(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08F 2/34

(11) 공개번호 특2001-0095305
(43) 공개일자 2001년11월03일

(21) 출원번호 10-2001-0017872
(22) 출원일자 2001년04월04일

(30) 우선권주장 10016625.3 2000년04월04일 독일(DE)

(71) 출원인 바젤 폴리올레핀 게엠베하
뵘, 보에스
독일 데-77694 켈 암 야흐트하펜 2

(72) 발명자 에베르츠,카스파
독일데-67105쉬페르슈타트스테티너스트라쎄13
산트퀠러,만프레트
독일데-67269그륀슈타트브뤼켈베크5아
쉬케탄쯔,발터
독일데-67227프랑켄탈바이덴스트라쎄2베

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 직접 냉각을 이용한 기상 중합법

요약

본 발명은 유동성 단량체 성분, 바람직하게는 에틸렌과 임의로 공단량체 1종 이상을, 유동층 반응기의 중합 반응 구역에서 1종 이상의 촉매의 존재하에, 임의로 다양한 보조제를 첨가하며, 유동화 가스를 순환시켜 중합열 또는 반응열을 제거하고 중합 생성물을 순환 공정 중에서 제거하며 상응하는 양의 단량체와 임의로는 공단량체 및 임의의 보조제를 더 공급하는 조건하에 중합시키며, 여기서 유동층 반응기로부터 배출된 유동화 가스는 그 유동화 가스와 냉매가 직접 접촉하게 되는 직접 냉각 장치를 이용하여 냉각시키고, 가열된 냉매는 냉매를 냉각시키기 위한 하나 이상의 다른 냉각 단계로 보내고, 냉각한 후에는 전부 또는 일부를 상기 직접 냉각 장치에 반송하고(하거나) 가열 또는 냉각된 냉매의 전부 또는 일부를 반응기로 반송하는, 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리에틸렌을 연속식 기상 중합 방법으로 제조하는 것에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

연속식 기상 중합, 직접 냉각, 폴리에틸렌, 유동층 반응기

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 기상 중합 방법의 바람직한 실시양태를 개략적으로 나타낸다.

도 2는 본 발명의 또다른 바람직한 실시양태를 예시한다.

도 3은 도 1에 나타낸 실시양태에 본질적으로 상응하는 추가의 바람직한 실시양태의 예시를 개략적으로 나타낸다.

도 4는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태의 또다른 예시를 개략적으로 나타낸다.

도 5에 실시예 1에 기재한 방법의 것과 유사한 직접 냉각 장치가 포함된 본 발명에 따른 실시양태를 예시한다.

< 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 >

1: 유동층 반응기

2: 공급 장치

3: 밀폐 장치

4: 도입구

5: 접촉 장치

6: 간접 열 교환기

7: 펌프

8: 액적 수집 장치

9: 수송 장치

10: 도입구

12: 도입구

13: 배출구

14: 여과기

20: 판형 열 교환기

21: 직접 냉각 장치

31: 미세한 분진

33: 통상의 열 교환기

41: 분배 높이

42: 주입 높이

51: 바이패스 조절기

55: 분리기

56: 수송 장치

57: 간접 열 교환기

58: 분리기

59: 배출구

60: 배출구

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유동성 단량체 성분, 바람직하게는 에틸렌과 임의로 공단량체 1종 이상을, 유동층 반응기의 중합 반응 구역에서 1종 이상의 촉매의 존재하에, 유동화 가스를 순환시켜 중합열 또는 반응열을 제거하고, 중합 생성물을 순환 공정에서 제거하며 그에 상응하는 양의 단량체 및 임의로는 공단량체를 공급하는 조건하에 중합하는, 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리에틸렌을 제조하기 위한 기상 중합 장치 및 기상 중합 방법에 관한 것이다.

기상 중합 방법은 에틸렌 및 프로필렌과 같은 올레핀의 중합 또는 올레핀과 C_3 - C_8 올레핀의 공중합을 위한 경제적인 방법이다. 이와 같은 기상 중합 방법은, 예를 들면 기상 유동층 방법 또는 교반식 기상 방법과 같은 형태일 수 있다. 이와 같은 방법은, 예를 들면 EP-A-0 475 603, EP-A-0 089 691 및 EP-A-0 571 826에 기재되어 있다.

기상 유동층 방법의 특징은 중합 반응 중인 중합체 입자로 이루어져 있는 층이 하부로부터 유입되는 가스 혼합물에 의해 부유 상태로 유지된다는 것이다. 방출되는 중합열 또는 반응열은 상기한 가스 혼합물에 의해 반응기로부터 이동된다. 유동화 가스는 반응기의 외부에 위치한 열교환 구역에서 간접 냉각에 의해 냉각되고, 통상적으로 가스 분배판을 통해 반응기로 반송된다 (순환 가스 또는 유동화 가스).

폴리올레핀을 제조하기 위한 기상 유동층 방법은 통상적으로 대기압 초과 압력 및 승온의 수직 원통형 반응기에서 수행된다. 예를 들면, 에틸렌의 기상 유동층 중합 반응은 약 25 바아의 반응기 내부압 및 약 110℃ 온도에서 수행된다.

유동화 가스와 함께 공급되는 단량체를 촉매, 임의로는 조촉매 및 다양한 보조제를 사용하여 유동층 반응기내에서 반응시켜 상응하는 폴리올레핀을 대개 분말상 중합 생성물의 형태로 얻는다. 사실상 유동층을 구성하는 중합체 분말의 입자는 통상적으로 유동층 반응기로부터, 연속적으로 개방되거나 단속적으로 개방되는 구멍을 통해 배출된다. 가스와 분말의 (실질적인) 분리는 보다 낮은 압력의 하나 이상의 침강 시스템에서 수행된다. 또한, 유동층 반응기는 통상적으로 그

의 상단부에 이탈 구역이 있으며 추가로, 경우에 따라 입자의 비말동반을 없애거나 감소시키기 위해 아래에 다수의 하류 단계가 있다.

기상 유동층 방법으로 수행된 올레핀의 중합 반응은 상당량의 중합열 또는 반응열을 방출하는데, 이 열은 사실상 유동화 가스에 의해 흡수된다. 결과적으로, 유동층 반응기의 상단에서 배출되는 유동화 가스는 유동층 반응기로 들어갈 때보다 그에 상응하게 높은 온도를 나타낸다. 따라서, 순환된 유동화 가스는 반응기로 반송되기 전에 열교환 구역에서 냉각시킴으로써 반응열 또는 중합열을 제거한다.

순환된 유동화 가스를 냉각하기 위한 다수의 장치 및 방법이 선행 기술에 기재되어 있다. 이전에 개시된 모든 방법 및 장치에서, 냉각은, 예를 들면 원통관 열 교환기와 같은 통상적인 열 교환기상에서 간접 열교환에 의해 수행된다. 상응하는 간접 열교환 냉각 장치는 이후 재순환 가스 냉각기를 의미한다.

생성된 반응열 또는 중합열의 일부는 통상적으로 대개 비단열성인 반응기의 벽을 통해 제거된다. JP 070/620/09-A 및 JP 09/497/03-A에서는, 반응기 벽의 간접 냉각을 위한, 예를 들면 냉각수가 흐르는 관에 의한 장치를 기재하고 있다.

