

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | | |
|---|---|-------------------------------------|--|
| (51) Int. Cl. ⁶ C08F 2/34 C08F 10/00 | | (45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 | 2003년05월22일 10-0375154 2003년02월24일 |
| (21) 출원번호 | 10-1997-0700993 | (65) 공개번호 | 특 1997-0704792 |
| (22) 출원일자 | 1997년02월15일 | (43) 공개일자 | 1997년09월06일 |
| 번역문제출일자 | 1997년02월15일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/US1995/12241 | (87) 국제공개번호 | WO 1996/10590 |
| (86) 국제출원일자 | 1995년09월26일 | (87) 국제공개일자 | 1996년04월11일 |
| (81) 지정국 | 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 몽고 AP ARIPO특허 : 케 나 말라위 수단 스와질랜드 우간다 말라위 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 | | |
| (30) 우선권주장 | 08/317,153 | 1994년10월03일 | 미국(US) |
| (73) 특허권자 | 엑손모빌 케미칼 패턴츠 인코포레이티드 | | |
| (72) 발명자 | 미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200 그리핀 존 로버트 | | |
| (74) 대리인 | 미국 텍사스주 77520 베이타운 핀 오크 225 드첼리스 마크 루이스 미국 텍사스주 77058 휴스턴 엘름 파크 웨이 16702 김창세, 장성구 | | |

심사관 : 손창호

(54) 유동층에서단량체를중합시키는방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 유동층 반응기에서 올레핀을 기상 중합시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의해서 일정 크기의 반응기의 중합체 생산율을 현저하게 증가시킴으로써 에너지 및 자본 비용을 상당히 절약시킬 수 있다.

배경기술

<2> 유동층에서의 중합체의 제조방법의 발견에 따라 다양한 배열의 중합체의 제조가 가능하게 되었다. 기상 유도층 중합 방법을 사용하는 경우 다른 방법에 비해서 에너지 요구량을 현저히 감소시키고 가장 중요하게는 중합체의 제조공정을 수행하는데 요구되는 자본 투자액을 감소시킨다.

<3> 기상 유도층 중합 장치는 일반적으로 연속 사이클을 사용한다. 사이클의 한 부분에서, 반응기내의 순환 기상 스트림이 중합열에 의해 가열된다. 이러한 열은 반응기 외부의 냉각 시스템에 의해 사이클의 또다른 부분에서 제거된다.

<4> 일반적으로 알파-올레핀 단량체로부터 중합체를 제조하는 기상 유도층 방법에서는 하나이상의 단량체를 함유하는 기상 스트림이 촉매의 존재하에 반응성 조건하에서 연속적으로 유동층을 통과한다. 기상 스트림은 유동층으로부터 회수되고 반응기로 되돌아간다. 동시에, 중합체 생성물이 반응기로부터 회수되고 새로운 단량체가 첨가되어 반응된 단량체를 대체한다.

<5> 반응기내의 기상 스트림의 온도를 중합체 및 촉매의 분해 온도보다 낮게 유지하기 위해서 반응에 의해 발생된 열을 제거하는 것이 중요하다. 또한, 중합체의 응집 또는 생성물로서 제거될 수 없는 중합체 덩어리의 생성을 방지하는 것이 중요하다. 이는 반응층내의 기상 스트림의 온도를 중합 반응 동안에 제조되는 중합체 입자의 융합 또는 정착 온도보다 낮게 조절함으로써 수행한다. 따라서, 유동층 중합 공정에서 제조되는 중합체의 양은 반응기의 유동층내의 반응대역으로부터 회수될 수 있는 열의 양과 관련이 있다는 것을 알 수 있을 것이다.

- <6> 종래에는, 반응기 외부에서 기상 재순환 스트림을 냉각시킴으로써 열을 기상 재순환 스트림으로부터 제거하였다. 유동층 공정의 필요 조건은 기상 재순환 스트림의 속도가 유동층을 유동 상태로 유지하기에 충분해야 한다는 것이다. 종래의 유동층 반응기에서, 중합열을 제거하기 위해 순환되는 유체의 양은 유동층을 지지하고 고체를 유동층에 적당히 혼합시키기 위해 필요한 유체의 양보다 크다. 그러나, 유동층으로부터 회수된 기상 스트림에서의 고체의 과도한 비말동반을 방지하기 위해서, 기상 스트림의 속도를 조절해야 한다. 또한, 중합 반응에 의해 발생된 열이 중합체 생산율과 실질적으로 비례하는 정상 상태 유동층 중합 방법에서, 발생된 열은 기상 스트림에 의해 흡수된 열 및 층 온도를 일정하게 유지하는 기타 수단에 의해 손실된 열과 같다.
- <7> 한동안, 반응기 외부의 기상 스트림의 온도(재순환 스트림 온도라고도 함)는 재순환 스트림의 이슬점보다 낮아질 수는 없다고 생각되었다. 재순환 스트림의 이슬점은 기상 재순환 스트림에서 액체 응축이 시작되는 온도이다. 유동층 중합 방법에서 액체를 기상 재순환 스트림내로 도입시키면 반드시 재순환 스트림 라인, 열 교환기, 유동층 아래의 영역 또는 기체 분배 플레이트가 막히는 결과가 생기는 것으로 여겨졌다. 기체 재순환 스트림에 존재하는 액체와 관련된 문제점을 피하기 위해서 재순환 스트림의 이슬점보다 높은 온도에서 작동시킨 결과, 반응기 직경을 증가시키지 않고서는 상업적인 반응기에서의 생산율은 현저하게 증가시킬 수 없었다.
- <8> 과거에는 재순환 스트림내에 과량의 액체가 존재하면 유동층이 붕괴되어 고체 중합체 입자가 고체 덩어리로 소결되어 반응기가 정지될 정도로 유동 방법을 방해한다는 것에 관심이 있었다. 재순환 스트림에서 액체를 회피하기 위한 광범위한 생각은 미국 특허 제 3,922,322 호, 제 4,035,560 호, 제 4,359,561 호 및 제 5,028,670 호, 및 유럽 특허원 제 0 050 477 호 및 제 0 100 879 호에서 볼 수 있다.
- <9> 이와는 반대로, 젠킨스 3세(Jenkins III) 등의 미국 특허 제 4,543,399 호 및 관련 미국 특허 제 4,588,790 호에 개시된 바와 같이 유동층 중합 방법에서 재순환 스트림을 이슬점보다 낮은 온도로 냉각시켜 재순환 스트림의 일부를 응축시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다. 상기 젠킨스의 두 특허의 개시 내용은 본원에서 참고로 인용되었다. 결과적으로 비말동반된 액체를 함유하는 스트림은, 액체가 유동층 중합 방법으로 도입될때 일어날 것으로 생각되는 전술한 응집 및/또는 막힘 현상없이 반응기내로 되돌아간다. 액체를 고의적으로 재순환 스트림 또는 반응기로 도입시키는 이 방법은 산업에서 기상 중합 방법의 "응축식" 작동법이라고 알려져 있다.
- <10> 젠킨스 3세 등에게 허여된 전술한 미국 특허는 "응축식" 작동법에서 재순환 스트림 온도가 그의 이슬점보다 낮아질때, 냉각 용량이 증가되기 때문에 비-응축식에 비해 중합체 생산량이 증가될 수 있음을 개시한다. 또는 젠킨스 3세 등은 "응축식"으로 작동시킴으로써 생성물의 성질을 거의 또는 전혀 변화시키지 않고도 일정 부피의 반응기에서의 중합체 생산량인 시공 수득량(space time yield)을 현저하게 증가시킬 수 있음을 발견하였다.
- <11> "응축식"에서 2상(two-phase) 기체/액체 스트림 재순환 혼합물의 액상은 혼합물의 기체에서 비말 동반되거나 현탁된 상태로 있게 된다. 2상 혼합물을 생성시키기 위해 재순환 스트림을 냉각시키면 액체/증기 평형이 이루어진다. 열이 가해지거나 압력이 낮아질때에만 액체가 증발된다. 젠킨스 3세 등에 의해 달성된 시공 수득량의 증가는 재순환 스트림의 냉각 용량을 증가시킨 결과이고 이는 또다시 유입되는 재순환 스트림과 유동층 온도의 현저한 온도차 및 재순환 스트림내의 비말동반된 응축된 액체의 증발에 의한 것이다.
- <12> 젠킨스 등은 기상 반응기에서 시공 수득량을 최적화하기 위해 안정한 작동 대역을 확장시키는 것과 전반적인 제어가 어렵고 복잡하다는 것을 예시한다.
- <13> 젠킨스 등의 특허에서는, 재순환 기체를 냉각시키고 이슬점보다 낮은 온도에서 반응기에 첨가하여 반응기내에서 응축된 유체가 증발되도록 한다. 재순환 기체의 냉각 용량은 냉각용 열 전달 매질의 온도가 일정할때 더욱 증가할 수 있다. 기술된 한가지 선택사항은 이슬점을 증가시키기 위해서 비-중합성 물질(이소펜탄)을 첨가하는 것이다. 보다 우수한 냉각에 의해 보다 많은 열을 제거할 수 있으므로 보다 큰 시공 수득량이 얻어질 수 있다고 말할 수 있다. 젠킨스 등은 재순환 기체중 응축된 액체가 20 중량%, 바람직하게는 2 내지 12 중량%를 넘지 않도록 권하고 있다. 개시된 몇몇 잠재적인 위험에는 "찌꺼기"의 형성, 충분히 높은 재순환 기체 속도의 유지 또는 분배 플레이트상의 액체 축적 회피가 포함된다. 젠킨스 등은 중합불가능한 또는 중합가능한 응축성 물질의 상한치 및 응축식을 사용하여 시공 수득량을 최적화하는 방법에 대해서는 언급하고 있지 않다.
- <14> 기상 유동층 반응기를 조절하여 중합체의 목적하는 용융 지수 및 밀도를 최적 생산율에서 얻을 수 있다. 일반적으로 덩어리 또는 시이트 또는 최악의 경우 붕괴 위험이 있는 불안정한 유동층을 생성시키거나 중합체 분자를 서로 융합시킬 수도 있는 조건을 피하기 위해서 많은 주의를 기울여야 한다. 그러므로 덩어리 및 시이트가 생성되는 것을 감소시키고, 층이 붕괴되는 것을 방지하거나 반응을 종결시키거나 반응기를 정지시킬 필요를 없애기 위해서 유동층을 조절해야 한다. 이러한 이유로 상업적 규모의 반응기를 안정하다고 증명된 작동 대역내에서 작동시키도록 설계하고, 반응기를 신중하게 제한된 방식으로 사용한다.
- <15> 종래의 안전한 방식을 고수하더라도 신규한 개선된 작동 조건을 찾기를 바란다면 실험의 난이성 및 불확실성에 추가로 조절의 복잡성이 더해질 것이다.
- <16> 작동 온도, 공단량체(들) 대 단량체의 비 및 수소 대 단량체의 비에 대해 중합체 및 촉매에 의해 결정되는 목표값들이 있다. 반응기 및 냉각 시스템은 압력 용기에 들어있다. 이들의 함량은, 유동화에 의해 부당하게 방해받지 않고서 무엇보다도 (1) 상부에서의 압력; (2) 층을 따라 다양한 높이에서의 압력차; (3) 층의 상류 온도; (4) 유동층의 온도 및 층의 하류 온도 뿐만 아니라 (5) 기체 조성물 및 (6) 기체 유속을 측정함으로써 모니터링한다. 상기 척도들을 사용하여 무엇보다도 촉매 첨가, 단량체 분입 및 재순환 기체의 속도를 조절한다. 어떤 경우에는 장치 설계에 따라 달라지는 침강(비-유동화) 벌크 밀도(settled bulk density) 또는 유동 벌크 밀도(fluidized bulk density)에 의해 중합체 제거가 한정되고 이는 또한 중합체중 회분 양으로서 관찰되어야 한다. 장치는 폐쇄 시스템이다. 작동시 하나이상의 측정

