



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0068675
(43) 공개일자 2020년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 10/00 (2006.01) B01J 8/18 (2006.01)
B01J 8/38 (2006.01) B01J 8/44 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 10/00 (2013.01)
B01J 8/1836 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7011663
(22) 출원일자(국제) 2018년10월25일
심사청구일자 2020년04월22일
(85) 번역문제출일자 2020년04월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/079242
(87) 국제공개번호 WO 2019/096557
국제공개일자 2019년05월23일
(30) 우선권주장
17202389.7 2017년11월17일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
보레알리스 아게
오스트리아 비엔나 에이-1220 바그라머스트라쎄
17-19 아이지디 타워
(72) 발명자
바이케르트, 건터
독일, 48683 아하우스, 뮐렌베크 31
프린센, 에릭-안
네덜란드, 7611 에이쎄 아도프, 월젠스트라트 19
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 티앤아이

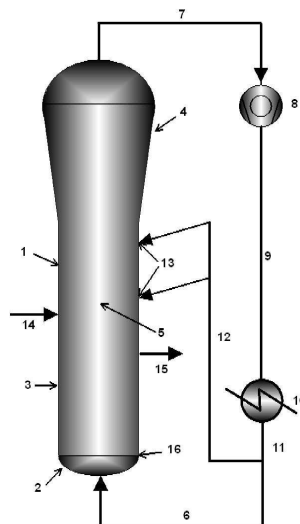
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 냉각 성능을 향상시키기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 유동화 가스를 분할하고, 유동화 가스의 일부를 반응기의 하부 구역으로 되돌리며, 유동화 가스의 다른 부분을 반응기의 중간 구역 내 유동화 가스의 상향 유동 스트림에 현탁된 적어도 하나의 올레핀의 고분자 입자에 의하여 형성된 조밀상으로 직접 되돌림으로써, 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 냉각 성능을 향상시키기 위한 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 8/388 (2013.01)

B01J 8/44 (2013.01)

C08F 2/01 (2013.01)

C08F 2/34 (2013.01)

(72) 발명자

나이포스, 클라우스

핀란드, 06101 포르보, 피오 박스 330, 보레알리스
폴리머스 오이

엘로바이니오, 에르노

핀란드, 06101 포르보, 피오 박스 330, 보레알리스
폴리머스 오이

카넬로폴로스, 바실레이오스

오스트리아, 4021 린츠, 장크트-페터-스트라쎄 25,
보레알리스 폴리올레핀 게엠베하

명세서

청구범위

청구항 1

가스 고체 올레핀 중합 반응기의 냉각 성능을 향상시키기 위한 방법으로서,

상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기는:

- 상부 구역;
- 상기 상부 구역의 아래에 위치하고, 상기 상부 구역에 직접 접하는 상단을 포함하며, 일반적인 원통 형상을 가지는 중간 구역; 및
- 상기 중간 구역의 아래에 위치하고, 상기 중간 구역의 하단에 직접 접하는 하부 구역;을 포함하고,

상기 방법은:

- a) 상기 하부 구역으로 유동화 가스의 제1 스트림을 도입하는 단계;
- b) 상기 중간 구역 내 유동화 가스의 상향 유동 스트림에 현탁된 올레핀 단량체(들)의 고분자 입자에 의하여 형성된 조밀상에서, 중합 촉매의 존재 하에 올레핀 단량체(들)를 중합하는 단계;
- c) 상기 상부 구역으로부터 유동화 가스를 포함하는 제2 스트림을 인출하는 단계;
- d) 상기 제2 스트림을 냉각기로 도입하는 단계;
- e) 상기 냉각기로부터 냉각된 제2 스트림을 인출하는 단계;
- f) 상기 냉각된 제2 스트림을 냉각된 제3 스트림 및 제1 스트림으로 분할하는 단계; 및
- g) 상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내의 조밀상에서, 상기 중간 구역의 공급 영역 내의 하나 이상의 공급구를 통하여, 상기 냉각된 제3 스트림을 도입하는 단계;를 포함하는, 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 중간 구역의 공급 영역은 상기 중간 구역의 상단과 상기 중간 구역 총 높이의 50% 사이의 중간 구역의 표면 상에 위치하고,

하단은 상기 중간 구역의 총 높이의 0%에 상응하며, 상단은 상기 중간 구역의 총 높이의 100%에 상응하는 것인, 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

중합 중의 상기 조밀상의 최대 온도 및 최저 온도의 차이(ΔT)는 10℃ 이하, 바람직하게는 7℃ 이하, 보다 바람직하게는 5℃ 이하, 및 가장 바람직하게는 3℃ 이하인 것인, 방법.

청구항 4

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉각된 제3 스트림은 하나 이상의 공급구를 통하여 상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내 조밀상으로 5° 내지 75° , 바람직하게는 10° 내지 65° , 가장 바람직하게는 15° 내지 60° 의 각도로 도입되고,

상기 도입 각도는 투사면 상의 상기 반응기로 도입 후의 냉각된 제3 스트림의 투사 방향과 수직선 간의 각도이며,

- 상기 투사 방향은, 하나 이상의 공급구의 위치에서 상기 중간 구역의 일반적인 원통 형상의 접평면을 가로지

르고, 상기 접평면과 상기 중간 구역의 일반적인 원통 표면 사이의 교차선을 따르되, 상기 투사면은 상기 접평면에 수직으로 위치하고,

- 상기 수직선은, 하나 이상의 공급구의 위치에서 상기 중간 구역의 일반적인 원통 표면을 가로지르고, 상기 투사면에 평행하게 위치하며, 상기 접평면에 수직하는 것인, 방법.

청구항 5

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉각된 제3 스트림을 도입하기 위한 공급구의 수는 1 내지 15, 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 5의 범위 내인 것인, 방법.

청구항 6

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉각된 제3 스트림이 상기 조밀상으로 도입되는 조건에서, 상기 공급구는 축 방향 및/또는 반경 방향으로 상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역을 가로지르며 분포되는 것인, 방법.

청구항 7

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉각된 제2 스트림은 상기 냉각된 제3 스트림 및 상기 제1 스트림으로 5:95 (v/v) 내지 75:25 (v/v), 바람직하게는 7:93 (v/v) 내지 65:35 (v/v), 가장 바람직하게는 10:90 (v/v) 내지 50:50 (v/v)의 비율로 분할되는 것인, 방법.

청구항 8

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 스트림을 압축기로 도입하는 단계;

상기 압축기로부터 응축된 제2 스트림을 인출하는 단계; 및

상기 냉각기로 상기 응축된 제2 스트림을 도입하는 단계;를 더 포함하는, 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 냉각된 제3 스트림과 상기 가스 고체 중합 반응기 내의 중합 압력 간의 압력 차이(ΔP)는 적어도 0.1 bar, 바람직하게는 적어도 0.3 bar, 가장 바람직하게는 적어도 0.5 bar인 것인, 방법.

청구항 10

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중간 구역 내 유동화 가스의 상향 유동 스트림의 표면 가스 속도는 0.3 내지 1.2 m/s, 바람직하게는 0.35 내지 1.0 m/s, 보다 바람직하게는 0.45 m/s 내지 0.9 m/s인 것인, 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 하부 구역으로 도입되는 유동화 가스의 제1 스트림의 표면 가스 속도는 상기 중간 구역 내 유동화 가스의 상향 유동 스트림의 표면 가스 속도보다 낮고, 이는 0.1 내지 1.3 m/s, 바람직하게는 0.15 내지 1.1 m/s, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1.0 m/s의 범위 내인 것인, 방법.

청구항 12

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

중합 중의 상기 조밀상의 부피 밀도는 100 내지 500 kg/m³, 바람직하게는 120 내지 470 kg/m³, 가장 바람직하게는 150 내지 450 kg/m³의 범위 내인 것인, 방법.

청구항 13

선행하는 청구항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기는 유동화 그리드를 포함하는 유동층 반응기인 것인, 방법.

청구항 14

청구항 1 내지 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기는 일반적인 원뿔 형상을 가지는 상부 구역, 상기 상부 구역에 접하고 상기 상부 구역 아래에 위치하며 일반적인 원통 형상을 가지는 중간 구역, 상기 중간 구역에 접하고 상기 중간 구역의 아래에 위치하며 일반적인 원뿔 형상을 가지는 하부 구역을 포함하고, 상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기는 유동화 그리드를 포함하지 않는 것인, 방법.

청구항 15

가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역의 조밀상 내에서 유동화 가스와 적어도 하나의 올레핀의 고분자 입자의 혼합을 향상시키기 위한 선행하는 청구항 중 하나에 따른 방법의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 냉각 성능을 향상시키기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가스 고체 올레핀 중합 반응기(gas solids olefin polymerization reactors)는 고분자 설계에서 비교적 높은 가요성 및 다양한 촉매 시스템의 사용을 허용하기 때문에, 보통 에틸렌 및 프로필렌과 같은 알파-올레핀의 중합을 위해 사용된다. 보통의 기상 반응기의 변형물은 유동층 반응기(fluidized bed reactor)이다.

