



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B05B 1/32 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년04월17일 10-0707761 2007년04월09일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7013851	(65) 공개번호	10-2002-0011395
(22) 출원일자	2001년10월29일	(43) 공개일자	2002년02월08일
심사청구일자	2005년04월18일		
번역문 제출일자	2001년10월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB2000/001502	(87) 국제공개번호	WO 2000/66273
국제출원일자	2000년04월18일	국제공개일자	2000년11월09일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아, 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 99/05666 1999년04월30일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 비피 케미칼즈 리미티드
영국 미들섹스 티더블유16 7비피 선베리 언 테임즈 처치 로드

(72) 발명자 바라쵸조세쁘
프랑스에프-13500마르띠그로바르부싸드알레테비니에로4

 샤마유장-루이
프랑스에프-13620까리르루에알레테레스땅118

 성장-끌로드
프랑스에프-13920생미트르레랑빠르볼르바르장-물랭10

드루스띠에기욤
프랑스에프-13200아를르슈맹뽐엥뜨드주보

뒤귀아빠에르
프랑스에프-13200아를르뒤드라로께뜨6

라르쥬장-노엘
프랑스에프-13008마르세이유아브뉘엘자트리올레바아레지덩스트보스
계

마드리드에릭
프랑스에프-13220샤또너프레마르띠그르발롱뤼로제살랑그로

모렐앙리
프랑스에프-13117라브라레뽐르뜨드라메르15

산체스로날드
프랑스에프-13117라브라아브뉘드라뒤랑스7

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌

US 2 164 411 A

WO 94 28032 A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

WO 98 18548 A

DE 369 454 C

심사관 : 이현송

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 유동성 베드내에 액체를 도입하기 위한 공정

(57) 요약

유동성 베드 반응기내에서 올레핀 단량체와 하나 이상의 다른 알파 올레핀의 가스상 중합반응용 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정에 있어서,

액체가 공급 파이프 (1) 와 상기 파이프 내부 단부에서 슬라이드되는 슬리브 (2) 를 포함하는 하나 이상의 노즐에 의해 도입되고, 공급 파이프 (1) 를 따르는 상기 슬리브 (2) 의 위치는 공급 액체 (3) 의 압력 및 예비하중 스프링 (4) 의 복원력에 의해 결정되고, 상기 스프링의 일단은 슬리브 (2) 에 고정되고 타단은 공급 파이프 (1) 에 고정되며, 슬리브 (2) 는 공급 파이프 (1) 와 슬라이드하기 위한 표면을 따라 형성된 하나 이상의 홈 (10) 을 구비하고, 상기 홈 (10) 은, 상기 슬리브 (2) 와 일체로된 환형 정지부 (8) 아래에서 슬리브 (2) 의 원주 둘레에 제공된 그루브 (11) 와 이어지며, 상기 정지부는, 노즐이 사용되지 않는 경우, 공급 파이프 단부의 림 (9) 상에 놓이게 되고, 슬리브의 상기 림과 환형 정지부는 베어링면 (12) 과 베어링면 (13) 을 각각 구비하고, 이 베어링면의 접촉 영역은 양호한 밀봉을 위해 최소로 되어 있는 것을 특징으로 하는 공정이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

유동성 베드를 지지하고 그 유동성 베드를 통과하며 반응 조건하의 중합반응 촉매 및 생성되는 중합체 입자와 접촉하여 가열되는 가스상을 연속적으로 재활용하고, 상기 재활용 가스상을 냉각함으로써, (a) 에틸렌, (b) 프로필렌, (c) 이들의 혼합물로부터 선택되는 올레핀 단량체, 및 (a), (b) 또는 (c) 와 결합된 하나 이상의 다른 알파 올레핀을 유동성 베드 반응기에서 가스상 중합반응시키기 위한 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정에 있어서,

액체는 공급 파이프 (1) 와 상기 파이프 내부와 단부에서 슬라이드되는 슬리브 (2) 를 포함하는 하나 이상의 노즐에 의해 도입되고, 상기 공급 파이프 (1) 를 따르는 상기 슬리브 (2) 의 위치는 공급 액체 (3) 의 압력 및 예비하중 스프링 (4) 의 복원력에 의해 결정되고,

상기 스프링의 일단은 상기 슬리브 (2) 에 고정되고 타단은 상기 공급 파이프 (1) 에 고정되며, 상기 슬리브 (2) 는 상기 공급 파이프 (1) 와 슬라이드하기 위한 표면을 따라 형성된 하나 이상의 홈 (10) 을 구비하고, 상기 홈 (10) 은, 상기 슬리브 (2) 와 일체로된 환형 정지부 (8) 아래에서 상기 슬리브 (2) 의 원주 둘레에 제공된 그루브 (11) 와 이어지며, 또한

i) 상기 공급 액체 (3) 의 압력이 상기 슬리브 (2) 를 이동시킬 정도로 충분히 높지 않은 경우, 상기 정지부 (8) 는 상기 공급 파이프 (1) 단부의 림 (9) 상에 놓이게 되어 상기 액체 (3) 의 도입을 정지되거나 정지상태를 유지하도록 할 수 있고, 상기 림 (9) 과 상기 슬리브의 상기 환형 정지부 (8) 각각은 베어링면 (13) 과 베어링면 (12) 을 구비하고, 이 베어링면의 접촉 영역은 양호한 밀봉을 위해 최소로 되어 있으며,