된 값이 변화하면 어디에선가 변화가 일어난다. 장치 설계에서 용량의 최적화는 전체 설계에서 가장 제한적인 요소에 따라 달라진다.

- <17> 덩어리 또는 시이트 생성의 원인에 대해서는 일반적으로 인정되는 견해가 없다. 명백한 것은 유도층내의 부적절한 유동화에 의해 야기된 불충분한 열 전달 때문에 중합체 입자들이 서로 약간 융합한다는 것이다. 그러나, 현재까지는 개개의 셋팅 및 척도, 및 덩어리 및 시이트 생성 사이의 관계가 명확하게 밝혀지지 않았다. 일정 장치 설계에서 공지된 안전한 작동 구역내에 머물게 하기 위해 측정값 및 대조값을 사용하는 것이 통상적이다.
- <18> 대규모 기상 장치는 값비싸고 생산성이 높다. 이러한 장치는 비가동 시간이 길기 때문에 이러한 장치에서 실험하는 것과 관련된 위험은 높다. 따라서 비용 및 위험면에서 실험적으로 설계 및 작동 제한점을 개선하는 것이 어렵다.
- <19> 주어진 장치 설계에서 원하는 공정 조건을 결정하고 장치의 최적 설계를 용이하게 하는 기상 유도층 중합을 위한 안전한 작동 조건을 결정하는 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 또한 최대 반응기 생산성을 제공하는 기상 유도층 중합 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다.
- <20> 따라서, 본 발명의 목적은 무엇보다도 기상 유도층 공정 및 장치 설계를 위한 안전한 작동 대역을 결정하는 것을 돕고, 동시에 높은 반응기 생산성을 가지면서 고장 위험이 적은 공정을 안전하게 수행하기 위한 조건을 찾고/찾거나 반응기 생산성으로 인해 전체 장치 용량에 있을 수 있는 임의의 제한을 피하는 것이다.
- <21> 발명의 개요
- <22> 본 발명은 이전에 고안된 것보다 훨씬 높은 생산율을 갖는 기상 반응기에서 알파-올레핀을 중합시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 유동층 및 유동 매질(여기서, 유동 매질중 액체 수준은 유동 매질의 총 중량을 기준으로 15 중량%, 바람직하게는 20 중량% 보다 크다)을 갖는 기상 반응기에서 알파-올레핀을 중합시키는 방법에 관한 것이다.
- <23> 본 발명은 또한 반응기를 빠져나가고 반응기로 들어가는 유동 매질의 엔탈피 변화가 40Btu/lb(22cal/g), 바람직하게는 50Btu/lb(27cal/g)보다 크도록 유동층 및 유동 매질을 갖는 기상 반응기에서 알파-올레핀을 중합시키는 방법에 관한 것이다.
- <24> 본 발명은 또한 약 $500\text{lb/hr} \cdot \text{ft}^2$ (2441kg/hr · m²)보다 큰 생산율로 기상 반응기에서 알파-올레핀을 중합시키는 방법을 제공한다.
- <25> 또다른 실시태양에서 본 발명은 유동층의 안정성을 결정하는데 유용한 성질을 규명하고 유동 매질 또는 재순환 스트림의 조성을 조절하여 안전한 작동 조건을 유지하기 위한 성질의 값의 범위를 확립함으로써 기상 유도층 중합 반응기의 안전한 작동 조건을 결정하는 방법에 관한 것이다.
- <26> 또다른 실시태양에서 본 발명은 실패 징후를 나타내는 반응기 조건을 모니터링하고 실패가 일어나는 것을 피하기 위해 상기 실패 징후에 응답하여 유동 매질 또는 재순환 스트림의 조성을 조절함으로써 기상 유도층 중합 반응기를 조절하는 방법에 관한 것이다. 바람직한 실시태양에서는 벌크 밀도 함수를 모니터링한다. 이 함수는 본 특허 명세서에서 이후에 정의될 온도, 압력, 입자 변수(예를 들면 크기, 고체 밀도 및 침강 벌크 밀도) 및 기체 변수(예를 들면 조성 및 속도)에 따른 값과 같거나 바람직하게는 그보다 높게 유지된다.
- <27> 본 발명은 또한 또다른 실시태양에서 유동 매질의 조성 변화와 관련된 반응기내의 유동 벌크 밀도의 변화를 관찰하고; 유동 벌크 밀도의 감소가 비가역적인 수준을 넘지않도록 재순환 스트림의 냉각 용량을 증가시킴을 포함하는, 응축식으로 작동되는 기상 유도층 중합 반응기의 안전한 작동 조건을 결정하는 방법을 제공한다. 일반적으로 벌크 밀도 함수를 본 발명의 명세서에서 이후에 정의될 최소값, 즉 한계값보다 적게 감소시키면 유동층이 파괴될 위험이 있으므로 피해야 한다.
- <28> 본 발명의 또다른 실시태양에서는 단량체를 포함하는 기상 스트림을 반응성 조건하에서 촉매의 존재하에 유도층 반응기를 통과시킴으로써 중합체 생성물 및 미반응 단량체 기체를 포함하는 스트림을 생성하고, 상기 스트림을 가압 및 냉각시키고, 상기 스트림을 공급 성분과 혼합시키고, 기상 및 액상을 상기 반응기로 되돌려보냄으로써 중합체를 중합시키고, 되돌려진 스트림의 총 중량을 기준으로 액상이 15 중량%, 바람직하게는 20 중량% 보다 많도록 상기 스트림을 냉각시키고, 스트림이, 벌크 밀도 함수가 본 명세서에서 이후에 기술될 한계값보다 대략 더 크게 유지되도록 하는 조성을 가짐을 개선점으로 하는, 기상 유도층 중합 방법이 제공된다.
- <29> 한 실시태양에서는, (a) 기상 대 액상의 비를 조절함으로써 유동 매질의 냉각 용량을 조절하고; (b) 벌크 밀도 함수 한계값을 산정하고; (c) 벌크 밀도 함수(Z)를 유지시키거나 모니터링하고; (d) 벌크 밀도 함수(Z)를 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값 이상으로 유지되도록 조절함을 포함하는, 반응기로 들어가는 액상 및 기상을 갖는 유동 매질 및 유동층을 갖는 기상 반응기에서 메탈로센 촉매의 존재하에 알파-올레핀(들)을 중합시키는 방법이 제공된다.
- <30> 본 발명의 또다른 실시태양에서는, (a) 기상 대 액상의 비를 조절함으로써 유동 매질의 냉각 용량을 조절하고; (b) 벌크 밀도 함수(Z)를 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값 이상으로 유지함을 포함하는, 반응기로 들어가는 액상 및 기상을 갖는 유동 매질 및 유동층을 갖는 기상 반응기에서 메탈로센 촉매의 존재하에서 알파-올레핀(들)을 중합시키는 연속 방법이 제공된다.
- <31> 본 발명의 또다른 실시태양에서 메탈로센 촉매의 존재하에 단량체를 포함하는 기상 스트림을 반응대역에 통과시킴으로써 중합체 생성물을 제조하고, 상기 중합체 생성물을 회수하고, 미반응 단량체를 포함하는 유동 매질을 상기 반응대역으로부터 회수하고, 상기 유동 매질을 탄화수소 및 중합가능한 단량체(들)와 혼합하여 액상 및 기상을 형성시키고, 상기 유동 매질을 상기 반응기로 재순환시킴을 포함하고,