[0003] 가스 고체 올레핀 중합 반응기에 있어서 발열 중합 반응의 가장 큰 과제 중 하나는 반응기의 냉각이다. 중합 반응이 발생하고 폴리올레핀 입자가 중합되는 조밀상(dense phase)을 통하여 위로 이동하는 유동화 가스는, 유동화 가스 출구에 인접한 분리 구역(disengaging zone)으로 폴리올레핀 분말과 혼입되는 가스 기포를 형성한다. 반응기의 상부 구역(top zone)으로부터 인출되는 유동화 가스 스트림으로의 과도한 폴리올레핀 분말의 혼입을 방지하기 위하여, 상기 유동화 가스 스트림의 표면 가스 속도(superficial gas velocity)는 제한되어야 하지만, 이는 조밀상에서 유동화 가스와 폴리올레핀 분말의 비효율적인 혼합을 초래하고 열교환이 감소된다.

[0004] US 5,428,118은 가스 또는 가스-고체의 접선 유동(tangential flow)을 통하여 반응기로부터 인출된 고온 유동화 가스가 분리 구역으로 재도입되는 기상 반응기에서 올레핀 중합을 위한 공정을 개시한다.

[0005] WO 2017/025330 A1은 반응기로부터 인출된 부분적으로 응축된 유동화 가스의 냉각 스트림이 분리 구역으로 재도입되는 기상 반응기에서 올레핀을 중합하기 위한 공정을 개시한다.

[0006] 이들 선행 기술 문헌은 모두 향상된 열교환 및 냉각 성능(cooling capacity) 결과를 가져오는 조밀상에서의 유동화 가스와 폴리올레핀 분말의 향상된 혼합과는 관련이 없다.

[0007] 그러므로, 당 기술 분야에서는 여전히 기체 고체 올레핀 중합 반응기의 향상된 냉각 성능을 위한 방법의 제공에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 요약

[0009] 본 발명은 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 냉각 성능을 향상시키기 위한 방법을 제공하고, 상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기는 상부 구역(top zone), 상기 상부 구역의 아래에 위치하고 상기 상부 구역에 직접 접하는 상

단(top end)을 포함하며 일반적인 원통 형상을 가지는 중간 구역(middle zone), 및 상기 중간 구역의 아래에 위치하고 상기 중간 구역의 하단(bottom end)에 직접 접하는 하부 구역(bottom zone)을 포함하며, 상기 방법은:

- [0010] a) 상기 하부 구역으로 유동화 가스의 제1 스트림을 도입하는 단계;
- [0011] b) 상기 중간 구역 내 유동화 가스의 상향 유동 스트림(upwards flowing stream)에 현탁된 올레핀 단량체(들)의 고분자 입자에 의하여 형성된 조밀상(dense phase)에서, 중합 촉매의 존재 하에 올레핀 단량체(들)를 중합하는 단계;
- [0012] c) 상기 상부 구역으로부터 유동화 가스를 포함하는 제2 스트림을 인출하는 단계;
- [0013] d) 상기 제2 스트림을 냉각기로 도입하는 단계;
- [0014] e) 상기 냉각기로부터 냉각된 제2 스트림을 인출하는 단계; 및
- [0015] f) 상기 냉각된 제2 스트림을 냉각된 제3 스트림 및 제1 스트림으로 분할하는 단계;
- [0016] 상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내의 조밀상에서, 상기 중간 구역의 공급 영역(feeding area) 내의 하나 이상의 공급구(feeding port)를 통하여, 상기 냉각된 제3 스트림을 도입하는 단계;를 포함한다.
- [0017] 나아가, 본 발명은 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역의 조밀상 내에서 유동화 가스와 상기 올레핀 단량체(들)의 고분자 입자의 혼합을 향상시키기 위한 선행하는 청구항 중 하나에 따른 방법의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 정의

[0019] 본 명세서에는 직경(diameter) 및 등가 지름(equivalent diameter)을 언급한다.

[0020] 비구형 물체의 경우, 등가 직경(equivalent diameter)은 비구형 물체와 동일한 부피 또는 면적(원의 경우)을 갖는 구 또는 원의 직경을 의미한다. 본 명세서에서 때때로 직경을 언급하더라도, 특별히 언급되지 않는 한, 해당 물체가 구형일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 비구형 물체(입자 또는 횡단면)의 경우 등가 직경을 의미한다.

[0021] 당업계에서 잘 이해되는 바와 같이, 표면 가스 속도는 빈 구조물에서의 가스 속도를 의미한다. 따라서, 중간 구역 내의 표면 가스 속도는 가스의 부피 유량 (m^3/s)을 중간 구역의 횡단면 면적(m^2)으로 나누므로, 입자에 의해 점유된 면적은 무시된다.

[0022] 유동화 가스(fluidization gas)란 가스-고체 올레핀 중합 반응기에서 상향으로 유동하는 가스를 형성하고 고분자 입자, 예를 들어 유동층 반응기의 유동층에 현탁되는 단량체(monomer), 및 최종 공단량체(eventual comonomers), 연쇄 이동제(chain transfer agent) 및 불활성 성분(inert components)을 포함하는 가스를 의미한다. 미반응 가스는 반응기의 상부에서 수집되고, 압축되며, 냉각되어 반응기로 되돌려진다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 유동화 가스의 조성은 사이클 동안 일정하지 않다. 반응성 성분은 반응기에서 소모되며, 손실을 보충하기 위해 이들은 순환 라인으로 추가된다.

[0023] 가스 고체 올레핀 중합 반응기는 기체 올레핀 단량체(들)를 폴리올레핀 분말 입자로 이중상 중합(heterophasic polymerization)하기 위한 중합 반응기이고, 이는 세개의 구역을 포함한다: 하부 구역에서 유동화 가스는 반응기로 도입된다; 보통 일반적인 원통 형상을 가지는 중간 구역에서 상기 올레핀 단량체(들)은 유동화 가스의 존재 하에 중합되어 고분자 입자를 형성한다; 상부 구역에서 유동화 가스는 반응기로부터 인출된다. 특정 유형의 가스 고체 올레핀 중합 반응기에 있어서, 유동화 그리드(fluidization grid)(분배판(distribution plate)이라 고도 불린다)는 중간 구역으로부터 하부 구역을 분리한다. 특정 유형의 가스 고체 올레핀 중합 반응기에 있어서, 상부 구역은, 중간 구역에 비하여 확장된 직경에 의하여 유동화 가스가 팽창하고 폴리올레핀 분말로부터 가스가 분리되는, 분리 구역(disengaging zone) 또는 혼입 구역(entrainment zone)을 형성한다.

[0024] 조밀상(dense phase)은 고분자 분말의 형성에 의하여 증가된 부피 밀도를 수반하는 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내의 영역을 의미한다. 특정 유형의 가스 고체 올레핀 중합 반응기, 즉 유동층 반응기에 있어서, 조밀상은 유동층에 의하여 형성된다.

[0025] "혼입된 폴리올레핀 분말(entrained polyolefin powder)" 또는 "입자의 잔재(carry-over of particles)"는 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 상부 구역으로부터, 유동화 가스의 제2 스트림에서의 유동화 가스와 함께 인출되

는 폴리올레핀 입자를 의미한다.