ii) 상기 공급 액체 (3) 의 압력이 상기 슬리브 (2) 를 이동시킬 수 있을 정도로 충분히 높은 경우, 상기 액체 (3) 는 상기 홈 (10) 을 따라 상기 슬리브의 상기 그루브 (11) 까지 이송되어, 상기 공급 파이프 (1) 단부의 상기 림 (9) 의 상기 베어링면과 상기 슬리브 (2) 의 상기 정지부 (8) 의 상기 베어링면 사이에서 외부로 도입하는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 유동성 베드를 지지하고 그 유동성 베드를 통과하는 상기 가스상은, 일부 액체가 응축되는 온도로 상기 재활용 가스상을 냉각시키고, 상기 가스상으로부터 상기 응축 액체를 분리시키며, 본 발명의 공정에 의해 상기 유동성 베드내로 직접 상기 응축 액체를 도입함으로써, 연속적으로 재생되는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 홈 (10) 의 수는 2 내지 8 개인 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 공급 파이프 (1) 단부의 상기 림 (9) 의 상기 베어링면 (13) 과 상기 슬리브 (2) 의 상기 정지부의 상기 베어링면 (12) 의 접촉 영역은 상기 림 (9) 의 내면에 대한 모따기 (chamfer) 에 의해 최소로 되는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 슬리브의 이동은 차단 부재에 의해 제한되는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

축매 또는 예비중합체가 본 발명의 노즐로 직접 유동성 베드내로 도입되는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유동성 베드 반응기는 2 내지 8 개의 노즐을 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 노즐은 수직 위치로 배향되는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 노즐 외부에서 액체의 분산은 360 도 인 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 10.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 노즐은 수평 위치로 배향되는 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

공급 액체 분사 (jet) 는 상기 유동성 베드내에서 생성되고, 수평으로 중공의 원뿔형인 것을 특징으로 하는 연속 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정.

명세서

기술분야

본 발명은 유동성 베드내에서 에틸렌 및/또는 프로필렌의 가스상 (공)중합체용 반응기에 응축 액체를 도입하기 위한 공정에 관한 것이다.

배경기술

중합되는 단량체 또는 단량체들을 함유하고 상승하는 반응 가스 혼합물에 의해 생성된 중합체 입자가 유동상태로 유지되는 유동성 베드 반응기내에서 하나 이상의 가스상의 단량체들을 대기압보다 높은 압력에서 중합시키는 것은 공지되어 있다. 분말의 형태로 이와 같이 제조된 중합체는 일반적으로 베드를 거의 일정한 체적으로 유지시키기 위해 반응기로부터 인출된다. 바람직한 산업 규모의 공정에서는, 반응 가스 혼합물을 베드 (bed) 를 통해 분배시키고, 또한 상승 가스의 흐름이 차단되면 베드를 지지하는 기능을 하게 되는 유동성 그리드 (grid) 가 사용된다. 유동성 베드 반응기의 상부를 통과하는 반응 가스 혼합물은 재활용되어, 압축기 (compressor) 를 구비하는 외부 순환 파이프를 통해 유동성 그리드 밑에서 반응기의 베이스에 유입된다.

단량체들의 중합반응은 발열반응이다. 따라서, 베드로부터 중합반응의 열을 제거하기 위해 베드를 냉각시키기에 적절한 수단을 제공하는 것이 필요하다. 에틸렌 및/또는 프로필렌을 유동성 베드에서 중합반응시키기 위한 바람직한 공정은, 반응 가스 혼합물을 중합반응 온도 이하로 냉각함으로써, 이 유동성 가스가 베드를 통과하는 동안 중합반응에 의해 생성된 과잉 열 (excess heat) 을 냉각시키는 것이다. 따라서, 복귀하는 동안, 반응 가스 혼합물은 중합반응에 의해 생성된 열을 제거하고 소정의 수준으로 중합반응 온도를 유지하기 위해 일반적으로 외부 순환 파이프에 위치한 하나 이상의 열 교환기를 사용하여 냉각된다.

특히 최근에, 기존 플랜트에서 중합체의 생산량을 증가시키기 위해 가스상 중합반응 공정을 최적화하려는 시도가 있었다. 따라서, 중합체 생산속도는, 반응기의 단위 체적 및 단위 시간당 생산된 중합체의 중량 (kg/h/m³) 에 의한 효율의 관점에서 연구되어 왔다. 상기한 유형의 시판되는 유동성 베드에 있어서, 생산속도는 반응기내에 발생한 열의 제거 속도에 직접적으로 의존한다는 것이 공지되어 있다. 이 제거 속도는, 예컨대 유동성 가스의 속도를 증가 및/또는 유동성 가스의 온도를 감소 및/또는 유동성 가스의 열 용량을 증가시킴으로써 증가될 수도 있다.

특허출원 제 WO 94/28032 호는 액체 및 가스를 형성할 수 있도록 충분히 낮은 온도로 재활용 가스 흐름을 냉각시키는 가스상 올레핀 중합반응 공정을 개시한다. 가스로부터 액체를 분리함으로써 또한 유동성 베드내로 직접 액체를 도입함으로써, 유동성 베드 반응기내로 도입된 전체 액체의 양은 증가할 수도 있고, 이번에는 증발에 의해 베드를 더 효과적으로 냉각시킬 수 있어, 더 높은 수준의 생산성을 달성할 수 있다. 유동성 베드내로 액체를 도입하기 위한 많은 공정은 이미 개시되었다.

특허출원 제 WO 98/18548 호는 압력 액체 유입구 및 액체를 미립화하기 위한 기계적 장치가 제공되는 액체 유출구를 포함하여 유동성 베드내에 액체를 분사하기 위한 노즐을 개시하고 있고, 이 액체 유출구는 스프레이 형성 영역을 구비한다. 액체가 분사되지 않는 경우, 유동성 베드내에서 분말에 의한 막힘을 방지하기 위해 가스가 종종 사용되어 액체대신에 분사된다. 노즐이 사용되는 유동성 베드 반응기 외부로 가스가 큰 퍼지 (purge) 를 발생시키기 때문에 가스의 도입은 종종 제한된다.

