



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월04일

(11) 등록번호 10-1468471

(24) 등록일자 2014년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 8/24 (2006.01) B01J 8/18 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012654

(22) 출원일자(국제) 2007년12월04일

심사청구일자 2012년11월29일

(85) 번역문제출일자 2009년06월18일

(65) 공개번호 10-2009-0101186

(43) 공개일자 2009년09월24일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/063277

(87) 국제공개번호 WO 2008/074632

국제공개일자 2008년06월26일

(30) 우선권주장

06126686.2 2006년12월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

US04518750 A*

US05101742 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

바셀 폴리울레핀 이탈리아 에스.알.엘

이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에
이

(72) 발명자

리날디 로베르토

이탈리아 아이-46100 만토바 비아 티토 스페리 11

펜초 주세페

이탈리아 만토바 아이-46047 몬타나라 디 쿠르타

토네 비아 세간티니 16

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

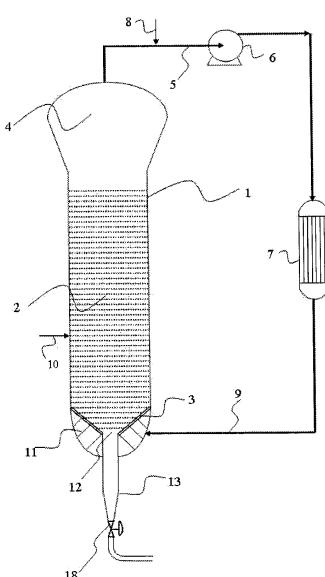
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 중합 장치용 가스 분배 그리드

(57) 요 약

역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열되는 다수의 트레이를 포함하는 가스 분배 그리드로서, 상기 다수의 트레이는 서로 부착되어 인접한 트레이의 겹침 영역에 슬롯을 형성한다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자
고보니 가브리엘레
이탈리아 아이-44045 레나초 (에프이) 비아 필라스
트로 63

미키엘린 루치아노
사망

특허청구의 범위

청구항 1

역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열되는 다수의 트레이들을 포함하는 가스 분배 그리드로서, 상기 다수의 트레이들은 서로 부착되어 연속하는 인접한 트레이들의 겹침 영역에서 슬롯들을 형성하고,

적어도 6 개의 트레이들을 포함하는 환형 모듈은 연속하는 트레이들을 겹쳐서 형성되고,

상기 슬롯들은 상기 환형 모듈의 면에서 접선 방향인 가스 배출구를 제공하도록 형성되는 가스 분배 그리드.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 역원뿔의 정점은 $100^{\circ} \sim 160^{\circ}$ 범위인 가스 분배 그리드.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 환형 모듈은 10 ~ 80 개의 트레이들을 포함하는 가스 분배 그리드.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 겹침 영역에서 제 1 트레이는 상기 슬롯들의 상부를 형성하고, 연속하는 트레이는 상기 슬롯들의 바닥부를 형성하는 가스 분배 그리드.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

인접한 2 개의 트레이들의 상기 겹침 영역에는 3 ~ 15 개 범위의 다수의 슬롯들이 존재하는 가스 분배 그리드.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 트레이 각각은 일측에서 상기 슬롯들의 하부를 형성하고 반대측에서는 상기 슬롯들의 상부를 형성하는 가스 분배 그리드.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 슬롯들은 사각형 형상을 가지는 가스 분배 그리드.

청구항 8

a-올레핀의 기상 중합을 위한 유동층 반응기로서, 상기 유동층 반응기에는 그 베이스에 배열되는 가스 분배 그리드, 상기 반응기의 정상부로부터 나온 미반응 가스를 냉각시켜 상기 분배 그리드에 재순환시키는 가스 순환 시스템, 및 상기 반응기로부터의 중합체의 연속 배출을 위한 도관이 장착되는 상기 유동층 반응기에 있어서,

상기 분배 그리드는 역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열되는 다수의 트레이들을 포함하며, 상기 다수의 트레이들은 서로 부착되어 연속하는 인접한 트레이들의 겹침 영역에서 슬롯들을 형성하고,

적어도 6 개의 트레이들을 포함하는 환형 모듈은 연속하는 트레이들을 겹쳐서 형성되고,

상기 슬롯들은 상기 환형 모듈의 면에서 접선 방향인 가스 배출구를 제공하도록 형성되는 것을 특징으로 하는 유동층 반응기.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

중합체의 배출을 위한 상기 도관의 유입부는 상기 분배 그리드의 중심에 배치되는 유동층 반응기.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 트레이들의 환형 모듈은 상기 유동층 반응기의 바닥 벽으로부터 돌출하는 바(bar)들에 의해 지지되는 유동층 반응기.

청구항 11

중합 촉매의 존재하에서 유동층 반응기내에 1 개 이상의 α-올레핀을 중합하기 위한 기상 공정으로서, 상기 유동층 반응기에는 그 베이스에 배열되는 분배 그리드 및 상기 반응기의 정상부로부터 나온 미반응 가스를 냉각시켜 상기 분배 그리드에 재순환시키는 가스 순환 시스템이 장착되는 상기 기상 공정에 있어서,

상기 미반응 가스는 역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열되는 다수의 트레이들을 포함하는 분배 그리드의 슬롯들을 통하여 연속 유동하며, 상기 다수의 트레이들은 서로 부착되어 연속하는 인접한 상기 트레이들의 겹침 영역에서 상기 슬롯을 형성하고,

적어도 6 개의 트레이들을 포함하는 환형 모듈은 연속하는 트레이들을 겹쳐서 형성되고,

상기 슬롯들은 상기 환형 모듈의 면에서 접선 방향인 가스 배출구를 제공하도록 형성되는 것을 특징으로 하는 기상 공정.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

중합체는 상기 역원뿔의 정점으로부터 돌출하는 배출 도관에 의해 반응기로부터 연속 배출되는 기상 공정.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 유동 상태의 중합체를 포함하는 용기안으로 상향 가스 유동을 분배하는데 적합한 가스 분배 그리드에 관한 것이다.