오래 전부터, 재순환 가스는 간접 냉각에 의해 재순환 가스의 이슬점보다 약간 높은 재순환 가스 온도로 냉각해왔다. 이슬점은 (재순환) 가스가 응축하기 시작하는 온도이다. 재순환 가스가 항상 이슬점보다 약간 높은 온도까지만 냉각되는 이유 중 하나는 기상 유동층 반응기에 액체가 도입되면 불가피하게 덩어리 형성 및(또는) 분배판의 봉쇄를 일으킬 거라는 생각 때문이었다.

보다 최근에는 가열된 재순환 가스를 이슬점 미만으로 서서히 냉각시킴으로써 기상 중합 방법의 성능 (공간-시간 수율)을 현저하게 증가시킬 수 있었다. 응축액 및 가스상 유체로 이루어진 생성된 2상 혼합물이 도입될 때, 응축액은 기화되어 반응열의 일부를 흡수한다 (" 응축 모드" 로 알려짐). EP 0 089 691-B1, US 4,543,399, US 4,588,750 및 US 5,352,749에서는 재순환 가스의 적어도 일부가 이슬점 미만으로 냉각되어 2상 혼합물을 형성하고 이를 반응기로 재순환시키는 간접 냉각을 청구하고 있다. 보다 비점이 높은 성분을 서서히 첨가하여 (따라서, 보다 고온에서 응축함) 응축액의 비율을 증가시키는 것도 청구하고 있다. 또한, US-A 4,588,750에서는 액상의 단량체를 반응기에 유동층 아래로 도입하는 것을 기재하고 있다. 반응 조건하에서 기화되는 상기 언급한 성분을 공급함으로써 반응기에서 추가의 증발 냉각이 이루어진다.

US-A 5,352,749에서도 마찬가지로 간접 냉각을 개시하고 있지만, 이 경우 액체 응축액 상이 반응기로 반송되기 전에 재순환 가스의 2상 혼합물로부터 분리된다. 유사한 방법이 BP의 " 이노벤 (Innovene)" 폴리에틸렌 방법 (WO 94280 32)에서 사용된다.

상기한 모든 방법에서, 기상 중합 반응 중 발생한 반응열은 간접 냉각 장치에 의해 제거된다. 유동화 가스이자 동시에 순환된 가스인 유동화 가스의 간접 냉각 또는 부분 응축의 공정 단계는 통상적으로 하나 이상의 열 교환기에서 수행된다. 통상적으로, 원통관 열 교환기 또는 판형 열 교환기가 사용된다. 간접 냉각의 근본적인 단점은 가스-측 열 전달이 비교적 불량하다는 것이다. 따라서, 상당한 크기의 특정 열 전달 영역이 필요하고, 이로 인해 장비 비용이 높아 진다. 또한, 구조물의 형태에 있어 고유한 열 전달성의 불량함은 에너지 소비에 있어 바람직하지 않은 영향을 미친다. 또한, 간접 냉각 장치의 제어는 기본적으로 매우 불만족스럽거나 가능하더라도 상당한 시간이 지연되어 통상적으로 열 제거를 양호하게 조절할 수 없다. 비록 특정한 열 전달 구역이, 생성된 2상 시스템으로 인해 이슬점 미만의 온도로 냉각될 경우 감소될 수 있지만, 매우 큰 열 전달 영역은 여전히 필요하고, 간접 냉각 방법은 대체로 비교적 유효하지 않다.

또한, 소정량의 미분상 중합체는 순환 가스에 의해 반응기로부터 운반되어 순환 가스 시스템으로 도입된다. 이와 같은

중합체 입자는 활성 촉매를 함유하고, 따라서 순환 가스 시스템에서 더 중합 반응이 일어날 수 있다. 이와 같은 입자가 순환 가스 시스템에 퇴적되면, 순환 가스 시스템이 오염되게 된다. 이와 같은 퇴적은 기능장애 (예를 들면, 냉각기의 봉쇄)를 야기할 수 있고 부분적으로 떨어져 나갈 수도 있다. 떨어져 나간 퇴적물은 반응기의 가스 분배판의 구멍을 바로 차단할 수 있고, 따라서 반응기의 운전정지 및 비용이 많이 드는 세척이 요구된다. 상기와 같은 퇴적물 조각이 가스 분배판을 통해 반응기로 전달될 경우, 이와 같은 입자는 얼룩을 형성하기 때문에 생성물의 품질에 불리하게 작용한다. 특히 필름용 생성물의 경우, 제품 규격에 미달하는 재료가 생성될 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 선행 기술에 공지되어 있는 방법의 성능을 유지하는 동시에, 순환 가스의 간접 냉각 또는 부분 응축의 공정 단계를 위한 높은 장비 비용에 관련된 선행 기술의 상기한 단점을 제거한 폴리올레핀 제조를 위한 기상 중합 방법을 제공하는 것이다. 또다른 목적은 기상 중합 반응기의 순환 가스 라인에 중합체 퇴적물의 형성을 실질적으로 막고, 이와 같은 설비의 가동 시간을 증가시키고 중합 생성물의 품질을 개선하는 방법을 찾는 것이다.

또다른 목적은 본 발명의 하기 설명에 나타낸다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 이와 같은 목적이 특허청구의 범위 제1항의 특징에 의한 방법으로 달성됨을 발견하였다.

본 발명의 방법의 유리한 실시양태는 방법에 관한 종속항에 정의되어 있다.

본 발명은 유동성 단량체 성분, 바람직하게는 에틸렌과 임의로 공단량체 1종 이상을, 유동층 반응기의 중합 반응 구역에서 1종 이상의 촉매의 존재하에, 유동화 가스를 순환시켜 중합열 또는 반응열을 제거하고, 중합 생성물을 순환 공정에서 제거하며 그에 상응하는 양의 단량체와 임의로는 공단량체 및 임의의 다른 보조제, 예를 들면 분자량 조절제, 정전기 방지제 등을 공급하는 조건하에 중합시키며, 여기서 유동층 반응기로부터 배출된 유동화 가스는 그 유동화 가스와 냉매가 직접 접촉하게 되는 직접 냉각 장치를 이용하여 냉각시키고, 가열된 냉매는 냉매를 냉각시키기 위한 하나 이상의 다른 냉각 단계에 보내고, 냉각한 후에는 전부 또는 일부를 상기 직접 냉각 장치에 반송하고(하거나) 가열 또는 냉각된 냉매의 전부 또는 일부를 반응기로 반송하는, 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리에틸렌을 제조하기 위한 기상 중합 방법을 제공한다.

본 발명의 기상 중합 장치는

1개 이상의 유동층 반응기, 바람직하게는 1개 이상의 유입구 및 경우에 따라서 냉매를 유동화 가스와 직접 접촉시키기 위한 냉매 도입용 노즐을 포함하는 유동층 반응기(들),

냉매를 유동화 가스와 직접 접촉시키기 위한 냉매 도입용 유입구를 1개 이상 포함하는 1개 이상의 냉각 장치,

임의로 바람직하게는 냉각 장치의 아래에 위치한 액적 수집 장치,

임의로 바람직하게는 유동화 가스 및(또는) 유동화 가스 응축액 및(또는) 냉매의 정제를 위한, 냉각 장치와 일체형이거나 그에 연결된 정제 장치, 및

임의로 유동층 반응기 또는 복수개의 유동층 반응기 위에 및(또는) 아래에 배치된 추가의 중합 반응기

를 적어도 포함한다.

냉각 장치와 일체형인 정제 장치는 동시에 냉각 장치로 작동하도록 제작될 수 있다.