미국 특허 제 2,164,411 호는 용기안에 들어 있는 분말, 과립 등의 재료에 공기를 통하게 하여 용기로부터 이 재료를 방출하기 위해 용기내로 공기 또는 흐름 등의 압력 유체를 분사시키는 노즐을 개시하고 있다. 이 노즐은 압력 유체 저장기에 연결되도록 구성된 유입 개구, 유출구 및 케이싱을 통해 유체의 방출을 제어하는 밸브를 갖는 케이싱을 포함한다. 이 노즐의 케이싱은, 이 케이싱내에 슬라이드가능하도록 장착된 경간 (stem) 을 포함하고, 이 경간은 그 일단부에 고정되어 있는 상기 케이싱의 단부에 밸브 세트에 안착되는 밸브 헤드를 갖는다. 경간의 타단부에는 케이싱내에 장착된 피스톤 헤드가 고정되어, 밸브 세트로부터 밸브 헤드를 분리 이동시킴으로써 유체를 통과시킨다. 밸브 세트에 밸브 헤드를 안착시키는 수단은 압력 유체 저장소로부터 케이싱의 유입구를 차단하기 위해 스프링으로 되어 있다. 미국 특허 제 2,164,411 호에 기재된 노즐들은 액체를 분사하기 위해 사용되지 않았고, 유동성 베드내로 액체를 도입하기 위해서는 더 더욱 사용되지 않았다.

특허출원 제 WO 96/20780 호는 미립상 가스를 사용하는 노즐의 사용에 의해 유동성 베드내로 직접 액체를 분사하는 공정을 개시하고 있고, 여기서 유동성 베드내로의 액체의 수평 침투는 250 내지 25000의 범위에 있고 혼합 챔버를 관통하는 압력 강하는 0.88 내지 1.5 bar의 범위 내에 있다. 필요한 압력 강하를 유지하는 것 뿐만 아니라 유출구 면적과 노즐을 관류하는 유량 사이의 관계도 최적의 침투와 액체의 분산을 달성하는데 있어 중요하다라는 것이 주목되고 있다. 특허출원 WO 96/20780 에 언급된 노즐은 액체 침투를 제어할 수 없다. 단지 오리피스 단면적만이 목적하는 유량의 범위에 따라 최적의 침투와 액체의 분산을 달성하기 위해 조절될 수 있다.

종래 기술에서 개시된 유동성 베드내로 액체를 도입하기 위해 사용되는 노즐의 대부분은, 발생하는 유체 분사(jet)의 길이 및 이 분사가 유동성 베드에 가하는 충격과 관련된 문제점을 갖고 있다. 유동 상태로 분말로된 베드를 유지하기 위해서는, 유동성 베드내의 임의의 곳이라도 액체의 농도가 분말이 응집되고 유동성을 유지할 수 없는 한계 농도 이상으로 높아서는 안된다. 본 발명은 유동성 베드 반응기의 내벽과 분사의 충돌을 방지하고 상기 반응기 내벽에 액체의 축적을 방지하기 위해 유동성 베드내의 액체 분사의 길이를 제한하고자 하는 것이다. 본 발명은 또한, 유동성 베드내에 액체를 양호하게 분산시키고 노즐 유출구 오리피스 근처에서 액체의 축적을 방지하기 위해 액체 분사의 길이가 충분히 길도록 하는 것이다.

이제, 하나 이상의 노즐을 구비하는 유동성 베드 반응기내로 액체를 도입하기 위한 공정이 발견되었고, 이 공정으로, 유동성 베드내에서 액체 분사의 길이를 제한할 수 있고, 또한 노즐을 관류하는 액체의 유량에 따라 액체 분사의 길이를 보다 일반적으로 제어하는 것이다. 이 공정은 가스상내에서 연속 가스상 중합반응 공정에 액체를 도입하는데 특히 적합하다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 유동성 베드를 지지하고 그 유동성 베드를 통과하며 반응 조건하의 중합반응 촉매 및 생성된 중합체 입자와 접촉하여 가열되는 가스상을 연속적으로 재활용하고, 상기 재활용 가스상을 냉각함으로써, (a) 에틸렌, (b) 프로필렌, (c) 이들의 혼합물로부터 선택되는 올레핀 단량체, 그리고 (a), (b) 또는 (c)를 조합한 다른 하나 이상의 알파 올레핀을 유동성 베드 반응기에서 가스상 중합반응시키기 위한 공정내로 액체를 도입하기 위한 공정에 있어서,

액체는 공급 파이프 (1) 와 상기 파이프 내부 단부에서 슬라이드되는 슬리브 (2) 를 포함하는 하나 이상의 노즐에 의해 도입되고, 공급 파이프 (1) 를 따르는 상기 슬리브 (2) 의 위치는 공급 액체 (3) 의 압력 및 예비하중 스프링 (4) 의 복원력에 의해 결정되고, 상기 스프링의 일단은 슬리브 (2) 에 고정되고 타단은 공급 파이프 (1) 에 고정되며, 슬리브 (2) 는 공급 파이프 (1) 와 슬라이드하기 위한 표면을 따라 형성된 하나 이상의 홈 (10) 을 구비하고, 상기 홈 (10) 은, 상기 슬리브 (2) 와 일체로된 환형 정지부 (8) 아래에서 슬리브 (2) 의 원주 둘레에 제공된 그루브 (11) 와 이어지며, 또한

i) 공급 액체 (3) 의 압력이 슬리브 (2) 를 이동시킬 정도로 충분하지 않은 경우, 상기 정지부 (8) 는 공급 파이프 (1) 단부의 림 (9) 상에 놓이게 되어 상기 액체 (3) 의 도입이 정지되거나 정지상태를 유지하도록 할 수 있고, 상기 림 (9) 과 슬리브의 환형 정지부 (8) 는 베어링면 (13) 과 베어링면 (12) 을 각각 구비하고, 이 베어링면의 접촉 영역은 양호한 밀봉을 위해 최소로 되어 있으며,

ii) 공급 액체 (3) 의 압력이 슬리브 (2) 를 이동시킬 수 있을 정도로 높은 경우, 상기 액체 (3) 는 홈 (10) 을 따라 슬리브의 그루브 (11) 까지 이동되어, 공급 파이프 (1) 단부의 림 (9) 의 베어링면과 슬리브 (2) 의 정지부 (8) 의 베어링면 사이에서 외부로 도입되는 것을 특징으로 하는 공정에 관한 것이다.