[0002] 특히, 본 발명은 올레핀 중합용 유동층 반응기에 장착하는데 적합한 가스 분배 그리드에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 분배 그리드를 포함하는 유동층 반응기 및 이러한 유동층 반응기에서 실행되는 기상 중합 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

- [0003] 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 유형 및 보다 최근의 메탈로센 유형의 높은 활성 및 선택도를 가진 촉매의 개량으로, 고형 촉매의 존재하에서 가스 매개물에서 올레핀 중합을 실시하는 산업용 공정에 광범위하게 사용되었다. 이러한 가스 상 중합 공정의 일예로서는, 유동화 가스의 상향류에 의해 중합체 입자의 층이 유동 상태로 유지되는 유동층 반응기의 사용을 포함한다.
- [0004] 중합시, 모노머의 촉매 중합으로 새로운 중합체가 생성되고, 이 생성된 중합체는 반응기로부터 인출되어 이 중합체 층을 일정한 체적으로 유지한다. 성장하는 중합체 입자 및 촉매 입자의 층을 포함하는 유동층은, 재순환된 가스 스트림 및 구성 모노머를 포함하는 유동화 가스의 연속적인 상향류에 의해 유동 상태로 유지된다.
- [0005] 분말 고형물의 유동화는, 일반적으로 가스 스트림의 속도를 분말 고형물의 크기, 형상 및 밀도에 적합하도록 함으로써 쉽게 얻을 수 있는 작업이다. 유동화된 고형물의 층에 유동화 가스를 균질하게 분배하는 것이 바람직하다. 산업 공정에서는 유동화 가스를 중합체 층에 분배하는데 분배 그리드를 사용하고, 이 분배 그리드는 가스의 공급이 차단되면 이 중합체 층을 위한 지지체로서도 작용한다. 이러한 분배 그리드에는 일반적으로 오리피스가 형성되고 이 분배 그리드는 유동층 장치의 하부에 배열된다.
- [0006] 중합 설비에 보다 일반적으로 사용되는 유동화 그리드는 원통형 디스크의 형상을 가지고, 이 원통형 디스크에는 다수의 관통공이 천공되어 있어 유동화 가스가 그리드의 밑에 있는 영역에서부터 유동화된 중합체 층으로 갈 수 있다. 이러한 유동화 그리드는 반응기의 벽과 함께 일체로 형성될 수 있다.
- [0007] 하지만, 유동층 장치가 어떠한 크기를 초과하게 되면, 중합체 층을 통한 유동화 가스의 분배가 덜 균질해지고, 그리하여 중합체 층, 특히 장치의 벽 부근에는 밀하고 유동화가 불량한 영역이 나타난다. 올레핀 중합은 발열 반응이고 중합체 층 내부에 국부적인 고온 지점이 나타나서 중합체 입자의 연화 및 이 중합체 입자의 응집을 유발할 수 있다. 이러한 현상은 소위 '응축 모드 (condensing mode)'에서 중합이 실시될 때 보다 심각해지며, 그리하여 유동화 가스는 또한 소량의 응축된 모노머를 포함하고, 이러한 액체의 분배의 균질성이 부족하면 유동층에서 고형물의 부착이나 응집이 유발될 수 있다.
- [0008] 종래의 천공된 그리드와 관련된 다른 단점으로는, 중합체 입자의 퇴적으로 관통공이 쉽게 막히게 되어, 중합 장치를 장시간 연속 작동시킬 수 없다는 것이다. 큰 크기의 구멍이 형성되면, 막히는 문제는 어느 정도 해결되지만, 일부 중합체 입자가 그리드의 밑에 있는 영역에서 이 구멍을 통하여 떨어져서 가스 분배판 아래의 벽에 퇴적물을 형성할 수 있다. 다르게는, 구멍 사이의 간격, 즉 구멍의 폐치를 증가시키면, 구멍 사이에 정체 유동 영역이 형성되기 쉬우며 그 결과 구멍 사이의 영역에서 중합체 덩어리의 형성 및 고온 지점이 생기게 된다.
- [0009] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 구멍의 형상, 크기, 개수 및 분포가 상이한 유동화 그리드가 제안되었다.
- [0010] 규칙적인 중합 실행시, 특히 재순환 유동화 가스의 공급 중단으로 인해 중합체 층이 아래로 떨어질 때, 그리드의 구멍이 막히게 되는 위험을 해결하기 위해 일부 특허에는 그리드 구멍 위에 캡을 제공한 가스 분배판이 기재되어 있다. 유럽특허 제 088404 B 호 및 독일특허 제 2,271,721 호 둘 다의 문헌에는, 유동층에 사용하기 위한 가스 분배판이 기재되어 있고, 이 분배판의 구멍 위에 캡이 제공되어, 이 구멍을 통하여 입자가 떨어지는 것을 방지한다.
- [0011] 일본특허출원공개 제 42404/1992 호에는, 가스 통로 구멍에 지붕 형상의 오버캡 (overcaps) 이 제공되고 이 캡의 양측으로부터 가스가 유출하는 가스 분배판이 기재되어 있다. 게다가, 일본특허출원공개 제 284509/1989 호에는, 가스 통로 구멍을 덮고 또한 보호하도록 수직 단면에서 봤을 때 외형선이 경사져서 올라가는 형상의 오버캡을 가진 가스 분배판이 기재되어 있다.
- [0012] 캡이 형성된 전술한 분배판은 고형물에 의해 구멍이 막히는 것을 방지하는데 어느 정도 도움이 되지만, 중합체 층을 통하여 유동 가스가 균일하게 확산되지 않기 때문에, 유동층 중합 공정을 효율적으로 작동시키는 관점에서는 만족스럽지 못하다.
- [0013] 유럽특허 제 173261 호에는, 재순환된 가스 스트림을 부가하는 파이프에 대응하여 유동층 반응기의 바닥 단부에 확산판을 삽입하는 것이 기재되어 있다. 이러한 확산판은 유동화 그리드의 밑에 있는 영역에서 난류를 생성

시키면서 유동화 그리드를 통과하는 가스 유동의 균일성을 개선시켜 준다. 이러한 확산판은 가스 유동을 2 개의 주요 스트림, 즉 상방으로 향하는 제 1 스트림과 측방으로 향하는 제 2 스트림으로 나누도록 구성된다. 하지만, 전술한 실시형태에서는, 확산판의 편평한 표면에 순환하는 가스 유동과 함께 동반 유입되는 미립자가 모이게 되어, 중합체 응집물이 확산판의 표면에서 성장하여 유동화 가스가 중합 반응기로 유동하는 것을 부분적으로 방해할 위험이 큰 단점이 있다.