본 발명에 따라 사용된 직접 냉각 장치는 유동층 반응기의 중합 반응 구역의 하류에 설치되고, 바람직하게는 유동층 반응기의 외부에 위치한다. 본 발명에 따라 사용된 직접 냉각 장치에서, 유동화 가스는 유동화 가스보다 저온의 냉매, 바람직하게는 냉각액과 직접 접촉한다. 보다 저온의 액체 스트림과 직접 접촉하여 냉각된 가스 스트림은 액적 수집 장치를 통과한 후 경우에 따라서 수송 장치에 의해 반응기로 재공급된다. 또한, 이 수송 장치는 본 발명에 따라 사용된 직접 냉각 장치의 상류에 설치될 수 있다. 물리적 조건 (압력, 온도, 상 평형 거동, 가스/액체 접촉의 공정 처리 매개변수)에 따라, 원칙적으로 본 발명의 공정 중에서 냉각액이 가열된 유동화 가스와 직접 접촉하기 때문에 유동화 가스의 성분은 유동화 가스로 흘러드는 냉각액 또는 냉각액의 성분에 용해되거나 응축한다. 따라서, 작동 매개변수가 변하지 않는 한 직접 냉각 장치에서 배출되는 가스 스트림과 냉각액 사이에 정상 상태가 확립된다. 냉각액을 사용하여 가열된 유동화 가스를 직접 냉각시키기 위해, 적합한 액체/가스 접촉 구역을 생성하는 것이 필요하다. 간접 냉각 장치와 비교하여 현저하게 보다 양호하고 효과적인 열전달로 인해, 본 발명은 상응하는 간접 냉각 장치의 경우보다 덜 복잡한 장치를 요한다. 직접 냉각은 특히 직접 냉각 장치가 병류식으로 작동하고 적합한 디자인을 갖는 경우, 예를 들면 벤츄리 (Venturi) 효과를 이용한 장치인 경우, 간접 냉각할 경우보다 낮은 압력 강하를 야기하여 유리하다. 또한, 본 발명에 따라 사용된 직접 냉각 장치는 1개 이상의 유동층 반응기 및 1개 이상의 상류 및(또는) 하류에 중합 반응기를 보유한 중합 설비, 예를 들면 루프 반응기에 사용될 경우 특히 바람직한데, 이는 본 발명에 따라 사용된 냉각 장치의 특히 효과적인 열전달로 인해 상기 설비에서 만족스러운 열 제거가 보장되기 때문이다.

본 발명의 기상 중합 방법의 바람직한 실시양태는 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 5개의 유동층 반응기 및(또는) 중합 반응기를 사용하는 것을 포함한다. 3, 4, 5, 6, 7, 8 또는 9 개의 유동층 반응기를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

예를 들면, 직접 냉각 장치는 한 층 이상의 노즐 또는 다른 분배 장치 1개 이상으로 냉각액을 분배하는 용기를 포함할 수 있다. 이는 보다 양호한 가스/액체 접촉을 달성하는 충전재, 배플 또는 접촉 트레이, 예를 들면 시브 (sieve) 트레이와 같은 내부장치를 사용하여 달성할 수 있고, 경우에 따라 수집 트레이가 냉각액을 수집하여 액체 처리량과 가스 처리량을 바람직하게는 근접하게 동일하게 하고 최종적으로 열을 제거하기 위해 노즐 또는 분배 장치의 층 사이에 배치될 수 있다. 직접 냉각 장치는 병류식, 향류식 또는 교류식으로 작동될 수 있거나 이와 같은 형태를 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 사용된 직접 냉각용 냉각액은 불활성 및(또는) 불포화 성분을 포함한다. 또한, 냉각액은 단량체 및(또는) 공단량체, 예를 들면 헥센, 및(또는) 단량체 및 공단량체로부터 유도된 하위 생성물, 예를 들면 이량체, 삼량체 및(또는) 올리고머를 포함할 수 있다. 또한, 냉각액이 유체일 수도 있는데, 여하튼 반응계에 존재하거나 반응 성분과 함께 반응기에 도입된다. 또한, 냉각액으로서 기능하는 유체는 반응에 필요한 첨가제일 수도 있다. 따라서, 본 발명의 기상 중합 방법의 냉각액은 반응물 또는 반응에 필요한 성분일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 냉각액은 유동화 가스의 응축액에 해당할 수 있다.

본 발명에 따라 사용된 직접 냉각 장치용으로 바람직한 냉각액 또는 냉각액 성분은 포화된 분지형, 비분지형 또는 환형 탄화수소, 특히 바람직하게는 헥산이다. 또한, 본 발명에 따라 사용될 수 있는 냉각액 또는 냉각액 성분에는 비교적 비점이 낮은 물질, 예를 들면 부탄 또는 펜탄이 포함된다. 또한, 본 발명에 따라서 열교환 유체는 비점이 높은, 예를 들면 보다 고급의 알칸 또는 시클로알칸일 수 있다.

직접 냉각 장치에서 배출되는 성분의 조성은 존재하는 유동화 가스 및 냉각액의 물리적 특성, 물리적 특성, 예를 들면 압력, 온도 및 상 평형 거동, 및 냉각 중 공정 처리 조건 (즉, 상 거동, 물질 이동 및 열전달 조건 등)에 최종적으로 좌우된다.

연속식 기상 중합 반응에서, 1종 이상의 단량체 또는 공단량체를 포함하는 가스상 스트림을 1종 이상의 촉매 또는 조촉매 존재하의 반응 조건하에 유동층 반응기를 통해 연속적으로 통과시킨다. 미반응된 가스상 단량체를 포함하는 가스상 스트림 (이후, 유동화 가스를 의미함)은 유동층 반응기로부터 배출되고, 응축된 후 직접 냉각 장치에 의해 냉각되어 반응기로 반송되거나, 또는 직접 냉각에 의해 먼저 냉각된 후 응축되어 반응기로 반송된다. 생성물을 반응기로부터 제거하고, 그에 상응하는 양의 대체 단량체 또는 공단량체를 생성물이 유동층 반응기로 들어가거나 유동층 반응기에 직접 공급되기 전에 재순환 스트림에 첨가한다. 반응기 내의 유동화 가스의 온도는 중합 생성물 및 촉매의 분해 온도 미만 및 형성된 중합 생성물 입자의 연화점 또는 융점 미만 수준에서 유지되는데, 그렇지 않으면 연속적으로 배출되지 않고 반응기의 봉쇄를 야기할 수 있는 중합체 덩어리를 형성하게 된다.

본 발명에 따라서, 재순환될 유동화 가스는 직접 냉각 장치에서 필요한 온도로 냉각된다. 유동화 가스는 직접 냉각 장치에 들어가기 전에 또는 들어간 후에 응축되고, 이어서 냉각 장치내의 냉각액과 직접 접촉하게 된다. 이와 같은 방법으로, 선행 기술에 기재된 간접 냉각 장치 (예를 들면, 원통관 열 교환기)보다 매우 양호한 열전달 및 보다 효율적인 냉각을 달성할 수 있다.

본 발명의 냉각기는 교류식, 병류식 또는 향류식 또는 이와 같은 형태를 조합 사용하여 작동될 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 사용된 냉각 장치는 액체 처리량과 가스 처리량을 거의 동일하게 할 수 있는 주입 장치, 수집 트레이, 배플, 접촉 트레이 및(또는) 충전재를 포함할 수 있다. 본 발명에 따라서, 유동화 가스의 직접 냉각은 액체 응축기, 예를 들면 액체 분사 응축기에서 수행할 수 있다.