- [0026] "순환 가스 라인(circulation gas line)"은 유동화 가스의 제1 스트림으로서 그리고 냉각된 제3 스트림으로서, 유동화 가스의 제2 스트림이 상기 가스 고체 올레핀 중합 반응기로 채도입되는 라인(lines) 또는 관(tubes)의 시스템을 의미한다.
- [0027] "부피 밀도(bulk density)" (또는 유동층 중합 반응기에 대한 "층 밀도(bed density)")는 선택적인 분리 구역을 제외한 반응기의 부피로 나눈 고분자 분말의 질량을 의미한다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상이한 스트림은 부피 스트림으로서 측정되므로, 이들 스트림의 분할은 v/v로 측정된 부피 분할로서도 의미된다.
- [0029] 달리 명시되지 않는 한, 온도 차이(ΔT)는 $^{\circ}\text{C}$ 로 측정된다.
- [0030] 달리 명시되지 않는 한, 압력 차이(ΔP)는 bar로 측정된다.
- [0031] 중합(Polymerization)
- [0032] 본 발명의 방법에 따라 중합된 올레핀 단량체(들)은 전형적으로 2 내지 12의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10의 탄소 원자를 가지는 알파-올레핀이다. 바람직하게는, 상기 올레핀 단량체는 선택적으로 2 내지 8의 탄소 원자를 가지는 하나 이상의 다른 알파-올레핀 단량체(들)를 함께 수반하는 에틸렌 또는 프로필렌이다. 특히 바람직하게는, 본 발명의 방법은 선택적으로 4 내지 8의 탄소 원자를 가지는 알파-올레핀 단량체(들)로부터 선택된 하나 이상의 공단량체를 수반하여, 에틸렌의 중합을 위하여 이용되거나; 또는 선택적으로 에틸렌 및 4 내지 8의 탄소 원자를 가지는 알파-올레핀 단량체(들)로부터 선택된 하나 이상의 공단량체를 함께 수반하여, 프로필렌의 중합을 위하여 이용된다.
- [0033] 그러므로, 바람직하게는 상기 고분자 물질은 2 내지 12의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 10의 탄소 원자의 알파-올레핀 단량체 단위를 가지는 알파-올레핀 단일- 또는 공중합체로부터 선택된다. 에틸렌 또는 프로필렌 단일- 또는 공중합체가 바람직하다. 에틸렌 공중합체의 공단량체 단위는 바람직하게는 4 내지 8의 탄소 원자를 가지는 알파-올레핀 단량체(들)로부터 선택된 하나 이상의 공단량체로부터 선택된다. 프로필렌 공중합체의 공단량체 단위는 바람직하게는 에틸렌 및 4 내지 8의 탄소 원자를 가지는 알파-올레핀 단량체(들)로부터 선택된 하나 이상의 공단량체로부터 선택된다.
- [0034] 본 발명의 제1 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 방법에서, 폴리프로필렌 단일- 또는 공중합체는 올레핀 단량체(들) 및 선택적인 공단량체(들)로부터 중합된다. 바람직하게는, 본 구현예에 있어서, 상기 중합은 15-25 barg의 압력 하의 50-100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 상기 반응물의 몰비는 다음과 같이 조정된다: 랜덤 폴리프로필렌에 대하여 0-0.05 mol/mol의 C_2/C_3 비, 및 블록 폴리프로필렌에 대하여 0.2-0.7 mol/mol의 몰 C_2/C_3 비. 일반적으로, 본 구현예에서의 H_2/C_3 몰비는 0-0.05 mol/mol로 조정된다. 게다가, 본 구현예에 있어서, 프로필렌 공급은 바람직하게는 20-40 t/h로 조정되고, 이로 인하여 공단량체 공급은 0-15 t/h이고 수소 공급은 1-10 kg/h이다.
- [0035] 본 발명의 제2 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 방법에서, 폴리에틸렌 단일- 또는 공중합체는 올레핀 단량체(들) 및 선택적인 공단량체(들)로부터 중합된다. 바람직하게는, 본 구현예에 있어서, 상기 중합은 15-25 barg의 압력 하의 50-100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 상기 반응물의 몰비는 다음과 같이 조정된다: 폴리에틸렌-1-부텐 공중합체에 대하여 0.1-0.8 mol/mol의 C_4/C_2 비 및 폴리에틸렌-1-헥센 공중합체에 대하여 0-0.1 mol/mol의 C_6/C_2 비. 일반적으로, 본 구현예에서의 H_2/C_2 몰비는 0-0.05 mol/mol로 조정된다. 게다가, 본 구현예에 있어서, 에틸렌 공급은 바람직하게는 15-20 t/h로 조정되고, 이로 인하여 공단량체 공급은 1-부텐에 대하여 0-20 t/h로 조정되고, 1-헥센에 대하여 0-7 t/h로 조정된다. 바람직하게는, 수소 공급은 1-100 kg/h이고, 희석제 공급(프로판)은 30-50 t/h이다.
- [0036] 중합 촉매(Polymerization catalyst)
- [0037] 가스-고체 올레핀 중합 반응기에서의 중합은 올레핀 중합 촉매의 존재 하에 수행된다. 촉매는 원하는 올레핀 중합체를 생성할 수 있는 임의의 촉매일 수 있다. 적합한 촉매는 특히, 전이 금속에 기반한 지글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매, 예를 들어 티타늄, 지르코늄 및/또는 바나듐 촉매이다. 특히, 지글러-나타 촉매는 높은 생산성을 수반하며 광범위한 분자량 내에서 올레핀 중합체를 생산할 수 있기 때문에 유용하다.

- [0038] 적합한 지글러-나타 촉매는 바람직하게는 미립성 지지체(particulate support) 상에 담지된 마그네슘 화합물, 알루미늄 화합물 및 티타늄 화합물을 포함한다.
- [0039] 상기 미립성 지지체는 무기 산화물 지지체, 예컨대 실리카, 알루미늄, 티타니아, 실리카-알루미늄 및 실리카-티타니아일 수 있다. 바람직하게는, 상기 지지체는 실리카이다.
- [0040] 상기 실리카 지지체의 평균 입자 크기는 전형적으로 6 내지 100 μm 일 수 있다. 그러나, 담체가 6 내지 90 μm , 바람직하게는 10 내지 70 μm 의 중간 입자 크기를 갖는 경우 특별한 이점이 얻어질 수 있음이 밝혀졌다.
- [0041] 상기 마그네슘 화합물은 마그네슘 디알킬과 알코올의 반응 생성물이다. 상기 알코올은 선형 또는 분지형 지방족 모노알콜이다. 바람직하게는, 상기 알코올은 6 내지 16의 탄소 원자를 갖는다. 분지형 알코올이 특히 바람직하고, 2-에틸-1-헥산올이 바람직한 알코올의 일례이다. 마그네슘 디알킬은 동일하거나 상이할 수 있는, 2개의 알킬기에 결합하는 마그네슘의 임의의 화합물일 수 있다. 부틸-옥틸 마그네슘이 바람직한 마그네슘 디알킬의 일례이다.
- [0042] 상기 알루미늄 화합물은 염소 함유 알루미늄 알킬(chlorine containing aluminium alkyl)이다. 특히 바람직한 화합물은 알루미늄 알킬 디클로라이드 및 알루미늄 알킬 세스퀴클로라이드이다.
- [0043] 상기 티타늄 화합물은 할로젠 함유 티타늄 화합물(halogen containing titanium compound), 바람직하게는 염소 함유 티타늄 화합물이다. 특히 바람직한 티타늄 화합물은 티타늄 테트라클로라이드이다.
- [0044] 상기 촉매는 EP-A-688794 또는 WO-A-99/51646에 기술된 바와 같이, 담체(carrier)를 상기 언급된 화합물과 순차적으로 접촉시켜 제조할 수 있다. 대안적으로, WO-A-01/55230에 기술된 바와 같이, 먼저 상기 성분으로부터 용액을 제조한 다음 상기 용액을 담체와 접촉시켜 제조할 수 있다.
- [0045] 적합한 지글러-나타 촉매의 다른 그룹은 지지체로서 작용하는 마그네슘 할라이드 화합물과 함께 티타늄 화합물을 포함한다. 그러므로, 상기 촉매는 마그네슘 디클로라이드와 같은 마그네슘 디할라이드 상의 티타늄 화합물을 포함한다. 이와 같은 촉매는 예를 들어, WO-A-2005/118655 및 EP-A-810235에 개시되어 있다.
- [0046] 지글러-나타 촉매의 또 다른 유형은 에멀전이 형성되는 방법에 의해 제조된 촉매이며, 여기서 활성 성분은 적어도 2개의 액상의 에멀전에 분산된, 즉, 불연속상을 형성한다. 액적(droplet) 형태의 분산상은 에멀전으로부터 고체화되며, 여기서 고체 입자 형태의 촉매가 형성된다. 이러한 유형의 촉매 제조 원리는 Borealis사의 WO-A-2003/106510에 제공되어 있다.
- [0047] 지글러-나타 촉매는 활성화제(activator)와 함께 사용된다. 적합한 활성화제는 금속 알킬 화합물 및 특히 알루미늄 알킬 화합물이다. 이들 화합물은 알킬 알루미늄 할라이드, 예를 들어 에틸알루미늄 디클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 디메틸알루미늄 클로라이드 등을 포함한다. 이들은 트리알킬알루미늄 화합물, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리-n-옥틸알루미늄도 포함한다. 뿐만 아니라, 이들은 알킬알루미늄 옥시-화합물, 예를 들어 메틸알루미늄옥산(MAO), 헥사이소부틸알루미늄옥산(HIBAO) 및 테트라이소부틸알루미늄옥산(TIBAO)을 포함한다. 또한, 기타 알루미늄 알킬 화합물, 예를 들어 이소프레닐알루미늄이 사용될 수 있다. 특히, 바람직한 활성화제는 트리알킬알루미늄이며, 이 중에 트리에틸알루미늄, 트리메틸알루미늄 및 트리-이소부틸알루미늄이 특히 사용된다. 필요한 경우, 상기 활성화제는 또한 외부 전자 공여체를 포함할 수 있다. 적합한 전자 공여체 화합물은 WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US 4472524, US-A-4473660, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4560671 및 US-A-4657882에 개시되어 있다. 또한, 실리콘을 중심 원자로 갖는 Si-OCOR, Si-OR, 및/또는 Si-NR₂ 결합을 함유하고, R이 1 내지 20의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐, 아릴, 아릴알킬 또는 시클로알킬인 유기실란(organosilane) 화합물로 이루어진 전자 공여체는 당업계에 공지되어 있다. 이러한 화합물은 US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4560671, US-A-4581342, US-A-4657882, EP-A-45976, EP-A-45977 및 EP-A-1538167에 기재되어 있다.
- [0048] 상기 활성화제가 사용되는 양은 특정 촉매 및 활성화제에 의존한다. 전형적으로, 트리에틸알루미늄은 Al/Ti와 같은 전이 금속 대비 알루미늄의 몰비가 1 내지 1000, 바람직하게는 3 내지 100, 및 특히 약 5 내지 약 30 mol/mol이 되도록 하는 양으로 사용된다.
- [0049] 또한, 메탈로센 촉매가 사용될 수 있다. 메탈로센 촉매는 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 리간드를 함유하는 전이 금속 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 상기 촉매는 2개의 시클로펜타디에닐, 인데닐 또는 플루오레닐 리간드를 포함하며, 이는 바람직하게는 실리콘 및/또는 탄소 원자(들)을 함유하는 작용기에 의해 연결될