[0014] 유럽특허 제 085610 호에는, 50° 내지 120° 의 원뿔도 (conicity) 를 가진 역원뿔형으로 구성되는 유동층 반응 기용 가스 분배기가 기재되어 있고, 이 가스 분배기의 측방향 벽에는 유동화 가스를 부가하기 위한 구멍이 형성되어 있다. 상기 역원뿔형의 정점에는 생성된 중합체를 배출하기 위한 장치가 제공되어 있다. 이러한 원뿔형 가스 분배기의 상단부에는 다른 슬롯 또는 오리피스의 크라운 (crown) 이 측방향에 배치되고, 이 오리피스의 폭은 유동화 가스와 함께 동반 유입되는 미립자를 통과시키면서 동시에 유동화 공정의 중단시 유동층이 중력에 의해 떨어지는 것을 방지하도록 치수결정된다. 유동화 가스는 원뿔형 분배기와 반응기의 벽 사이에 배치되는 좁은 공간을 통하여 상방으로 유동한다. 유럽특허 제 085610 호에 기재된 유동화 그리드에서는, 유동화 가스를 부가하는 상기 좁은 공간이 재순환된 가스 스트림과 함께 동반 유입되는 미립자에 의해 쉽게 막힐 수 있는 단점이 있다.

[0015] 이러한 모든 종래 기술의 구성에서는 구조가 복잡해지고 또한 제조 및 관리가 어려운 단점이 있다. 그리드의 구멍 위에 일련의 캡을 사용함으로써, 중합 장치의 압력 강하가 크게 증가될 수 있다. 또한, 캡으로 덮인 구멍은 유동화 가스와 함께 동반 유입되는 미립자에 의해 막힐 수 있다. 이는, 특히 재순환된 가스 스트림과 함께 동반 유입되는 미립자를 분리하기 위해 재순환 가스 라인에 사이클론 (cyclone) 을 사용하지 않는 경우에 특히 그러하다.

[0016] 종래 기술의 가스 분배기의 상기 단점을 고려하여, 제조가 간단하고, 중합체 층 내부에 가스 유동을 최적으로 분배할 수 있으며, 또한 구멍이 막힐 위험을 줄여주는 유동화 그리드에 대한 큰 필요성을 느끼게 되었다.

발명의 상세한 설명

[0017] 따라서, 본 발명의 제 1 목적은, 역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열되는 다수의 트레이를 포함하는 가스 분배 그리드를 제공하는 것으로, 상기 다수의 트레이는 서로 부착되어 인접한 트레이의 겹침 영역에서 슬롯을 형성한다.

[0018] 본 발명의 가스 분배 그리드는 상향류 가스 유동을 유동 상태의 중합체를 포함하는 용기안으로 균일하게 분배시키는데 특히 적합한다.

[0019] 따라서, 가스 분배 그리드는 유동 상태의 중합체 입자를 포함하는 용기의 바닥부에 편리하게 장착된다.

[0020] 이 그리드는, 유동화 그리드의 구조물이 실질적으로 역원뿔 형상이 되도록 배열되는 다수의 겹침 트레이를 포함한다. 청구된 구성의 범위를 가장 잘 이해하기 위해서 이하 "가스 분배 그리드", "트레이" 및 "겹침 영역"에 대하여 정의하였다.

[0021] "가스 분배 그리드" 라는 용어는, 중합체 층을 유동 상태로 유지할 수 있는 가스의 상향류를 분배하는 역할을 하는 그리드 또는 플레이트이며, 가스 유동과 함께 액체도 선택적으로 공급할 수 있다. 올레핀의 중합 분야에서 당업자에게 알려진 바와 같이, 유동화 가스 스트림에 적은 양의 액상 모노머가 존재하면, 일반적으로 "응축 모드" 에서 작동하는 중합 공정이라고 한다.

[0022] "트레이" 라는 용어는, 연속하는 인접 트레이와 겹쳐질 때 1 개 이상의 슬롯을 형성하도록 측면 중 하나에서 용이하게 변형될 수 있는 플레이트 또는 시트 등의 편평한 요소를 말한다.

[0023] "겹침 영역" 이라는 용어는, 제 1 및 제 2 트레이가 서로 고정되어 겹침 영역에서 슬롯을 형성할 수 있도록 제 1 트레이가 제 2 트레이 위에 있는 영역을 말한다.

[0024] 본 발명의 트레이는 중합 공정의 온도와 압력에 저항할 수 있는 어떠한 유용한 재료로도 제조될 수 있다. 강 트레이가 겹침 영역에서 슬롯을 형성하기 위해서 서로 용이하게 제조 및 장착될 수 있기 때문에, 이러한 강 트레이를 사용하는 것이 바람직하다. 일실시형태에 따라서, 연속하는 트레이를 겹침으로써 트레이의 환형 모듈을 형성할 수 있는데, 즉 인접한 트레이는 서로 장착되어 링 구조물을 형성하게 된다. 이러한 트레이의 환형 모듈은 반경방향으로 나란히 장착될 수 있어서 가스 분배기의 전체 구조를 형성한다. 상기 환형 모듈은 적절한 환형 지지체에 장착되어, 반응기의 작동 개시 또는 중지시, 가스 분배 그리드가 중합체 입자의 층을

지지할 수 있다. 상기 환형 지지체는 유동 상태의 중합체를 포함하는 용기의 바닥벽으로부터 돌출하는 바아에 의해 지지 유지된다.