본 발명은 가열된 유동화 가스가 직접 냉각에 의해 냉각되고 가스상의 냉각된 유동화 유체가 유동층 반응기로 반송되는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 임의로는 이슬점 미만으로 냉각될 가열된 유동화 가스를 제공한다. 직접 냉각 장치에서 형성될 수 있는 유동화 가스의 2상 혼합물을 임의로는 실질적 상분리가 일어나는 유동화 반응기의 유동층 아래 및(또는) 위로 및(또는) 유동층의 높이로 하나 이상의 지점에서 공급하여 목적하는 방법으로 반응기의 열제거 또는 냉각을 조절한다. 바람직한 실시양태에서, 형성된 응축액을 직접 냉각하여 냉각액으로 취하거나 냉각액과 혼합시키고, 경우에 따라서 고상 입자의 제거 후에 질량 균형을 넘는 과량의 생성물 전부 또는 일부를 유동층 반응기에 공급한다.

본 발명은 직접 냉각 장치에서 형성된, 냉각액과 응축된 유동화 가스로 이루어질 수 있는 응축액을 제공하며, 응축액은, 예를 들면 주입에 의해 반응기의 하나 이상의 지점에서 도입되고, 추가의 증발 냉각으로 인해 목적하는 반응 온도를 유지하는데 일조한다. 또한, 본 발명은 경우에 따라서 질량 균형을 유지하기 위해 공급되는 냉각액을 제공한다.

또한, 본 발명은 기상 중합 반응기를 통과한 후 기상 중합 반응기의 유동화 가스 또는 순환 가스 라인에 중합체 퇴적물이 형성되는 것을 대부분 억제하여 이와 같은 설비의 가동 시간을 현저하게 증가시키는 기상 중합용 장치를 제공한다. 직접 냉각 장치는 동시에 세정 장치 또는 분진 세정기로 기능한다. 냉각 장치로 공급될 가열된 유동화 가스는 통상적으로 반응기에서 운반된 상당량의 고상 분진을 함유하고 있으며, 이들은 본 발명에 따라 사용된 직접 냉각 장치에서, 예를 들면 냉각액을 분무하여 침전시키거나 세정시킨다. 침전된 분진은 임의로 직접 냉각 장치로부터 응축된 유동화 가스/냉각액 혼합물의 일부를 배출함으로써 제거될 수 있다. 이와 같은 방법으로, 유동층 반응기의 원통형 부분의 보통 배형 모양으로 넓어지는 반응기의 이탈 구역 및(또는) 반응기 하류의 집진기를 생략할 수 있다.

직접 냉각 장치를 사용하는 본 발명의 기상 중합 방법의 또다른 장점은 하기 바람직한 실시양태로 예시된다.

< 실시예 1>

유동층 반응기 (1)에서, 올레핀의 중합은 하기 방법으로 수행된다. 가스 스트림은 하부로부터 반응기로 들어가고 유동

화 상태를 이룬 중합체를 유지하고; 공급 장치 (2)를 통해 도입되는 1종 이상의 촉매 또는 조촉매의 첨가에 의해 중합체가 형성된다. 임의로는 정전기 방지제, 공단량체, 수소 등과 같은 추가의 성분이 상기와 같은 공급 장치 (2)를 통해 도입될 수 있다. 또한, 상기 성분은 반응기로 들어가기 전에 재순환 가스 스트림에 도입될 수 있다. 분말 중합체는 통상적으로 하나 이상의 밀폐 장치 (3)의 연속 또는 단속적 개방에 의해 보다 낮은 압력하의 용기로 배출되고, 이 곳에서 추가의 처리 단계를 진행한다. 유동층을 유지하고 예를 들면 (4)에서 가스 스트림에 도입되는 단량체를 필수 성분으로 포함하는 가스 스트림은 중합체를 형성하는 단량체의 발열 반응의 결과로 가열된다. 반응을 안정하게 유지하기 위해서, 반응중에 생성되는 열의 양은 정확하게 반응 시스템에서 제거되어야 하고, 이는 도입 및 배출되는 스트림의 엔탈피로 알 수 있다. 통상적인 반응 조건은 다음과 같다.

배출되는 유동화 가스 스트림의 온도는 10 내지 25 바아, 바람직하게는 18 내지 22 바아의 압력에서 80℃ 내지 115℃이다. 이어서, 이 가스 스트림 (순환 또는 유동화 가스를 의미함)은 직접 냉각 장치 또는 접촉 장치 (5)에서 가스 스트림보다 저온의 액체 스트림 (냉각액을 의미함)과 접촉하여 냉각된다. 이 열 교환기에서 배출되는 액체 스트림은 차례로 간접 열 교환기 (6)에 의해 재냉각되고 접촉 장치 (5)로 재공급된다. 펌프 (7)은 액체 스트림을 순환시킨다. 보다 저온의 액체 스트림과의 직접 접촉에 의해 냉각된 가스 스트림은 임의로는 액적 수집 장치 (8)를 통과한 후 수송 장치 (9)에 의해 반응기로 반송된다. 중합체 형성에 소비된 단량체를 대체하는데 요구되는 단량체의 양은 상기 언급한 바와 같이 이 과정 중에 첨가된다. 물리적 조건 (압력, 온도, 상 평형 거동, 가스/액체 접촉의 공정 처리 매개변수)에 따라, 유동화 가스의 성분은 유동화 가스로 흘러드는 냉각액 또는 냉각액의 성분에 용해 및 응축된다. 따라서, 모든 작동 매개변수는 변화하지 않는다면 직접 냉각 장치에서 배출되는 가스 스트림과 냉각액 사이에 정상 상태가 달성된다.

바람직하게는 유동화 가스의 비교적 고비점 성분의 응축 및 임의로는 새로운 냉각 또는 세정액의 도입 (예를 들면, (10)에서)으로 인한 과잉분의 액체는 응축된 형태로 반응기에 도입된다. 도 1에서, 이는 상기 액체를 (12)에서 반응기 중에 분무하는 것으로 개략적으로 도시되어 있다. 임의로는, 직접 냉각 시스템으로부터 서브스트림 (substream)을, 예를 들면 (13)에서 배출하여 임의의 침전된 분진을 제거하거나 특정한 반응 조건을 설정 또는 조절한다.

또한, 여과기 (14)는 임의의 침전된 분진을 포집하고, 주입 장치 또는 노즐을 보호하는 기능을 수행할 수 있다. 응축된 형태로 반응기에 공급되는 스트림은 임의로는 간접 열교환 (표시하지 않음)에 의해 추가로 냉각될 수 있다.

냉각액을 사용하여 가열된 가스를 직접 냉각하기 위해서, 적합한 액체/가스 접촉 구역을 생성할 필요가 있다. 따라서, 직접 냉각 장치 또는 접촉 장치 (5)는, 예를 들면 하나 이상의 노즐이 있는 하나 이상의 층을 통해 냉각액을 분배하고 수집 트레이가 노즐층 사이에 위치하여 액체 처리량과 가스 처리량을 거의 동일하게 할 세장형 용기를 포함할 수 있다.

또한, 직접 냉각의 다른 실시양태에서는, 예를 들면 액체가 병류식 또는 향류식으로 공급되는 트레이 칼럼 또는 충전된 칼럼이 가능하다. 또한, 직접 냉각 장치는 액적 수집 장치 (8), 예를 들면 당업계에 알려진 형태의 매쉬 수집 장치 또는 판형 수집 장치일 수 있다.