수 있다. 또한, 상기 리간드는 치환기, 예를 들어 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 실릴기, 실록시기, 알콕시기 또는 기타 헤테로원자기 등을 가질 수 있다. 적합한 메탈로센 촉매는 당업계에 공지되어 있으며, 특히 WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 및 EP-A-1739103에 개시되어 있다.

[0050] 사전 중합 단계(Prior polymerization stages)

[0051] 가스-고체 올레핀 중합 반응기에서의 중합은 사전 중합 단계, 예를 들어 예비중합 또는 슬러리나 기상에서 수행되는 다른 중합 단계가 선행될 수 있다. 이와 같은 중합 단계가 존재하는 경우, 당업계에 공지된 절차에 따라 수행될 수 있다. 본 발명의 중합 공정에 선행할 수 있는 중합 및 다른 공정 단계를 포함하는 적합한 공정은 WO-A-92/12182, WO-A-96/18662, EP-A-1415999, WO-A-98/58976, EP-A-887380, WO-A-98/58977, EP-A-1860125, GB-A-1580635, US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 및 US-A-5391654에 개시되어 있다. 당업자에게 잘 이해되는 바와 같이, 상기 촉매는 상기 사전 중합 단계 후에 활성을 유지할 필요가 있다.

[0052] 가스-고체 올레핀 중합(Gas-solids olefin polymerization)

[0053] 가스-고체 올레핀 중합 반응기에 있어서, 중합은 고분자 입자가 성장하는 가스성 올레핀 단량체(들)를 이용하여 수행된다.

[0054] 본 방법은 알파-올레핀 단일- 또는 공중합체의 중합에 적합한 어떠한 종류의 가스-고체 올레핀 중합 반응기에도 적합하다. 적합한 반응기는, 예를 들어 연속-교반식 탱크 반응기(continuous-stirred tank reactors) 또는 유동층 반응기이다. 두 유형의 가스-고체 올레핀 중합 반응기는 당업계에 잘 알려져 있다.

[0055] 바람직하게는, 상기 가스-고체 올레핀 중합 반응기는 유동층 반응기이다.

[0056] 유동층 반응기에 있어서, 중합은 상향으로 이동하는 가스 스트림에서 성장하는 고분자 입자에 의해 형성된 유동층에서 일어난다. 상기 유동층에서, 활성 촉매를 포함하는 고분자 입자는 반응 가스, 예를 들어 단량체, 공단량체(들) 및 수소와 접촉하게 되며, 이는 상기 입자 상에 고분자가 생성되게 한다.

[0057] 이로 인하여, 하나의 바람직한 구현예에 있어서, 유동층 반응기는, 유동층의 아래에 위치함으로써 반응기의 하부 구역과 중간 구역을 분리하는 유동화 그리드를 포함할 수 있다. 유동층의 상한은 보통, 중간 구역에 비하여 확장된 직경에 의하여 유동화 가스가 팽창하고 폴리올레핀 분말로부터 가스가 분리되는 분리 구역에 의하여 정의된다. 분리 구역 및 유동화 그리드를 수반하는 유동층 반응기는 당업계에 잘 알려져 있다. 본 발명의 방법에 적합한 이러한 유동층 반응기는 도 1에 도시되어 있다.

[0058] 다른 바람직한 구현예에 있어서, 유동층 반응기는 유동화 그리드를 포함하지 않는다. 중합은 하부 구역, 중간 구역 및 상부 구역을 포함하는 반응기에서 일어난다. 일반적인 원뿔 형상을 가지는 하부 구역은 유동층의 바닥(base)이 형성되는 반응기의 아랫 부분(lower part)을 형성한다. 상기 층의 바닥은 유동화 그리드 또는 가스 분배판 없이 하부 구역에 형성되어 있다. 하부 구역 위에 있고, 이에 직접 접하는 중간 구역은 일반적인 원통 형상을 가진다. 중간 구역 및 하부 구역의 윗 부분(upper part)은 유동층을 포함한다. 유동화 그리드가 없기 때문에, 하부 구역 내의 상이한 구역 간, 그리고 하부 구역과 중간 구역 간에 가스와 입자의 교환이 없다. 마지막으로, 중간 구역 위에 있고, 이에 직접 접하는 상부 구역은 위쪽으로 가늘어지는 일반적인 원뿔 형상을 가진다.

[0059] 반응기의 하부 구역은 아래쪽으로 가늘어지는 일반적인 원뿔 형상을 가진다. 상기 구역의 형상으로 인하여, 가스 속도는 하부 구역 내의 높이를 따라 점차적으로 감소한다. 최저 부분(lowest part)에서의 가스 속도는 이동 속도보다 더 높고, 가스 내에 최종적으로 포함된 입자는 상기 가스와 함께 상향으로 이동된다. 하부 구역 내의 특정 높이에서, 가스 속도는 이동 속도보다 낮아지고 유동층이 형성되기 시작한다. 가스 속도가 여전히 더 낮아지는 경우, 상기 층은 더 조밀해지고, 고분자 입자는 상기 층의 전체 횡단면에 걸쳐 가스를 분배한다. 유동화 그리드가 없는 이러한 유동층 반응기는 EP-A-2 495 037 및 EP-A-2 495 038에 기재되어 있다.

[0060] 가스 고체 올레핀 중합 반응기에 있어서, 상향으로 이동하는 가스 스트림은 반응기의 상부 구역으로부터, 전형적으로 가장 높은 위치에서, 제2 가스 스트림으로서 유동화 가스 스트림을 인출함으로써 확립된다. 그리고 나서, 반응기로부터 인출된 제2 가스 스트림은 냉각되고, 유동화 가스의 제1 스트림으로서 반응기의 하부 구역으로 재도입된다. 바람직한 구현예에 있어서, 제2 가스 스트림의 유동화 가스는 또한 압축기에서 응축된다. 보다 바람직하게는, 상기 압축기는 냉각기의 업스트림에 위치된다. 바람직하게는, 상기 가스는 상기 압축기로 전달되기 전에 여과된다. 추가의 올레핀 단량체(들), 최종 공단량체(들), 수소 및 불활성 가스는 순환 가스 라인으로 적절하게 도입된다. 예를 들어, 온-라인 가스 크로마토그래피를 이용하여 순환 가스의 조성을 분석하고,

가스 성분의 추가를 조정하여 이들의 함량이 원하는 수준으로 유지되게 하는 것이 바람직하다.