[0025] 트레이의 모듈은 일반적으로 $100^\circ \sim 160^\circ$, 바람직하게는 $120^\circ \sim 150^\circ$ 의 정점을 가진 역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열된다. 원뿔을 절두하여 용기로부터 중합체 입자를 배출시킬 수 있는 개구부를 형성하는 것이 바람직하다.

[0026] 가스 분배기가 장착되는 용기의 직경에 따라서, 분배 그리드의 원뿔 구조를 형성하도록 2 ~ 6 개의 환형 트레이 모듈을 사용할 수 있다. 동일한 표면적으로 된 트레이가 사용되면, 외측 주변 모듈은 내측 중앙 모듈에 비하여 더 많은 겹침 트레이를 포함해야 하는데, 이는 유동화 중합체를 포함하는 용기 또는 반응기의 단면이 원형으로 되어 있기 때문이다.

[0027] 일반적으로, 환형 모듈 각각은 적어도 6 개의 트레이, 바람직하게는 10 ~ 80 개의 트레이를 포함하다. 명백하게, 환형 모듈을 형성하는데 사용되는 트레이의 개수가 많아지면, 환형 모듈에 형성되는 슬롯의 개수도 많아진다. 슬롯은 인접한 트레이의 면에서 접선방향인 가스 배출구를 제공하도록 상기 인접한 트레이를 겹침으로써 형성되고, 이에 대해서는 첨부된 도면을 참조하여 계속 설명된다.

[0028] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 인접한 트레이의 겹침 영역에서 제 1 트레이의 상기 슬롯의 상부를 형성하고, 연속하는 트레이의 슬롯은 바닥부를 형성한다. 일련의 슬롯을 형성하기 위해서 2 개의 트레이를 변형시키는 것이 바람직하다.

[0029] 일반적으로, 인접한 2 개의 트레이의 겹침 영역에는 3 ~ 15 개의 다수의 슬롯이 존재한다. 바람직하게는 슬롯은 유사한 크기 및 형상이다.

[0030] 일련의 슬롯을 통하여, 유동화 가스는 분배 그리드의 유입측 및 배출측 사이에 존재하는 압력 강하에 의해 강제로 상방으로 유동할 수 있다.

[0031] 이하, 본 발명의 가스 분배 그리드를 첨부된 도면을 참조하여 자세히 설명하지만 본 발명의 범위를 나타내지만 이에 한정하지 않는다.

실시예

[0036] 도 1 에서는 중합체의 유동층 (2), 본 발명의 가스 분배 그리드 (3) 및 중합체의 유동층 (2) 위에 배치되는 감속 영역 또는 분리 영역 (4)을 포함하는 유동층 반응기 (1)를 도시하였다.

[0037] 감속 영역 (4)은 일반적으로 반응기의 유동층 부분의 직경에 비하여 직경이 크게 되어있다. 감속 영역 (4)의 정상부를 나오는 가스 스트림은, 미반응 모노머 이외에도, 프로판 등의 비활성 응축 가스와 질소 등의 비활성 비응축 가스를 포함할 수 있다. 상기 가스 스트림은 압축되고, 냉각되며 유동층 반응기의 바닥부로 재순환되고, 가스 스트림은 감속 영역 (4)의 정상부에서부터 재순환 라인 (5)을 통하여 압축기 (6)에 이송된 후 열교환기 (7)에 이송된다. 적절하다면, 재순환 라인 (5)에는 모노머, 분자량 조절제 및 선택적으로 비활성 가스를 공급하기 위한 라인 (8)이 장착된다. 열교환기 (7)를 통과하면서 가스 스트림은 냉각되고 라인 (9)을 통하여 유동층 반응기의 바닥부로 이송된다. 적절하다면, 재순환 가스는 응축 물질로, 즉 응축 모드에서 반응기를 작동시키도록, 1 종 이상의 가스 성분의 노점 아래로 냉각될 수 있다.

[0038] 일반적으로, 다양한 중합 촉매 성분은 유동층 (2)의 하부에 바람직하게 배치되는 라인 (10)을 통하여 유동층 반응기 (1)에 유입된다.

[0039] 반응기에 있는 라인 (9)의 유입 지점은 분배 그리드 (3) 바로 아래에 위치하고, 상기 라인 (9)의 유입 방향은 분배 그리드 (3) 밑에 있는 영역에서 "원심 효과"를 유발하도록 되어 있다.

[0040] 다른 실시형태에 따르면, 재순환된 가스와 함께 동반 유입되는 미립자에 의해 구멍이 막힐 위험을 줄여주는 가스 분배기 (3)의 특별한 구성으로 인해 분리 영역 (4)은 또한 없앨 수 있다.

[0041] 본 발명의 분배 그리드 (3)는 이 분배 그리드 밑에 있는 영역에서 반응기의 바닥 벽으로부터 돌출하는 다수의 바아 (11)에 의해 지지된다. 가스 분배기 (3)의 중심에 따라서, 원형 개구부 (12)가 제공되며, 이 개구부를 통하여 유동층으로부터 중합체 입자가 연속적으로 또는 불연속적으로 (연속 모드가 바람직함) 제거될 수 있다. 가스 분배기 (3)의 개구부 (12)는 반응기로부터 중합체 입자를 배출시키는 도관 (13) 쪽으로 좁아진다. 그 후, 배출된 입자는 탈가스화 및 압출 설비 (도시하지 않음)에 유입된다.