< 실시예 2>

본 실시예에서는, 반응계로부터 흡수한 열 전체중 단지 일부만을 직접 냉각에 의해 제거한다. 통상적인, 즉 냉매 (예를 들면, 냉각수)가 공급되는 원통관 열 교환기 또는 판형 열 교환기 (20) 등에 의한 간접 열교환은, 예를 들면 수송 장치 (9) (예를 들면, 터보 응축기)의 하류에서 이루어진다. 또한, 이와 같은 간접 열 교환은 직렬 또는 병렬식으로 연결되고 동일하거나 상이한 냉매를 공급하는 복수의 간접 열 교환기에서 수행할 수 있다. 열 교환기 (20) 또는 열 교환기와 일체형이거나 하류에 설치된 분리기에서 형성된 임의의 응축액은 단독으로, 예를 들면 (21)에서 또는 다른 액체와 함께 직접 열교환을 위한 냉각액으로 직접 냉각 장치에서 사용될 수 있다.

< 실시예 3>

유동층 반응기에서 배출되는 가스는 임의로는, 예를 들면 사이클론 또는 여과기에 의해 미세한 분진 (31)을 침전시킨 후 응축되고 통상의 열 교환기 (33), 즉 간접 열 교환기를 통해 실시예 1과 같은 직접 냉각 장치에 공급된다.

< 실시예 4>

유동층 반응기 (1)에서 배출되는 가스는 병류식으로 작동하는 접촉 장치 (5)를 사용하여 직접 냉각기로 전달되고, 이는 유동화 가스 및 냉각액이 모두 위에서 아래로 흘러가고 공정중에 서로 친밀 접촉됨을 의미한다. 이렇게 하여 특히 효율적인 열 및 물질 전달이 수행된다. 접촉 장치 중 냉각액은 여러 높이 (41)에서 분배될 수 있고, 각각의 액체 유입구로부터의 냉각액은 마찬가지로 1개 이상의 수집 트레이에 의해, 각각의 높이로 예를 들면 특히 가스가 도입되고, 가스를 냉각할 뿐만 아니라 실질적으로 반응기로부터 운반된 임의의 분진을 세정할 수 있는 높이로 레벨로 개별적으로 수집 및 배출된다.

마찬가지로, 과량의 냉각액이 임의의 지점에서, 즉 유동층의 아래 및(또는) 위 및(또는) 유동층의 높이와 같은 다양한 높이 (42)의 어느 지점에서 반응기로 주입될 수 있다. 유동층 위에 위치한 노즐을 통해 분무함으로써 가스 중에 비말동반된 미세 분진의 비율이 감소된다.

< 실시예 5>

도 5에 나타낸 본 발명에 따른 실시양태의 예시에는 마찬가지로 실시예 1에 기재한 방법의 것과 유사한 직접 냉각 장치가 포함된다. 본 실시예의 직접 냉각을 위한 직접 냉각 장치 또는 접촉 장치 (5)는 수집 트레이와 함께 한 높이에 노즐 및 세류 충전재를 갖는 향류식 장치를 나타낸다. 또한, 직접 열교환 주위의 바이패스 조절기 (51)로서 배치된 온도 및 개시 조절기는 단순화된 형태로 나타낸다. 상기와 같이 나타낸 반응기 시스템에서, 중합체는 하나 이상의 밀폐 장치 (3)를 통해 제1 분리 단 (55)으로 배출된다. 담체 가스를 의미하는, 상기로부터 분리된 가스 스트림은 반응기 내보다 현저하게 낮은 압력, 예를 들면 5 내지 11 바아의 압력에서 수송 장치 (56)를 사용하여 반응기 압력으로 되돌려 진다. 이어서, 가스 스트림을 간접 열 교환기 (57)를 사용하여 예비냉각시키고 냉각된 가스를 반응기로 재순환될 스트림에 첨가하고 얻어진 임의의 응축액을 직접 냉각 장치에 도입할 수 있다.

분리기 (55)로부터, 중합체는 차례로 1 내지 5 바아의 압력에서 연속식 또는 단속식으로 약간의 가스와 함께 압력이 낮은 지역, 즉 분리기 (58)로 배출된다. 이 분리기로부터 배출된 가스 스트림을 임의로는 (58)에서 공급된 퍼지 가스 스트림등과 함께 제거한다. 중합체는 분리기에서 배출되어 추가로 마무리 처리한다. 폐기 가스 스트림도 마찬가지로 (59)에서 분리기 (55)로부터 배출되고, 또다른 폐기 가스 스트림도 마찬가지로, 예를 들면 (60)에서 배출될 수 있다.

발명의 효과

본 발명을 통해 선행 기술에 공지되어 있는 방법의 성능을 보유하면서도 순환 가스의 간접 냉각 또는 부분 응축의 공정 단계를 위한 높은 장비 비용 측면에서 선행 기술의 단점을 배제한 폴리올레핀 제조를 위한 기상 중합 방법을 제공할 수 있으며, 기상 중합 반응기의 순환 가스 라인에 중합체 퇴적물의 형성을 억제하고 이와 같은 설비의 가동 시간을 증가시키고 중합 생성물의 품질을 개선할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

유동성 단량체 성분, 바람직하게는 에틸렌과 임의로 공단량체 1종 이상을, 1개 이상의 유동층 반응기의 중합 반응 구역에서 1종 이상의 촉매 존재하에, 유동화 가스를 순환시켜 중합열 또는 반응열을 제거하고 중합 생성물을 순환 공정 중에서 제거하며 그에 상응하는 양의 단량체 및 임의로는 공단량체 및 다른 보조제를 공급하는 조건 하에서 중합시키며,

여기서, 유동층 반응기로부터 배출된 유동화 가스는 그 유동화 가스와 냉매가 직접 접촉하게 되는 직접 냉각 장치를 이용하여 냉각되고, 가열된 냉매는 냉매를 냉각시키기 위한 하나 이상의 다른 냉각 단계로 보내고, 냉각한 후에는 전부 또는 일부를 상기 직접 냉각 장치에 반송하고(하거나) 가열 또는 냉각된 냉매의 전부 또는 일부를 유동층 반응기로 반송하는, 폴리올레핀, 바람직하게는 폴리에틸렌을 제조하는 연속식 기상 중합 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 유동화 가스의 일부분이 이슬점 미만의 온도로 냉각되는 기상 중합 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 유동화 가스를 바람직하게는 정제 단계 후에 가스 형태 및(또는) 응축액 형태 및(또는) 2상 혼합물로서, 임의로는 냉매와 함께 유동화 가스 순환 공정, 바람직하게는 유동층 반응기로 반송하는 기상 중합 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 냉각된 유동화 가스를 임의의 냉각액과 함께 유동층 반응기에로 반송하기 전에 액적 수집 장치에 도입하는 기상 중합 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 냉매는 불활성 냉각액, 불포화 냉각액 및(또는) 2종 이상의 상기 냉각액의 냉각액 혼합물을 포함하며, 바람직하게는 포화된 분지형, 비분지형 또는 환형인 탄소수 4 내지 12의 탄화수소, 특히 바람직하게는 펜탄, 더욱 특히 바람직하게는 헥산 및(또는) 유동화 가스의 응축액 및(또는) 단량체, 공단량체, 올리고머 및(또는) 그의 반응 생성물의 혼합물을 포함하는 기상 중합 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 냉각된 유동화 가스를 임의의 냉각액과 함께 가스 형태 및(또는) 응축액 형태 및(또는) 2상 혼합물로 유동층 반응기의 유동층 위 및(또는) 아래 및(또는) 유동층 높이의 1곳 이상의 지점으로 도입하는 기상 중합 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 유동화 가스가 직접 냉각 장치로 들어가기 전에 또는 들어간 후에 응축되는 기상 중합 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유동화 가스의 직접 냉각의 전부 또는 일부가 액체 응축기에서 수행되는 기상 중합 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 직접 냉각 장치가 병류식, 향류식 및(또는) 교류식으로 수행되는 기상 중합 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 직접 냉각 장치에 냉매 분배 장치, 배플, 가스/액체 접촉 트레이, 수집 트레이 및(또는) 충전재가 포함되는 기상 중합 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 직접 냉각 장치가 유동화 가스의 정제를 위한 정제 장치를 포함하는 기상 중합 방법.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체, 바람직하게는 탄소수 2 내지 4의 올레핀계 단량체와 임의로는 공단량체, 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 α-올레핀 단량체를 반송되는 냉각된 유동화 가스 스트림에로 유동층 반응기에 들어가기 전에 직접 도입하거나 유동층 반응기로 직접 도입하는 기상 중합 방법.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 유동층 반응기 및(또는) 중합 반응기가 2 내지 10개, 특히 바람직하게는 2 내지 5개 사용되는 기상 중합 방법.