실시예

본 발명은 임의의 액체 또는 액체에 물계 녹여진 물질을 유동성 베드내로 분사하는데 유용하다는 것이 밝혀졌다.

본 발명의 바람직한 실시예는, 일부의 액체가 응축되는 온도로 재활용 가스상을 냉각시키고, 이 가스상으로부터 상기 응축 액체를 분리시키며 상기 응축 액체를 본 발명의 공정에 의해 유동성 베드내로 직접 도입함으로써, 유동성 베드를 지지하고 유동성 베드를 관류하는 가스상을 연속적으로 재활용하는 것이다.

본 발명에 따르면, 노즐은 공급 파이프 및 이 파이프의 내부 단부에서 슬라이드되는 슬리브를 포함한다. 이 공급 파이프는 공급 액체를 그 단부 쪽으로 안내할 수 있다. 슬리브는 임의의 크기를 가질 수 있지만, 슬리브가 공급 파이프내에서 슬라이드될 수 있도록 선택되어야 한다. 슬리브의 상부는 원뿔 형상 (ogival shape) 을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르면, 공급 파이프를 따르는 슬리브의 위치는 공급 액체의 압력과 예비하중 스프링 (preloaded spring) 의 복원력에 의해 결정될 수 있다. 상기 슬리브는 상기 공급 파이프를 따라 대략 길이 방향으로 이동될 수 있다. 공급 액체의 압력에 의한 영향 때문에, 상기 슬리브는 파이프의 외부로 밀리는 경향이 있다. 압력이 충분히 높은 경우, 상기 슬리브는 실제로 밀릴 수 있고, 공급 파이프의 외부로 부분적으로 이동될 수 있다. "충분히 높은 압력"이란 표현은 스프링의 복원력보다 큰 힘을 발생시킬 수 있는 압력을 의미한다.

본 발명에 따르면, 예비하중 스프링은 슬리브에 고정된 일단부와 공급 파이프에 고정된 타단부를 갖는다. 예비하중 스프링은 압축 또는 팽창됨으로써 작용을 발생시키기 위해 임의의 적절한 수단에 의해 장착될 수 있다. 예비하중 스프링의 단부는 직접적으로 또는 하나 이상의 중간 기계요소들을 사용하여 슬리브 및 공급 파이프에 고정될 수 있다. 체결 (fastening) 또는 접촉 (abutment) 과 같은 임의의 고정 (fixing) 공정을 사용할 수 있다.

예를 들면, 예비하중 스프링은 공급 파이프의 하류 단부를 통해 상기 파이프의 내부 환형 림에 접촉함으로써 동일 파이프에 고정될 수 있다. 타단부는 슬리브에 체결된 로드나 나사결합된 너트로 접촉됨으로써 고정될 수 있다. 이러한 실시예에서, 너트를 슬리브상의 환형 정지부가 파이프 단부의 림과 지지 접촉하도록 스프링을 부분적으로 압축함으로써 슬리브에 체결된 로드나 나사결합될 수 있다. 이러한 경우, 예비하중 스프링은 압축되고, 예비하중은 로드상의 너트를 체결함으로써 유발된 예비하중 스프링의 초기 압축력에 해당한다. 예비하중 스프링의 설정 압력은 슬리브를 이동시키는 최소 압력으로 정의될 수도 있다.

본 발명에 따르면, 슬리브는 공급 파이프와 슬라이드하는 그 표면을 따라 하나 이상의 홈 (recess) 을 구비한다. 이 슬리브는 슬리브의 원주 주위에 균일한 방식으로 분포된 몇 개의 홈을 구비하는 것이 바람직하다. 홈의 수는 2 내지 8 일 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 6 이고, 예컨대 4 개이다. 홈의 단면적은, 공급 액체의 유동중에 과도한 압력 강하를 방지하고, 또한 상기 액체내에 존재할 수도 있는 고상 입자를 유동시키기 위해 충분히 넓어야 한다. 그러나, 홈의 단면적은, 고상 입자의 피착과 축적을 방지하기 위해 공급 액체의 최소 속도를 유지할 수 있도록 제한되어야 한다.

본 발명에 따르면, 상기 홈은 슬리브와 일체로된 환형 정지부 아래에서 슬리브의 원주에 형성된 그루브와 이어진다. 슬리브의 원주 주위로 공급 액체의 양호한 분배와, 또한 상기 액체내에 존재할 수도 있는 고상 입자를 유동시키기 위해 상기 그루브는 충분히 깊고 넓어야 한다.

본 발명에 따르면, 슬리브와 일체로된 환형 정지부는, 공급 액체의 압력이 슬리브를 이동시킬 만큼 충분히 높지 않은 경우, 공급 파이프 단부의 림 (rim) 상에 놓이게 되어, 반응기로부터 노즐내로 고상 입자의 흐름을 방지하면서 상기 액체의 도입이 정지되거나 정지 상태를 유지하도록 한다. 공급 액체의 압력은, 스프링의 예비하중에 상당하는 스프링의 복원력보다 작은 힘을 발생시키면, 슬리브를 이동시킬 수 있을 만큼 충분히 높지 않을 수도 있다. 이 한계, 즉 설정 압력 이하에서, 스프링이 복원력에 의해, 슬리브와 일체로된 환형 정지부는 공급 파이프 단부의 림과 접촉을 유지할 수 있다.