- [0042] 도 2a 및 도 2b 에서는 본 발명에 따른 가스 분배 그리드 (3) 를 보다 자세하게 도시하였다. 도 2a 로부터, 가스 분배기가 절두 원뿔형의 벽 형상, 즉 단면이 사다리꼴 형태임을 알 수 있다. 본 실시형태에서 절두 원뿔의 정점 각도는 120° 이다.
- [0043] 가스 분배기는 트레이 (15) 로 된 3 개의 환형 모듈 (14a, 14b, 14c) 를 포함하여, 이 트레이들은 서로 연결되어 절두 원뿔의 측벽을 형성한다. 환형 모듈 (14a, 14b, 14c) 은, 각각의 트레이가 인접한 2 개의 트레이와 연결되도록, 환형 지지체에 장착되는 판 형태의 트레이 (15) 로 구성된다. 이 환형 모듈은 가스 분배 그리드의 아래에 있는 반응기의 바닥 벽으로부터 돌출하는 바야 (11) 에 의해 지지 유지된다.
- [0044] 트레이가 분리가능하게 서로 부착되면, 본 발명의 가스 분배기를 조립 및 분해하거나 또는 유지보수를 위해 일부 트레이를 교체하는 것이 매우 용이하게 된다.
- [0045] 도 2 의 특별한 실시형태에 있어서, 주변의 환형 모듈 (14a) 은 44 개의 트레이를 포함하고, 중간의 환형 모듈 (14b) 은 30 개의 트레이를 포함하며, 내측의 환형 모듈 (14c) 은 18 개의 트레이를 포함한다.
- [0046] 슬롯 (16) 의 개수는, 그리드에 걸쳐서 면적당 슬롯의 개수가 본질적으로 일정하게 유지되도록, 내측의 환형 모듈에서 주변의 환형 모듈로 가면서 증가한다. 하지만, 이러한 모듈식 구성으로 환형 모듈 각각의 트레이 개수를 증가 또는 감소시킴으로써 필요에 따라 용이하게 적합하게 할 수 있다. 도 2 의 특별한 실시형태에 있어서, 트레이 (15) 각각은 동일한 단면으로 된 7 개의 슬롯 (16) 을 포함한다.
- [0047] 슬롯 (16) 은, 인접한 2 개의 트레이 (15) 의 면에서 접선방향인 가스 출구를 만들도록 형성된다. 이러한 방식으로, 슬롯 (16) 은, 도 1 의 유동층 반응기의 바닥부에 장착되는 가스 분배 그리드 (3) 위에서 가스 스트림의 소용돌이 사이클론 운동을 유발할 수 있다.
- [0048] 전술한 바와 같이, 유동화 가스는 분배 그리드 (3) 바로 아래의 도관 (9) 을 통하여 유입되고, 이러한 유동화 가스의 유입 방향은 분배 그리드 (3) 밑에 있는 영역에서 "원심 효과" 를 유발하도록 되어 있다. 또한, 도관 (9) 을 통하여 유입되는 가스 유동은 분배 그리드 (3) 상의 슬롯 (16) 과 동일한 배향을 가지며, 따라서 가스가 슬롯 (16) 안으로 쉽게 갈 수 있다.
- [0049] 도 3 에서는 단일 슬롯 (16) 의 반경방향 단면, 즉 슬롯 (16) 을 통과하는 가스 유동의 방향에 수직한 단면을 도시하였다.
- [0050] 슬롯 (16) 은 인접한 2 개의 트레이 (15a, 15b) 를 겹침으로써 형성된다. 트레이 각각은 일측에서 슬롯의 하부를 형성하고 반대측에는 슬롯의 상부를 형성한다. 이러한 구성은 가스 분배기의 모든 트레이에 대하여 본질적으로 동일하다. 자세하게는, 슬롯 (16) 의 상단부는 제 1 트레이 (15a) 에 의해 형성되고, 슬롯 (16) 의 하단부는 제 1 트레이 (15a) 에 고정되는 제 2 트레이 (15b) 에 의해 형성된다. 제 1 트레이 (15a) 는 본질적으로 사각형 단면을 가진 슬롯 (16) 을 형성하도록 변형된다. 제 1 트레이 (15a) 는 사각형 슬롯 (16) 의 상부 및 측면을 한정하고, 제 2 트레이 (15b) 는 사각형 슬롯 (16) 의 바닥측을 한정한다. 본 실시 형태에 있어서, 슬롯 (16) 의 폭은 높이의 두 배 이상이다.
- [0051] 도 4 에서는 슬롯 (16) 의 접선방향 단면, 즉 슬롯 (16) 을 통과하는 가스 유동의 방향을 따른 단면을 도시하였다. 마찬가지로, 슬롯 (16) 의 상부는 하나의 트레이로 형성되고, 슬롯의 하부는 연속하는 트레이에 의해 형성된다.
- [0052] 슬롯 (16) 은 유동 방향을 따라서 3 부분, 즉 유입부, 중앙부 및 배출부로 본질적으로 이루어진다. 트레이 (15a, 15b) 는 중앙부에서 실질적으로 평행하고, 상기 중앙부의 길이는 높이보다 크며 트레이의 면에 대한 그 중앙부의 경사는 본질적으로 제로이다. 유입부는 유동 방향을 따라 높이가 낮고, 배출부는 약간 상승되어 있으며 또한 하부 트레이 (15b) 에 의해서만 형성된다. 상기 슬롯 (16) 의 축선은 상기 트레이 (15a, 15b) 의 면에 대하여 접선방향이다.
- [0053] 슬롯 (16) 각각의 유입부는 반응기의 재순환 가스 라인으로부터 유입하는 유동화 가스의 유입에 의해 깨끗하게 유지된다. 바람직하게는, 동일한 트레이 (15) 의 반대측에 배열되는 슬롯 (16) 은 일렬로 되지 않고 엇갈리게 형성되며, 이렇게 해서, 상류에 있는 일련의 슬롯으로부터 연속적으로 송풍되는 가스는 하류에 있는 일련의 슬롯 사이의 영역을 깨끗하게 유지시킬 수 있다.
- [0054] 슬롯은 삼각형, 사각형, 반원형 또는 원형 등의 어떠한 형상이라도 될 수 있으며, 특별한 형상으로 한정되지 않는다. 실질적으로 사각형의 슬롯을 배열하는 것이 바람직하다.