(a) 상기 탄화수소를 상기 유동 매질에 도입시켜 유동 매질의 냉각 용량을 적어도 40Btu/lb 보다 크게 증가시키고; (b) 중합체 생성물의 회수 속도를 적어도 500lb/hr · ft² 보다 크게 증가시키고; (c) 벌크 밀도 함수 한계값을 산정하고; (d) 벌크 밀도 함수(Z) 값을 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값 이상으로 유지함을 포함하는, 유동 매질 및 유동층을 갖는 기상 중합 반응기의 반응기 생산성을 증가시키는 연속 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- <32> 본 발명의 상기 목적, 태양 및 장점은 첨부된 도면과 관련한 하기 상세한 설명을 참조하면 보다 확실하고 완전하게 이해할 수 있을 것이다.
- <33> 도 1은 본 발명의 중합체를 제조하기 위한 개선된 기상 유도층 중합 방법의 실시예에 사용되는 반응기의 바람직한 실시태양을 개략적으로 나타낸 것이다.
- <34> 도 2는 표 1에 나타난 이소펜탄 몰% 및 유동 벌크 밀도를 도시한 것이다.
- <35> 도 3은 표 2에 나타난 이소펜탄 몰% 및 유동 벌크 밀도를 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

- <36> 하기 설명에서 전 명세서 및 도면에 걸쳐 동일한 부분은 동일한 도면부호로 각각 나타내었다. 도면은 축척으로 그릴 필요가 없고, 몇몇 부분들은 본 발명의 개선된 공정을 보다 잘 예시하기 위해서 과장해서 나타내었다.
- <37> 본 발명은 임의의 특정 유형 또는 종류의 중합 또는 공중합 반응에 국한되지는 않지만, 하나이상의 단량체, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1, 펜텐-1, 4-메틸펜텐-1, 헥센-1, 옥텐-1 및 스티렌의 올레핀 단량체의 중합을 포함하는 중합 반응에 특히 적합하다. 기타 단량체에는 극성 비닐, 공액 및 비공액 디엔, 아세틸렌 및 알데히드 단량체가 포함된다.
- <38> 개선된 공정에서 사용되는 촉매에는 배위된 음이온성 촉매, 양이온성 촉매, 자유-라디칼 촉매, 음이온성 촉매가 포함될 수 있고, 금속 알킬 또는 알콕시 성분 또는 이온성 화합물 성분과 반응하는 단일 또는 다중 사이클로펜타디에닐 성분을 포함하는 메탈로센 성분 및 전이금속 성분이 포함될 수 있다. 이들 촉매에는 예비중합 또는 캡슐화에 의해 개질되거나 담체상에 지지된, 부분적으로 및 완전히 활성화된 전구체 조성물이 포함될 수 있다.
- <39> 전술한 바와 같이, 본 발명은 임의의 특정 유형의 중합 반응에만 국한되지는 않지만, 개선된 공정의 수행에 관한 하기 기술은 본 발명이 특히 유리하다고 판명된 올레핀형 단량체, 예를 들면 폴리에틸렌의 기상 중합에 관한 것이다. 생성물의 품질 또는 성질에 부정적인 영향을 미치지 않고도 반응기 생산성을 현저히 증가시킬 수 있다.
- <40> 보다 높은 냉각 용량 및 그로 인한 보다 높은 반응기 생산성을 달성하기 위해서는, 재순환 스트림의 이슬점을 상승시킴으로써 유동층으로부터 더 많은 열을 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해서는, "재순환 스트림"과 "유동 매질"이란 용어는 상호대체할 수 있다. 켄킨스 등의 미국 특허 제 4,588,790 호 및 제 4,543,399 호에 개시된 방법에 따라 재순환 스트림내의 응축성 유체의 백분율을 증가시키고 비응축성 기체의 백분율을 감소시키고/거나 반응/재순환 스트림의 작동 압력을 증가시킴으로써 재순환 스트림의 이슬점을 증가시킬 수 있다. 응축성 유체는 촉매, 반응물 및 생성된 중합체 생성물에 불활성이고, 공단량체를 포함할 수도 있다. 이후 도 1에 예시될 바와 같이, 응축성 유체를 시스템의 임의의 지점에서 반응/재순환 시스템으로 도입시킬 수 있다. 본 발명의 목적을 위해서 응축성 유체란 용어는 포화 또는 불포화 탄화수소를 포함한다. 적합한 불활성 응축성 유체의 예는 2 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 포화 탄화수소로부터 선택될 수 있는 휘발하기 쉬운 액체 탄화수소이다. 몇몇 적합한 포화 탄화수소는 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, n-헥산, 이소헥산 및 기타 포화 C₆ 탄화수소, n-헵탄, n-옥탄 및 기타 포화 C₇ 및 C₈ 탄화수소 또는 그의 혼합물이다. 바람직한 불활성 응축성 탄화수소는 C₅ 및 C₆ 포화 탄화수소이다. 응축성 유체는 또한 중합체 생성물에 부분적으로 또는 완전히 도입될 수 있는 전술한 몇몇 단량체를 포함하여 올레핀, 알파-올레핀, 디올레핀, 하나이상의 알파-올레핀을 함유하는 디올레핀 또는 그의 혼합물과 같은 중합가능한 응축성 공단량체를 포함할 수 있다.
- <41> 본 발명을 실시하는데 있어서, 액체가 분배 플레이트 아래의 반응기 저부 헤드에 축적되지 않도록, 재순환 스트림이 유동층으로 들어갈때까지 기상내에 현탁된 혼합물의 액상을 유지시키기에 충분한 수준으로 재순환 스트림내의 기체의 양 및 재순환 스트림의 속도를 유지해야 한다. 재순환 스트림의 속도는 반응기내의 유동층을 지지하고 혼합시키기에 충분히 빨라야 한다. 또한, 유동층으로 들어가는 액체가 빠르게 분산되고 증발되는 것이 바람직하다.
- <42> 실행가능한 유동층을 유지하는데 있어서 중합체의 조성 및 물성과 관련한 기체의 조성, 온도, 압력 및 표면 속도를 조절하는 것이 중요하다. 실행가능한 유동층 또는 안정한 작동 조건이란, 반응기 또는 하류의 공정 작동을 방해할 수 있는 상당량의 응집체(덩어리 또는 시이트)를 형성하지 않는, 반응성 조건하에서 안정한 상태로 현탁되고 잘 혼합된 입자의 유동층으로서 정의된다.
- <43> 한 바람직한 실시태양에서는, 유동층 벌크 밀도를 측정하여 결정된 안정한 작동 대역의 안전 작동 경계를 넘지 않는 한, 유동화 공정을 방해하지 않고서 재순환 스트림의 15 중량%, 바람직하게는 20 중량% 보다 많은 양이 응축될 수 있거나 액상일 수 있다.

