최적화하기 위한 장치 및 방법을 제공한다. 용어 "중합 반응을 최적화한다"라는 것은 중합 반응 효율의 개선 및/또는 얻은 중합 생성물의 품질의 개선을 의미한다.
- [0049] 본 발명에 의한 방법 및 장치는 에틸렌의 중합 방법, 바람직하게는 바이모달 폴리에틸렌의 제조 방법에 특히 유용하다.
- [0050] 본 발명의 특징이 되는 각종의 특성들은 본 명세서에 첨부되고 본 개시의 일부를 형성하는 청구의 범위에서 특히 언급되어 있다. 본 발명의 보다 나은 이해, 이의 작용 및 이의 사용에 의하여 얻은 특정한 목적을 위하여, 본 발명의 바람직한 구체예를 예시하는 첨부한 도면 및 상세한 설명을 참조한다.
- [0051] 도면의 상세한 설명
- [0052] 도 1은 중합 반응기중의 촉매 주입을 조절하기 위한 본 발명에 의한 장치의 바람직한 구체예의 개략도를 도시한다.
- [0053] 도 2는 촉매 슬러리를 저장 용기로부터 혼합 용기로의 전달을 조절하기 위한 본 발명에 의한 장치에 사용된, 계측 밸브의 바람직한 구체예의 상세도를 도시한다.
- [0054] 도 3은 촉매를 생성하고, 이를 중합 반응기에 공급하기 위한 본 발명에 의한 장치의 또다른 구체예의 개략도를 도시한다.
- [0055] 도 4는 단일 루프 중합 반응기의 개략도를 도시한다.
- [0056] 도 5는 이중 루프 중합 반응기의 개략도를 도시한다.
- [0057] 발명의 상세한 설명
- [0058] 본 발명은 특히 촉매를 중합 반응기에 공급하는 방법에 적용 가능하다. 본 발명은 특히 에틸렌이 중합되는 슬러리 루프 중합 반응기에 촉매를 공급하는 것과 관련하여 설명한다. 에틸렌의 중합 방법은 예를 들면 루프 반응기



중에서 실시될 수 있다. 적절한 "에틸렌 중합"의 비제한적인 예로는 에틸렌의 단독중합, 에틸렌 및 고급 1-올레핀 공단량체, 에컨대 부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐 또는 1-데센의 공중합 등이 있다. 에틸렌 중합은 단량체 에틸렌, 저급 탄화수소 회석제, 촉매 및 임의로 공단량체 및 수소를 포함하는 반응물을 반응기에 공급하는 것을 포함한다. 본 발명의 구체예에서, 상기 공단량체는 헥센이며, 상기 회석제는 이소부탄이다.

[0059] 특히 바람직한 구체예에서, 본 발명은 바이모달 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기에 촉매를 공급하는 방법에 관한 것이다. "바이모달 PE"는 서로 직렬로 연결된 2 개의 반응기를 사용하여 생성하는 PE를 지칭한다. 그러나, 중합 반응기로의 촉매 공급을 개선 및 최적화하기 위한 본 발명의 방법은 기타의 유형의 중합 반응이 실시되는 반응기에도 마찬가지로 적용 가능한 것으로 이해하여야 한다.

[0060] 본 발명에 의하면, 본 명세서에서 용어 "촉매"는 반응중에서 자신은 소비되지 않으면서 중합 반응의 속도에 변화를 일으키는 물질로서 정의한다. 에틸렌이 중합되도록 하는 임의의 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 촉매의 예로는, 지글러-나타형 촉매, 바나듐 또는 크롬계 촉매 및 메탈로센 촉매 등이 있다. 한 바람직한 구체예에 의하면, 상기 촉매는 메탈로센 또는 크롬 촉매이다. 기타의 구체예에 의하면, 상기 촉매는 또한 지글러-나타 촉매가 될 수 있다. 기타의 특히 바람직한 구체예에서, 상기 촉매는 Si 지지체상에 제공된 임의의 촉매를 포함할 수 있다.

[0061] 촉매 슬러리는 여러 가지 방법으로 생성될 수 있다. 일례로는 적절한 회석제, 예를 들면 탄화수소중에 현탁된 고형 촉매 입자로부터 촉매 슬러리를 생성하는 것으로 이루어진다. 일반적으로, 이러한 촉매 슬러리는 단량체 반응물과 접촉을 위하여 중합 반응 용기에 직접 전달될 수 있다.

[0062] 또한, 촉매 슬러리는 광유중에 현탁된 고형 촉매 입자의 형태로 상업적으로 입수 가능하다. 반응기중에서의 이러한 촉매 슬러리의 직접 주입은 적절한 펌프가 제공된 도관에 의하여 오일 현탁액중의 촉매를 포함하는 통상의 용기를 반응기와 연결시켜 수행될 수 있다. 이러한 펌프는 통상적으로 고형물, 에컨대 광유중의 고형 입자의 상당량과 함께 액체를 펌핑시키기에 적절하다. 이러한 유형의 펌프의 예로는 모노(Moineau) 펌프 또는 추진 공동형 펌프로서 통상적으로 공지되어 있으며, 이는 상업적으로 입수 가능하다.

[0063] 촉매를 중합 반응기에 공급하기 위한 여러 가지 방법은 당업계에 기재되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제 3,846,394호에는 반응기로의 지글러-나타 촉매 슬러리의 투입 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법은 지글러-나타 촉매 슬러리의 제조, 저장 구역으로부터 계측 구역으로의 공급 도관을 통한 슬러리의 전달 및, 반응기로의 슬러리의 투입을 포함한다. 단량체 및 반응기의 기타 성분이 지글러-나타 촉매 도관으로 역류되는 것을 방지하기 위하여, 본 발명의 방법은 지글러-나타 촉매에 대하여 불활성인 회석제로 세정되는 촉매 공급물 도관을 공급하며, 상기 회석제는 계측 구역의 하류에 위치하는 상기 도관으로 투입된다.

[0064] 지글러-나타계로서 공지된 올레핀의 중합 및 공중합을 위한 촉매계는 한편으로는 원소 주기율표 IV족 내지 VII족으로부터 선택된 전이 금속 화합물이 촉매로서, 다른 한편으로는 원소 주기율표 I족 내지 III족으로부터 선택된 금속의 유기 금속 화합물이 조촉매로서 이루어진다. 가장 흔하게 사용되는 촉매는 티탄 및 바나듐의 할로젠화 유도체, 바람직하게는 마그네슘의 화합물과 관련된 것이다. 또한, 가장 흔하게 사용되는 조촉매는 유기알루미늄 또는 유기아연 화합물이 있다. 모든 지글러-나타 촉매의 특징은 이들이 모두 직쇄형 중합체를 생성한다는 점이다.

[0065] 지글러-나타 촉매는 화학식  $MX_n$ 을 갖는 것이 바람직하며, 여기서 M은 IV족 내지 VII족으로부터 선택된 전이 금속 화합물이며, X는 할로젠이며, n은 금속의 원자가이다. M은 바람직하게는 IV족, V족 또는 VI족 금속, 더욱 바람직하게는 티탄, 크롬 또는 바나듐, 가장 바람직하게는 티탄이다. R은 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 염소이다. 전이 금속 화합물의 비제한적인 예로는  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$  등이 있다. 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 상기 촉매는 사염화티탄( $TiCl_4$ ) 촉매이다.

[0066] 지글러-나타 촉매는 일반적으로 지지체상에 제공되며, 즉 고형 지지체상에 부착된다. 지지체는 통상의 지글러-나타 촉매의 임의의 성분과 화학적으로 비반응성인 불활성 고형물이 되어야만 한다. 지지체는 실리카 또는 마그네슘 화합물인 것이 바람직하다. 촉매 성분에 대한 지지체 공급원을 제공하기 위하여 사용하고자 하는 마그네슘 화합물의 예로는 할로젠화마그네슘, 디알콕시마그네슘, 할로젠화알콕시마그네슘, 옥시할로젠화마그네슘, 디알킬마그네슘, 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 및 마그네슘의 카르복실산염 등이 있다.

[0067] 용어 "메탈로센 촉매"는 1 또는 2 개의 리간드의 사이에 "삽입된" 금속 원자로 이루어진 임의의 전이 금속 착체를 설명하는데 사용된다. 바람직한 구체예에서, 메탈로센 촉매는 화학식  $MX$ 을 가지며, 여기서 M은 IV족으로부터

선택된 전이 금속 화합물이며, X는 시클로펜타디에닐 (Cp), 인데닐, 플루오레닐 또는 이들의 유도체의 1 또는 2 개의 기로 이루어진 리간드이다. 메탈로센 촉매의 예로는  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $Cp_2TiCl_2$  또는  $Cp_2HfCl_2$  등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 메탈로센 촉매는 일반적으로 고형 지지체상에 제공된다. 이러한 지지체는 통상의 메탈로센 촉매의 임의의 성분과 화학적으로 미반응성인 불활성 고형물이어야 한다. 지지체는 실리카 화합물인 것이 바람직하다.

[0069] 일반적으로 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌의 생성에서의 메탈로센 촉매의 사용은 공지되어 있다. 메탈로센 촉매는 원소 주기율표의 IV족 전이 금속, 예컨대 티탄, 지르코늄, 하프늄 등의 화합물이며, 이들은 시클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오레닐 또는 이들의 유도체의 1 또는 2 개의 기로 이루어진 리간드 및 금속 화합물을 갖는 배위 구조를 갖는다. 올레핀의 중합에서의 메탈로센 촉매의 사용은 다양한 잇점을 갖는다. 메탈로센 촉매는 활성이 높으며, 지글러-나타 촉매를 사용하여 생성한 중합체에 비하여 개선된 물성을 갖는 중합체의 생성이 가능하다. 메탈로센 촉매는 통상적으로 조촉매, 예컨대 유기금속 화합물, 또는 당업계에서 공지된 바와 같은 비배위 루이스산 및 알킬알루미늄의 혼합물과 함께 사용된다. 메탈로센에 대한 핵심은 착체의 구조이다. 메탈로센의 구조 및 기하는 다양하여 소정의 중합체에 따른 제조업자의 특수한 수요에 따른 변형이 가능하다. 메탈로센은 단일의 금속 부위를 포함하며, 이는 중합체의 분지 및 분자량 분포의 상당한 조절을 가능케 한다. 단량체는 금속의 사이에 삽입되어 중합체쇄를 증가시킨다.