- [0055] 슬롯은 단면 및 크기가 동일한 것이 바람직하다. 하지만, 그리드의 내측부 및 반응기 벽에 근접한 외측부 사이에서 슬롯의 단면 및 크기를 상이하게 할 수 있다. 슬롯의 길이는 인접한 트레이의 겹침 영역을 증가 또는 감소시킴으로써 조절될 수 있다. 그리하여, 가스 분배기 자체의 두께를 조절할 필요없이 또는 그리드의 슬롯에 캡을 제공하지 않고서도 적응성이 큰 구성을 제공하게 된다. 상이한 형상 또는 단면으로 된 슬롯을 가진 트레이를 선택함으로써, 가스 분배기는 상이한 공정 조건에 용이하게 적합하게 될 수 있다. 본 발명의 분배 그리드는, 중합체 분말의 유동화를 포함하지만 모노머의 중합 반응을 포함할 필요는 없는 다양한 장치에서 성공적으로 사용될 수 있다. 일례로서, 분배 그리드는 또한 건조기의 바닥부에 장착될 수 있고, 이 건조기내에서 건조될 중합체 입자는 질소 등의 고온 건조 가스의 상향 연속 유동에 의해 유동화 상태로 유지된다.
- [0056] 특히, 본 발명에 따른 가스 분배기의 사용으로 다음의 장점을 얻을 수 있다.
- [0057] 1) 슬롯으로부터의 유동화 가스의 접선방향 배출로 인해, 유동화 그리드에 인접한 중합체 층에 소용돌이 운동이 생성되고, 그 결과 유동층의 하부에서의 고온 지점이 최소화된다. 또한, 가스 유동의 이러한 소용돌이 사이클론 운동은 중합체 유동층 내부의 가스 분배의 균질성을 개선시키는데 기여한다.
- [0058] 2) 용기 또는 반응기의 수직 축선에 대한 슬롯의 경사로 인해, 중합체 입자가 슬롯안으로 깊게 침투하는 것이 방지되므로, 분배 그리드가 막히는 위험은 무시할 만하다.
- [0059] 3) 종래 기술의 구성과 상이한 분배 그리드의 주변부는 슬롯으로부터 나오는 가스의 접선방향 유동과 연속 충돌하게 되고, 그 결과 상기 주변부에서 고형물의 퇴적물이 현저하게 줄어들게 될 수 있다 (고온 지점의 최소화).
- [0060] 분배 그리드가 올레핀 중합용 유동층 반응기의 바닥부에 장착되면, 이 분배 그리드는 중합체 유동층 내부에서 가스 모노머를 최적으로 분배할 수 있고, 그리하여 종래 기술의 가스 분배기의 단점을 극복하는 연속적이고 신뢰성 있는 중합 공정을 보장하게 된다.
- [0061] 따라서, 본 발명의 제 2 목적은 α -올레핀의 기상 중합을 위한 유동층 반응기를 제공하는 것이며, 이 유동층 반응기에는 그 베이스에 배열되는 가스 분배 그리드, 반응기의 정상부로부터 나온 미반응 가스를 냉각시켜 이 분배 그리드에 재순환시키는 가스 순환 시스템, 및 반응기로부터의 중합체의 연속 배출을 위한 도관이 장착되고, 상기 분배 그리드는 역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열되는 다수의 트레이를 포함하며, 상기 다수의 트레이는 서로 부착되어 인접한 트레이의 겹침 영역에서 슬롯을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0062] 도 1의 장치를 참조하면, 가스 분배 그리드 (3)는 반응기로부터 중합체 입자를 배출하는데 사용되는 배출 도관 (13)의 유입부 (12)를 둘러싸는 원뿔형이다. 바람직하게는, 배출 도관 (13)의 유입부 (12)는 분배 그리드 (3)의 중심에 배치된다.
- [0063] 배출 도관 (13)은 반응기 (1)로부터 배출되는 중합체의 질량유량을 조절하는데 적절한 배출 밸브 등의 조절 수단 (18)을 포함한다. 반응기 내부의 중합체 유동층의 높이를 일정하게 유지하도록 배출 밸브 (18)의 개도가 연속 조절된다.
- [0064] 배출 도관 (13)은, 일정한 직경으로 형성될 수 있지만, 바람직하게는 하류 방향으로 직경이 줄어드는 부분을 더 포함한다. 제어 밸브 (18)는 도 1에 도시된 바와 같이 직경이 큰 부분과 직경이 작은 부분 사이의 축소부에 따라서 배치되는 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 가스 분배 그리드가 제공되는 도 1의 유동층 반응기는, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 1 개 이상의 올레핀 모노머의 기상 중합용 연속 공정에 산업적으로 이용하는데 특히 적합하고, 여기서 R은 수소 또는 1 ~ 12 개의 탄소원자를 가진 탄화수소 라디칼이다. 선택적으로, 비활성 응축 가스로서 1 개 이상의 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 알кан 또는 시클로알칸의 존재하에서 기상 중합이 실시될 수 있다.
- [0066] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 중합 촉매의 존재하에서 유동층 반응기내에 1 개 이상의 α -올레핀을 중합하기 위한 기상 공정을 제공하는 것으로, 이 유동층 반응기에는 그 베이스에 배열되는 분배 그리드 및 반응기의 상부로부터 나온 미반응 가스를 냉각시켜 이 분배 그리드에 재순환시키는 가스 순환 시스템이 장착되고, 상기 미반응 가스는 역원뿔의 측벽을 형성하도록 배열되는 다수의 트레이를 포함하는 분배 그리드의 슬롯을 통하여 연속 유동하며, 상기 다수의 트레이는 서로 부착되어 인접한 트레이의 겹침 영역에서 슬롯을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0067] 생성된 폴리올레핀은 상기 다수의 트레이의 배열에 의해 형성되는 역원뿔의 정점으로부터 돌출하는 배출 도관

(13) 에 의해 유동층 반응기 (1)로부터 연속 배출된다.

[0068] 배출 도관 (13)은 배출된 폴리올레핀을 분리 탱크 (도시하지 않음)에 이송하고, 이 분리 탱크에서는 얻어진 중합체가 미반응 모노머 및 비활성 가스 화합물로부터 분리되며, 이렇게 분리된 가스 화합물은 유동층 반응기 (1)에 연속 재순환된다.

[0069] 중합 조건은 올레핀 중합을 위한 기상 반응기에서 통상적으로 채택되는 조건, 즉 60 ~ 120°C의 온도 범위와 5 ~ 40 bars의 압력 범위이다.