- <44> 중합 공정 동안에, 유동층을 통해 위로 유동하는 소량(전형적으로는 약 10% 미만)의 기상 스트림이 반응한다. 반응하지 않는, 즉 다량의 스트림은 속도 감소 대역일 수 있는 프리보드(freeboard) 대역이라고 불리는 유동층 위 영역으로 들어간다. 프리보드 대역에서는, 기상 스트림내에 비말동반되거나 표면을 통한 기포의 분출에 의해 유동층 위에 돌출된 큰 고체 중합체 입자는 유동층으로 다시 되돌아간다. 산업에서 "미립자"라고 알려져 있는 작은 중합체 입자는, 그의 최종 침강 속도가 프리보드 대역내의 재순환 스트림의 속도보다 더 낮기 때문에 재순환 스트림을 따라 회수된다.
- <45> 공정 작동 온도는 생성되는 중합체 입자의 융합 또는 점착 온도보다 낮은 온도로 고정되거나 조절된다. 온도가 높은 수준에 이르면, 빠르게 증대되는 중합체 덩어리에 의해 반응기가 막히는 것을 방지하기 위해서 상기 온도를 유지하는 것이 중요하다. 이 중합체 덩어리는 너무 커서 반응기로부터 중합체 생성물로서 회수될 수 없고 공정 및 반응기의 성능을 떨어뜨릴 수 있다. 따라서 중합체 생성물의 하류의 취급 공정으로 들어가는 덩어리는 예를 들면 전달 시스템, 건조 장치 또는 압출기를 방해할 수 있다. 반응기 벽을 본원에서 참고로 인용된 미국 특허 제 4,876,320 호에 따라 처리할 수 있다.
- <46> 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 유동층을 현탁 상태로 유지하고 유동층을 통해 위로 통과하는 재순환 스트림의 균일성을 확고히 하기 위해서 재순환 스트림이 반응기를 통해 균일하게 유동하도록 재순환 스트림의 진입점은 바람직하게는 유동층의 최저점보다 낮다. 본 발명의 또다른 실시태양에서, 재순환 스트림은 2개 이상의 개별적인 스트림으로 나누어질 수 있고, 유동층 아래 및 전체에 걸친 기체 속도가 층의 현탁 상태를 유지하기에 충분하다면 이들중 하나 이상이 유동층으로 직접 도입될 수 있다. 예를 들면, 재순환 스트림은 개별적으로 반응기내에 도입될 수 있는 액체 및 기상 스트림으로 분리될 수 있다.
- <47> 본 발명의 개선된 공정을 실시하는데 있어서, 분배 플레이트 아래 반응기내의 기상 및 액상 혼합물을 포함하는 재순환 스트림을, 액상 및 재순환 기상을 둘다 포함하는 스트림을 제조하는 조건하에서 상기 두 상을 개별적으로 주입시킴으로써 생성시킨다.
- <48> 본 발명의 잇점은 폴리올레핀의 제조에만 국한되지는 않는다. 따라서, 본 발명을 기상 유도층에서 수행되는 임의의 발열 반응과 관련하여 실시할 수 있다. 다른 공정에서 응축식으로 작동시키는 공정의 장점은 일반적으로 재순환 스트림의 이슬점이 유동층 내부의 반응 온도에 근접하도록 증가시킨다. 주어진 이슬점에서, 공정의 장점은 반응기로 되돌아가는 재순환 스트림내의 액체의 백분율에 따라 증가시킬 수 있다. 본 발명은 공정에서 사용되는 액체의 높은 백분율을 허용한다.
- <49> 본 발명의 방법에 의해서 중합체를 제조하기에 특히 적합한 기상 유도층 반응기는 첨부된 도면에 가장 잘 예시되어 있는데, 일반적으로 도 1에서 숫자 10으로 나타낸다. 도 1에 나타난 반응 시스템은 단지 예시하기 위한 것이라는 것을 알아야 한다. 본 발명은 임의의 종래의 유동층 반응 시스템에 매우 적합하다.
- <50> 도 1을 보면, 반응기(10)는 반응대역(12) 및 프리보드 대역(이 경우에는 또한 속도 감소 대역(14)임)을 포함한다. 반응대역(12)의 높이 대 직경의 비는 목적하는 생산량 및 체류 시간에 따라 달라질 수 있다. 반응대역(12)은 증대되는 중합체 입자, 존재하는 생성된 중합체 입자 및 소량의 촉매를 포함하는 유동층을 포함한다. 반응대역(12)내의 유동층은 일반적으로 공급재 및 재순환 유체로 만들어지는 유동 매질 또는 재순환 스트림(16)에 의해 지지된다. 재순환 스트림은 반응대역(12)내에서의 균일한 유동화 및 유동층의 지지를 보조하는, 반응기의 저부에 있는 분배 플레이트(18)를 통해 반응기로 들어간다. 반응대역(12)의 유동층을 현탁 상태 및 실행가능한 상태로 유지하기 위해서, 반응기를 통해 유동하는 기체의 표면 기체 유속은 일반적으로 유동화에 필요한 최소 유동 속도를 초과한다.
- <51> 반응대역(12)내의 중합체 입자는 국소적인 "열점(hot spot)"의 형성을 방지하고 유동층을 통해 촉매 입자를 포획 및 분배시키는 것을 돕는다. 공정 개시점에서, 재순환 스트림(16)을 도입시키기 전에 반응기(10)를 중합체 입자의 기체로 채운다. 이들 중합체 입자는 바람직하게는 제조되는 새로운 중합체 입자와 동일하지만, 상이하다면, 이들은 재순환이 개시되고 촉매가 유동하고 반응이 확립된 후 새롭게 생성된 첫번째 생성물과 함께 회수된다. 이들 혼합물은 일반적으로는 또다른 처리를 위한 이후의 기본적으로 새로운 생성물과는 구별된다. 본 발명의 개선된 방법에서 사용되는 촉매는 통상적으로 산소에 민감하므로, 촉매를 저장된 촉매에 불활성인 기체, 예를 들면 질소 또는 아르곤을 포함하나 여기에 국한되지는 않는 기체 불활성하에서 촉매 저장고(20)에 저장하는 것이 바람직하다.
- <52> 재순환 스트림(16)이 반응기(10)내로 들어가고 반응기를 통과하는 속도를 빠르게 함으로써 반응대역(12)내의 유동층의 유동화를 달성한다. 전형적으로 작동중에, 재순환 스트림(16)의 속도는 공급재가 재순환 스트림(16)내로 도입되는 속도의 약 10 내지 50 배이다. 재순환 스트림(16)의 이러한 높은 속도는 반응대역(12)에서 유동층을 유동화 상태로 현탁시키고 혼합시키는데 필요한 표면 기체 속도를 제공한다.
- <53> 유동층은 격렬하게 비등하는 액체의 외관과 유사한 외관을 갖고, 유동층을 통한 기체의 삼출 및 발포로 인해 개별적으로 움직이는 조밀한 입자 덩어리를 갖는다. 재순환 스트림(16)이 반응대역(12)에서 유동층을 통과함에 따라, 압력 강하가 생긴다. 이 압력 강하는 반응대역(12)내의 유동층의 종량을 반응대역(12)의 단면적으로 나눈 것보다 약간 크거나 같으므로, 압력 강하는 반응기의 구조에 따라 달라지게 된다.
- <54> 도 1을 다시 살펴보면, 제조용 공급재가 지점(22)에서(이에 국한되지는 않음) 재순환 스트림(16)으로 들어간다. 기체 분석기(24)가 재순환 스트림 라인(16)으로부터 기체 샘플을 수용하고 여기를 통과하는 재순환 스트림(16)의 조성을 모니터링한다. 기체 분석기(24)는 또한 재순환 스트림 라인(16) 및 공급재의 조성을 조절하여 반응대역(12)내의 재순환 스트림(16)의 조성을 정상 상태로 유지시킨다. 기체 분석기(24)는 통상적으로 프리보드 대역(14)과 열 교환기(26) 사이의 지점, 바람직하게는 압축기(28)와 열 교환기(26) 사이의 지점에서 재순환 스트림 라인(16)으로부터 취해진 샘플을 분석한다.
- <55> 재순환 스트림(16)은 본 중합 방법에 의해 발생된 열을 흡수하면서 반응대역(12)을 통해 위로 향한다. 반응대역(12)에서 반응하지 않은 재순환 스트림(16) 부분은 반응대역(12)을 빠져나와 속도 감소 대역 또는 프리보드 대역(14)을 통과한다. 전술한 바와 같이, 상기 속도 감소 대역(14)에서, 다량의 비

말동반된 중합체가 떨어져 반응대역(12)내의 유동층으로 되돌아감으로써 고체 중합체 입자가 재순환 스트림 라인(16)으로 운반되는 것을 감소시킨다. 일단 프리보드 대역(14) 위의 반응기로부터 회수된 재순환 스트림(16)이 압축기(28)에서 압축되고 열 교환기(26)를 통과하고, 이때 중합 반응 및 기체 압축으로 인해 발생한 열이 재순환 스트림(16)으로부터 제거된 후에 재순환 스트림(16)이 반응기(10)내의 반응대역(12)으로 되돌아간다. 열 교환기(26)는 통상적인 유형이고 재순환 스트림 라인(16)내에 수직 또는 수평으로 위치될 수 있다. 본 발명의 또다른 실시태양에서, 재순환 스트림 라인(16)내에 하나이상의 열 교환 대역 또는 압축 대역이 포함될 수 있다.

<56> 도 1을 다시 살펴보면, 열 교환기(26)에 존재하는 재순환 스트림(16)은 반응기(10)의 저부로 되돌아간다. 바람직하게는, 유체 유동 편향기(30)는 기체 분배 플레이트(18) 아래에 있다. 유체 유동 편향기(30)는 중합체가 고체 덩어리로 침강하는 것을 방지하고 분배 플레이트(18) 아래의 재순환 스트림(16)내에서의 액체 및 중합체 입자의 비말동반을 유지한다. 유체 유동 편향기 플레이트의 바람직한 유형은 환상 디스크 형태이고 예를 들면 미국 특허 제 4,933,149 호에 기술된 유형이다. 환상 디스크형을 사용하면 중심 상향 및 주변 외향 유동 둘다가 제공된다. 중심 상향 유동은 저부 헤드에서의 액체 소적의 비말동반을 보조하고 주변 외향 유동은 저부 헤드에서의 중합체 입자의 뭉침의 최소화를 보조한다. 분배 플레이트(18)는 재순환 스트림(16)을 확산시켜, 스트림이 중심에 배치된 상향 이동하는 스트림 또는 젯트로서 반응대역(12)으로 들어가서 반응대역(12)에서의 유동층의 유동화를 방해하는 것을 방지한다.

<57> 유동층의 온도는 입자의 점착 온도에 따라 달라지지만 기본적으로는 (1) 중합 속도 및 부수되는 열 발생 속도를 조절하는 촉매 활성 및 촉매 주입 속도; (2) 반응기에 도입되는 재순환 및 제조용 스트림의 온도, 압력 및 조성; 및 (3) 유동층을 통과하는 재순환 스트림의 부피의 3가지 요인에 따라 달라진다. 재순환 스트림과 함께 또는 전술한 개별적인 도입에 의해 층에 도입되는 액체의 양은 특히 온도에 영향을 미치는데, 왜냐하면 액체가 반응기내에서 증발하여 유동층의 온도를 낮추기 때문이다. 통상적으로 촉매 첨가 속도를 조절하여 중합체 제조 속도를 조절한다.

<58> 바람직한 실시태양에서, 연속적으로 반응열을 제거함으로써 반응대역(12)내의 유동층의 온도를 정상 상태로 일정하게 유지한다. 반응대역(12)의 정상 상태는 공정에서 발생한 열의 양이 제거된 열의 양과 균형을 이룰때 일어난다. 이 정상 상태는 중합 공정으로 들어가는 물질의 총량이 제거되는 중합체 및 기타 물질의 양과 균형을 이루는 것이 요구된다. 결과적으로, 공정중 임의의 주어진 지점에서 온도, 압력 및 조성이 시간에 따라 일정하다. 그러나, 반응대역(12)내의 대부분의 유동층내에는 현저한 온도 구배가 없지만, 기체 분배 플레이트(18)위의 영역내의 반응대역(12)내 유동층의 저부에는 온도 구배가 있다. 상기 구배는 반응기(10)의 저부에서 분배 플레이트(18)를 통해 들어가는 재순환 스트림(16)의 온도와 반응대역(12)내의 유동층의 온도차로 인한 것이다.