청구항 14.

1개 이상의 유동층 반응기, 바람직하게는 1개 이상의 유입구 및 경우에 따라 냉매를 유동화 가스와 직접 접촉시키기 위한 냉매 도입용 노즐을 포함하는 유동층 반응기,

냉매를 유동화 가스와 직접 접촉시키기 위한 냉매 도입용 유입구를 1개 이상 포함하는 1개 이상의 냉각 장치,

경우에 따라, 액적 수집 장치 (바람직하게는, 냉각 장치의 하류에 위치함)

경우에 따라, 유동화 가스 및(또는) 유동화 가스 응축액 및(또는) 냉매의 정제를 위한 정제 장치 (바람직하게는, 냉각 장치와 일체형이거나 그에 연결됨),

경우에 따라, 유동층 반응기 또는 복수개의 유동층 반응기의 상류에 및(또는) 하류에 배치된 추가의 중합 반응기

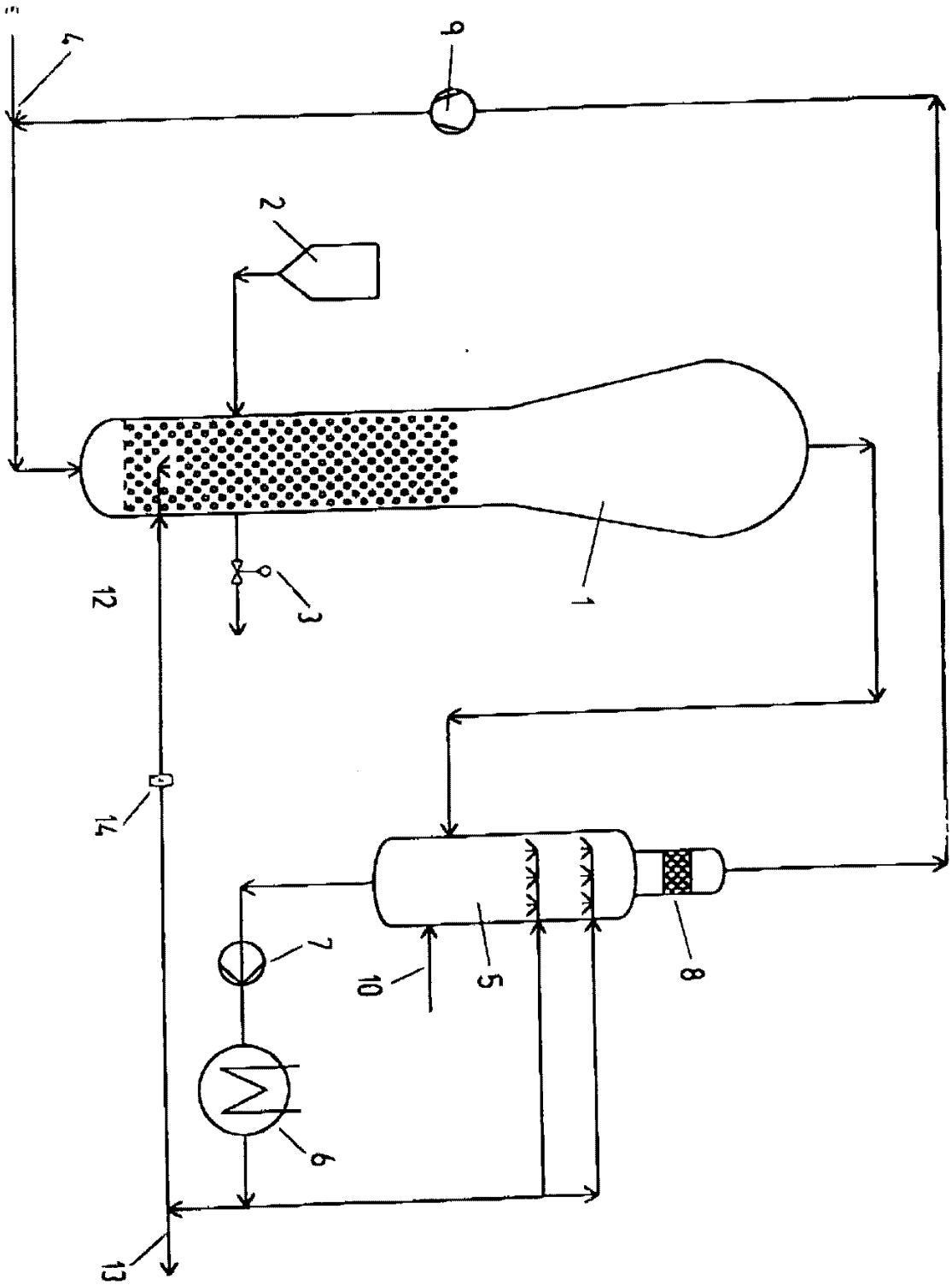
를 적어도 포함하는, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법에 의한 폴리올레핀 제조에 적합하는 기상 중합 장치.

청구항 15.