본 발명에 따르면, 파이프의 단부의 림과 슬리브의 환형 정지부는 각각 베어링면을 구비하고, 밀봉을 좋게하기 위해 베어링면의 접촉 영역은 최소로 되어 있다. 이 베어링면은 평면인 것이 바람직하다. 상기 접촉면을 최소로 하기 위해, 공급 파이프 단부의 림의 베어링면은 상기 림의 내부를 향해 모따기 (chamfer) 처리될 수 있다.

본 발명에 따르면, 공급 액체의 압력이 슬리브를 이동시킬 수 있을 정도로 높은 경우, 상기 액체는 홈을 따라 슬리브의 그루브까지 이동되어, 공급 파이프 단부의 림의 베어링면과 슬리브의 정지부의 베어링면 사이에서 외부로 도입된다. 공급 액체의 압력은, 스프링의 예비하중에 상당하는 스프링의 복원력보다 큰 힘을 발생시키는 경우, 상기 공급 액체를 외부로 도입할 수 있을 정도로 충분히 높을 수도 있다. 이 한계, 즉 설정 압력을 초과하는 경우, 슬리브는, 공급 파이프 단부의 림의 베어링면과 슬리브의 정지부의 베어링면 사이에 공급 액체를 도입하도록 이동될 수 있다. 공급 파이프 단부의 림의 베어링면과 슬리브의 정지부의 베어링면의 표면은 압력 강하, 노즐 외부에서 형성된 액체 분사의 분산 및 이 분사의 침투의 관점에서 공급 액체의 유동이 최적화되도록 하는 형상을 가질 수 있다.

본 발명의 일 변형예에 따르면, 차단 부재에 의해 슬리브의 이동을 제한하는 것이 가능하다. 이 장치는, 슬리브에 체결된 로드 (rod) 에 체결된 링 (ring) 일 수도 있고, 상기 링은, 슬리브가 최대 이동점에 도달하는 경우, 공급 파이프의 정지부에 베어링하게 된다.

공급 액체가 노즐을 통해 유동성 베드에 도입되는 경우, 공급 액체 분사가 유동성 베드내에서 형성될 수 있다.

주어진 유량의 범위 내에서 동작하는 노즐을 설계하기 위해 (이를 위해서는 공급 액체의 분사 길이를 제한한다) 노즐의 최대 개방 간극, 즉 공급 파이프 단부의 림의 베어링면과 슬리브의 정지부의 베어링면 사이의 최대 개방 간극과 같은 파라미터를 고려할 수 있다. 또한, 스프링의 강성 (stiffness) 과 스프링의 예비하중과 같은 다른 파라미터를 고려할 수 있다.

유동성 베드내의 공급 액체 분사의 길이는, 주로 노즐을 가로지르는 공급 액체 압력 강하의 함수이고, 이 압력 강하와 동일한 방향으로 변한다. 압력 강하는 노즐을 가로지르는 공급 액체의 유량 및 노즐의 개방 간극의 단면에 따라 변화될 수 있다.

노즐을 가로지르는 공급 액체 압력 강하 대 공급 액체 유량의 경향 (trend) 을 결정하는 것은 가능하다.

먼저, 노즐을 통해 공급 액체를 유동시키기 위해 공급 액체의 최소 압력이 필요할 수도 있다. 이 최소 압력은, 보통 예비하중 스프링의 설정 압력에 해당하고, 이 설정 압력은 스프링의 예비하중으로 정의될 수도 있다. 예비하중은 슬리브상의 환형 정지부를 파이프 단부의 림과 지지 접촉시키기 위해 유지하기 스프링을 부분적으로 압축함으로써 바람직하게 얻어질 수 있다.

공급 액체 압력이 예비하중 스프링의 설정 압력보다 크면, 공급 액체는 노즐을 통해 유동하기 시작한다. 노즐의 개방 간극은 공급 액체의 유량에 따라 변할 수도 있다. 노즐을 가로지르는 공급 액체의 압력 강하는, 스프링의 강성에 해당하는 기울기를 갖는 공급 액체 유량의 선형 함수이고, 이러한 관계는 노즐의 최대 개방 간극에 이르지 않을 때까지 지속된다. 선형 작동 범위로 정의될 수 있는 이 작동 범위내에서, 노즐을 통한 공급 액체 압력 강하는 (공급 액체 유량의 함수로서 선형 변화에 의해) 제한되고, 또한 유동성 베드내에서 공급 액체 분사 길이도 제한된다. 스프링의 강성과 노즐의 최대 개방 간극을 최적화함으로써, 노즐을 통한 공급 액체 압력 강하의 예측에 의해 유동성 베드내에서 공급 액체 분사 길이를 제어하는 것이 가능하다.

선형 작동 범위를 벗어나면, 즉 노즐이 최대 개방 간극에 도달하는 경우, 노즐을 통한 공급 액체 압력 강하는 공급 액체 유량에 따라 상당히 빨리 증가하고, 이에 따라서 유동성 베드내에서 공급 액체 분사 길이도 증가하게 된다.

본 발명에서 청구된 공정에 따르면, 상기한 노즐은 응축 액체를 연속 유동성 베드 가스상 중합반응 반응기내로 도입하기 위해 사용된다. (공)중합반응은 (a) 에틸렌, (b) 프로필렌, (c) 이들의 혼합물로부터 선택되는 올레핀 단량체, 그리고 (a), (b) 또는 (c)와 결합된 하나 이상의 다른 알파 올레핀을 사용하여 수행될 수 있다. 유동성 베드를 지지하면서 유동성 베드를 통해 유동하고, 반응 조건하의 중합반응 촉매 및 생성된 중합체 입자와 접촉하여 가열되는 가스상은 연속적으로 재활용되고, 일부 액체가 응축되는 온도로 냉각된다. 상기 응축된 액체는 가스상으로부터 분리되는 것이 바람직하고, 상기한 하나 이상의 노즐들에 의해 유동성 베드 반응기내로 직접 도입되는 것이 바람직하다.