<59> 반응기(10)가 효율적으로 작동되려면 재순환 스트림(16)의 우수한 분배가 요구된다. 증대되는 또는 형성된 중합체 및 촉매 입자는 유동층 외부에서 침강된다면, 중합체의 융합이 일어날 수 있다. 이로 인해, 극한 경우에는, 반응기 전체에 고체 덩어리가 생성될 수 있다. 상업적인 크기의 반응기는 수천 파운드 또는 킬로그램의 중합체 고체를 임의의 주어진 지점에서 함유한다. 이러한 규모의 중합체 고체 덩어리를 제거하는 일은 매우 어렵고 상당한 노력 및 긴 시간이 필요하다. 유동 벌크 밀도 측정법을 사용하여 안정한 작동 조건을 결정함으로써 반응기(10)의 반응대역(12)에서 유동화 및 유동층의 지지가 유지되는 개선된 중합 공정을 수행할 수 있다.

<60> 바람직한 실시태양에서, 주어진 등급의 중합체 및/또는 촉매 조성물의 유동 벌크 밀도 변화를 사용하여 공정 조건 및 장치 설계를 최적화한다. 유동 벌크 밀도는 반응기의 중앙 고정부를 가로질러 위쪽에서 측정된 압력 강하 대 상기 고정부의 높이의 비이다. 이는 반응기 고정부의 임의의 지점에서의 국소화 벌크 밀도보다 크거나 작을 수 있는 평균 값이다. 당해 분야의 숙련자들에게 알려진 특정 조건하에서, 국소화 총 벌크 밀도보다 크거나 작은 평균 값을 측정할 수도 있다는 것을 이해해야 한다.

<61> 출원인은 응축성 성분의 농도가 층을 통해 유동하는 기상 스트림에서 증가함에 따라, 농도가 더욱 증가하는 경우 동일한 지점이 공정 실패 위험이 있는 지점 위에 도달할 수 있다는 것을 발견하였다. 이 지점은 기체내의 응축성 유체 농도가 증가하면서 유동 벌크 밀도가 비가역적으로 감소함을 특징으로 한다. 반응기로 들어가는 재순환 스트림의 액체 함량은 직접적인 관련이 없을 수 있다. 유동 벌크 밀도의 감소는 일반적으로 최종 생성물 과립의 침강 벌크 밀도에 상응하는 변화가 없이 일어난다. 따라서 유동 벌크 밀도가 감소하는 것으로 알 수 있는 유동화 거동의 변화는 중합체 입자 특성의 임의의 영구적인 변화를 포함하지는 않는다.

<62> 유동 벌크 밀도가 감소할때의 기체 응축성 유체 농도는 생성된 중합체의 유형 및 기타 공정 조건에 따라 달라진다. 주어진 유형의 중합체 및 기타 공정 조건에서 기체의 응축성 유체 농도가 증가함에 따른 유동 벌크 밀도를 모니터링함으로써 상기 기체 응축성 유체 농도를 알 수 있다.

<63> 유동 벌크 밀도(FBD)는 기체에서의 응축성 유체 농도, 예를 들면 반응기를 통해 유동하는 기체의 표면 속도 이외에도 크기, 밀도 및 침강 벌크 밀도(SBD)와 같은 입자 특성뿐만 아니라 기체 밀도, 속도, 온도 및 압력에 따라 달라진다. 따라서, 기체 응축성 유체 농도 변화에 기인하는 유동 벌크 밀도의 변화를 측정하는 시험에서, 기타 조건에서의 현저한 변화는 피해야 한다. 따라서, 유동 벌크 밀도를 결정하고 총 불안정성에 영향을 미치는 기타 변수를 모니터링하는 것은 본 발명의 범주안에 들어간다. 이러한 본 발명의 목적을 위해서, 유동 벌크 밀도의 모니터링 또는 유지는 유동 벌크 밀도에 영향을 미치거나 유동 벌크 밀도를 결정하는데 사용되는 전술한 변수를 모니터링하거나 유지하는 것을 포함한다.

<64> 유동 벌크 밀도가 약간 작아지는 것은 제어 손실없이 순응될 수 있으나, 기체 조성, 또는 또한 이슬점을 증가시키는 기타 변수에서의 추가의 변화는 유동 벌크 밀도의 비가역적 감소, 반응기 층에서의 "열점"의 생성, 융합된 응집체의 생성 및 반응기의 갑작스런 중지를 수반할 수 있다.

<65> 유동 벌크 밀도의 감소와 직접 관련있는 기타 실제적인 결과에는 고정 부피 반응기 배출 시스템의 감소된 중합체 용량 및 일정한 중합체 생산율에서 감소된 중합체/촉매 반응기 체류 시간이 포함된다. 주어진 촉매에서, 후자는 촉매 생산성을 감소시키고 중합체 생성물내의 촉매 잔여물의 수준을 증가시킬 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 주어진 목적 반응기 생산율 및 관련 냉각 장치상에서 기체내의 응축성

유체 농도를 최소로 하는 것이 바람직하다.

<66> 상기 유동 벌크 밀도 변수를 사용하여 안정한 작동 조건을 정할 수 있다. 일단 적합한 조성물이 결정되면, 조성물을 보다 큰 정도로 냉각시킴으로써 상기 조성물을 사용하여 재순환 스트림을 위한 보다 높은 냉각 용량을 달성할 수 있다(총 불안정성에 영향을 미치지 않음). 중합불가능한 응축성 물질을 적당량으로 특정 등급으로 첨가하여 이렇게 결정된 안정한 작동 대역에 머무름으로써 유동층의 우수한 조건을 유지하면서 높은 반응기 생산성을 달성할 수 있다. 높은 반응기 생산성을 공정 동안에 달성시키거나, 장치 설계 관점에서는, 큰 용량 장치를 비교적 작은 반응기 직경을 갖도록 설계하거나, 반응기 크기를 변화시키지 않고도 큰 용량을 제공하도록 기존의 반응기를 개량할 수 있다.

<67> 허용가능한 유동 벌크 밀도 변화에 의해 정의되는 경계안에 있는 높은 반응기 생산성에서 유동층 파괴로 인한 상당량의 덩어리 또는 시이트 형성을 회피하면서도 전형적으로는 약 15%, 18%, 20%, 22%, 25%, 27%, 30%, 또는 35%보다 많거나 이보다 상당히 많은 응축된 액체의 양을 축적할 수 있음이 밝혀졌다. 응축된 액체의 양은 재순환 스트림 또는 유동화 매질의 총 중량을 기준으로 15 내지 50 중량%의 범위이고, 바람직하게는 약 20 내지 50 중량%보다 크고, 더욱 바람직하게는 20 내지 약 40 중량%이고, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 40 중량%이다.

<68> 바람직하게는 분배 플레이트에 교란을 일으키지 않는 유동층의 일부로부터 압력차 측정법을 이용하여 유동 벌크 밀도를 관찰한다. 통상적으로, 분배 플레이트로부터 멀리 떨어져서 측정된 상부 유동 벌크 밀도를 안정한 대조값으로 이용하면서, 층의 하부에서의 유동 벌크 밀도 변화를 측정하여 분배 플레이트상의 층 파괴를 알 수 있지만, 현재 놀랍게도 상부 유동 벌크 밀도의 변화는 스트림 조성의 변화와 관련이 있고 이를 사용하여 안정한 작동 대역을 찾고 정의할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

<69> 본원에서 정의된 벌크 밀도 함수(Z)는 하기와 같다:

$$Z = \left[\frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_{s-p_g}) / \rho_s} \right]$$

<71> 상기식에서, ρ_{bf} 는 유동 벌크 밀도이고, ρ_{bs} 는 침강 벌크 밀도이고, ρ_g 는 기체 밀도이고, ρ_s 는 고체 (수지) 밀도이다. 벌크 밀도 함수(Z)를 공정 및 생성물 측정으로부터 계산할 수 있다.

<72> 또다른 실시태양에서, 벌크 밀도 함수(Z)는 하기와 같이 정의된다:

$$Z \leq \left[\frac{0.59 - \rho_g / \rho_{bs}}{1 - \rho_g / \rho_s} \right]$$

<74> 상기식에서, ρ_{bf} 는 유동 벌크 밀도이고, ρ_{bs} 는 침강 벌크 밀도이고, ρ_g 는 기체 밀도이고, ρ_s 는 고체 (수지) 밀도이다.

<75> 본 발명에서, 벌크 밀도 함수(Z)를 X 및 Y에 대한 계산값을 기준으로 하기 표 A 및 B에 나타난 대략적인 최소치 및 한계값보다 크도록 유지시킴으로써 유동화 파괴를 피한다.

<76> 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위의 목적을 위해서는 X 및 Y를 하기 식에 따라 정의한다:

$$X = \text{LOG} \left[\frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[\frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_{s-p_g})}{\rho_s \mu^2} \right]$$

<79> 상기식에서, d_p 는 중량 평균 입경이고, g 는 중력 가속도(9.805 m/sec^2)이고, U_o 는 기체 표면 속도이고, μ 는 기체 점도이다.

<80> 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위의 목적을 위해서는, 벌크 밀도 함수의 산정된 한계값은 상기 수학식을 사용하여 계산된 X 및 Y 함수의 값을 기준으로 한다. 산정된 한계값은 X 및 Y의 계산값을 사용하여 표 A 및/또는 B로부터 결정된 값이다.