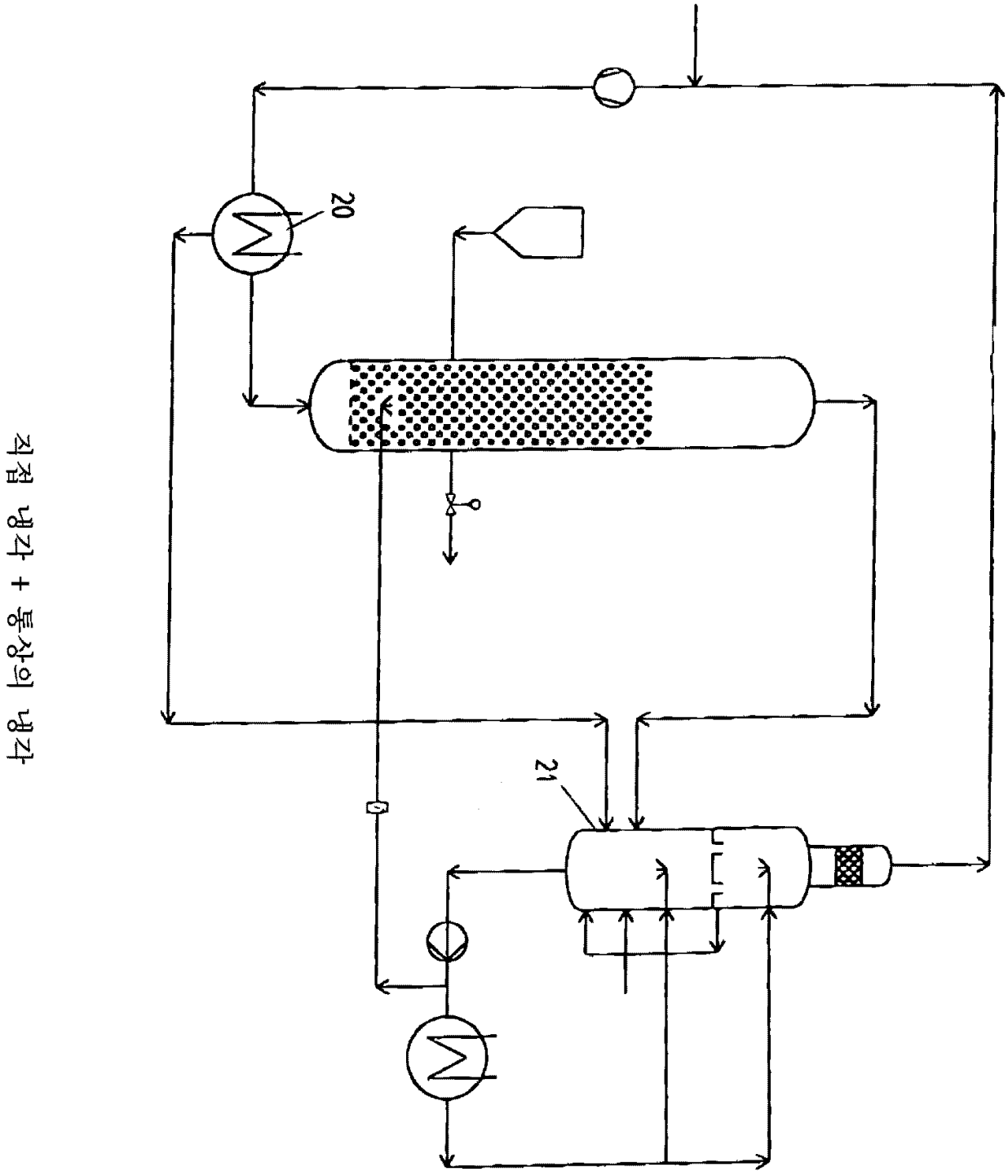
제14항에 있어서, 냉각 장치가 하나 이상의 냉매 분배 장치, 배플, 가스/액체 접촉 트레이, 수집 트레이 및(또는) 충전재를 포함하는 기상 중합 장치.