[0070] 크롬형 촉매는 지지체, 예컨대 실리카 또는 알루미늄 지지체상의 산화크롬의 부착에 의하여 얻은 촉매를 지칭한다. 이러한 크롬 촉매의 예는  $CrSiO_2$  또는  $CrAl_2O_3$  등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 일반적으로 조촉매는 지글러-나타 또는 메탈로센 촉매의 활성을 개선시키는데 사용된다. 본 명세서에서 사용한 용어 "조촉매"라는 것은 중합 반응에서의 기타의 촉매의 활성 및 이용 가능성을 개선시키기 위하여 기타의 촉매와 함께 사용 가능한 촉매로서 정의된다. 바람직한 구체예에서, 상기 조촉매는 지글러-나타 촉매 또는 메탈로센 촉매와 함께 사용하기에 적절한 촉매이다. 조촉매는 지글러-나타 촉매 또는 메탈로센 촉매의 중합 활성을 촉진하는데 사용된다. 넓게는, 원소 주기율표의 I족 내지 III족의 유기 금속 화합물을 본 발명에 의한 조촉매로서 사용할 수 있다. 메탈로센 촉매와 함께 사용하기에 적절한 촉매의 예로는 유기 금속 화합물, 또는 비배위 루이스산과 알킬알루미늄의 혼합물 등이 있다.

[0072] 특히 바람직한 구체예에서, 상기 조촉매는 지글러-나타 또는 메탈로센 촉매와 함께 사용하기에 적절한 촉매이며, 이의 예로는 임의로 할로겐화될 수 있으며, 화학식  $AlR_3$  또는  $AlR_2Y$ 를 갖는 유기알루미늄 화합물이며, 여기서 R은 1 내지 16 개의 탄소 원자를 갖는 알킬이며, R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, Y는 수소 또는 할로젠이다. 조촉매의 예로는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 디이소부틸 수소화알루미늄, 트리아이소부틸 알루미늄, 트리헥실 알루미늄, 디에틸 염화알루미늄 또는 디에틸 알루미늄 에톡사이드 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 조촉매는 트리아이소부틸 알루미늄(TIBAL)이다.

[0073] 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 용어 "촉매 슬러리"라는 것은 현탁된 상태의 촉매 고형 입자를 포함하는 조성물을 지칭한다. 용어 "농축된 촉매 슬러리"는 현탁된 상태의 촉매 고형 입자를 포함하는 조성물로서, 촉매의 농도는 적어도 10 중량% 초과이다. 용어 "희석된 촉매 슬러리"는 현탁된 상태의 촉매 고형 입자를 포함하는 조성물을 지칭하는 것으로서, 촉매의 농도는 10 중량% 이하이다.

[0074] 본 발명에 의한 장치의 후술하는 구체예는 하나의 촉매의 제조 및 주입에 필요한 장치에 관한 것이다. 2 이상의 (상이한) 촉매를 반응기에 공급하여야만 하는 경우, 본 발명에 의한 2 이상의 장치를 공급할 수 있거나 또는, 본 발명에 의한 장치를 사용하여 촉매 혼합물을 생성하여 공급한다.

[0075] 제1의 구체예에서, 본 발명은

[0076] - 탄화수소 희석제중의 고형 촉매로 이루어진 촉매 슬러리를 저장하여 각각의 용기에는 상기 촉매 슬러리를 상기 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달하기 위한 수단이 제공되는 것인 1 이상의 저장 용기,

[0077] - 상기 촉매 슬러리를 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도로 희석하기 위한, 상기 전달 수단에 의하여 상기 저장 용기와 연결된 혼합 용기,

[0078] - 상기 희석된 촉매 슬러리를 상기 혼합 용기로부터 상기 반응기로 전달하기 위하여 상기 혼합 용기를 중합 반응기에 연결시켜 각각의 도판에는 상기 슬러리를 상기 반응기에 펌핑 처리하기 위한 펌핑 수단이 제공되는 것인 1 이상의 도판

- [0079] 을 포함하는 중합 반응기로의 촉매 슬러리의 주입을 조절하기 위한 장치에 관한 것이다.
- [0080] 이러한 장치의 구체예는 특히 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로의 메탈로센 촉매 슬러리 또는 크롬 촉매 슬러리의 주입을 조절하기에 적절하다.
- [0081] 바람직한 구체예에서, 촉매 슬러리를 상기 저장 용기로부터 상기 혼합 용기로 전달하기 위한 상기 1 이상의 도관은 상기 촉매 슬러리를 제1의 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달하기 위한 제1의 도관을 포함하며, 이는 상기 제1의 수단을 상기 제2의 수단과 연결시키는 라인을 통하여 상기 촉매 슬러리를 제2의 저장 용기로부터 혼합 용기에 전달하기 위한 제2의 도관과 상호 교환가능하다.
- [0082] 추가의 바람직한 구체예에서, 상기 촉매 슬러리를 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달하기 위한 상기 도관 각각에는 연결 라인의 하류에 제공되는 계측 밸브가 제공된다.
- [0083] 본 발명의 구체예는 에틸렌이 중합되는 중합 반응기에 메틸알루미늄옥산 (MAO)에 의하여 함침된 실리카상에 지지된 메탈로센 촉매의 공급을 조절하는 것과 관련하여 하기에서 설명할 것이다. 바람직한 구체예에서, 이소부탄은 메탈로센 촉매에 대한 희석제로서 사용된다. 메탈로센 촉매에 대한 조촉매로서는, 본 명세서에서 TIBAL로서 지칭한 트리이소부틸 알루미늄 조촉매를 들 수 있다. 그러나, 본 발명의 장치는 기타 유형의 조촉매뿐 아니라, 기타 유형의 촉매, 예컨대 크롬 촉매에도 적용 가능한 것으로 이해하여야 한다.
- [0084] 도 1을 살펴보면, 본 발명에 의한 장치가 도시되어 있다. 이러한 장치는 메탈로센 촉매 및 이소부탄 희석제의 고체-액체 슬러리를 포함하는 1 이상의 촉매 저장 용기 또는 이른바 머드 탱크 또는 포트(2)를 포함한다. 슬러리는 도관(6, 7) 및 도관(15)의 조합을 통하여 머드 포트(2)로부터 혼합 용기(3)로 공급되며, 여기서 슬러리는 적절한 농도로 희석된다. 또한, 이러한 장치는 혼합 용기(3)를 중합 반응기(1)에 연결시키는 1 이상의 도관(4)을 더 포함하며, 이러한 도관을 통하여, 희석된 촉매 슬러리는 이들 도관(4)에 제공된 펌핑 수단(5)에 의하여 상기 혼합 용기(3)로부터 반응기(1)로 펌핑 처리된다.
- [0085] 메탈로센 촉매는 시판중인 드럼 또는 토트 빈(26)중에서 건조 형태로 제공될 수 있다. 일반적으로, 이러한 건조 촉매 분말을 포함하는 드럼은 고압하에서 처리할 수 없다. 예를 들면, 이러한 드럼중의 압력은 약 1.1 내지 1.5 bar, 바람직하게는 1.3 bar가 될 수 있다. 사용된 희석제에 따라서, 촉매가 저장 용기(2)중의 고압 상태에 있도록 하는 것이 필요할 수도 있다. 적절한 계를 사용하면, 촉매는 상기 드럼으로부터 저장 용기(2)로 전달되는 것이 바람직하며, 이는 희석제에 의하여 필요한 경우, 고압하에서의 처리에 적절하다. 예를 들면 이는 이소부탄을 사용하는 경우에 해당하는데, 이러한 희석제는 고압하에서만 액체이기 때문이다. 희석제로서 헥산을 사용하는 경우, 저장 용기(2)는 필요하지 않은데, 이는 이러한 희석제가 저압하에서는 액체이기 때문이다. 바람직한 구체예에 의하면, 메탈로센 촉매는 바람직하게는 질소 공기 전달 또는 중력에 의하여 도관(27)을 통하여 드럼(26)으로부터 저장 용기(2)로 제공된다. 그러나, 저장 용기로의 기타 유형의 촉매 공급은 적절하며, 본 발명의 범위에 포함되는 것이 명백하다. 또다른 구체예에서, 메탈로센 촉매는 또한 7 내지 16 bar의 고압을 취급하는데 적절한 시판되는 컨테이너에 제공될 수 있다. 이러한 경우, 시판중인 컨테이너를 저장 용기(2)로 간주하며, 촉매는 이러한 시판중인 컨테이너로부터 혼합 용기(3)로 직접 공급될 수 있다. 이소부탄 희석제는 조절 밸브에 의하여 저장 용기(2)로 유입된다.
- [0086] 저장 용기에서, 메탈로센 촉매는 액체 무-올레핀 이소부탄 압력, 바람직하게는 7 내지 16 bar하에서 저장된다. 저장 용기내의 압력은, 촉매가 저장 용기로부터 반응기로 누출되는 것을 방지하기 위하여 반응기내의 압력보다 낮은 것이 바람직하다. 촉매는 저장 용기(2)에서 침전되는데, 이러한 용기내에서는 교반 수단이 제공되지 않기 때문이다.
- [0087] 그후, 촉매는 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 전달하는 수단에 의하여 차후에 전달되며, 여기서 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도를 얻기 위하여 상기 촉매를 희석한다. 상대적으로 다량의 고형물을 포함하는 저장 용기(2)중의 촉매 혼합물을 도관(6, 7)을 통하여 혼합 용기(3)에 공급하는 것이 바람직하다. 도시한 바와 같이, 2 개의 저장 용기는 공통의 혼합 용기(3)로 2 개의 상이한 도관(6, 7)과 연결된다. 이러한 경우에서, 도관(6, 7)에서의 촉매 혼합물은 혼합 용기(3)에 공급되기 이전에 공통의 도관(15)에서 방출되는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명에 의하면, 하나의 저장 용기(2)만이 제공될 수 있다. 저장 용기(2)내에 촉매가 잔존하는 것을 방지하기 위하여, 잔존하는 촉매를 혼합 용기(3)에 전달하도록 용기를 이소부탄으로 세정한다.
- [0088] 특히 바람직한 구체예에서, 도관(6, 7)은 라인(8)을 연결하여 서로 연결된다. 이러한 라인(8)은 상이한 저장 용기(2)를 모든 제공된 도관(6, 7)에 따라 사용할 수 있도록 한다. 예를 들면, 도 1에 도시한 바와 같이, 2 개의 저장 용기(2)가 제공되는 경우, 각각은 도관(6) 또는 도관(7)을 가지며, 상기 촉매를 제1의 저장 용기(2)로부터

혼합 용기(3)로 전달하기 위한 도관(6)은, 상기 촉매를 제2의 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 라인(8)을 통하여 전달하기 위한 제2의 도관(7)과 상호교환 가능하며, 상기 라인(8)은 상기 제1의 도관(6)을 상기 제2의 도관(7)과 연결한다. 이러한 상호연결은 하나의 도관(6)을 통한 촉매 전달을 방해하는 경우 제2의 도관(7)을 통하여 혼합 용기(3)로 촉매를 방출하도록 한다.