(공)중합반응은 일반적으로 지글러-나타형 촉매 (Ziegler-Natta-type catalyst) 를 연속 또는 반연속으로 첨가함으로써 수행되고, 여기서 지글러-나타형 촉매는, 예컨대 유기알루미늄 화합물 (organoaluminium compound) 과 같은 유기금속 화합물을 포함하는 공촉매 (cocatalyst) 와 결합되는 하나 이상의 전이금속을 포함한다. 이 촉매는 티타늄 (Ti) , 바나듐 (V) , 크롬 (Cr) , 지르콘 (Zr) 또는 하프늄 (Hf) 등의 원소 주기율표의 IV족 내지 VI족의 금속으로부터 선택된 전이금속 원소를 필수적으로 포함하고, 선택적으로 마그네슘 원소 및 할로젠 원소도 포함한다. 또한, 메탈로센 (metallocene) 형 지글러-나타 촉매를 사용하는 것도 가능하다. 이 촉매는 실리카 또는 알루미늄 등의 다공성 내화 산화물상에 지지될 수도 있고, 염화마그네슘 (magnesium chloride), 산화마그네슘 (magnesium oxide), 염화수소마그네슘 (magnesium hydroxychloride) 또는 마그네슘알콕사이드 (magnesium alkoxide) 등의 고상 마그네슘 화합물과 결합될 수도 있다. 예를 들면, 특허출원 제 WO 98/27124 호 또는 제 WO 98/2638 호에 기재된 바와 같이, 철 및/또는 코발트와 착화합물을 형성하는 촉매도 사용될 수 있다. 또한, 이것은 열처리에 의해 활성화되고 내화 산화물계 입상 지지체 (particulate support) 와 결합되는 산화크롬으로 필수적으로 이루어진 촉매를 사용하는 것도 또한 가능하다.

이 촉매는 상기한 촉매로부터 예비중합반응 (prepolymerization) 단계 동안 미리 제조된 예비중합체 (prepolymer) 의 분말의 형태로 사용될 수도 있다. 이 예비중합반응은, 예를 들면 배치 (batch) , 반연속 또는 연속 공정을 이용하여 액체 탄화수소 (hydrocarbon) 또는 가스상내에서의 예비중합반응 등의 임의의 공정에 의해 수행될 수도 있다.

이 촉매 또는 예비 중합체는 연속적으로 또는 배치식으로 반응기에 도입될 수도 있다.

이 촉매 또는 예비 중합체는 본 발명의 노즐로 유동성 베드에 직접 도입되는 것이 효과적일 수도 있다. 이러한 도입은 임의의 적절한 액체, 바람직하게는 응축 액체로 수행될 수도 있다. 이러한 기술은 베드내에서 촉매 또는 예비 중합체를 보다 잘 분산시킬 수 있다.

노즐 또는 노즐들은 종래의 장치에 의해 유동성 베드 반응기내의 임의의 위치에 위치될 수도 있고, 개별적으로, 직렬 또는 병렬로 공급될 수도 있다. 노즐 또는 노즐들은 임의의 방향으로 배향될 수도 있다.

이 반응기는 2 내지 8, 바람직하게는 4 내지 6 개의 노즐을 포함한다.

이들 노즐들은 수직 위치로 배향될 수도 있고, 이 경우 이 노즐들은 유동성 그리드를 관통한다. 이렇게 하면, 노즐 외부에서 액체의 분산이 최대 (즉, 360 도와 동일) 가 되고, 또한 유동성 베드의 단면을 보다 충분히 덮을 수 있는 이점이 얻어진다. 이것은 반응기 내에서 응축 액체의 증발을 촉진시키려고 하는 본 발명의 공정용으로 특히 효과적이다.

또한, 이들 노즐들은 수평 위치로 배향될 수도 있고, 이 경우 이 노즐들은 반응기의 수직벽을 관통한다. 이러한 구성의 장점은 유동성 베드내에서 공급 액체 분사를 더 길게 허용될 수 있다는 것이다. 유동성 베드내에서 이 공급 액체 분사는 바람직하게도 수평의 중공 원뿔 (hollow cone) 형으로 될 수 있다.

유동성 베드내의 노즐 배치는, 오리피스 (orifice) 가 유동성 베드 내에 실제로 위치되고, 바람직하게는 유동성 베드의 하부에 위치되도록 이루어진다. 예를 들면, 그리드 위로 10 내지 20 m 의 높이를 갖는 유동성 베드를 구비하는 시판 반응기에는, 노즐의 오리피스는 상기 그리드의 상방에서 그리고 상기 그리드의 위로 3 내지 7 m 범위의 높이 이하에 위치될 수 있다.

상술한 본 발명의 공정 및 장치는 많은 장점을 갖는다.

장점 중의 하나는, 공급 파이프 단부의 림의 베어링면과 슬리브의 정지부의 베어링면 사이의 개방 간극을 소정의 공급 액체 유량에 따라 변경시킬 수 있고, 이에 따라 노즐 외부에서 상기 액체의 분사의 길이를 제한할 수 있다는 것이다. 이렇게 하여, 공급 액체의 분사 길이의 제어와 결합된 최소 유량을 가질 필요도 없이, 광범위한 유량에 걸쳐 효과적이고도 최적으로 노즐을 작동할 수 있게 된다.

이것은, 응축 액체 분사가 중합반응 반응기의 벽에 도달하지 않도록 보장하는 것이 매우 중요한 본 발명의 공정에 있어 특히 효과적이다.