- [0061] 상기 중합은 일반적으로 유동화 가스가 본질적으로 증기 또는 기상으로 유지되는 온도 및 압력에서 수행된다. 올레핀 중합에 있어서, 상기 온도는 30 내지 110℃, 바람직하게는 50 내지 100℃의 범위 내인 것이 적합하다. 상기 압력은 1 내지 50 bar, 바람직하게는 5 내지 35 bar의 범위 내인 것이 적합하다.
- [0062] 혼입된 폴리올레핀 분말을 제거하기 위하여, 순환 가스 라인, 즉 제2 스트림을 인출하기 위한 라인은 바람직하게는 적어도 하나의 사이클론을 포함한다. 상기 사이클론은 순환 가스로부터 혼입된 고분자 물질을 제거하는 것을 목적으로 한다. 상기 사이클론으로부터 회수된 고분자 스트림은 다른 중합 단계로 향할 수 있거나, 가스 고체 올레핀 중합 반응기로 되돌려지거나, 또는 고분자 생성물로서 인출될 수 있다.
- [0063] 상기 사이클론으로부터 회수된 고분자 스트림이 가스-고체 중합 반응기로 되돌려지는 경우, 고분자 스트림은 하나 이상의 공급구로 되돌려지며, 상기 공급구는 냉각된 제3 스트림을 가스-고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내의 조밀상으로 도입하기 위한 하나 이상의 공급구와는 상이한 공급구이다.
- [0064] 바람직하게는, 냉각된 제3 스트림은 상기 냉각된 제3 스트림 전체 중량에 대하여, 5 wt% 이하의 고체 고분자, 보다 바람직하게는 3 wt% 이하의 고체 고분자, 보다 더 바람직하게는 2 wt% 이하의 고체 고분자 및 가장 바람직하게는 1 wt% 이하의 고체 고분자를 포함한다.
- [0065] 유동화 가스의 순환(Circulation of the fluidized gas)
- [0066] 본 발명에 따르면, 유동화 가스는 반응기의 상부 구역으로부터 제2 스트림으로서 인출되고, 선택적으로 압축기에 의하여 압축되고, 냉각기로 도입되며, 냉각된 제2 스트림으로서 상기 냉각기로부터 인출되고, 냉각된 제3 스트림 및 제1 스트림으로 분할된다. 제1 스트림은 반응기의 하부 구역으로 도입되는 반면, 냉각된 제3 스트림은 반응기의 중간 구역의 조밀상에서의 중간 구역의 공급 영역 내의 하나 이상의 공급구를 통하여 반응기에 도입된다. 이로 인하여, 제3 스트림은 반응기에 진입하기 전에 올레핀 단량체(들)의 고분자 입자와 혼합되지 않으므로, 올레핀 단량체(들)의 고분자의 입자를 가스 고체 올레핀 중합 반응기로 재도입하기 위한 공급구를 통하여 반응기로 도입되지 않는다.
- [0067] 중간 구역의 공급 영역은 바람직하게는 중간 구역의 상단과 중간 구역 총 높이의 50% 사이의 중간 구역의 표면에 위치하는 반면, 하단은 상기 중간 구역의 총 높이의 0%에 상응하며, 상단은 중간 구역의 총 높이의 100%에 상응한다. 보다 바람직하게는, 상기 중간 구역의 공급 영역은 중간 구역의 상단과 중간 구역 총 높이의 70% 사이의 중간 구역의 표면 상에 위치한다.
- [0068] 바람직하게는, 냉각된 제3 스트림은 하나 이상의 공급구를 통하여 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내 조밀상으로 5° 내지 75°, 바람직하게는 10° 내지 65°, 가장 바람직하게는 15° 내지 60°의 도입 각도로 도입된다. 상기 도입 각도는 투사(projection) 및 수직선(perpendicular line) 간의 각도인 반면, 상기 투사는 투사면(projection plane) 상의 반응기로 도입 후의 냉각된 제3 스트림의 투사 방향(projection of direction)이며, 이는 하나 이상의 공급구의 위치에서 중간 구역의 일반적인 원통 형상의 접평면(tangent plane)을 가로지르고, 상기 접평면과 중간 구역의 일반적인 원통 표면 간의 교차선(intersection line)을 따르며, 상기 투사면은 상기 접평면에 수직으로 위치하는 반면, 상기 수직선은 하나 이상의 공급구의 위치에서 중간 구역의 일반적인 원통 표면을 가로지르고, 상기 투사면에 평행하며, 상기 접평면에 수직한다(도 2 참조). 가장 바람직하게는, 냉각된 제3 스트림을 도입하기 위한 최적의 도입 각도는 약 20°인 것으로 밝혀졌다.
- [0069] 냉각된 제3 스트림을 도입하기 위한 공급구의 수는 바람직하게는 1 내지 15, 보다 바람직하게는 2 내지 10, 및 가장 바람직하게는 2 내지 5의 범위 내이다.
- [0070] 냉각된 제3 스트림이 조밀상으로 도입되는 조건에서, 공급구는 바람직하게는 축 방향(axial direction) 및/또는 반경 방향(radial direction)으로 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역을 가로지르며 분포된다.
- [0071] 바람직하게는, 냉각된 제3 스트림의 유동화 가스는 압축기에 의하여 응축된다. 상기 압축기는 냉각기의 업스트림 또는 다운스트림 중 하나에 위치될 수 있다. 보다 더 바람직하게는, 냉각기로 도입되기 전에, 제2 스트림은 압축기로 도입되고; 상기 압축기로부터 응축된 제2 스트림으로서 인출되며, 응축된 제2 스트림으로서 냉각기로 도입된다.
- [0072] 상기 냉각기에서, 제2 스트림은 바람직하게는 냉각된 제2 스트림 및, 결과로서 또한 냉각된 제3 스트림 및/또는 제1 스트림은, 바람직하게는 가스성 유동화 가스와 함께 응축된 유동화 가스를 포함하도록 냉각된다. 바람직하게는, 냉각된 제2 스트림 및 결과로서 또한 냉각된 제3 스트림 및/또는 제1 스트림은, 냉각된 제2 스트림 및 결

과로서 또한 냉각된 제3 스트림 및/또는 제1 스트림의 총 중량에 대하여, 1 내지 30 wt%의 응축된 유동화 가스, 보다 바람직하게는 3 내지 25 wt%의 응축된 유동화 가스 및 가장 바람직하게는 5 내지 20 wt%의 응축된 유동화 가스를 포함한다. 냉각된 제2 스트림 및 결과로서 또한 냉각된 제3 스트림 및/또는 제1 스트림의 잔여 중량은 바람직하게는 가스상 유동화 가스로 이루어진다.

[0073] 다른 구현예에 있어서, 냉각된 제2 스트림은 응축 또는 부분적으로 응축되지 않으며, 응축된 유동화 가스를 포함하지 않는다. 전술한 구현예에서의 결과로서 또한 냉각된 제3 스트림 및/또는 제1 스트림은 응축된 유동화 가스를 포함하지 않는다.

[0074] 냉각된 제2 스트림은 냉각된 제3 스트림 및 제1 스트림으로 5:95 (v/v) 내지 75:25 (v/v), 바람직하게는 7:93 (v/v) 내지 65:35 (v/v), 가장 바람직하게는 10:90 (v/v) 내지 50:50 (v/v)의 비율로 분할된다.

[0075] 냉각된 제3 스트림 및 제1 스트림 간의 부피 분할에 따라, 냉각된 제3 스트림은 특정 압력을 가지고, 반응기의 중간 구역에서 상향 유동 스트림의 표면 가스 속도에 기여한다.

[0076] 냉각된 제3 스트림과 가스 고체 중합 반응기 내의 중합 압력 간의 압력 차이(ΔP)는 적어도 0.1 bar, 바람직하게는 적어도 0.3 bar, 가장 바람직하게는 적어도 0.5 bar이다. 상기 압력 차이에 대한 상한은 일반적으로 10 bar 이하, 바람직하게는 7 bar 이하이다.

[0077] 반응기의 중간 구역 내 유동화 가스의 상향 유동 스트림의 표면 가스 속도는 0.3 내지 1.2 m/s, 바람직하게는 0.35 내지 1.0 m/s, 보다 바람직하게는 0.45 m/s 내지 0.9 m/s인 것이 보다 바람직하다.

[0078] 이로 인하여, 하부 구역으로 도입되는 유동화 가스의 제1 스트림의 표면 가스 속도는 바람직하게는 중간 구역 내 유동화 가스의 상향 유동 스트림의 표면 가스 속도보다 낮고, 바람직하게는 0.1 내지 1.3 m/s, 보다 바람직하게는 0.15 내지 1.1 m/s, 가장 바람직하게는 0.2 내지 1.0 m/s의 범위 내이다.

[0079] 중합 중의 조밀상의 부피 밀도는 100 내지 500 kg/m³, 바람직하게는 120 내지 470 kg/m³, 가장 바람직하게는 150 내지 450 kg/m³의 범위 내이다.

[0080] 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내 조밀상으로서의 냉각된 제3 스트림의 도입은, 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역의 조밀상 내에서 유동화 가스와 적어도 하나의 올레핀의 고분자 입자의 혼합을 향상시킨다. 결과적으로, 열교환 및 냉각 성능이 향상된다.

[0081] 바람직하게는, 중합 중의 조밀상의 최대 온도 및 최저 온도의 차이(ΔT)는 10°C 이하, 보다 바람직하게는 7°C 이하, 보다 더 바람직하게는 5°C 이하, 및 가장 바람직하게는 3°C 이하이다.

[0082] 본 발명의 이점

[0083] 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역 내 조밀상으로서의 냉각된 제3 스트림의 도입은, 가스 고체 올레핀 중합 반응기의 중간 구역의 조밀상 내에서 유동화 가스와 적어도 하나의 올레핀의 고분자 입자의 혼합을 향상시켜, 혼합 조건을 보다 균일하게 하는 것이 밝혀졌다.