[0089] 각각의 도관(6, 7)에는 혼합 용기(3)로의 촉매를 조절된 유속으로 공급하도록 계측 밸브(9)가 장착되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 밸브는 연결 라인(8)의 하류에 제공되는 것이 바람직하다. 저장 용기(2)와 혼합 용기(3) 사이의 압력차는 촉매를 혼합 용기에 공급하는 원동력을 공급한다.

[0090] 계측 밸브(9)는 소정 부피의 촉매를 혼합 용기(3)에 전달한다. 밸브에 의하여 방출된 촉매 슬러리는 이소부탄 흐름에 의하여 혼합 용기로 실시된다. 그러므로, 도관(6, 7) 각각에는 회석제로 세정하기 위하여 연결될 수 있는 포트(24)가 더 제공되는 것이 바람직하다. 상기의 포트는 밸브(9)의 하류에 제공된다.

[0091] 바람직한 구체예에서, 계측 밸브(9)는 볼 체크 공급기 또는 샷(shot) 공급기 밸브이다. 도 2는 본 발명의 장치에 사용하기에 적절한 볼 체크 공급기 밸브 배치를 도시한다. 그러나, 기타 유형의 밸브도 본 발명에 의하여 사용될 수 있음이 명백하다. 도 2를 살펴보면, 유입구(17)와 배출구(18)를 갖는 동체(16); 2 이상의 위치에서 유입구(17)와 배출구(18)와 소통하기 위한 동체(16)내에서 회전 가능한 계측 챔버(20)를 포함하는 부재(19); 부재(19)가 회전시 챔버(20)내에서 왕복 운동으로 이동하는 볼 형상의 피스톤(21)을 포함하는 밸브의 바람직한 구체예가 도시되어 있다. 이러한 밸브의 작동 메카니즘은 소정 부피의 촉매 슬러리를 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 충전, 밸브 작동 및 하치(dump)의 일련의 작업을 포함한다. 작동중에, 밸브가 제1의 위치에 있을 경우, 고정량의 농축된 슬러리는 유입구(17)를 통하여 유동되어 밸브(9)내의 챔버(20)를 채우게 된다. 밸브가 제2의 위치로 작동할 경우, 상기 함량은 혼합 용기(3)로 방출된다. 그리하여 밸브(9)는 저장 용기(2)로부터 고정 부피의 농축된 슬러리를 전달하게 된다.

[0092] 이러한 특수 볼 체크 밸브(9) 작동의 상세한 메카니즘은 하기와 같다. 밸브(9)는 제1의 위치에 있을 경우 촉매와 회석제의 소정 부피의 혼합물로 충전 또는 채워진다. 이러한 볼 체크 밸브는 제2의 위치로 주기적으로 작동되며, 이러한 부피의 혼합물은 밸브로부터 혼합 용기(3)로 하치된다. 그후, 볼 체크 밸브(9)는 제2의 부피의 혼합물이 밸브(9)로부터 혼합 용기(3)로 하치되는 제1의 위치로 다시 작동하기 위하여 제조에서 소정 부피의 혼합물로 충전 또는 다시 채워진다. 그리하여, 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로의 진한 슬러리 흐름은 계측 밸브(9)의 순환 작동에 의하여 달성된다. 밸브의 순환 시간은 혼합 용기(3)로의 촉매 유속을 결정한다. 예를 들어, 이러한 순환 시간이 증가할 경우, 촉매의 유속은 감소된다.

[0093] 높은 정도의 회석 및 막 펌프의 사용으로 인하여, 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로의 촉매 공급계는 혼합 용기(3)로의 조절된 유속에서 촉매를 제공하는 것이 이롭다. 또한, 공급계는 실질적으로 일정한 수준에서 혼합 용기(3)내에서의 촉매 슬러리의 농도를 유지하도록 하는데, 이는 밸브(9)에 의하여 혼합 용기(3)로 조절되는 촉매 흐름이 혼합 용기(3)중의 촉매 및 회석제의 투여량(농도)에 의존하기 때문이다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 혼합 용기중의 촉매 슬러리의 농도는 실질적으로 일정한 수준으로 유지된다. 본 발명에 의하면, 회석제와 촉매의 비는 적절히 조절된다. 이는 촉매 공급계 및 계측 밸브(9)에 의하여 저장 용기로부터 촉매 공급의 적절한 조절에 의하여 그리고 적량의 이소부탄의 혼합 용기로의 방출에 의하여 가능하다.

[0094] 촉매 폐기물은 1 이상의 하치 용기(28)로 이송될 수 있으며, 이러한 하치 용기에는 교반 수단(25)이 제공되고 폐기물을 중화 및 제거하기 위한 광유를 포함하는 것이 바람직하다. 하치 용기는 계측 밸브(9)의 상류인 촉매 공급 도관(6 또는 7)으로 도관(29)에 의하여 연결되는 것이 바람직하다. 하치 용기(28)는 도관(23)에 의하여 촉매 폐기물을 전달하기 위한 혼합 용기(3)에 연결되는 것이 바람직하다. 하치에는 가열된 용기, 예를 들면 증기 자켓이 제공되는데, 이는 이소부탄을 증발시키고, 이를 증류로 또는 화염으로 이송된다. 증발된 이소부탄을 전달할 경우 촉매 조각의 전달을 방지하기 위하여, 가드 필터에는 하치 용기(28)가 제공된다. 하치 용기(28)에는 상기 용기중의 압력을 조절하기 위한 압력 조절 수단이 제공된다. 회석제의 증발후 잔존하는 촉매 폐기물은 바람직하게는 용기(28)의 하부에 제공된 배수계에 의하여 용기(28)로부터 제거되며, 제거된 폐기물은 드럼으로 방출되어 추가로 분해된다.

[0095] 본 발명에 의하면, 메탈로센 촉매를 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 전달한다. 이소부탄의 흐름을 도관(6) 및 도관(7)에 작동적으로 위치하는 밸브를 통하여 혼합 용기(3)로 제공된다. 이러한 스트림의 추가의 작동은 농축된 슬러리를 회석시키고자 하는 것이다. 혼합 용기(3)는 액체가 가득차 있거나 또는 그렇지 아닐 경우 작동할 수 있다. 혼합 용기(3)는 액체가 가득차 때 작동하는 것이 바람직한데, 이는 질소를 갖는 중간상이 존재할 경우 촉매 슬러리는 용기내의 벽면에 침전되거나 또는 달라붙기 때문이다.



- [0096] 메탈로센 촉매 슬러리를 혼합 용기(3)중의 탄화수소 희석제중에 0.1 중량% 내지 10 중량%의 농도로 희석하는 것이 바람직하다. 슬러리를 탄화수소 희석제중에서 0.1 중량% 내지 4 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 더 더욱 바람직하게는 0.5 중량%의 농도로 희석되는 것이 더욱 바람직하다. 이러한 농도를 갖는 희석된 슬러리를 생성하는 것은 하기에서 상세하게 설명하는 바와 같이 반응기(1)내의 슬러리를 주입하기 위한 막 펌프(5)의 추가의 사용이 가능하도록 하는 것이 이롭다. 또한, 혼합 용기(3)에는 슬러리의 균질성을 유지하기 위해 교반기(25)가 제공된다.
- [0097] 희석된 촉매 슬러리를 1 이상의 도관(4)을 통하여 혼합 용기(3)로부터 배출시키고, 이러한 도관을 통하여 중합 반응기(1)에 공급한다. 각각의 도관(4)에는 펌핑 수단(5)이 제공되는데, 이러한 수단은 메탈로센 촉매 슬러리를 반응기(1)로의 전달 및 주입을 조절한다. 특히 바람직한 구체예에서, 상기 펌핑 수단은 막 펌프이다. 도관(4)은 바람직하게는 10° 초과, 더욱 바람직하게는 30° 초과각도로 상부 방향으로 혼합 용기(3)에서 배출되는 것이 바람직하다. 또한, 펌핑 수단(5)의 하부에 제공된 도관은 바람직하게는 10° 초과인 각도로 바람직하게는 아래 방향으로 촉매 슬러리를 보낸다. 이러한 구조는 펌핑 수단(5)의 작동을 개선시키고, 펌핑 수단(5)이 폐색되는 것을 방지할 수 있는데, 이는 펌프(5)가 방해되거나 또는 중단되는 경우 이러한 구조하에서는 슬러리가 펌프(5)로부터 침강되는 경향이 있다. 그러나, 도관(4)의 충분한 세정을 얻을 수 있을 경우에는 아래 방향으로 향하는 이송은 필요하지 않은 것으로 이해한다.
- [0098] 도 1에 도시한 바와 같이, 도관(4)에는 유입구(30) 또는 배출구(33)에서 또는 막 펌프(5)의 양면에서 이소부탄 세정 수단이 추가로 제공된다. 이소부탄 세정 수단(30, 33)은 도관(4)을 통하여 이소부탄을 세정하고 도관(4) 및 펌핑 수단(5)이 폐색되지 않도록 유지할 수 있다. 이소부탄 세정 수단(33)에 의하여 반응기(1)로 막 펌프(5)의 아래에는 도관(4)이 연속 세정된다. 펌프(5)의 상류에 존재하는 도관(4)은 이소부탄 세정 수단(30)에 의하여 불연속적으로 세정될 수 있다. 상이한 도관(4)이 혼합 용기(3)를 반응기(1)에 연결하는데 제공될 경우, 일반적으로 활성 펌핑 수단(5)을 갖는 하나의 도관이 작동되며, 기타의 도관(4) 및 펌핑 수단(5)은 작동되지는 않으나, 대기 모드를 유지하게 된다. 후자의 경우, 펌프(5)의 하류에 위치하는 도관(4)은 희석제의 적절한 흐름으로 세정되는 것이 바람직하다. 펌프(5)의 상류에 위치하는 도관(4)은 불연속적으로 세정될 수 있다. 또한, 2방향 밸브(31)는 펌핑 수단(5)이 중단되는 일이 없도록 하기 위하여 도관(4)에 배치될 수 있다.
- [0099] 반응기로의 메탈로센 촉매 유속을 정확하게 조절하고, 조절되고 제한된 유속으로 촉매 슬러리를 반응기로 펌핑 처리하는 것이 중요하다. 반응기로의 예상치 못한 유속은 폭주 반응을 야기하게 된다. 반응기로의 유속의 변동은 감소된 수율 및 제품 품질에 있어서의 변동을 초래할 수 있다. 그러므로, 특히 바람직한 구체예에서, 주입 펌프(5) 유속은 반응기(1) 활성에 의하여 조절된다. 펌핑 수단은 특히 상기 반응기중에서의 반응물의 농도에 따라 조절될 수 있다. 상기 반응물은 반응기중의 단량체, 예를 들면 에틸렌의 농도인 것이 바람직하다. 그러나, 막 펌프는 마찬가지로 반응기중의 반응물, 예컨대 공단량체 또는 수소 농도에 따라 조절될 수 있는 것이 명백하여야 한다. 막 펌프(5)의 사용에 의하여, 본 발명은 우수한 조절 촉매 흐름을 제공하게 된다. 특히 반응기로의 메탈로센 촉매 유속은 막 펌프의 1 회의 작동 및/또는 빈도를 조절하여 제어된다. 또한, 펌프 유속은 반응기내의 에틸렌 농도에 의하여 조절된다. 이 경우, 에틸렌 농도는 반응기내에서 높는데, 더 많은 촉매가 반응기에 첨가되거나 또는 그 반대가 된다. 이러한 방법으로, 에틸렌 중합 속도에서의 변형이 고려되며, 실제의 생산 속도 및 생성물의 성질은 크게 변동되지 않는다. 에틸렌 중합 속도에서의 변형이 고려되며, 최적의 촉매 공급 조건하에서의 중합 반응을 얻을 수 있다.
- [0100] 본 발명에 의한 장치의 전술한 구체예의 작동 개시시에는, 하기의 단계를 실시한다. 우선, 밸브(9)이 아래에 제공된 혼합 용기(3) 및 도관을 희석제인 이소부탄으로 채운다. 그후, 밸브(9)의 상류에 제공된 저장 용기 및 도관(6) 및 연결 라인(8)에 이소부탄을 공급한다. 그후, 밸브(9)를 잠깐동안 작동시키고, 반응기(1)로의 세정후, 이를 개방하고, 반응기에 도관(4)을 통하여 촉매를 주입한다.
- [0101] 또다른 구체예에서, 본 발명은
- [0102] 광유중에 현탁된 촉매 고형 입자를 포함하는 농축된 촉매 슬러리를 수용하기에 적절한 (저장) 용기,
- [0103] 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도에서 상기 촉매 슬러리를 희석하고, 농축된 촉매 슬러리를 상기 (저장) 용기로부터 완충 용기로 전달하기 위한 1 이상의 도관에 의하여 상기 (저장) 용기와 연결되고, 희석된 촉매 슬러리를 상기 완충 용기로부터 상기 반응기로 전달하기에 적절한 1 이상의 도관이 제공되는 완충 용기,
- [0104] 촉매 슬러리를 상기 용기로부터 상기 완충 용기로 전달하기 위한 상기 도관 각각에 제공된 펌프 및
- [0105] 희석된 촉매 슬러리를 상기 완충 용기로부터 상기 반응기에 전달하기 위하여 상기 도관 각각에 제공된 펌프를