<81> 표 A는 X 및 Y의 범위에 대한 벌크 밀도 함수의 한정된 한계값이다. 표 B는 X 및 Y의 바람직한 범위에 대한 벌크 밀도 함수의 계산된 한계값이다.

<82> 표 A 및/또는 B가 X 및 Y에 대한 선택된 값만을 나타내는 반면, 당분야에 숙련자들은 일반적으로 상응하는 Z의 한계값을 수득하기 위해 X 및 Y값을 외삽할 필요가 있음을 인식할 것이다.

- <83> 바람직한 실시태양에서, 벌크 밀도 함수(Z)는 X 및 Y 에 대한 값을 사용하여 표 A 및/또는 B에서 제공된 값 이상이거나, 더 바람직하게는 더 큰 값으로 유지된다.
- <84> 다른 실시태양에서, 벌크 밀도 함수(Z)는 표 A 및 B에서 결정된 벌크 밀도 함수의 한계값보다 1% 더 큰 값, 보다 바람직하게는 2% 더 큰 값, 보다 더 바람직하게는 4% 더 큰 값, 및 가장 바람직하게는 5% 더 큰 값으로 유지된다.
- <85> 다른 실시태양에서, 벌크 밀도 함수(Z)는 약 0.2 내지 약 0.7의 범위, 바람직하게는 약 0.3 내지 약 0.6의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.4 내지 약 0.6보다 큰 범위이다.
- <86> 입경(d_p)은 100 내지 3000 마이크로, 바람직하게는 약 500 내지 2500 마이크로, 보다 바람직하게는 약 500 내지 2000 마이크로, 가장 바람직하게는 500 내지 1500 마이크로인 범위일 수 있다.
- <87> 기체 점도(μ)는 약 0.01 내지 약 0.02센티포이즈(cp), 바람직하게는 0.01 내지 0.18cp, 가장 바람직하게는 0.011 내지 약 0.015cp의 범위일 수 있다.
- <88> 침강 벌크 밀도(SBD) 또는 (ρ_{bs})는 약 10 내지 35lb/ft³(160.2 내지 561kg/m³), 바람직하게는 약 12 내지 35lb/ft³(193 내지 561kg/m³), 보다 바람직하게는 약 14 내지 32lb/ft³(224.3 내지 513kg/m³), 가장 바람직하게는 약 15 내지 30lb/ft³(240.3 내지 481kg/m³)의 범위일 수 있다.
- <89> 기체 밀도(ρ_g)는 약 0.5 내지 약 4.8lb/ft³(8 내지 77kg/m³), 바람직하게는 약 1 내지 4lb/ft³(16 내지 64.1kg/m³), 보다 바람직하게는 약 1.1 내지 약 4lb/ft³(17.6 내지 64.1kg/m³), 가장 바람직하게는 약 1.2 내지 3.6lb/ft³(19.3 내지 57.9kg/m³)의 범위일 수 있다.
- <90> 고체 수지 밀도(ρ_s)는 0.86 내지 약 0.97g/cc, 바람직하게는 0.87 내지 약 0.97g/cc, 보다 바람직하게는 0.875 내지 약 0.970g/cc, 가장 바람직하게는 0.88 내지 약 0.97g/cc의 범위일 수 있다. 반응기 온도는 60 내지 120℃, 바람직하게는 60 내지 115℃, 가장 바람직하게는 70 내지 110℃의 범위일 수 있다.
- <91> 반응기 압력은 100 내지 1000psig(689.5 내지 6895kPag), 바람직하게는 약 150 내지 600psig(1034 내지 4137kPag), 보다 바람직하게는 200 내지 약 500psig(1379 내지 3448kPag), 가장 바람직하게는 250 내지 400psig(1724 내지 2758kPag)일 수 있다.

[표 A]

한계 벌크 밀도 함수

| Y | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 7.5 | 8.0 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X | | | | | | | | | | | | | |
| 0.3 | 0.411 | | | | | | | | | | | | |
| 0.4 | 0.403 | | | | | | | | | | | | |
| 0.5 | 0.393 | | | | | | | | | | | | |
| 0.6 | 0.381 | | | | | | | | | | | | |
| 0.7 | 0.367 | 0.460 | | | | | | | | | | | |
| 0.8 | 0.351 | 0.450 | | | | | | | | | | | |
| 0.9 | 0.332 | 0.437 | | | | | | | | | | | |
| 1.0 | 0.311 | 0.422 | 0.522 | | | | | | | | | | |
| 1.1 | 0.289 | 0.404 | 0.510 | | | | | | | | | | |
| 1.2 | 0.265 | 0.384 | 0.496 | | | | | | | | | | |
| 1.3 | 0.239 | 0.361 | 0.480 | | | | | | | | | | |
| 1.4 | 0.214 | 0.336 | 0.460 | 0.561 | | | | | | | | | |
| 1.5 | 0.188 | 0.309 | 0.438 | 0.546 | | | | | | | | | |
| 1.6 | | 0.281 | 0.413 | 0.529 | | | | | | | | | |
| 1.7 | | 0.252 | 0.386 | 0.508 | 0.598 | | | | | | | | |
| 1.8 | | 0.223 | 0.353 | 0.484 | 0.582 | | | | | | | | |
| 1.9 | | | 0.324 | 0.457 | 0.563 | | | | | | | | |
| 2.0 | | | 0.291 | 0.427 | 0.541 | 0.620 | | | | | | | |
| 2.1 | | | 0.258 | 0.394 | 0.516 | 0.602 | | | | | | | |
| 2.2 | | | 0.226 | 0.360 | 0.487 | 0.581 | | | | | | | |
| 2.3 | | | | 0.324 | 0.455 | 0.557 | 0.633 | | | | | | |
| 2.4 | | | | 0.288 | 0.421 | 0.529 | 0.614 | | | | | | |
| 2.5 | | | | 0.252 | 0.384 | 0.497 | 0.590 | | | | | | |
| 2.6 | | | | | 0.346 | 0.462 | 0.563 | 0.635 | | | | | |
| 2.7 | | | | | 0.307 | 0.425 | 0.533 | 0.614 | | | | | |
| 2.8 | | | | | 0.270 | 0.385 | 0.499 | 0.588 | | | | | |
| 2.9 | | | | | | 0.339 | 0.461 | 0.559 | 0.628 | | | | |
| 3.0 | | | | | | 0.299 | 0.422 | 0.526 | 0.605 | | | | |
| 3.1 | | | | | | 0.261 | 0.381 | 0.490 | 0.577 | 0.641 | | | |
| 3.2 | | | | | | | 0.339 | 0.451 | 0.546 | 0.619 | | | |
| 3.3 | | | | | | | 0.298 | 0.410 | 0.511 | 0.593 | | | |
| 3.4 | | | | | | | 0.259 | 0.368 | 0.473 | 0.564 | 0.631 | | |
| 3.5 | | | | | | | | 0.325 | 0.433 | 0.531 | 0.608 | | |
| 3.6 | | | | | | | | 0.284 | 0.391 | 0.494 | 0.580 | 0.643 | |
| 3.7 | | | | | | | | 0.245 | 0.348 | 0.455 | 0.549 | 0.621 | |
| 3.8 | | | | | | | | | 0.306 | 0.413 | 0.514 | 0.595 | 0.653 |
| 3.9 | | | | | | | | | 0.266 | 0.371 | 0.476 | 0.566 | 0.633 |
| 4.0 | | | | | | | | | | 0.328 | 0.435 | 0.532 | 0.609 |
| 4.1 | | | | | | | | | | 0.287 | 0.393 | 0.496 | 0.581 |
| 4.2 | | | | | | | | | | 0.247 | 0.350 | 0.456 | 0.550 |
| 4.3 | | | | | | | | | | | 0.308 | 0.415 | 0.515 |
| 4.4 | | | | | | | | | | | 0.267 | 0.372 | 0.477 |
| 4.5 | | | | | | | | | | | | 0.329 | 0.436 |
| 4.6 | | | | | | | | | | | | 0.288 | 0.394 |

[표 B]