[0084] 결과적으로, 조밀상으로부터의 열 제거는 보다 향상된다.

[0085] 조밀상 전체의 온도 프로파일은, 중합 중의 조밀상의 최대 온도 및 최저 온도의 차이(ΔT)의 최소화를 수반하며, 보다 균일하다.

[0086] 보다 균일한 온도 프로파일은 조밀상 전체에 걸쳐 보다 균질한 중합 조건을 유도하여, 보다 균질한 폴리올레핀 생성물의 결과를 가져온다. 결과적으로, 사양(spec)에 미달하는 고분자 물질을 생성할 위험성이 실질적으로 감소된다.

[0087] 도면

[0088] 도 1은 유동화 그리드를 수반하는 유동층 반응기 내에서, 본 발명에 따른 중합 공정의 일 구현예를 나타낸 것이다.

[0089] 도 2는 실험 부분에서, 온도 측정의 실험 설정을 나타낸 것이다.

[0090] 도 3은 냉각된 제3 스트림의 도입 각도의 정의를 나타낸 것이다.

[0091] 도 1의 참조 부호

- [0092] 1: 유동층 반응기
- [0093] 2: 하부 구역
- [0094] 3: 중간 구역
- [0095] 4: 분리 구역(상부 구역)
- [0096] 5: 유동층(조밀 구역)
- [0097] 6: 유동화 가스의 제1 스트림
- [0098] 7: 유동화 가스의 제2 스트림
- [0099] 8: 압축기
- [0100] 9: 응축된 유동화 가스의 제2 스트림
- [0101] 10: 냉각기
- [0102] 11: 냉각된 유동화 가스의 제2 스트림
- [0103] 12: 냉각된 유동화 가스의 제3 스트림
- [0104] 13: 냉각된 유동화 가스의 제3 스트림을 위한 공급구
- [0105] 14: 중합 촉매를 위한 공급구
- [0106] 15: 고분자 인출
- [0107] 16: 유동화 그리드
- [0108] 도 1의 설명
- [0109] 도 1은 본 발명에 따른 가스 고체 올레핀 중합 반응기 시스템의 일 구현예를 나타낸 것이다. 유동층 반응기(1)은 하부 구역(2), 중간 구역(3) 및 상부 구역으로서 분리 구역(4)을 포함한다. 중간 구역(3) 및 하부 구역(2)은 유동화 그리드(16)에 의하여 분리된다. 유동화 가스의 제1 스트림(6)은 하부 구역(2)을 통하여 유동층 반응기(1)로 진입하고 상향으로 유동함으로써, 유동화 그리드(16)를 통과하고 중간 구역(3)으로 진입한다. 중간 구역(3)의 실질적인 원통 형상에 의하여, 가스 속도는 일정하여 유동화 그리드(16) 위의 중간 구역(3)에서 유동층(5)이 정착된다. 분리 구역(4)의 원뿔 형상에 의하여, 분리 구역(4)으로 진입한 가스는 팽창하여, 중합 반응의 폴리올레핀 생성물로부터 가스가 분리되고, 유동층(5)은 중간 구역(3) 및 분리 구역(4)의 아랫 부분에 갇히게 된다. 중합 촉매는 공급구(14)를 통하여 유동층 반응기(1)의 유동층(5)으로 직접 도입된다. 중합 공정의 폴리올레핀 생성물은 배출구(15)를 통하여 유동층 반응기로부터 인출된다.
- [0110] 유동화 가스는 유동화 가스의 제2 스트림(7)으로서 분리 구역(4)으로부터 인출되고, 압축기(8)로 도입된다. 응축된 제2 스트림(9)은 압축기(8)로부터 인출되고, 냉각기(10)로 도입된다. 냉각된 제2 스트림(11)은 냉각기(10)로부터 인출되고 제3 응축된 스트림(12) 및 제1 스트림(6)으로 분할된다. 냉각된 제3 스트림(12)는 하나 이상의 공급구(13)을 통하여 유동층 반응기(1)의 유동층(5)으로 도입되어, 냉각된 제3 스트림(12)의 유동화 가스는 유동층(5)으로 향한다.
- [0111] 도 3의 참조 부호
- [0112] a: 냉각된 제3 스트림의 투사 방향
- [0113] b: 수직선
- [0114] c: 투사면
- [0115] d: 접평면
- [0116] e: 공급구의 위치
- [0117] f: 교차선
- [0118] g: 중간 구역의 일반적인 원통형 표면

- [0119] α : 도입 각도
- [0120] γ : (c) 및 (d) 평면 간의 각도
- [0121] 도 3의 설명
- [0122] 도 3은 냉각된 제3 스트림의 도입 각도(α)의 정의를 설명한다. 도입 각도(α)는 투사(a) 및 수직선(b) 간의 각도인 반면, 투사(a)는 투사면(c) 상의 반응기로 도입 후의 냉각된 제3 스트림의 투사 방향(projection of direction)이며, 이는 하나 이상의 공급구(e)의 위치에서 중간 구역의 일반적인 원통 형상(g)의 접평면(d)을 가로지르고, 접평면(d)과 중간 구역의 일반적인 원통 표면(g) 간의 교차선(f)을 따르며, 투사면(c)은 접평면(d)에 수직으로 위치($\gamma=90^\circ$)하는 반면, 수직선(d)은 하나 이상의 공급구(e)의 위치에서 중간 구역의 일반적인 원통 표면(g)을 가로지르고, 투사면(c)에 평행하며, 접평면(d)에 수직한다.
- [0123] 실시예(Examples)
- [0124] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 사용된 반응기 설정(set-up)을 나타낸 것이다. 이로 인하여, 반응기 설정의 치수도 도2에서 제공된다. 반응기 설정은, 실험의 시작 전에 HDPE 분말이 채워지는 유동화 그리드(또는 분배판)을 함유하는 유동층 반응기를 포함한다.
- [0125] 실시예 1
- [0126] 전술한 실험 설정은 유동층 반응기 내의 냉각 성능 및 열 균일성에 대한 스픛(spit) 유동화 가스 개념의 효과를 평가하기 위하여 사용되었다. 0.54 m/s의 유동화 그리드 바로 위의 표면 가스 속도를 확립하기 위하여, 유동층 반응기의 바닥에 있는 가스 유입구를 통하여 저온 유동화 가스(cold fluidization gas)가 137 m³/h와 동일한 부피 공급율(volumetric feeding rate)로 도입되어, 86 cm 높이의 HDPE의 유동층이 유동화 그리드 위의 반응기의 중간 구역에 확립되었다. 유동화 반응기의 수평 부분의 말단(즉, 조밀상의 말단)에서의 표면 가스 속도는 전체 실험에 걸쳐서 0.54 m/s로 일정하게 유지되었다.
- [0127] 유동층 반응기 내의 온도는 전체 실험에 걸쳐서, 분배판 위 5 cm 지점에 위치한 T_1 , 분배판 위 80 cm 지점에 위치한 T_2 , 분배판 위 136 cm 지점에 위치한 T_3 의 세개의 측정 지점에서 측정되었다. 이로 인하여, T_1 및 T_2 측정 지점에서는 유동층의 조밀상의 온도가 측정되는 반면, T_3 측정 지점에서는 유동층의 조밀상 위의 유동층의 희박상(lean phase)에서의 가스 및 고체의 혼합 온도가 측정된다.
- [0128] 저온 유동화 가스를 도입하기 시작한지 2.5분 후, 유동화 가스의 가열이 시작되었고 유동화 가스는 유동층 하단의 입구에서 100℃의 온도를 가지도록 조절되었다. 고온 유동화 가스 공급물(hot fluidization gas feed)은 137 m³/h의 일정한 유량으로 유지되었다. 유동층 내의 HDPE 분말은, 고온 유동화 가스를 도입하기 시작하고 약 70분 후 열평형이 도달될 때까지, 고온 유동화 가스에 의하여 가열되었다. T_1 및 T_3 측정 지점의 온도는 대략 3℃만큼 서로 어긋났고, 이는 상기 층 내 가스-고체 혼합 조건이 이상적이지 않은 것(즉, $T_1 = 73^\circ\text{C}$ 및 $T_3 = 70^\circ\text{C}$)을 나타낸다.
- [0129] 반응기의 바닥으로부터 고온 유동화 가스를 도입하기 시작한지 72분 후, 부피 유량(volumetric flow rate)은 137 m³/h에서 91 m³/h로 감소되었고, 동시에 냉각된 유동화 가스 순환 스트림(즉, 25℃와 동일한 온도)은 유동층 반응기의 중간 구역 내의 주입 지점을 통하여, 중간 구역의 일반적인 원통 형상으로부터 결정되는 아래 방향의 20° 각도로 유동층 반응기의 HDPE 분말의 조밀 구역으로 재도입되었다. 냉각된 유동화 가스 순환 스트림은 46 m³/h의 일정한 유량을 가졌으며, 주입 지점 및 유동층 반응기 간의 압력 차이는 3 bar와 동일(즉, $\Delta P = 3$ bar)하였다. 91 m³/h의 고온 유동화 가스의 일정한 유량에서, 냉각된 유동화 가스 순환 스트림(JG) 및 고온 유동화 가스 스트림(FG)의 분할은 33.5 : 66.5 (v/v)였다.
- [0130] 냉각된 유동화 가스 순환 스트림을 도입한 후, $t = 72$ 분에서 전체 세개의 측정 지점에서의 온도는 다시 평형이 얻어질 때까지 약 10℃만큼 떨어진다.
- [0131] 유동층 내의 HDPE 분말 상을 가열하는 동안, $t = 2.5$ 분 내지 $t = 72$ 분에서 유동층의 조밀상의 온도 T_1 및 T_3 는 3℃만큼 서로 어긋나는 것이 강조되어야 한다. 냉각된 유동화 가스 순환 스트림을 도입한 후, 세개의 모든 측정 지점은 정확히 동일($T_1 = T_2 = T_3 = 60^\circ\text{C}$) 하였다.
- [0132] 유동층에서 냉각된 유동화 가스 순환 스트림과 HDPE 분말의 접촉은 유동층에서의 고분자 분말의 향상된 혼합을