다른 장점은, 매우 광범위한 범위의 유량으로 작동하는 동안에도 유동성 베드 반응기내의 분말은 노즐내로 역류되지 못한다는 사실에 있다. 반응기내의 고상 입자가 노즐내로 역류되는 것을 막기 위한 분출가스 (flushing gas) 의 사용이 불필요하게 된다.

또한, 다른 장점은, 공급 액체 압력의 변동으로 인하여 슬리브가 공급 파이프내에서 저진폭 진동 (low-amplitude oscillatory motion) 을 하게 된다는 것이다. 따라서, 사용된 펌핑 시스템에 내재하는 이러한 진동은 공급 파이프내에서 슬리브가 막힐 위험을 제한할 수 있다.

본 발명의 공정은, 하나 이상의 노즐의 사용을 일시적으로 중단하고자 하는 경우 특히 효과적이다. 이러한 사용중단은 분말의 역류를 막기 위해 항상 사용되어야 하는 다른 노즐에는 관련이 없을 수 있다.

유동성 베드 중합반응과 관련해서 청구된 공정은 열적 관점 및 중합반응 조건의 두 가지 점에서 중합반응을 효과적으로 제어할 수 있다는 점에서 상당한 기술적 및 경제적 장점을 지니고 있는 것이다.

본 발명의 공정으로, 큰 반응기가 산업 현장에서 사용될 수 있다.

예를 들면, 상기한 바와 같이 또한 첨부 도면에 도시된 바와 같은 4 개의 노즐을 사용하여 에틸렌의 유동성 베드 중합반응을 수행하였다.

중합반응의 일반적인 조건은 하기의 표와 같다.

[표 1]

중합체 등급:	HDPE 1	HDPE 2
유동성 베드 반응기의 온도:	91°C	104°C
유동성 베드 반응기의 압력:	23.5 bara	23.5 bara
상기 반응기의 가스상의 조성:		
에틸렌의 질량 %:	31%	29.7%
수소의 질량 %:	20%	13.4%
1-부텐의 질량 %:	0.3%	0%
펜탄의 질량 %:	5.7%	8.8%
질소의 질량 %:	43%	48.1%
반응기 유입구에서의 가스상의 온도:	36°C	46°C
유동 속도:	65 cm/s	64 cm/s
폴리에틸렌의 질량 생산:	28.5 T/h	25 T/h
노즐당 응축 액체의 질량 유량:	17.6 T/h	11.5 T/h

실험의 끝 부분에서, 노즐을 제거한 후, 노즐은 유동 고체 및 외피 (encrusting) 의 흔적을 포함하지 않는다는 것을 발견하였다.

삭제

도 1은 본 발명의 공정에 따른 노즐의 비 한정적인 실시예를 나타낸다.

도 1 (a) 는 "사용하지 않는" 상태의 노즐을, 도 1 (b) 는 최대 개방 간극을 나타내는 사용중의 노즐을 나타낸다.

이 장치는 액체의 도입을 위한 노즐이고, 공급 파이프 (1) 와 상기 공급 파이프 (1) 의 내부 단부에서 슬라이드하는 슬리브 (2) 를 포함한다. 공급 파이프 (1) 를 따르는 상기 슬리브의 위치는 공급 액체의 압력 및 예비하중 스프링 (4) 의 복원력에 의해 결정된다.

예비하중 스프링 (4) 은 공급 파이프의 하류 단부를 통해 상기 파이프의 내부 환형 림 (5) 에 접촉함으로써, 중공 환형 부재 (18) 에 의해 동일 파이프에 고정될 수도 있다. 타단부는 슬리브에 체결된 로드 (7) 에 나사결합된 너트 (6) 에 의해 제 위치에 고정된 다른 환형 부재 (19) 에 접촉함으로써 고정될 수 있다. 이 실시예에서, 슬리브의 환형 정지부 (8) 가 파이프 (1) 단부의 림 (9) 과 지지 접촉하여 유지될 수 있도록, 스프링 (4) 을 부분적으로 압축함으로써 너트 (6) 를 슬리브에 체결된 로드 (7) 에 나사결합시킬 수도 있다. 이러한 경우, 스프링 (4) 은 압축되고, 예비하중은 로드상의 너트 (6) 를 조임으로써 유발된 스프링 (4) 의 초기 압축력에 해당한다.

슬리브 (2) 는 공급 파이프 (1) 와 슬라이드하기 위한 표면에 형성된 홈 (10) 을 구비한다. 상기 홈 (10) 은, 상기 슬리브와 일체로된 환형 정지부 (8) 아래에서 슬리브의 원주 둘레에 형성된 그루브 (11) 와 이어져 있다.

노즐이 사용되지 않는 경우, 환형 정지부 (8) 는 공급 파이프 단부의 림 (9) 에 놓인다. 상기 림 (9) 과 슬리브의 환형 정지부 (8) 는 베어링면 (12) 및 베어링면 (13) 을 각각 구비하고, 이 베어링면의 접촉 영역은 양호한 밀봉을 위해 최소로 되어 있다.

화살표 (16) 로 나타내어진 공급 액체 (13) 의 압력이 슬리브 (2) 를 이동시킬 수 있을 정도로 높은 경우, 상기 액체는 홈을 따라 슬리브의 그루브 (11) 까지 이동되어 공급 파이프 단부의 림 (9) 의 베어링면 (13) 과 슬리브의 정지부 (8) 의 베어링면 (12) 사이에서 외부로 도입된다.

슬리브 (2) 의 이동은 차단 부재에 의해 제한된다. 이 장치는 슬리브 (2) 에 고정된 로드 (7) 에 체결된 링 (14) 일 수도 있고, 슬리브 (2) 가 이중 화살표 (17) 로 나타내어진 최대 이동점에 도달하면 상기 링 (14) 은 공급 파이프의 정지부 (15) 와 맞닿게 된다.