포함하는, 촉매를 생성하고, 이를 중합 반응기에 공급하기 위한 장치에 관한 것이다.

- [0106] 본 발명에 의한 장치의 상기에서 언급한 구체예는 각종 유형의 촉매, 예를 지글러-나타 촉매뿐 아니라 들면 크롬형, 메탈로센, 특히 광유중에 현탁된 고휘 입자로서 제공되는 촉매에 사용하는 것이 특히 적절하다.
- [0107] 본 발명에 의한 장치의 구체예는 슬러리를 반응기에 공급하기 이전에 농축된 촉매 슬러리를 저장 용기로부터 완충 용기로 전달할 수 있다. 이를 위하여, 또다른 바람직한 구체예에서, 저장 용기로부터 바람직하게는 추진 공동형 펌프를 포함하는 완충 용기로 농축된 촉매 슬러리를 전달하기 위한 도관에 펌프가 제공된 본 발명에 의한 장치가 제공된다. 이러한 유형의 펌프는 광유중의 상당량의 고휘물, 예를 들면 촉매 고휘물 입자를 펌핑 처리하는데 특히 적절하다.
- [0108] 또한, 본 발명은 상기 반응기중의 중합 반응에 의하여 상기 반응기로의 촉매 흐름을 조절할 수 있는 장치가 제공된다. 그러므로, 또다른 구체예에서, 회석된 촉매 슬러리를 상기 완충 용기로부터 상기 반응기로 전달하기 위한 도관에 제공된 펌프는 막 펌프를 포함한다. 이러한 펌프는 촉매 유속의 조절이 가능케 하는 잇점을 갖는다. 또한, 이러한 펌프는 특히 상기 반응기중의 반응물의 농도에 따라 조절될 수 있다. 공급물의 역 메카니즘에 의하여, 막 펌프는 상기 반응기내의 반응물의 농도에 따라 반응기로의 촉매 유속의 조절 및 미조정 가능성이 가능하다.
- [0109] 또한, 본 발명의 장치는 촉매의 여러 가지의 회분에 사용 가능한 잇점을 갖는다. 이러한 장치는 촉매를 포함하는 새로운 시판중인 용기를 계에 연결시킬 때마다 교체시킬 필요가 없게 된다.
- [0110] 전술한 바와 같이, 본 발명에 의한 장치의 구체예는 특히 상이한 유형의 촉매, 예를 들면 지글러-나타 촉매뿐 아니라 크롬형, 메탈로센에 사용되는 것이 특히 적절하다. 그러나, 이와 같은 본 발명의 구체예는 지글러-나타 촉매, 특히 사염화티탄 ( $TiCl_4$ ) 촉매를, 에틸렌이 중합되는 중합 반응기에 공급하기 위한 방법 및 장치를 참조하여 하기에서 설명할 것이다. 지글러-나타 촉매용 조촉매로서는, 트리이소부틸 알루미늄 조촉매를 들 수 있다. 그러나, 전술한 바와 같이 본 발명의 장치는 기타 유형의 촉매 및 조촉매에도 적용할 수 있음이 명백하다.
- [0111] 도 3을 살펴보면, 본 발명에 의한 장치의 바람직한 구체예가 도시되어 있다. 일반적으로, 본 발명에 의한 장치는 오일 현탁액중의 촉매를 수용하기 위한 용기(3), 회석된 촉매 슬러리를 생성하고 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도로 저장하기 위한 완충 용기(3)를 포함한다. 농축된 촉매 슬러리는 펌프(50)에 의하여 1 이상의 도관(40)을 통하여 용기(2)로부터 완충 용기(3)로 전달되며, 이때, 회석된 촉매 슬러리는 펌프(5)에 의하여 1 이상의 도관(4)을 통하여 완충 용기(3)로부터 반응기로 연속적으로 전달된다. 도면을 명료하게 도시하기 위하여, 밸브, 펌프 등의 구조적인 세부사항은 생략하였으며, 이를 공급하는 것은 당업자에게 자명할 것이다.
- [0112] 본 발명에 의하면, 지글러-나타 촉매  $TiCl_4$ 는 시판중인 드럼중에서의 광유 또는 헥산 또는 헵탄중의 고휘 입자의 현탁액으로서 제공된다. 또한, 이는 건조 형태로 공급될 수 있다. 촉매는 이와 같은 시판중인 드럼으로부터 용기(2)로 전달될 수 있다. 한 구체예에 의하면, 촉매는 시판중인 드럼으로부터 용기(2)로 질소 공기 전달 또는 중력에 의하여 제공될 수 있다. 용기(2)중의 촉매 농도는 광유를 첨가하여 조절할 수 있거나, 또는 기타의 탄화수소를 사용할 수 있다.
- [0113] 일반적으로, 용기(2)중의 압력은 대략 7 내지 16 bar가 될 수 있다. 용기(2)중의 슬러리는 "농축된" 또는 "중질" 슬러리로 지칭하는데, 이는 상대적으로 높은 함량의 입상 촉매 고휘물을 포함하기 때문이다. 이러한 농도는 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 더 더욱 바람직하게는 20 내지 40 중량%이다.
- [0114] 바람직한 구체예에 의하면, 농축된 지글러-나타 촉매는 용기(2)로부터 완충 용기(3)로 전달되며, 여기서 촉매는 중합 반응기에 사용하기에 적절한 농도로 회석된다. 그러므로, 완충 용기(3)에는 적절한 회석제를 상기 완충 용기(3)에 제공하기 위한 수단(34)이 제공된다. 도관(4)을 통하여 완충 용기(3)에 공급되는 농축된 촉매는 도관(34)을 통하여 공급되는 회석제에 의하여 회석되어 완충 용기(3)중의 회석된 촉매 슬러리를 얻는다. 완충 용기(3)는 액체로 가득 차거나 또는 그렇지 아니할 경우에 작동될 수 있다. 완충 용기(3)는 액체로 가득찰 경우 작동되는 것이 바람직한데, 이는 질소와 촉매 슬러리와 중간상이 존재할 경우 벽면에 붙어 용기에 침전될 수 있기 때문이다.
- [0115]  $TiCl_4$ 를 촉매로서 사용할 경우, 탄화수소, 예컨대 헥산 또는 이소부탄을 사용하여 촉매를 회석하고 회석된 촉매 슬러리를 얻을 수 있다. 그러나, 촉매를 생성하는데 회석제로서 헥산을 사용하는 경우의 주된 단점은 소정 부분의 헥산이 일반적으로 최종 중합체 생성물에 존재하게 되어 바람직하지 않다는 점이다. 반대로, 이소부탄은 취급, 정제 및, 중합 방법에서의 재사용이 헥산보다 더 용이하다. 예를 들면, 에틸렌의 중합 반응에서는 이소부탄이 반응중의 회석제로서 적용되기 때문에, 촉매에 대한 회석제로서 사용되는 이소부탄은 중합 방법에서 용이하

게 재사용될 수 있다. 그러므로, 바람직한 구체예에서, 이소부탄은  $\text{TiCl}_4$  촉매에 대한 희석제로서 사용된다. 이소부탄은 일반적으로 실온 및 상압하에서 기체 형태로 존재한다. 희석된 촉매 슬러리를 생성하기 위하여 액체 이소부탄을 얻기 위하여서는, 완충 용기(3)는 8 내지 17 bar, 바람직하게는 4 내지 5 bar의 압력에서 작동하는 것이 바람직하다. 완충 용기(3)내의 압력은 촉매가 완충 용기로부터 반응기로 누출되는 것을 방지하기 위하여 반응기내의 압력보다 더 낮은 것이 바람직하다.