유발하여, 효율적인 열교환 및 유동층 온도 감소의 결과를 가져온다. 유동층의 조밀상의 측정 지점 T_1 및 T_2 그리고 유동층의 희박상 내 가스 및 고체의 혼합 온도의 측정 지점 T_3 에서의 동일한 온도 프로파일로부터, 냉각된 유동화 가스 순환 스트림은 유동층으로부터의 충분한 열 제거에 기여하는 것으로 결론낼 수 있다.

실시예 2 - 4:

실시예 2 내지 4에 있어서, T_1 은 유동층 반응기의 조밀 구역의 중간에 위치하고, T_2 는 냉각된 유동화 가스 순환 스트림의 유입 배관에 위치하며, T_3 은 상부 가스 배관 출구(top gas pipe exit)에 위치하는 것만이 상이하고, 실시예 1에 사용된 동일한 반응기 설정이 적용되었다(도 3 참고).

실시예 2(비교예):

유동층 반응기의 바닥에 위치한 가스 유입구를 통하여, 고온 유동화 가스(FG)는 150 m³/h과 동일한 공급율로 도입되어, 0.60 m/s의 유동화 그리드 바로 위의 표면 가스 온도를 확립하였다. 유동화 반응기의 수평 부분의 말단(즉, 조밀상의 말단)에서의 표면 가스 속도는 전체 실험에 걸쳐서 0.60 m/s로 일정하게 유지되었다.

60분 작동 후의 유동층 반응기 내의 온도는, T_1 (조밀 반응기 구역의 중간에 위치), T_2 (냉각된 유동화 가스 순환 스트림에 위치) 및 T_3 (상부 가스 배관 출구에 위치)의 3개의 측정 지점에서 측정된 60℃의 정상 상태 값(열적 평형)에 도달하였다. 고온 유동화 가스 공급물은 150 m³/h의 일정한 유량으로 유지되었다.

유동층 반응기의 하부 구역으로 고온 유동화 가스가 도입되기 시작한지 62분 후, 냉각된 유동화 가스(FG) 스트림을 유동층 반응기의 하부 구역으로 재도입하기 전에 25℃와 동일한 온도로 냉각시키기 위하여, 유동층 반응기의 상부 구역으로부터 인출된 유동화 가스는 압축기/냉각기 유닛을 통과하였다. 냉각된 유동화 가스의 부피 가스 유량은 변하지 않았고, 이는 150 m³/h와 동일하였다. 냉각된 유동화 가스 순환(제트 가스(JG)) 스트림은 사용되지 않았으며, 제트 가스(JG) 스트림과 유동화 가스(FG) 스트림 간의 분할은 0.0 : 100.0 (v/v)이었다.

측정 지점 T_1 에서 얻어진 유동층의 조밀상에서의 온도는 정상 상태 작동(고온 FG 스트림의 도입)에서 60℃와 동일하였다. 이후, 유동층은 냉각된 유동화 가스(FG)만을 이용하여 30분 동안 냉각되었다.

10분, 20분 및 30분 후(ΔT_{10} , ΔT_{20} 및 ΔT_{30})의 유동층 반응기에서의 온도 감소율(측정 지점 T_1 에서 측정)은 각각 15℃/10min, 20.5℃/20min 및 25℃/30min과 동일하였다.

본 실험의 주요 조건 및 결과는 표 1에 요약되어 있다.

표 1: 실시예 2의 조건 및 주요 결과

표 1

조건	값
JG 압력 강하 [bar]	0
JG 유량 [m ³ /h] (% 분할 (v/v))	0 (0% 분할)
FG 유량 [m ³ /h] (% 분할 (v/v))	150.0 (100% 분할)
총 가스 공급 [m ³ /h]	150.0
SGV _{FG} [m/s]	0.60
SGV _{total} [m/s]	0.60
최종 부피 밀도 (Kg/m ³)	250
ΔT_{10} (°C/10 min)	15
ΔT_{20} (°C/20 min)	20.5
ΔT_{30} (°C/30 min)	25

실시예 3(본 발명)

실시예 2를 반복하였다. 유동층 반응기의 가열은 실시예 2에 설명된 과정에 따라 수행되었다. 60분 작동 후의 유동층 반응기 내의 온도는 T_1 (조밀 반응기 구역의 중간에 위치), T_2 (냉각된 유동화 가스 순환 스트림에 위치) 및 T_3 (상부 가스 배관 출구에 위치)의 3개의 측정 지점에서 측정된 60℃의 정상 상태 값(열적 평형)에 도달하였

다. 고온 유동화 가스 공급물은 150 m³/h의 일정한 유량으로 유지되었다.

[0146] 유동층 반응기의 하부 구역으로부터 고온 유동화 가스가 도입하기 시작한지 62분 후, 25℃와 동일한 온도로 냉각시키기 위하여, 유동층 반응기의 상부 구역으로부터 인출된 유동화 가스는 압축기/냉각기 유닛을 통과하였다. 유동층 반응기의 하부 구역으로 재도입된 냉각된 유동화 가스(FG) 스트림의 부피 가스 유량은 150 m³/h에서 110 m³/h으로 감소되었다. 본 실시예에 있어서, 25℃의 온도를 가지는 냉각된 유동화 가스 순환(제트 가스(JG)) 스트림은 유동층 반응기의 중간 구역 내 주입 구역을 통하여 아래 방향의 20° 각도로 유동층 반응기 내의 HDPE 분말의 조밀 구역으로 도입되었고, 상기 주입 각도는 중간 구역의 일반적인 원통 형상(JG 주입을 위한 ΔP는 5.0 bar, 표 2 참고)으로부터 결정되고, 유동화 가스 순환 스트림(JG) 및 유동화 가스 스트림(FG)의 분할은 26.7 : 73.3 (v/v)이었다.

[0147] 측정 지점 T₁에서 얻어진 유동층의 조밀상에서의 온도는 정상 상태 작동(고온 FG 스트림의 도입)에서 60℃와 동일하였다. 이후, 유동층은 FG 및 JG 모두를 이용하여 30분 동안 냉각되었다.

[0148] 10분, 20분 및 30분 후(ΔT₁₀, ΔT₂₀ 및 ΔT₃₀)의 유동층 반응기에서의 온도 감소율(측정 지점 T₁에서 측정)은 각각 17℃/10min, 24.5℃/20min 및 28℃/30min과 동일하였다.

[0149] 본 실험의 주요 조건 및 결과는 표 2에 요약되어 있다.

[0150] 표 2: 실시예 3의 조건 및 주요 결과

표 2

조건	값
JG 압력 강하 [bar]	5
JG 유량 [m ³ /h] (% 분할 (v/v))	40.0 (26.7% 분할)
FG 유량 [m ³ /h] (% 분할 (v/v))	110.0 (73.3% 분할)
총 가스 공급 [m ³ /h]	150.0
SGV _{FG} [m/s]	0.43
SGV _{total} [m/s]	0.60
최종 부피 밀도 (Kg/m ³)	330
Δ T ₁₀ (℃min)	17
Δ T ₂₀ (℃min)	24.5
Δ T ₃₀ (℃min)	28

[0152] 실시예 4(본 발명)

[0153] 실시예 2를 반복하였다. 유동층 반응기의 가열은 실시예 2에 설명된 과정에 따라 수행되었다. 60분 작동 후의 유동층 반응기 내의 온도는 T₁(조밀 반응기 구역의 중간에 위치), T₂(냉각된 유동화 가스 순환 스트림에 위치) 및 T₃(상부 가스 배관 출구에 위치)의 3개의 측정 지점에서 측정된 60℃의 정상 상태 값(열적 평형)에 도달하였다. 고온 유동화 가스 공급물은 150 m³/h의 일정한 유량으로 유지되었다.