도 2 는 본 발명의 공정에 따른 수평 노즐에 대한 다른 비제한적인 실시예를 나타낸다.

도 3 은 노즐을 통과하는 액체 유량에 대한 공급 액체의 압력 강하의 경향을 나타낸다.

공급 액체 압력 강하는 공급 파이프내의 공급 액체의 압력과 유동성 베드의 압력 사이의 압력 차를 말한다. 도 2 의 압력 강하의 경향은, 성장하는 중합체 입자의 유동성 베드내에서 중합반응 조건하에서 시험된 세 개의 노즐에 대한 것이다.

경향 1 은, 어떠한 스프링 밸브 장치도 없는 종래 기술의 노즐에 대응된다. 이 노즐을 통한 공급 액체 압력 강하는 액체 유량의 증가에 따라 지수함수적으로 증가한다. 이러한 유형의 노즐은 유동성 베드내의 공급 액체 분사를 제한하기 위해 특별히 구성된 것은 아니다.

경향 2 는, 68 mm 의 유입 공급 파이프, 2 bar 의 설정 압력을 갖는 예비하중 스프링 및 최대 1.9 mm 의 개방 간극을 갖는 본 발명에 따른 노즐에 대응된다. 이 노즐을 사용한 결과, 공급 액체 유량이 27 Tonne/hr 이 될 때 까지 공급 액체 압력 강하는 선형적으로 증가하였고, 따라서 유동성 베드내에서 공급 액체 분사에 대한 제어가 양호했다. 비교적 강성이 큰 스프링을 사용함으로써, 작은 공급 액체 유량에서 노즐을 통한 액체 압력 강하가 최소로 되었고, 따라서 공급 액체 분사의 길이도 최소로 할 수 있었다.

경향 3 은, 68 mm 의 유입 공급 파이프, 1 bar 의 설정 압력을 갖는 예비하중 스프링 및 최대 1.6 mm 의 개방 간극을 갖는 본 발명에 따른 노즐에 해당한다. 스프링의 강성은 경향 2 의 노즐에 비해 매우 작았다. 따라서, 작은 공급 액체 유량에서 최대 개방 간극을 얻음으로써, 액체가 노즐을 통해 유동하기 시작하자마자 유동성 베드내의 공급 액체 분사를 제한할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

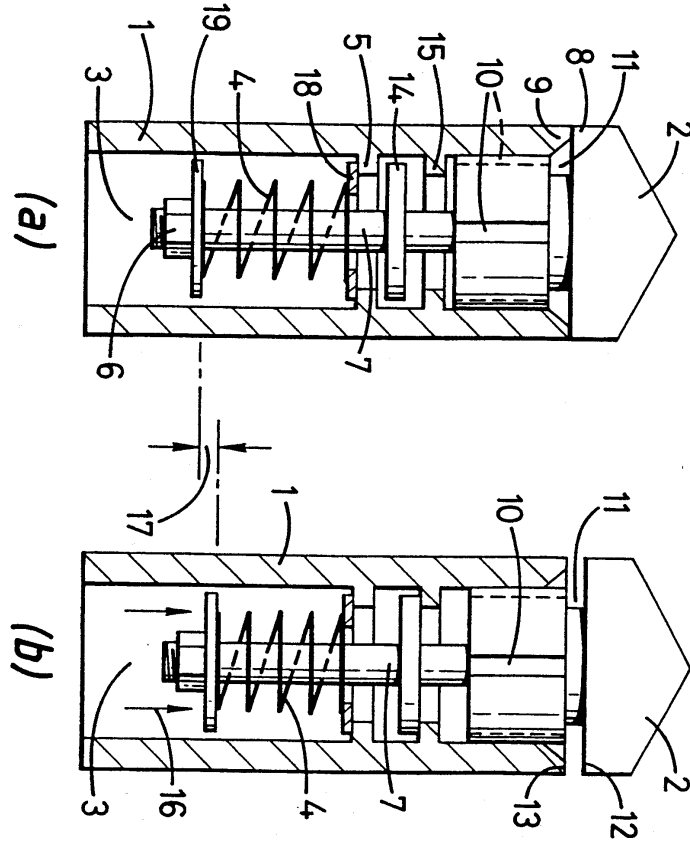
도 1 은 본 발명의 공정에 사용되는 노즐에 대한 비 한정적인 실시예를 도시한다.

도 2 는 수평 위치에서 사용되는 다른 노즐의 비 한정적인 실시예를 도식적으로 나타낸다.

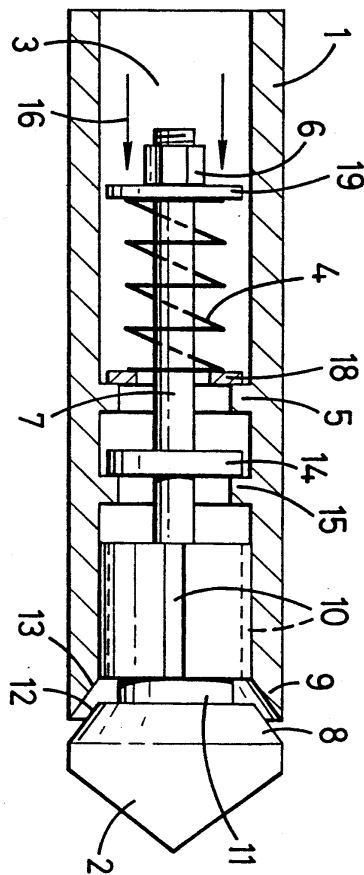
도 3 은 여러 노즐을 통한 공급 액체의 유량에 대한 액체 압력 강하의 경향을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