[0070] 본 발명의 기상 중합 공정은 순차적인 다단 중합 공정을 실시하기 위해서 슬러리, 별크 또는 기상으로 작동하는 종래의 기술과 조합될 수 있다. 그리하여, 본 발명의 중합 장치의 상류 또는 하류에는, 루프식 반응기, 통상적인 유동층 반응기 또는 교반층 반응기에서 작동하는 1개 이상의 중합단이 제공될 수 있다. 특히, 유럽 특허 제 782 587 호 및 유럽특허 제 1012195 호에 기재된 바와 같이 상호연결된 중합 영역을 가진 기상 중합 반응기가 본 발명의 장치의 상류 또는 하류에 유리하게 배열될 수 있다.

[0071] 기상 중합 공정에서는, 미립자의 함량이 낮고 입자 크기 분포가 최적화된 다량의 올레핀 분말을 조제할 수 있다. 본 발명의 공정에 의해 바람직하게 중합되는 α -올레핀은 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 을 가지고, 여기서 R은 수소 또는 1 ~ 12개의 탄소 원자를 가진 탄화수소 라디칼이다. 얻을 수 있는 중합체의 예는 다음과 같다.

[0072] - 3 ~ 12개의 탄소 원자를 갖는 α -올레핀과 에틸렌의 공중합체 및 에틸렌 동종중합체를 포함하는 고밀도 폴리에틸렌 (0.940 보다 큰 상대 밀도를 가진 HDPE),

[0073] - 3 ~ 12개의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 α -올레핀과 에틸렌의 공중합체로 이루어진 저밀도 선형 폴리에틸렌 (0.940 보다 작은 상대 밀도를 가진 LLDPE), 초저밀도 선형 폴리에틸렌 및 극저밀도 선형 폴리에틸렌 (0.880 이상 0.920 미만의 상대 밀도를 가진 VLDPE 및 ULDPE),

[0074] - 최소 비율의 디엔과 에틸렌 및 프로필렌의 엘라스토머 삼량체 또는 에틸렌으로부터 유도되는 단위의 함량이 약 30 내지 70 중량%인 프로필렌 및 에틸렌의 엘라스토머 공중합체,

[0075] - 프로필렌으로부터 유도되는 단위의 함량이 85 중량% 이상인 다른 α -올레핀 및/또는 프로필렌 및 에틸렌의 결정성 공중합체 및 등방성 폴리프로필렌,

[0076] - α -올레핀의 함량이 최대 30 중량%인 1-부텐 등의 α -올레핀 및 프로필렌의 등방성 공중합체,

[0077] - 최대 30 중량%의 에틸렌을 포함하는 에틸렌과 프로필렌의 혼합물 및 프로필렌의 순차적인 중합으로 얻어지는 내충격성 프로필렌 중합체,

[0078] - 프로필렌으로부터 유도되는 단위의 70 중량% 이상을 포함하는 다른 α -올레핀 및/또는 프로필렌 및 에틸렌의 무정형 공중합체 및 등방성 프로필렌.

[0079] 본원에 기재된 기상 중합 공정은 중합 촉매의 어떠한 특정 군의 사용에 한정되지 않는다. 본 발명은, 지지되거나 지지되지 않든지 또한 예비 중합 형태인지에 상관없이, 어떠한 촉매를 사용하는 어떠한 별열 중합 반응에 유용하다.

[0080] 중합 반응은 지글러-나타 촉매, 단일 부위 촉매, 크롬계 촉매, 바나듐계 촉매 등의 높은 활성의 촉매 시스템의 존재하에서 실시될 수 있다.

[0081] 지글러-나타 촉매 시스템은 원소 주기율표 (새로운 표기법)의 4 ~ 10족의 전이금속 화합물과 원소 주기율표의 1, 2 또는 13족의 유기금속 화합물의 반응으로 얻어지는 촉매를 포함한다.

[0082] 특히, 전이금속 화합물은 Ti, V, Zr, Cr 및 Hf의 화합물 중에서 선택될 수 있다. 바람직한 화합물은 화학식 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{y-n}$ 을 갖는 것이고, 여기서 n은 0 ~ y이며, y는 티타늄의 원자가이고, X는 할로젠이며, R은 1 ~ 10개의 탄소 원자를 가진 탄화수소기 또는 COR기이다. 이들 중에서, 특히 바람직하게는 티타늄 테트라 할로겐화물 (tetrahalides) 또는 할로겐알코올레이트 (halogenalcohohlates) 등의 적어도 하나의 Ti-할로젠 결합을 가진 티타늄 화합물이다. 바람직한 특별한 티타늄 화합물로서는 TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OBu})_3\text{Cl}$ 이다.

[0083] 바람직한 유기금속 화합물은 유기-Al 화합물이고, 특히 Al-알킬 화합물이다. 알킬-Al 화합물은, 예를 들어 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄 등

의 트리알킬 알루미늄 화합물 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 선택적으로 상기 트리알킬 알루미늄 화합물과 혼합하여, $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 등의 알킬알루미늄 할로겐화물, 알킬알루미늄 수소화물 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드를 사용할 수 있다.

[0084] 특히 적절한 고수율 ZN 촉매로서는, 티타늄 화합물이 활성 형태의 마그네슘 할로겐화물, 바람직하게는 활성 형태의 $MgCl_2$ 에 지지되는 촉매이다.

[0085] 특히 CH_2CHR 올레핀 (R은 C1 ~ C10 탄화수소기)의 결정성 중합체를 조제하기 위해서, $MgCl_2$ 에는 내부 전자 공여체 화합물 (internal electron donor compounds)이 지지될 수 있다. 통상적으로, 이 화합물은 에스테르, 에테르, 아민 및 케톤 중에서 선택될 수 있다. 특히, 1,3-디에테르, 시클릭 에테르, 프탈산, 벤조에이트, 아세테이트 및 숙신산에 속하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0086] 고 등방성 결정성 폴리프로필렌을 얻기를 원한다면, 고형 촉매 성분에 존재하는 전자 공여체 이외에도, 알루미늄 알킬 공촉매 성분 또는 중합 반응기에 첨가되는 외부 전자 공여체를 사용할 수 있다.