[0116] 지글러-나타 촉매를 용기(2)로부터 완충 용기(3)에 전달하기 이전에, 이소부탄을 용기(3)으로 유입시킨다. 용기(3)에는 이러한 희석제의 공급을 위한 유입계(34)가 제공된다. 용기(2) 및 완충 용기(3)는, 농축된 촉매 슬러리 및 희석된 촉매 슬러리의 균질성을 유지하기 위하여 상기 용기내에 제공된 교반 또는 혼합 수단(25)에 의하여 교반된다. 완충 용기(3)는 충분한 촉매 슬러리를 포함하기에 충분히 크고, 1일 용기 용량이 새로운 회분을 생성하는 시간에 해당되도록 하기에 충분히 큰 것이 바람직하다. 이는 중합 반응에서의 촉매의 연속 생성 및 이용 가능성을 확인할 수 있도록 한다. 또한, 제2의 용기(2)는 새로운 회분을 생성하도록 제공될 수 있다.

[0117] 완충 용기(3)중의 슬러리를 "희석된" 슬러리로 지칭하는데, 이는 상대적으로 소량의 입상 촉매 고형물을 포함하기 때문이다. 희석된 슬러리는 농도가 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더 더욱 바람직하게는 0.5 내지 4 중량%이다. 이러한 농도를 갖는 희석된 촉매 슬러리의 제조는 이하에서 상세하게 설명하는 바와 같이 반응기(1)중의 희석된 촉매 슬러리를 주입하기 위한 격막식 펌프(5)의 추가의 사용이 가능한 것이 이롭다. 기타의 농도의 촉매 슬러리를 적용하는 경우, 기타 유형의 펌프를 적용할 수 있는 것이 명백하다.

[0118] 지글러-나타 촉매를 용기(2)로부터 완충 용기(3)에 전달하는 것은 1 이상의 도관(40)을 통하여 실시되는 것이 바람직하다. 지글러-나타 촉매를 용기(2)로부터 완충 용기(3)로 전달하기 위하여, 펌프(50)가 각각의 도관(40)에 제공된다. 바람직한 구체예에서, 상기 펌프(50)는, 가장 흔한 유형의 왕복하는 유정 펌핑 시스템을 용이하게 손상시킬 수도 있는 원유중의 상당량의 고형물, 예를 들면 고형 입자를 갖는 액체를 펌핑하는데 적절한 펌프를 포함한다. 이러한 유형의 펌프의 예는 모노 펌프 또는 추진 공동형 펌프가 통상적으로 공지되어 있으며, 이는 시판중이다. 이러한 추진 공동형 펌프는, 회전 부재(회전자) 및 정지 부재(고정자) 사이의 기하학적 적합성에 기초한 모노 원리에 기초하여 작동된다. 회전자와 고정자 사이의 간섭 적합성은 공동으로 불리는 일련의 밀폐된 챔버를 생성한다. 펌핑 작업은 고정자내에 편심으로 회전하는 회전자에 의하여 이루어진다. 유체는 유입구에 형성된 공동으로 유입되며, 이러한 공동내에서 배출구로 진행된다. 그 결과, 펌프의 속도에 직접 비례하는 비-진동성 흐름인 양의 이동이 된다. 이에 의하여 추진 공동형 펌프는 광범위한 유속으로 물질을 작은 샷으로부터 연속 흐름에 전달하게 된다.

[0119] 도 3에 도시한 바와 같이, 도관(40)은 바람직하게는  $10^\circ$  초과, 더욱 바람직하게는  $30^\circ$  초과의 각도로 상부 방향으로 용기(2)에서 배출되는 것이 바람직하다. 또한, 펌핑 수단(50)의 하부에 제공된 도관(40)은 바람직하게는  $10^\circ$  초과의 각도에서 바람직하게는 아래 방향으로 촉매 슬러리를 이송한다. 이러한 구조는 펌프(50)의 작동을 개선시키며, 또한 펌프(50)에서의 폐색을 방지할 수 있게 되는데, 이는 이러한 구조하에서는 펌프(50)가 방해되거나 또는 중단되는 경우 농축된 촉매 슬러리가 펌프(50)로부터 침전되는 경향이 있기 때문이다.

[0120] 도관(40)에는 맥동 완충 장치, 안전 밸브 및 이소부탄 세정 수단(300, 333)이 도 3에 도시한 바와 같이 슬러리 펌프(50)의 유입구 또는 배출구 또는 양쪽 모두에서 제공되는 것이 더욱 바람직하다. 이소부탄 세정 수단(300; 330)은 이소부탄 희석제를 도관(40)을 통하여 세정하고 도관(40) 및 펌프(50)가 폐색되지 않도록 할 수 있다. 이소부탄을 주입하기 위한 도관(300, 330)에는 흐름 측정 수단이 제공될 수 있다. 용기(2)를 완충 용기(3)에 연결시키기 위한 여러 가지의 도관(4)이 제공되는 경우, 일반적으로 하나의 활성 펌프(50)를 갖는 하나의 도관이 작동되며, 기타의 도관(40) 및 펌프(50)는 작동되지는 않으나 대기 모드로 유지된다.

[0121] 농축된 슬러리를 완충 용기중의 슬러리의 일정한 농도를 갖도록 완충 용기내의 이소부탄 희석제 대 촉매의 조절 비로 주입하는 것이 바람직하다. 또한, 도관(40)에는 도관(40)중의 농축된 촉매 슬러리의 유속을 용이하게 측정하기 위한 흐름 측정 수단이 추가로 제공된다. 촉매 대 희석제의 비는 펌프의 속도를 조절하고 이소부탄 희석제의 밀도를 측정하여 적절히 조절 및 제어된다.

[0122] 촉매 폐기물은 밸브(39)가 제공된 도관(37)을 통하여 1 이상의 하치 용기(38)로 이송되며, 이러한 하치 용기에는 폐기물의 중화 및 제거를 위하여 광유를 포함하며 교반 수단이 제공되는 것이 바람직하다. 상기 하치 용기(38)는 완충 용기(3)보다 큰 것이 바람직하다. 부적절한 촉매 제조의 경우, 이 촉매를 용기(3)로부터 상기의 하치 용기(38)로 폐기할 수 있다. 하치 용기(38)는 희석제, 즉 이소부탄을 증발시키는 증기 자켓을 갖는 가열 용기인 것이 바람직하다. 증기 자켓은 이소부탄의 탈착에 바람직하다. 증발된 희석제를 증류 또는 화염으로 이송시킨다. 증발된 희석제를 전달할 경우 촉매 부분의 전달을 방지하기 위하여, 가드 필터에는 하치 용기(38)가 제

공된다. 하치 용기(38)에는 상기 용기내의 압력을 조절하기 위한 압력 조절 수단이 제공된다. 희석제의 증발후 잔존하는 촉매 폐기물은 용기(38)로부터, 바람직하게는 용기(38)의 하부에 제공된 배수계에 의하여 제거되며, 제거된 폐기물은 드럼으로 배출되어 추가로 분해된다.

[0123] 희석된 지글러-나타 촉매 슬러리는 차후에 완충 용기(3)로부터 반응기(1)로 1 이상의 도관(4)을 통하여 전달된다. 도관(4)은 내경이 0.3 내지 2 cm, 바람직하게는 0.6 내지 1 cm인 것이 바람직하다. 각각의 도관(4)에는 희석된 지글러-나타 촉매 슬러리를 반응기(1)로의 전달 및 주입을 조절하는 펌프(5)가 제공된다. 특히 바람직한 구체예에서, 상기 펌프는 격막식 펌프이다.

[0124] 도 3에 도시한 바와 같이, 도관(4)은 바람직하게는 10° 초과, 더욱 바람직하게는 30° 초과각도로 상향으로 완충 용기(3)에서 배출되는 것이 바람직하다. 또한, 펌프(5)의 하향으로 제공된 도관(4)은 바람직하게는 10° 초과각도로 하향으로 희석된 촉매 슬러리를 보낸다. 이러한 구조는 펌프(5)의 작동을 개선시키며, 펌프(5)에서의 폐색을 방지할 수 있는데, 이는 이러한 구조하에서는 펌프(5)가 방해되거나 또는 중단되는 경우 펌프(5)로부터 침전되는 경향이 있기 때문이다.

[0125] 도관(4)에는 유입구에서, 배출구에서 또는 격막식 펌프(5)의 양쪽 모두에서 맥동 완충 장치, 안전 밸브 및 이소부탄 세정 수단(30, 33)이 추가로 제공된다. 이소부탄 세정 수단(30, 33)은 도관(4)을 통하여 이소부탄을 세정하고, 도관(4) 및 펌프(5)가 폐색되지 않도록 할 수 있다. 이소부탄 세정 수단에 의하여 반응기(1)로 막 펌프(5)의 하류에 있는 도관(4)의 연속 세정이 바람직하다. 펌프(5)의 상류에 있는 도관(4)이 이소부탄 세정 수단에 의하여 불연속으로 세정될 수 있다. 완충 용기(3)를 반응기(1)에 연결하기 위하여 여러 가지의 도관(4)이 제공될 경우, 일반적으로 하나의 활성 펌프(5)를 갖는 하나의 도관이 작동될 수 있으며, 기타의 도관(4) 및 펌프(5)는 작동되지 않는으나, 대기 모드를 유지하게 된다. 후자의 경우, 펌프(5)의 하류의 도관은 적절한 희석제 흐름으로 세정하는 것이 바람직하다. 펌프(5)의 상류의 도관은 불연속적으로 세정될 수 있다.

[0126] 누출의 우려를 감소시키기 위하여, 촉매는 일반적으로 약 43 bar인 반응기보다 더 낮은 압력에서, 약 6-16 bar에서, 즉 완충 용기(3)중에 보관하여야 한다. 펌프(5)의 하류에 있는 도관(4)에서의 압력은 45 내지 65 bar인 것이 바람직하다. 용기(2) 및 완충 용기(3)에 제공된 압력값에 비하여 이와 같이 높은 압력은 희석된 촉매가 반응기로의 충분한 압력 상태가 되도록 하는데 필요하다.

[0127] 촉매 흐름을 반응기로 정확하게 조절하고, 조절되고 제한된 유속으로 촉매 슬러리를 반응기에 펌핑 처리하는 것이 중요하다. 반응기로의 예상밖의 흐름은 폭주 반응을 야기할 수 있다. 반응기에 변동이 있는 흐름을 주입하는 것은 수율을 감소시키며 생성물의 품질의 변동을 초래할 수 있다. 그러므로, 특히 바람직한 구체예에서, 주입 펌프(5)의 유속은 반응기(1)의 활성화에 의하여 조절된다. 펌프는 특히 상기 반응기내의 반응물의 농도에 따라 조절 가능하다. 상기 반응물은 반응기중의 소정 농도의 단량체, 즉 에틸렌의 농도이다. 그러나, 막 펌프는 반응물의 농도, 예컨대 반응기중의 공단량체 또는 수소의 농도에 따라 조절 가능한 것이 명백하다. 막 펌프(5)의 사용에 의하여, 본 발명은 우수하게 조절된 희석된 촉매 흐름을 제공한다. 특히, 반응기의 촉매 유속은 격막식 펌프의 작동 및/또는 빈도를 조절하여 제어된다. 또한, 펌프 유속은 반응기중의 에틸렌 농도에 의하여 조절된다. 에틸렌 농도가 반응기에서 높은 경우, 더 많은 촉매를 반응기에 첨가하고, 그 반대의 경우에는 이와 반대로 한다. 이러한 방법에서, 에틸렌 중합에서의 변형을 고려하며, 실제의 생산 속도 및 생성물 성질은 크게 변동되지 않는다.