바람직한 범위의 한계 벌크 밀도 함수

| Y | 4.00 | 4.25 | 4.50 | 4.75 | 5.00 | 5.25 | 5.50 | 5.75 | 6.00 | 6.25 | 6.50 | 6.75 | 7.00 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| X | | | | | | | | | | | | | |
| 2.00 | 0.541 | 0.584 | | | | | | | | | | | |
| 2.05 | 0.529 | 0.574 | | | | | | | | | | | |
| 2.10 | 0.516 | 0.562 | | | | | | | | | | | |
| 2.15 | 0.502 | 0.550 | 0.592 | | | | | | | | | | |
| 2.20 | 0.487 | 0.537 | 0.581 | | | | | | | | | | |
| 2.25 | 0.472 | 0.524 | 0.569 | | | | | | | | | | |
| 2.30 | 0.455 | 0.509 | 0.557 | 0.598 | | | | | | | | | |
| 2.35 | 0.438 | 0.493 | 0.543 | 0.587 | | | | | | | | | |
| 2.40 | 0.420 | 0.477 | 0.529 | 0.574 | | | | | | | | | |
| 2.45 | 0.402 | 0.460 | 0.513 | 0.561 | 0.602 | | | | | | | | |
| 2.50 | 0.384 | 0.442 | 0.497 | 0.547 | 0.590 | | | | | | | | |
| 2.55 | | 0.424 | 0.480 | 0.532 | 0.577 | | | | | | | | |
| 2.60 | | 0.405 | 0.462 | 0.515 | 0.563 | 0.605 | | | | | | | |
| 2.65 | | 0.386 | 0.444 | 0.499 | 0.548 | 0.592 | | | | | | | |
| 2.70 | | | 0.425 | 0.481 | 0.533 | 0.579 | | | | | | | |
| 2.75 | | | 0.405 | 0.463 | 0.516 | 0.564 | 0.601 | | | | | | |
| 2.80 | | | 0.385 | 0.444 | 0.499 | 0.549 | 0.588 | | | | | | |
| 2.85 | | | | 0.424 | 0.480 | 0.533 | 0.574 | 0.609 | | | | | |
| 2.90 | | | | 0.404 | 0.461 | 0.515 | 0.559 | 0.597 | | | | | |
| 2.95 | | | | 0.384 | 0.442 | 0.497 | 0.543 | 0.583 | | | | | |
| 3.00 | | | | | 0.422 | 0.478 | 0.526 | 0.568 | 0.605 | | | | |
| 3.05 | | | | | 0.401 | 0.459 | 0.509 | 0.553 | 0.591 | | | | |
| 3.10 | | | | | 0.381 | 0.439 | 0.490 | 0.536 | 0.577 | 0.612 | | | |
| 3.15 | | | | | | 0.418 | 0.471 | 0.519 | 0.562 | 0.599 | | | |
| 3.20 | | | | | | 0.398 | 0.451 | 0.501 | 0.546 | 0.585 | | | |
| 3.25 | | | | | | 0.377 | 0.431 | 0.482 | 0.529 | 0.571 | 0.607 | | |
| 3.30 | | | | | | | 0.410 | 0.462 | 0.511 | 0.555 | 0.593 | | |
| 3.35 | | | | | | | 0.389 | 0.442 | 0.493 | 0.539 | 0.579 | 0.613 | |
| 3.40 | | | | | | | | 0.422 | 0.473 | 0.521 | 0.564 | 0.601 | |
| 3.45 | | | | | | | | 0.401 | 0.453 | 0.503 | 0.548 | 0.587 | |
| 3.50 | | | | | | | | 0.379 | 0.433 | 0.484 | 0.531 | 0.572 | 0.608 |
| 3.55 | | | | | | | | | 0.412 | 0.464 | 0.513 | 0.556 | 0.594 |
| 3.60 | | | | | | | | | 0.391 | 0.444 | 0.494 | 0.540 | 0.580 |
| 3.65 | | | | | | | | | | 0.423 | 0.475 | 0.522 | 0.565 |
| 3.70 | | | | | | | | | | 0.402 | 0.455 | 0.504 | 0.549 |
| 3.75 | | | | | | | | | | 0.381 | 0.434 | 0.485 | 0.532 |
| 3.80 | | | | | | | | | | | 0.413 | 0.465 | 0.514 |
| 3.85 | | | | | | | | | | | 0.392 | 0.445 | 0.495 |
| 3.90 | | | | | | | | | | | | 0.424 | 0.476 |
| 3.95 | | | | | | | | | | | | 0.403 | 0.456 |
| 4.00 | | | | | | | | | | | | 0.382 | 0.435 |

<94>

유리하게는, 냉각 용량이, 반응기 주입구 조건으로부터 반응기 출구 조건으로의 재순환 스트림의 엔탈피 변화가 40Btu/lb(22cal/g) 이상, 바람직하게는 50 Btu/lb(27cal/g)이고, 시간(hr)당 중합체의 파운드중량(lbs)/반응기 단면적 ft^2 로 표시되는 반응기 생산성이 500lb/hr $\cdot ft^2$ (2441kg/hr $\cdot m^2$), 특히 600lb/hr $\cdot ft^2$ (2929kg/hr $\cdot m^2$)이 되기에 충분하도록, 재순환 스트림은 냉각되어 반응기를 통해 일정한 속도로 통과한다. 바람직하게는, 스트림의 액체 및 기체 성분이 반응기 분배 플레이트 아래의 혼합물에 첨가된다. 이 반응기 생산성은 유동층의 높이에 시공 수득량을 곱한 것과 같다.

<95>

본 발명의 바람직한 실시태양에서, 상기 중합 방법의 반응기 냉각 용량의 증가 잇점을 수득하기 위해 반응기(10)로 도입되는 액체를 증발시킨다. 종종 다량의 액체는 종종에 존재하는 기계적 힘에 의해 파괴될 수 없는 응집체의 형성을 촉진하여, 잠재적으로 탈유동화, 층 붕괴 및 반응기 정지에 이르게 할 수 있다. 또한, 액체의 존재는 국소적인 층 온도에 영향을 미치고, 일정한 성질을 갖는 중합체의 제조 공정능에 영향을 미치는데, 이는 이 공정이 본질적으로 층 전체에 온도가 일정할 것을 요구하기 때문이다. 이런 이유로, 주어진 조건하에 유동층에 도입되는 액체의 양은, 분배 플레이트를 통한 재순환 스트림의 유입과 연관된 기계적 힘이 액체-입자 상호작용에 의해 형성된 응집체를 파괴하기에 충분한 유동

층의 하부 영역에서 증발하는 양을 크게 초과하지 않아야 한다.

- <96> 본 발명에서는, 층을 통해 유동하는 기체의 조성과 관련된 한계 조건을 정의함으로써, 유동층의 생성물 입자의 주어진 조성 및 물성, 및 달리 주어진 또는 연관된 반응기 및 재순환 조건 하에서 실행 가능한 유동층이 높은 냉각 수준에서 유지될 수 있음이 발견되었다.
- <97> 어떤 이론에도 얽매이지 않기를 바라지만, 출원인은 관찰된 유동 벌크 밀도의 감소는 유동층 내부에서의 조밀한 미립상의 팽창 및 기포 거동의 변화를 반영할 수 있음을 제안한다.
- <98> 다시 도 1을 설명하자면, 경우에 따라 사용되는 촉매에 의존하는 촉매 활성화제는 일반적으로 열 교환기(26)의 하류에서 첨가된다. 촉매 활성화제는 디스펜서(32)에서 재순환 스트림(16)으로 도입될 수 있다. 그러나, 본 발명의 개선된 공정은 촉매 활성화제 또는 촉매 촉진제와 같은 임의의 다른 필요한 성분의 주입 위치에 대해 제한되지 않는다.
- <99> 촉매 저장기로부터 촉매를, 기체 분배 플레이트(18)위의 한 지점(34)에서 바람직한 속도로 유동층 반응대역(12)으로 간헐적으로 또는 연속적으로 주입할 수 있다. 상기 개시된 바와 같은 바람직한 실시태양에서, 유동층(12)내부에서 중합체 입자와의 혼합이 가장 잘 수행되는 지점에서 촉매를 주입한다. 몇몇 촉매는 매우 활성이 있으므로, 반응기(10)로의 바람직한 주입은 기체 분배 플레이트(18)의 하부가 아닌 상부이어야만 한다. 기체 분배 플레이트(18)의 하부 대역에서 촉매를 주입하면 이 대역에서 생성물을 중합시켜 궁극적으로 기체 분배 플레이트(18)를 막히게 할 것이다. 또한, 기체 분배 플레이트(18)의 상부에 촉매를 주입하면 촉매가 유동층(12)을 통해 균일하게 분배되는 것을 돕고, 따라서, 국소적인 높은 촉매 농도에 의한 "열점"의 형성을 배제하도록 도와준다. 바람직하게 반응대역(12)의 유동층의 하부에 주입하면, 균일한 분배를 제공하고 중합으로 인해 재순환 라인 및 열 교환기가 궁극적으로 막힐 수 있는 재순환 라인으로의 촉매 운반을 최소화한다.
- <100> 촉매를 주입하기 위한 다양한 기술, 예를 들면 개시내용이 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 3,779,712 호에 기술된 기술은 본 발명의 개선된 방법에서 사용될 수 있다. 질소와 같은 불활성 기체 또는 반응기 조건하에서 쉽게 휘발할 수 있는 불활성 액체를 사용하여 촉매를 유동층 반응대역(12)으로 이동시키는 것이 바람직하다. 재순환 스트림(16)중의 촉매 주입 속도 및 단량체 농도는 유동층 반응대역(12)에서 중합체의 생산율을 결정한다. 단순히 촉매 주입 속도를 조절함으로써 제조되는 중합체의 생산율을 조절할 수 있다.
- <101> 본 발명의 개선된 방법을 사용하는 반응기(10)의 바람직한 작동 방법에서는, 반응대역(12)의 유동층의 높이는 중합체 생성물의 형성과 일치하는 속도로 중합체 생성물의 일부분을 배출시킴으로써 유지된다. 반응기(10) 및 재순환 스트림(16)을 통한 임의의 온도 또는 압력 변화를 탐지하기 위한 기구는 반응대역(12)중의 유동층 조건의 변화를 모니터링하는데 유용하다. 또한, 이 기구는 촉매의 주입 속도 및/또는 재순환 스트림의 온도를 수동 또는 자동 조절하게 한다.
- <102> 반응기(10)의 작동시, 생성물은 배출 시스템(36)을 통해 반응기로부터 회수된다. 바람직하게는 중합체 생성물을 배출시킨 후, 유체를 중합체 생성물로부터 분리시킨다. 이 유체는 지점(38)에서는 기체로서 및/또는 지점(40)에서는 응축된 액체로서 재순환 스트림 라인(16)으로 돌아갈 수 있다. 중합체 생성물은 지점(42)에서 하류 처리로 보내진다. 중합체 생성물의 배출은 단지 한가지 구체적인 배출 방법을 예시하는 도 1에서 도시된 방법으로 한정되지 않는다. 다른 배출 시스템, 예를 들면 켄킨스 등의 미국 특허 제 4,543,399 호 및 제 4,588,790 호에 개시되고 청구된 것들을 이용할 수 있다.
- <103> 본 발명에 따르면, 재순환 스트림을 이슬점 아래로 냉각시켜 그 결과 생성된 재순환 스트림을 반응기로 되돌려보냄으로써 발열 중합 반응을 이용한 유동층 반응기에서 중합체 제조의 반응기 생산성을 증가시키는 방법을 제공한다. 15 중량%, 바람직하게는 20 중량% 보다 많은 액체를 함유한 재순환 스트림은 유동층을 원하는 온도로 유지시키기 위해 반응기로 재순환될 수 있다.
- <104> 본 발명의 방법에서, 재순환 스트림 또는 유동 매질의 냉각 용량은 재순환 스트림에 비발동반된 응축된 액체의 증발 및 유입되는 재순환 스트림의 온도와 유동층 온도간의 더 큰 온도차에 의해 매우 증가될 수 있다. 한 실시태양에서, 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체 생산물은 약 0.90 g/cc 내지 약 0.939 g/cc 범위의 밀도를 갖는다.
- <105> 바람직한 실시태양에서, 제조된 중합체, 단독중합체 또는 공중합체는 0.01 내지 5.0, 바람직하게는 0.5 내지 5.0의 MI 및 0.900 내지 0.930의 밀도를 갖는 필름 등급 수지; 또는 0.10 내지 150.0, 바람직하게는 4.0 내지 150.0의 MI 및 0.920 내지 0.939의 밀도를 갖는 주형 등급 수지; 또는 0.01 내지 70.0, 바람직하게는 2.0 내지 70.0의 MI 및 0.940 내지 0.970의 밀도를 갖는 고밀도 수지중에서 선택되고, 모든 밀도 단위는 g/cm³이고 용융 지수는 ASTM 1238 조건 E에 따라 결정되고 g/10분 단위를 갖는다.
- <106> 반응기 생산량이 미리 예견되지 않는다면, 목표 수지에 따라 상이한 재순환 조건이 적용될 수 있다.
- <107> 먼저, 예를 들어 재순환 스트림이 0.001 내지 0.60, 바람직하게는 0.30 내지 0.50의 부텐-1/에틸렌 몰비, 0.001 내지 0.50, 바람직하게는 0.08 내지 0.33의 4-메틸-펜텐-1/에틸렌 몰비, 0.001 내지 0.30, 바람직하게는 0.05 내지 0.20의 헥센/에틸렌 몰비 또는 0.001 내지 0.10, 바람직하게는 0.02 내지 0.07의 옥텐-1/에틸렌 몰비; 0.00 내지 0.4, 바람직하게는 0.1 내지 0.3의 수소/에틸렌 몰비; 및 3 내지 20몰%의 이소펜탄 또는 1.5 내지 10몰%의 이소헥산을 갖고, 재순환 스트림의 냉각 용량이 40Btu/lb 이상, 바람직하게는 50Btu/lb이상이거나, 15 중량%이상, 바람직하게는 20 중량%이상 응축되는 방법으로 필름 등급 수지를 제조할 수 있다.
- <108> 두 번째로, 재순환 스트림이 0.001 내지 0.60, 바람직하게는 0.10 내지 0.50의 부텐-1/에틸렌 몰비, 0.001 내지 0.50, 바람직하게는 0.08 내지 0.20의 4-메틸-펜텐-1/에틸렌 몰비, 0.001 내지 0.30, 바람직하게는 0.05 내지 0.12의 헥센/에틸렌 몰비 또는 0.001 내지 0.10, 바람직하게는 0.02 내지 0.04의 옥텐-1/에틸렌 몰비; 0.00 내지 1.6, 바람직하게는 0.3 내지 1.4의 수소/에틸렌 몰비; 및 3 내지 30몰%의