[0087] 이러한 외부 전자 공여체는 알코올, 글리콜, 에스테르, 케톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란 및 에테르 중에서 선택될 수 있다. 전자 공여체 화합물 (ED)은 단독으로 또는 서로 혼합하여 사용될 수 있다. 바람직하게는, ED 화합물은 지방족 에테르, 에스테르 및 알콕시실란 중에서 선택된다. 바람직한 에테르는 C2 ~ C20 지방족 에테르, 특히 바람직하게는 테트라하이드로퓨란 (THF), 디옥산 등의 3 ~ 5 개의 탄소 원자를 가진 고리형 에테르이다.

[0088] 다른 유용한 촉매로는 바나듐계 촉매이고, 이 촉매는, 선택적으로 할로겐화 유기 화합물의 존재하에서 바나듐 화합물과 알루미늄 화합물의 반응 생성물을 포함한다. 선택적으로, 바나듐 화합물은 실리카, 알루미나, 염화마그네슘 등의 무기 담체에 지지될 수 있다. 적절한 바나듐 화합물로는 VCl_4 , VCl_3 , $VOCl_3$, 바나듐 아세틸 아세토네이트이다.

[0089] 다른 유용한 촉매로는, 실리카상의 산화크롬 (필립 촉매로 알려져 있음) 등의 크롬 화합물계 촉매이다.

[0090] 다른 유용한 촉매로는 단일 부위 촉매이고, 예를 들어 적어도 하나의 π 결합 및 적어도 일륨옥산을 가진 적어도 전이금속 화합물 또는 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 메탈로센계 촉매 시스템이다.

[0091] 상기 촉매는 전술한 바와 같이 촉매의 도움으로 예비 중합 단계시 미리 조제되는 예비 중합체 분말 형태로 사용되는 것이 적절할 수 있다.

[0092] 예비 중합은 어떠한 적절한 공정, 예를 들어 배치 공정, 반연속 공정 또는 연속 공정을 사용하여, 액상 탄화수소 희석제 또는 기상에서의 중합으로 실시될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 가스 분배 그리드를 포함하는, 올레핀의 기상 중합을 위한 유동층 반응기를 도시한 도면,

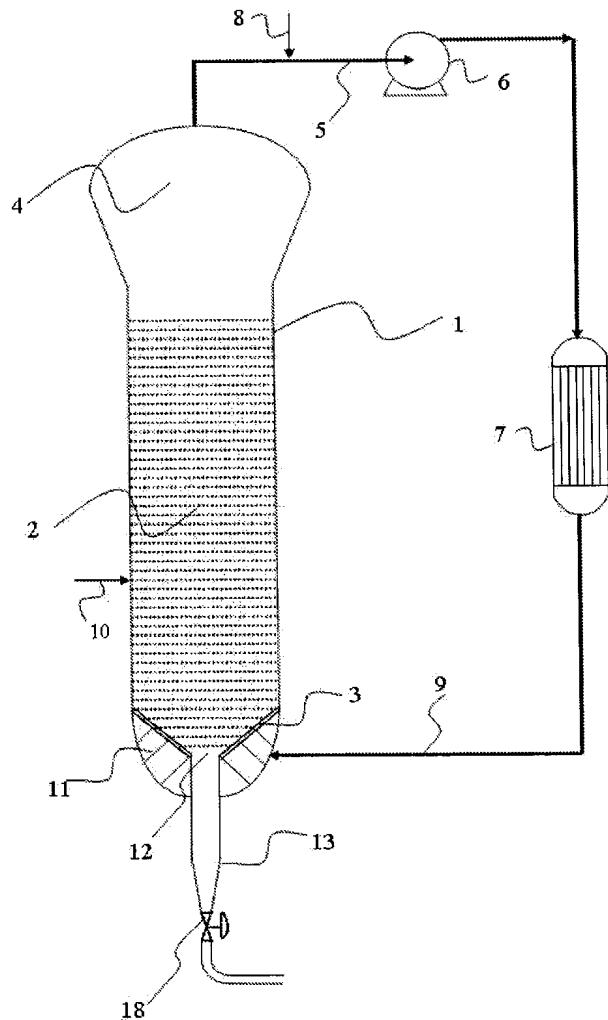
[0033] 도 2a 및 도 2b는 도 1의 유동층 반응기의 저면도로서, 도 2a는 분배 그리드의 측면 입면도, 도 2b는 분배 그리드의 평면도,

[0034] 도 3은 도 2a 및 도 2b의 분배 그리드내의 2개의 인접한 트레이를 겹침으로써 형성되는 단일 슬롯의 반경방향 단면도, 및

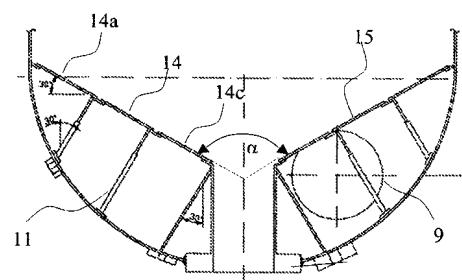
[0035] 도 4는 도 3의 슬롯의 접선방향 단면도.

도면

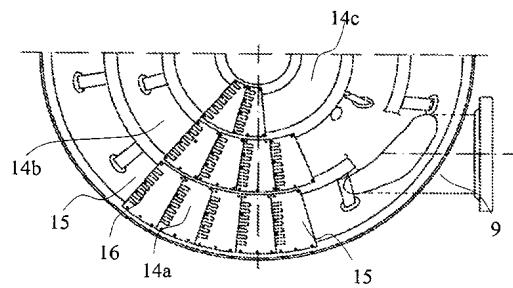
도면1



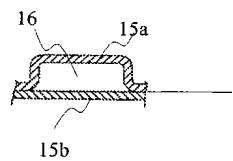
도면2a



도면2b



도면3



도면4