[0128] 추가의 구체예에서, 본 발명에 의한 장치에는, 상기 촉매 슬러리를 상기 반응기에 공급하기 이전에 적절한 시간 동안 상당량의 조촉매가 촉매 슬러리와 접촉되도록 조촉매 분배 시스템을 제공한다. 메탈로센 촉매를 사용할 경우, 트리아소부틸알루미늄 (TIBAL)을 조촉매로서 사용하는 것이 바람직하다. 지글러-나타 촉매를 사용할 경우에는 트리아소부틸알루미늄(TIBAL)을 조촉매로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0129] 도 1 또는 도 3을 살펴보면, 조촉매 분배계(11)는, 조촉매를 생성하고 저장하는 2 개의 조촉매 저장 용기를 포함할 수 있다. 하나의 용기는 이에 조촉매를 제공하기 위한 도관(4)에 연결될 수 있다.

[0130] 조촉매 폐기물을 하치 용기로 이송할 수 있으며, 이는 교반 수단이 제공되는 것이 바람직하며, 중화 및 제거를 위하여 광유를 포함한다. 하치는 가열된 용기, 예컨대 증기 자켓이 제공되며, 여기서는 이소부탄이 증발되어 증류로 또는 화염으로 이송된다.

[0131] 조촉매는 시판용 드럼에 제공되는 것이 일반적이다. 조촉매 분배계(11)의 저장 용기에서, TIBAL 조촉매는 헥산 또는 헵탄의 용액중에 제공되는 것이 일반적이지만, 또한 순수한 형태로 제공될 수도 있다. TIBAL 조촉매는 저장 용기로부터 도관(4)에서 조촉매 주입 도관(12)을 통하여 전달되며, 상기 도관(4)은 혼합 용기(3)를 반응기

(1)에 연결된다. 도관(12)은 격막식 펌프(5)의 하류 및 반응기(1)의 상류에 있는 도관(4)과 교차한다. 흐름 측정 수단(10)이 도관(4)에 추가로 제공되는 경우, 조축매 공급 도관(12)은 상기 흐름 측정기(10)의 하류 및 반응기(1)의 상류에 있는 도관(4)과 교차하는 것이 바람직하다.

[0132] 지글러-나타/메탈로센 촉매와 TIBAL 조축매의 접촉 시간 및 지글러-나타/메탈로센 촉매와 TIBAL 조축매의 비율은 최종 중합 생성물의 입도뿐 아니라 활성에도 상당한 영향을 미친다. TIBAL 조축매를 사용하면, 활성에 의하여 더 큰 폴리에틸렌 입자를 얻을 수 있다. 또한, TIBAL 조축매와 촉매의 예비접촉은 중합 반응기에서 생성된 폴리에틸렌의 체적 밀도 및 침전 효율을 개선시킨다. 본 발명에 의하면, 적량의 TIBAL 조축매를 반응기(1)에 유입하기 이전에 격막식 펌프(5)의 하류에 있는 도관(4)에 주입한다.

[0133] TIBAL 조축매를 도관(4)에 주입하는 경우, 주입 지점은, 반응기에 공급하기 이전에 촉매와의 소정의 예비접촉 시간을 가능케 하는 반응기로부터 이격된 지점이다. 5 초 내지 1 분간의 메탈로센 촉매 슬러리와 TIBAL 조축매 간의 충분한 예비접촉 시간을 갖기 위하여, 각각의 도관(4)에는 바람직하게는 도관(4)중의 상기 촉매 슬러리와 상기 조축매의 접촉 시간을 개선시키기 위하여 조축매 분배계의 주입 지점의 하류에 위치하는 접촉 용기(13)가 제공된다. 이러한 접촉 용기(13)는 교반되거나 또는 교반되지 않을 수도 있다. 또다른 바람직한 구체예에서, 도관(4)은 내경이 0.3 내지 2 cm, 바람직하게는 0.6 내지 1 cm이며, 접촉 용기(13)의 직경은 바람직하게는 1 내지 15 cm, 바람직하게는 6 내지 9 cm이다.

[0134] 또한, 본 발명에 의한 장치의 다양한 구체예에서, 도관(4)에서의 촉매 유속을 용이하게 측정하기 위하여 측정 수단(10)이 추가로 제공된 도관(4)이 제공된다. 이러한 흐름 측정 수단(10)은 Coriolis 흐름 측정 수단인 것이 바람직하다. 이 수단(10)은 혼합 용기(3)와 막 펌프(5) 또는 상기 펌프 수단(5)으로부터의 하류에 제공될 수 있다. 상기 수단(10)은 조축매 주입 도관(11)의 상류에 제공되는 것이 바람직하다. 슬러리는 이소부탄 회석제 대 촉매의 조절된 비로 주입되는 것이 바람직하다. 촉매 대 회석제의 비는 펌프(5)의 속도를 조절하고 이소부탄 회석제의 밀도를 측정하여 적절히 조절 및 제어한다. Coriolis 측정기(10)는 혼합 용기(3)의 배출구에서 촉매 슬러리의 흐름 및 밀도를 측정할 수 있으며, 현탁된 고형물 농도를 간접적으로 측정할 수 있다. 슬러리 밀도, 담체 유체 밀도 및 고형 입자 밀도에 기초하여 현탁된 고형물의 농도를 결정하는 상관관계가 존재한다.

[0135] 또다른 구체예에서, 측정 수단(10) 및 바람직하게는 Coriolis 흐름 측정 수단은 또한 저장 용기(2) 및 혼합 용기(3)의 사이에, 즉 이들 도관(40)에서의 막 펌프(50)의 상류 또는 하류에 있는 도관(40)에 제공될 수 있다.

[0136] 또다른 구체예에서, 촉매 슬러리는 반응기로의 조절된 유속으로 주입된다. 촉매 슬러리를 반응기에 전달하기 위한 도관(4)에는 1 이상의 밸브, 바람직하게는 피스톤 밸브(22)가 장착된다. 피스톤 밸브(22)는 도관(4)이 반응기(1)에 연결되어 오리피스를 밀폐시킬 수 있다. 촉매 슬러리를 하나의 반응기에 전달하기 위하여 여러 가지의 도관(4)을 사용하는 경우, 하나의 도관(4)에서만 펌프가 촉매 슬러리를 반응기에 활성적으로 펌핑시키며, 다른 도관(4)에서는 펌프가 활성 상태가 아니며, 도관은 이소부탄으로 세정되는 것이 바람직하다.

[0137] 간단 명료하게 나타내기 위하여, 통상의 보조 장치, 예컨대 펌프, 추가의 밸브 및 기타의 공정 장치는 본 발명의 설명에서 다루지는 않았기 때문에, 명세서 및 첨부한 도면에 포함시키지는 않았다. 또한, 통상적으로 중합 방법에 사용되는 추가의 측정 및 제어 장치는 도시하지 않았다.

[0138] 본 발명에 의한 장치의 여러 부품의 갯수 및 크기가 중합 반응기의 크기에 관한 것이며, 이는 반응기의 크기에 따라 변경될 수 있다는 것은 본 명세서로부터 명백하다.

[0139] 본 발명에 따른 작동에 의한 또다른 바람직한 구체예에서, 모든 라인, 용기, 펌프, 밸브 등은 질소 또는 회석제, 즉 이소부탄을 사용한 세정 또는 퍼징에 의하여 폐색되지 않은 상태를 유지할 수 있다. 필수 세정 및 퍼징 수단 및 라인은 폐색 또는 블록킹을 방지하기 위하여 본 발명에 의한 장치에 사용할 수 있는 것으로 이해하여야 한다.

[0140] 본 발명에 의한 장치의 여러 부품의 갯수 및 크기가 중합 반응기의 크기에 관한 것이며, 이는 반응기의 크기에 따라 변경될 수 있다는 것은 본 명세서로부터 명백하다.

[0141] 표시한 모든 압력값은 바람직한 압력 값이며, 일반적으로 이는 표시한 압력 값으로부터 약  $\pm 1$  bar의 편차를 지닐 수 있는 것으로 이해하여야 한다. 용기, 도관 등에서의 표시한 모든 압력값은 중합 반응기내에서의 압력값보다 낮은 값인 것이 명백하다.

[0142] 또다른 바람직한 구체예에서, 본 발명에 의하여 적용된 모든 라인 또는 도관은 흐름 측정 수단이 필요할 경우 제공될 수 있는 것으로 이해하여야 한다.