도면

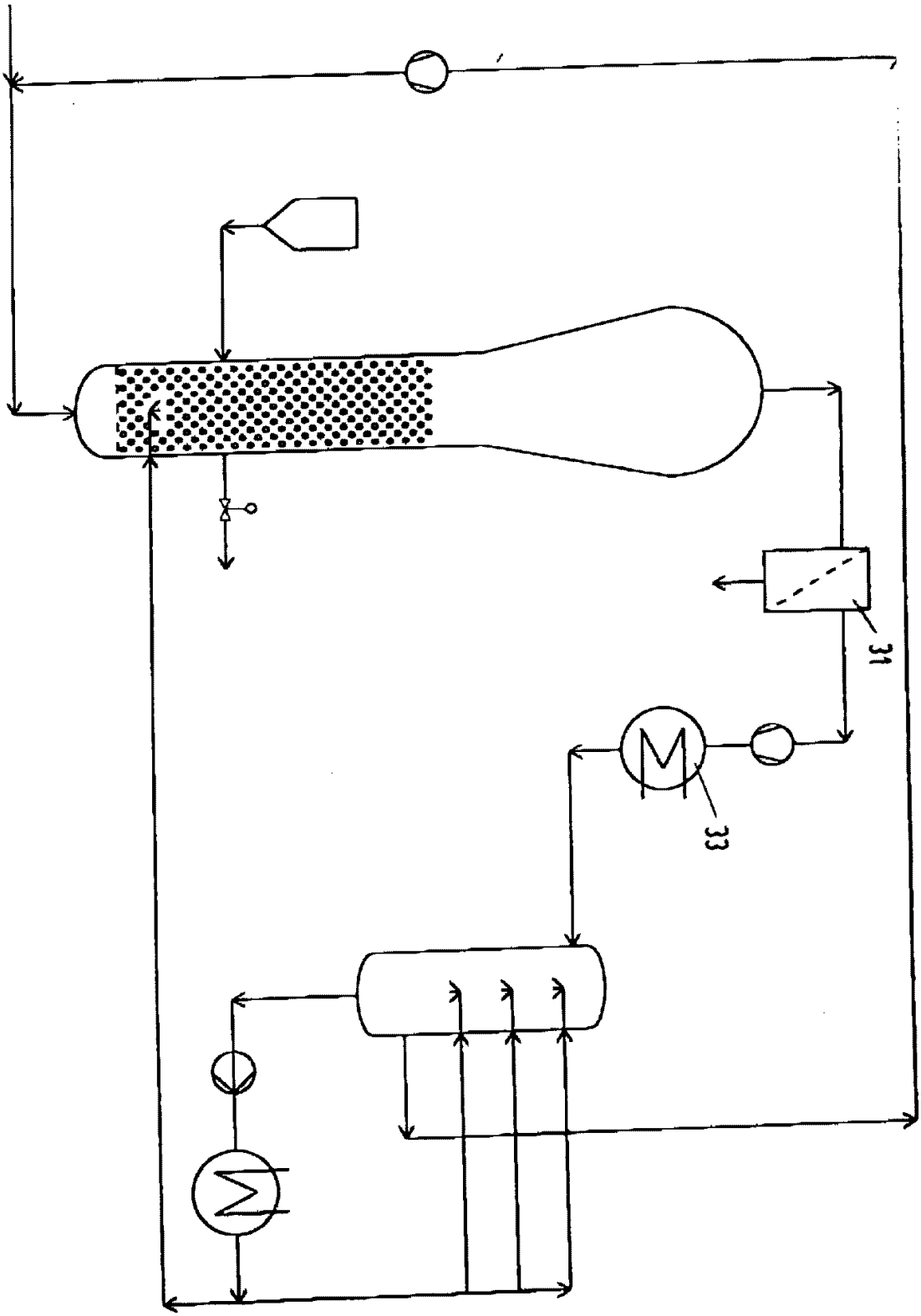
도면 1



도면 2

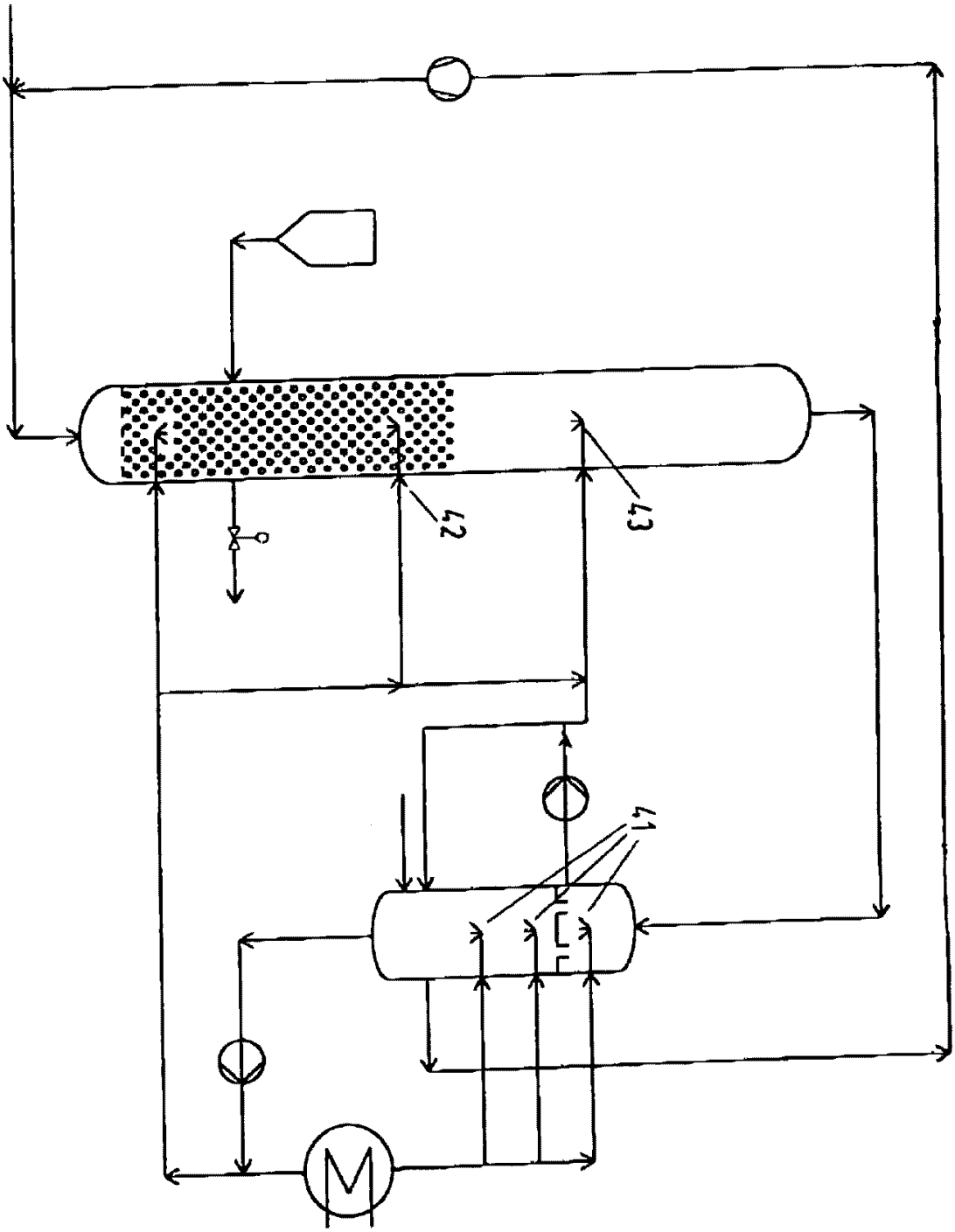


도면 3



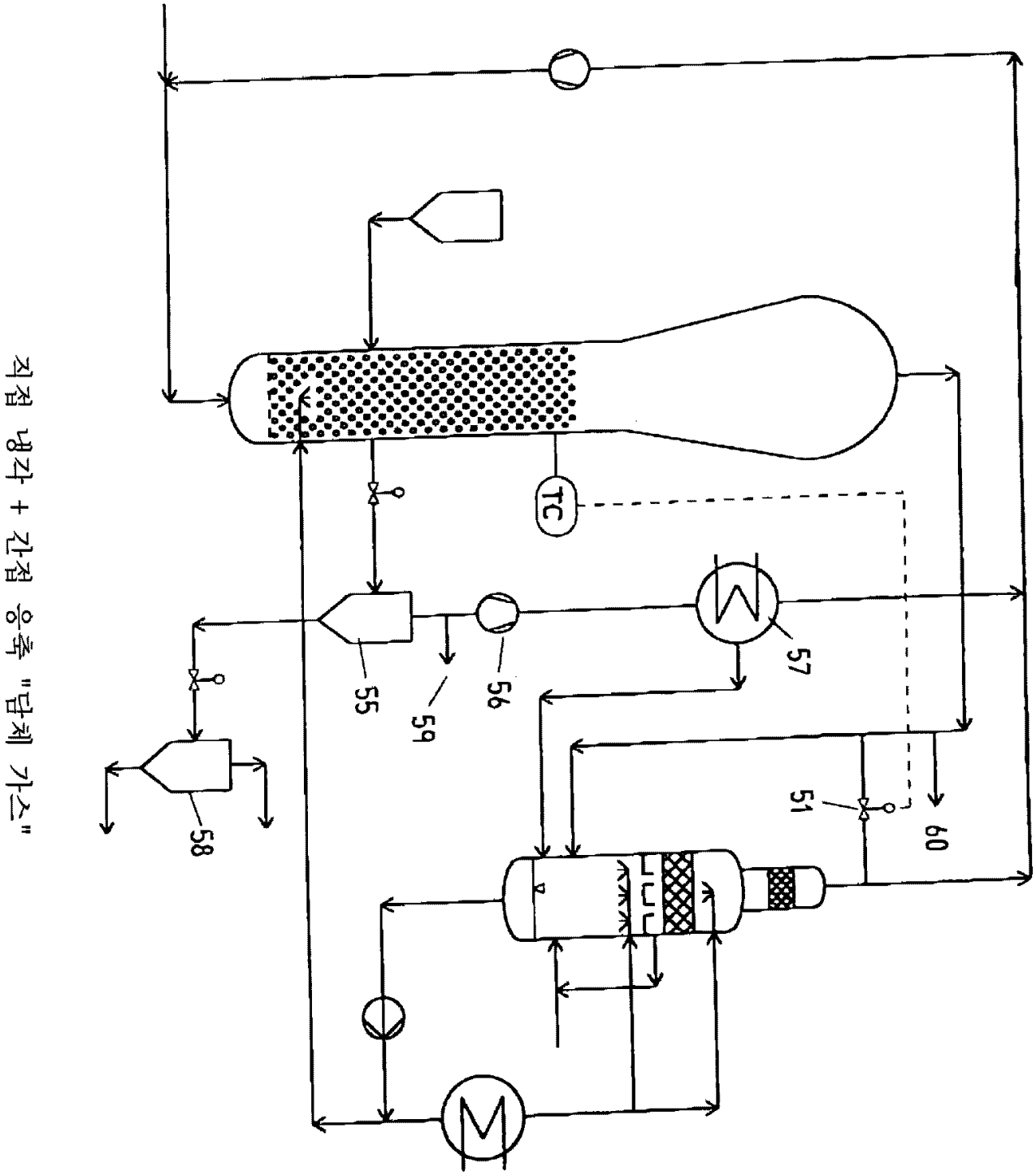
간접 냉각 + 직접 응축

도면 4



직접 냉각, 병류식 직접 냉각기, 여러 분배 높이

도면 5



직접 냉각 + 간접 응축 "답체 가스"