[0154] 유동층 반응기의 하부 구역으로부터 고온 유동화 가스가 도입하기 시작한지 62분 후, 25℃와 동일한 온도로 냉각시키기 위하여, 유동층 반응기의 상부 구역으로부터 인출된 유동화 가스는 압축기/냉각기 유닛을 통과하였다. 유동층 반응기의 하부 구역으로 재도입된 냉각된 유동화 가스(FG) 스트림의 부피 가스 유량은 150 m³/h에서 110 m³/h으로 감소되었다. 본 실시예에 있어서, 25℃의 온도를 가지는 냉각된 유동화 가스 순환(제트 가스(JG)) 스트림은 유동층 반응기의 중간 구역 내 주입 구역을 통하여 아래 방향의 20° 각도로 유동층 반응기 내의 HDPE 분말의 조밀 구역으로 도입되었고, 상기 주입 각도는 중간 구역의 일반적인 원통 형상(JG 주입을 위한 ΔP는 2.25 bar, 표 3 참고)으로부터 결정되고, 유동화 가스 순환 스트림(JG) 및 유동화 가스 스트림(FG)의 분할은 26.7 : 73.3 (v/v)이었다.

[0155] 측정 지점 T₁에서 얻어진 유동층의 조밀상에서의 온도는 정상 상태 작동(고온 FG 스트림의 도입)에서 60℃와 동일하였다. 이후, 유동층은 FG 및 JG 모두를 이용하여 30분 동안 냉각되었다.

[0156] 10분, 20분 및 30분 후(ΔT₁₀, ΔT₂₀ 및 ΔT₃₀)의 유동층 반응기에서의 온도 감소율(측정 지점 T₁에서 측정)은 각

각 16℃/10min, 23.5℃/20min 및 28℃/30min과 동일하였다.

[0157] 본 실험의 주요 조건 및 결과는 표 3에 요약되어 있다.

[0158] 표 3: 실시예 4의 조건 및 주요 결과

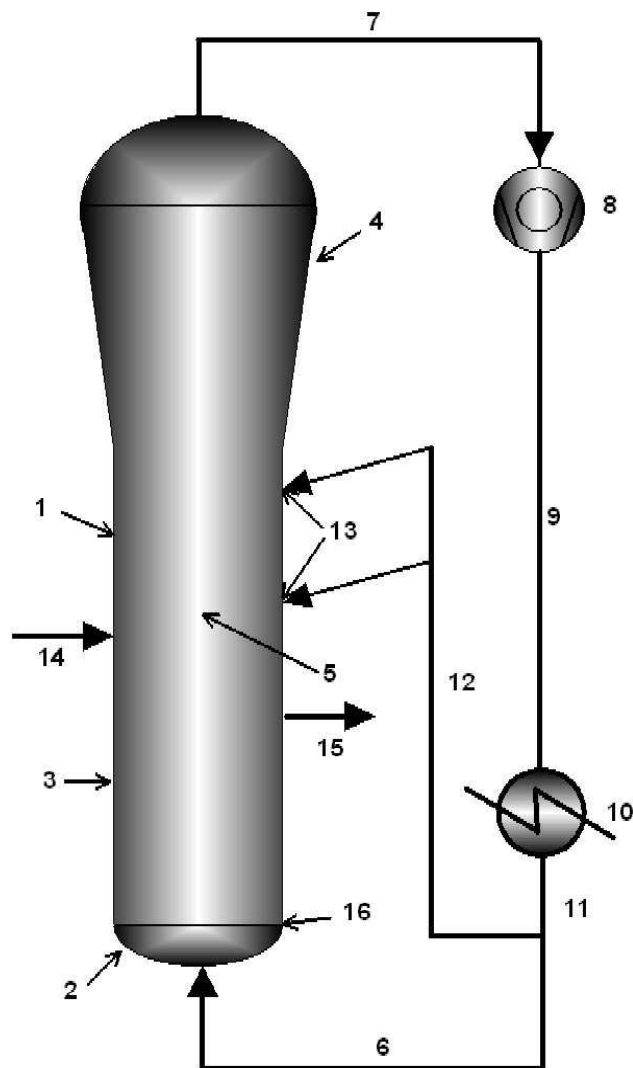
표 3

조건	값
JG 압력 강하 [bar]	2.25
JG 유량 [m^3/h] (% 분할 (v/v))	40.0 (67.7% 분할)
FG 유량 [m^3/h] (% 분할 (v/v))	110.0 (73.3% 분할)
총 가스 공급 [m^3/h]	150.0
SGV_{FG} [m/s]	0.43
$\text{SGV}_{\text{total}}$ [m/s]	0.60
최종 부피 밀도 (Kg/m^3)	325
ΔT_{10} (℃min)	16
ΔT_{20} (℃min)	23.5
ΔT_{30} (℃min)	28

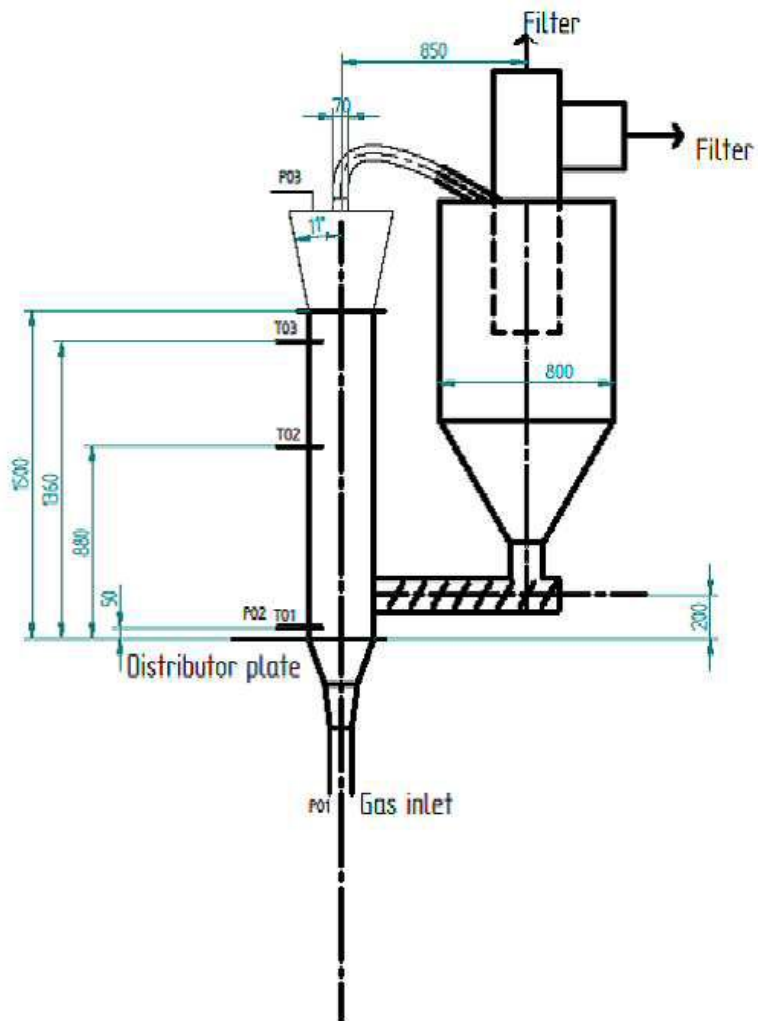
[0160] 표 1에 나타난 결과를 표 2 및 표 3에 나타난 결과와 비교함으로써, JG의 사용이 유동층 반응기 내에서의 냉각 효과/성능에 긍정적인 영향을 가지는 것임을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, JG를 이용할 때, ΔT_{10} , ΔT_{20} 및 ΔT_{30} 으로 표시되는 유동층 반응기에서의 냉각 속도(cooling rate)는 향상된다. 또한, JG를 주입에 의한 저압 강하(lower pressure drop)(ΔP)에도 불구하고, 유동층 반응기 내의 JG의 냉각 효과는 완전히 유지되고, 모든 유동화 가스가 유동층 반응기의 바닥으로부터 도입되는 비교예 1과 비교하여 더 우수한 것이 명백하다. 유사하게, 유동화 부피 밀도는 비교예 1(즉, $250 \text{ kg}/\text{m}^3$)에 비하여 더 높은 값(즉, $330 \text{ kg}/\text{m}^3$ 및 $325 \text{ kg}/\text{m}^3$)을 달성하였으며, 이는 고체 운반 감소를 직접적으로 나타내는 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