- [0143] 본 발명에 의한 장치는 단일의 중합 반응기에 공급하기 위하여 적용될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 본 발명에 의한 장치는 슬러리를 제1의 반응기로부터 제2의 반응기로 방출하기 위하여 연결된 제1의 반응기의 1 이상의 침전 레그(settling leg)에 의하여 직렬로 연결된 제1의 반응기 및 제2의 반응기를 포함하는 2 개의 액체가 가득찬 루프 반응기로 이루어진 중합 반응기를 공급하기 위하여 적용된다. 이와 같은 직렬로 연결된 반응기는 특히 바이모달 폴리에틸렌의 제조에 적절하다. 본 발명의 장치는 반응기 모두에 적용할 수 있다. 도관(4)의 갯수는 제1의 반응기 및 제2의 반응기 사이에 나뉠 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 2 이상의 장치는 예를 들면 2 이상의 상이한 촉매를 사용하는 경우에 사용이 가능하다. 바람직한 구체예에서, 본 발명에 의한 장치는 도 4에 도시한 바와 같은 단일 루프 반응기로 또는, 도 5에 도시한 바와 같은 이중 루프 반응기로 사용될 수 있다.
- [0144] 도 4는 단일 루프 반응기(100)를 나타내며, 이는 다수의 상호연결된 파이프(104)로 이루어졌다. 파이프 분절(104)의 수직 부분에는 열 자켓(105)이 제공되는 것이 바람직하다. 중합 반응열은 이들 반응기의 자켓에서 순환하는 냉각수에 의하여 추출될 수 있다. 반응물은 라인(107)에 의하여 반응기(100)로 유입된다. 임의로 조촉매 또는 활성제와 함께 촉매는 도관(106)에 의하여 반응기(100)로 주입된다. 중합 반응 슬러리는 1 이상의 펌프, 예컨대 축상 흐름 펌프(101)에 의하여 화살표(108)로 표시한 바와 같은 루프 반응기(100)를 통하여 해당 방향으로 순환된다. 펌프는 전기 모터(102)에 의하여 전원이 공급될 수 있다. 본 명세서에서 사용한 바와 같이, 용어 "펌프"는 예를 들면 피스톤 또는 회전 임펠러(103) 세트에 의하여 유체의 압력을 압축, 구동, 상승시키는 임의의 장치를 포함한다. 반응기(100)에는 반응기(100)의 파이프(104)에 연결된 1 이상의 침전 레그(109)가 추가로 제공된다. 침전 레그(109)에는 이탈 밸브(110)가 제공되는 것이 바람직하다. 이러한 밸브(110)는 정상 조건하에서는 개방되며, 예를 들면 작동으로부터의 침전 레그를 이탈시키기 위하여 이를 폐쇄시킬 수 있다. 추가로 침전 레그에는 생성물의 제거 또는 방출 밸브(111)가 제공될 수 있다. 방출 밸브가 완전 개방될 경우 중합체를 방출한다. 침전 레그(109)에 침전된 중합체 슬러리는 1 이상의 생성물 회수 라인(113)에 의하여, 예를 들면 생성물 회수 구역으로 제거될 수 있다.
- [0145] 도 5는 이중 루프 반응기(100/116)를 도시하는데, 이는 직렬로 상호연결된 2 개의 단일 루프 반응기(100 및 116)를 포함한다. 반응기(100, 116) 모두는 다수의 상호연결된 파이프(104)를 포함한다. 수직 밸브(111)는 임의의 유형의 밸브가 될 수 있으며, 이는 파이프 분절(104)의 연속 또는 주기적 구역에 열 자켓(105)이 제공되는 것이 바람직하도록 할 수 있다. 반응물은 라인(107)에 의하여 반응기(100)에 유입된다. 임의로 조촉매 또는 활성제와 조합된 촉매는 도관(106)에 의하여 반응기(100) 또는 반응기(116)에 주입된다. 중합 슬러리는 화살표(108)에 의하여 도시한 바와 같이 1 이상의 펌프, 예컨대 축상 흐름 펌프(101)에 의하여 루프 반응기(100, 116)를 통하여 해당 방향으로 순환된다. 펌프는 전기 모터(102)에 의하여 전원이 공급될 수 있다. 펌프는 회전 임펠러(103) 세트가 제공될 수 있다. 반응기(100, 116)에는 반응기(100, 116)의 파이프(104)에 연결된 1 이상의 침전 레그(109)가 더 제공된다. 침전 레그(109)에는 이탈 밸브(110)가 제공되는 것이 바람직하다. 추가로 침전 레그에는 제거 또는 방출 밸브(111)가 제공될 수 있다. 반응기(100)의 침전 레그(109)의 출구의 밸브(111)의 하류에는, 전달 라인(112)에 의하여 침전 레그(109)에 침전된 중합체 슬러리를 다른 반응기(116)로 전달하는 3 방향 밸브(114)가 제공된다. 전달 라인(112)은 한 반응기(100)의 침전 레그(109)의 출구에 제공된 3 방향 밸브(114)에 연결되어, 피스톤 밸브(115)가 제공되는 것이 바람직한 다른 반응기(116)로 유입된다. 반응기(116)의 침전 레그(109)에 침전된 중합체 슬러리는 1 이상의 생성물 회수 라인(113)에 의하여, 예를 들면 생성물 회수 구역으로 제거될 수 있다.
- [0146] 본 발명은 추가로 폴리에틸렌, 바람직하게는 바이모달 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로의 촉매 슬러리의 공급을 최적화시키는 방법에 관한 것이다.
- [0147] 한 구체예에서, 본 발명은 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기(1)로의 촉매 슬러리의 주입을 조절하는 방법에 관한 것으로서, 상기 촉매는 탄화수소 희석제, 바람직하게는 이소부탄중의 고형 촉매, 바람직하게는 상기에서 정의된 메탈로센 촉매로 이루어진다. 그러나, 본 발명의 방법은 또한 중합 반응기(1)로의 크롬 촉매 슬러리의 주입을 조절하기에 적절한 것이 명백하다. 이러한 방법은
- [0148] a) 촉매 슬러리가 저장 용기(2)에서 얻어지도록 고형 촉매 및 탄화수소 희석제를 1 이상의 저장 용기(2)에 제공하는 단계,
- [0149] b) 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도를 얻도록 희석된 상기 촉매 슬러리를 상기 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)에 전달하는 단계,
- [0150] c) 상기 혼합 용기(3)로부터 상기 중합 반응기(1)로 1 이상의 도관(4)을 통하여, 각각의 도관(4)에 제공된 펌핑 수단(5)에 의하여 조절된 유속으로 상기 희석된 촉매 슬러리를 펌핑하는 단계를 포함한다. 이러한 방법은 메탈



로센 또는 크롬 촉매를 중합 반응기(1)에 공급하는 것을 최적화하는데 특히 적절하다.

[0151] 도 1에 도시된 바와 같은 바람직한 구체예에 의하면, 이러한 방법은 혼합 용기(3)중의 희석제 및 촉매의 비를 조절하여 상기 촉매 슬러리를 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 조절된 유속으로 전달하는 것을 포함한다. 유속의 조절은 촉매 슬러리를 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로 공급하기 위한 촉매 공급계를 제공하여 가능하며, 이는 상기 용기(2)에 연결된 도관(6, 7) 및, 상기 도관(6, 7)상의 계측 밸브(9), 바람직하게는 볼 체크 공급기 또는 샷 공급기 밸브를 포함한다. 저장 용기(2)로부터 혼합 용기(3)로의 촉매 흐름은 밸브(9)에 의하여 조절되며, 혼합 용기(3)중의 촉매 및 희석제의 투입량(농도)에 의존한다. 희석제와 촉매의 비는 적절히 조절한다. 이는 촉매 공급계 및 계측 밸브(9)에 의한 저장 용기(2)로부터 촉매 공급의 적절한 조절 및, 도관(24)을 통한 혼합 용기(3)중의 적량의 이소부탄 희석제를 방출하여 가능하게 된다. 또한, 이소부탄 희석제의 함량은 Coriolis 측정기(10)에 의하여 밀도 측정으로부터 측정된 촉매 농도를 사용하여 조절될 수 있다.

[0152] 도 3에 도시된 또다른 구체예에서, 본 발명은

[0153] a) 광유중에 현탁된 촉매 고형 입자를 포함하는 농축된 촉매 슬러리를 용기(2)로부터 완충 용기(3)로 전달하는 단계,

[0154] b) 상기 완충 용기(3)에 적절한 희석제를 공급하여 상기 완충 용기(3)중의 촉매 슬러리를 희석하여 중합 반응에 사용하기에 적절한 농도를 갖는 희석된 촉매 슬러리를 얻는 단계 및

[0155] c) 상기 희석된 촉매 슬러리를 상기 완충 용기(3)로부터 상기 반응기(1)로 적절한 유속으로 전달하는 단계를 포함하는 중합 반응기(1)로의 촉매 공급을 최적화하기 위한 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 중합 반응기(1)로의 지글러-나타 촉매  $TiCl_4$ 의 공급을 최적화하여 지글러-나타 촉매  $TiCl_4$ 를 시판중인 컨테이너(2)에 제공하고, 이를 광유중의 고형 입자의 현탁액으로서 용기(3)에 전달하기에 매우 적절하다. 본 발명에 의한 방법은 농축된 촉매 슬러리를 용기(2)로부터 완충 용기(3)로 펌프(50), 바람직하게는 추진 공동형 펌프가 제공된 도관(40)을 통하여 전달하는 단계를 포함한다.

[0156] 또다른 바람직한 구체예에서, 본 발명에 의한 방법은 혼합 용기(3)에서 탄화수소 희석제, 바람직하게는 이소부탄으로 적절한 농도로 촉매 슬러리를 희석하는 단계를 포함하며, 상기 농도는 0.1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더 더욱 바람직하게는 0.5 내지 4 중량%이다. 예를 들면, 슬러리를 탄화수소 희석제 중에서 0.1 및 4 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%, 더 더욱 바람직하게는 0.5 중량%의 농도로 희석한다. 이러한 농도를 갖는 희석된 슬러리를 제조하는 것은 반응기(1)에 슬러리를 주입하기 위한 막 펌프 (격막식 펌프) (5)의 추가의 사용을 가능케 하는 것이 이롭다. 이러한 펌프의 사용은 반응기에서의 촉매 슬러리 주입의 흐름을 정확하게 그리고 적절하게 조절할 수 있는 것이 이롭다. 이소부탄 희석제의 함량은 Coriolis 측정기(10)에 의한 밀도 측정으로부터 결정된 촉매 농도를 사용하여 조절할 수 있다.

[0157] 또다른 구체예에서, 본 발명에 의한 방법은 또한 저장 용기(2)를 혼합 용기(3)와 연결시키는 도관에 상기 희석제를 주입하여 탄화수소 희석제, 바람직하게는 이소부탄으로 촉매 슬러리를 적절한 농도로 희석하는 것을 포함한다. 이러한 구체예에 의하면, 농축된 촉매 슬러리를 저장 용기로부터 혼합 용기로 전달하면서 희석하며, 여기서 희석된 촉매를 유지하고, 임의로 추가로 희석한다.

[0158] 또다른 구체예에서, 본 발명에 의한 방법은 상기 반응기(1)중의 반응물의 농도를 측정하여 반응기(1)로의 촉매 슬러리의 유속을 조절하는 것을 포함한다. 상기 반응물은 반응기중의 상기 농도의 단량체, 즉 에틸렌인 것이 바람직하다. 그러나, 반응기중에서의 기타의 반응물, 예컨대 공단량체 또는 희석제 농도를 측정하는 것 또한 본 발명의 범위에 포함되는 것이 명백하다. 실제로, 이러한 메카니즘은 촉매 슬러리를 완충 용기로부터 반응기로 막 펌프를 사용하여 전달 및 공급하기 위한 각각의 도관을 제공하여 얻게 되며, 상기 펌프는 상기 반응기내의 반응물의 농도에 따라 촉매 흐름 속도를 조절 및 제어할 수 있다.

[0159] 특정의 경우에서, 전술한 바와 같이 촉매를 조촉매와 접촉시키도록 하는 것이 필요할 수 있거나 또는 이로울 수 있다. 그러므로, 본 발명은 상기 촉매 슬러리를 상기 반응기에 공급하기 이전에 조촉매를 상기 촉매 슬러리와 접촉되도록 하는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법은 조촉매를 반응기에 직접 공급하는 경우에서, 우수한 접촉 및 조촉매-촉매 혼합물의 형성을 제공하게 된다. 반응기로의 적절한 조촉매-촉매 혼합물의 공급은 반응기에서의 더욱 조절되고 더욱 균일한 수준의 중합 반응도를 제공하게 된다. 또한, 촉매와 조촉매간의 예비접촉은 최종 중합 생성물의 입도에 영향을 미치며, 중합 반응기에서 생성된 중합 생성물의 체적 밀도 및 침전 효율을 개선시킨다. 또한, 이러한 방법은 촉매-조촉매 주입의 비율을 더욱 정확하게 조절할 수 있다.

- [0160] 바람직한 구체예에서, 이러한 방법은 조촉매, 바람직하게는 상기에서 정의한 바와 같은 조촉매가 도관(4)에 존재하는 상기 회석된 촉매 슬러리와 접촉되도록 하는 것을 포함한다. 조촉매 분배계(12)는 도 1 및 도 3에 도시된 바와 같이 도관(4)와 교차하는 도관(11) 및 1 이상의 저장 용기를 포함하는 것이 바람직하다. 또다른 바람직한 구체예에서, 이러한 방법은 상기 도관(4)의 부피를 국부적으로 개선시킴으로써 도관(4)에서 상기 촉매 슬러리와 상기 조촉매의 접촉 시간 및 예비 접촉을 개선시키는 것을 더 포함한다. 촉매와 조촉매의 예비접촉은 최종 중합 생성물의 입도에 양으로 영향을 미치며, 중합 반응기에서 생성된 중합 생성물의 체적 밀도 및 침전 효율을 개선시킨다. 활성화 방법중에, 지나치게 많은 조촉매가 촉매 입자와 접촉할 경우, 촉매 활성이 저하될 뿐 아니라, 실질적인 해가 산출될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 촉매/조촉매 주입의 비율을 보다 정확하게 조절할 수 있는 것이 이롭다. 도관의 부피를 국부적으로 개선시킴으로써, 조촉매와 촉매간의 더 우수한 예비접촉을 얻게 된다. 체적의 국부 개선은 각각의 도관(4)에 접촉 용기(13)를 제공함으로써 얻는다. 상기 용기(13)는 직경이 도관(4)의 직경보다 상당히 더 크다.
- [0161] 또다른 바람직한 구체예에서, 본 발명은 촉매 슬러리를 완충 용기(3)로부터 반응기(1)로 도관(4)을 통하여 적절한 유속으로 연속적으로 공급하는 방법을 제공한다. 본 발명은 촉매 흐름을 방해하지 않으면서 촉매를 반응기에 연속적으로 공급할 수 있는 방법을 제공한다. 이러한 메카니즘에 의하면, 중합 반응기로의 관련 변동 없이 촉매 슬러리를 연속적으로 공급이 가능하게 되며, 이는 반응기내에서의 중합 반응의 효율을 증가시키게 된다.
- [0162] 또다른 바람직한 구체예에서, 본 발명은 흐름 측정 수단, 예컨대 바람직하게는 Coriolis 흐름 측정 수단을 사용하여 액체 유속 측정을 통하여 반응기로의 촉매 유속을 정확하게 측정하는 방법에 관한 것이다.
- [0163] 또한, 본 발명은 지글러-나타 촉매를 생성하고, 이를 폴리에틸렌, 바람직하게는 바이모달 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로의 공급을 최적화하기 위하여 본 발명에 의한 장치의 사용에 관한 것이다.
- [0164] 또한, 본 발명은 메탈로센 촉매를 생성하고, 이를 폴리에틸렌, 바람직하게는 바이모달 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로의 공급을 최적화하기 위한 본 발명에 의한 장치의 사용에 관한 것이다.
- [0165] 또한, 본 발명은 크롬 촉매를 생성하고, 이를 폴리에틸렌, 바람직하게는 바이모달 폴리에틸렌이 생성되는 중합 반응기로의 공급을 최적화하기 위하여 본 발명에 의한 장치의 사용에 관한 것이다.
- [0166] 본 발명을 바람직한 구체예를 들어 설명하였으나, 합리적인 변형예 및 수정예는 당업자에 의하여 이루어질 수 있으며, 이러한 변형예는 본 발명 및 첨부한 청구의 범위에 포함된다.
- [0167] 실시예
- [0168] 본 발명은 하기의 실시예에서 시판용 등급의 이중 루프 반응기상에서의 생성에 대하여 예시하였다. 비교예의 경우에는 통상의 촉매 공급계 및 대조군을 사용하였다. 본 발명의 사용에 의하면 중합 반응기를 통상의 촉매 공급 조절보다 적은 변형으로 더 높은 슬러리 밀도에서 실시하도록 한다. 더 낮은 표준 편차는 본 발명이 중합 반응의 조절을 개선시켰으며, 그리하여 생성물의 농도를 더 높게 한다는 것을 나타낸다.

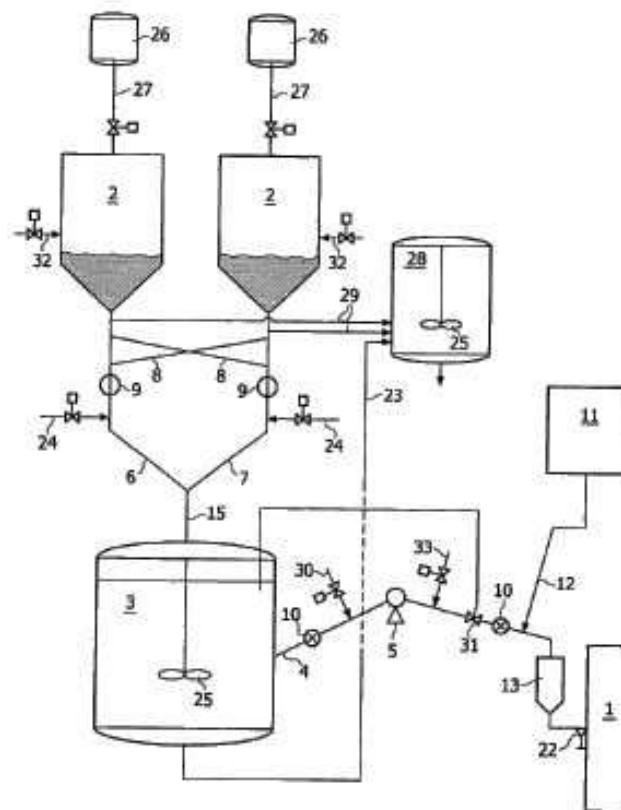
**표 1**

[0169]

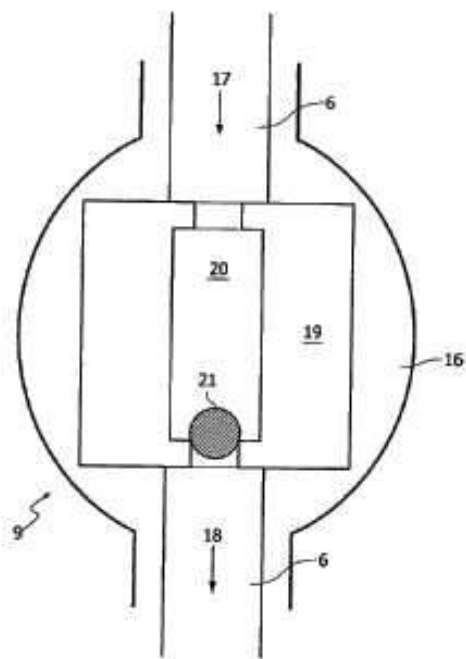
|                                | 실시예       | 비교예       |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| 반응기 슬러리 밀도(kg/m <sup>3</sup> ) | 547±3     | 531±6     |
| 에틸렌 유속(kg/hr)                  | 3,461±23  | 3,855±16  |
| 반응기 에틸렌 농도(중량%)                | 6.3±0.1   | 6.6±0.3   |
| 촉매 슬러리 유속(kg/hr)               | 70.6±1.9  | 91.0±2.8  |
| 촉매 슬러리 농도(중량%)                 | 0.35±0.01 | 0.46±0.05 |

도면

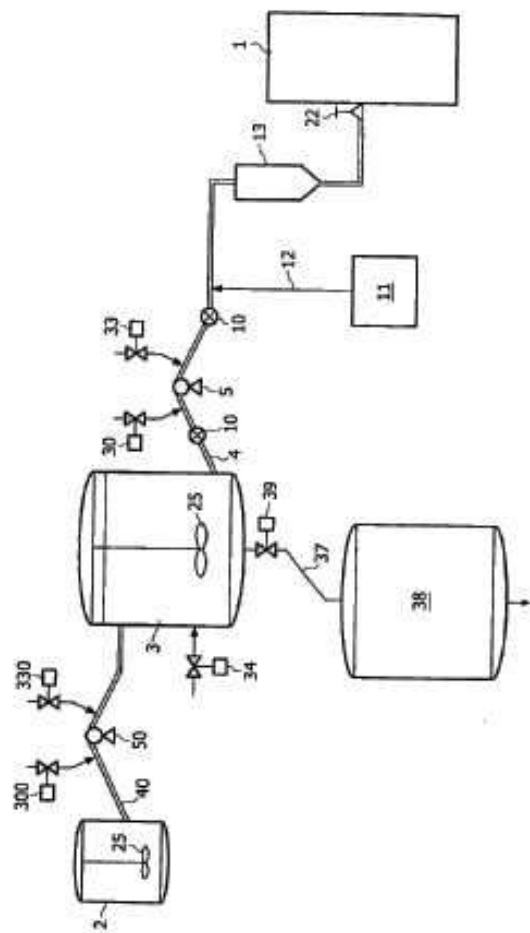
도면1



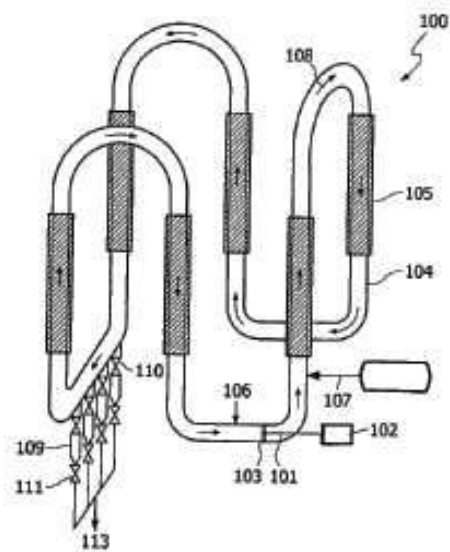
도면2



도면3



도면4



도면5