이소펜탄 또는 1.5 내지 15몰%의 이소헥산을 갖고, 재순환 스트림의 냉각 용량이 40Btu/lb 이상, 바람직하게는 50Btu/lb 이상이거나, 15중량% 이상, 바람직하게는 20중량%보다 많이 응축되는 방법을 사용하여 주형 등급 수지를 제조할 수 있다.

<109>

또한, 재순환 스트림이 0.001 내지 0.30, 바람직하게는 0.001 내지 0.15의 부텐-1/에틸렌 몰비, 0.001 내지 0.25, 바람직하게는 0.001 내지 0.12의 4-메틸-펜텐-1/에틸렌 몰비, 0.001 내지 0.15, 바람직하게는 0.001 내지 0.07의 헥센/에틸렌 몰비 또는 0.001 내지 0.05, 바람직하게는 0.001 내지 0.02의 옥텐-1/에틸렌 몰비; 0.00 내지 1.5, 바람직하게는 0.3 내지 1.0의 수소/에틸렌 몰비; 및 10 내지 40몰%의 이소펜탄 또는 5 내지 20몰%의 이소헥산을 갖고, 재순환 스트림의 냉각 용량이 60Btu/lb 이상, 바람직하게는 73Btu/lb, 가장 바람직하게는 약 75Btu/lb 보다 크고, 12중량% 이상, 바람직하게는 20중량%보다 많이 응축되는 방법에 의해 고밀도 등급 수지를 제조할 수 있다.

실시예

<110>

대표적인 장점과 그의 한계를 비롯하여 본 발명을 보다 잘 이해할 수 있도록 위해, 하기 실시예를 본 발명의 실시에서 수행되는 실제 시험과 관련하여 제공한다.

<111>

실시예 1

<112>

에틸렌 및 부텐을 함유한 공중합체를 제조하기 위해 유동 기상 반응기를 작동시켰다. 트리에틸 알루미늄으로 처리된 이산화규소에 함침시킨 염화 디에틸 알루미늄(염화 디에틸 알루미늄 대 테트라하이드로푸란의 몰비는 0.50이다) 및 트리-n-헥실 알루미늄(트리-n-헥실 알루미늄 대 테트라하이드로푸란의 몰비는 0.30이다)으로 환원시킨 테트라하이드로푸란, 염화 마그네슘 및 염화 티탄의 착체를 촉매로 사용한다. 활성화제는 트리에틸 알루미늄(TEAL)이다.

<113>

표 1 및 도 2에 설명된 자료는 더 높은 반응기 생산성을 수득하기 위해 필요한 추가의 냉각을 달성하기 위해 이소펜탄 양을 점진적으로 증가시키는 반응기 변수를 나타낸다. 본 실시예는 과량의 이소펜탄이 유동층에서 변화를 일으켜 궁극적으로 열점 및 응집체를 형성하여 유동층을 파괴하여 반응기를 정지시킴을 나타낸다. 이소펜탄의 농도가 증가할수록 유동 벌크 밀도가 감소되는 것은 총 유동화에서의 변화를 나타내고, 이는 또한 층 높이를 증가시킨다. 촉매 속도는 층의 양을 감소시키기 위해 감소되었다. 또한 이소펜탄 농도는 유동화층에서의 변화를 역전시키기 위해 감소되었다. 그러나, 이 시점에서, 비록 층 높이가 정상으로 회복되었지만, 층에서의 열점 및 응집체에 의해 수반되는 파괴는 비가역적이고 반응기는 정지되었다.

<114>

또한, 표 1의 자료로부터, 벌크 밀도 함수(Z)값이 계산된 한계값(X 및 Y의 함수에 대한 값 및 표 A 및 B를 기준으로 한다)보다 큰 값인 한, 반응기 작동은 안정한 것으로 볼 수 있었다. 일단 벌크 밀도 함수(Z)값이 산정된 한계값보다 작게 되면, 반응기 작동은 불안정해지고 정지되어야 했다.

[표 1]

| 시간(시) | 1 | 7 | 10 | 13 | 15 | 17 | 18 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 수지 용융 지수(dg/10분) | 1.01 | 1.04 | 1.03 | 1.12 | 1.09 | 1.11 | 1.11 |
| 수지 밀도(g/cc) | 0.9176 | 0.9183 | 0.9190 | 0.9190 | 0.9183 | 0.9193 | 0.9193 |
| 제순환 스트림 조성: | | | | | | | |
| 에틸렌 | 47.4 | 46.0 | 44.7 | 44.1 | 44.0 | 45.9 | 46.3 |
| 부텐-1 | 19.0 | 18.1 | 17.3 | 17.0 | 16.9 | 18.5 | 19.5 |
| 헥센-1 | | | | | | | |
| 수소 | 9.5 | 9.4 | 9.3 | 9.3 | 8.9 | 8.7 | 8.9 |
| 이소펜탄 | 8.0 | 10.8 | 13.7 | 15.1 | 15.4 | 14.3 | 13.2 |
| C ₆ 포화 탄화수소 | | | | | | | |
| 질소 | 14.3 | 13.9 | 13.3 | 12.8 | 13.2 | 11.2 | 10.7 |
| 에탄 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.4 | 1.4 |
| 메탄 | | | | | | | |
| C ₆ 포화 탄화수소 | | | | | | | |
| 제순환 기체 이슬점(°F) | 142.9 | 153.5 | 163.8 | 168.3 | 170.1 | 168.8 | 165.0 |
| 제순환 기체 이슬점(°C) | 61.6 | 67.5 | 73.2 | 75.7 | 76.7 | 76.0 | 73.9 |
| 반응기 유입 온도(°F) | 126.2 | 135.6 | 143.5 | 144.0 | 149.0 | 150.2 | 146.3 |
| 반응기 유입 온도(°C) | 52.3 | 57.6 | 61.9 | 62.2 | 65.0 | 65.7 | 63.5 |
| 제순환 기체중의 액체(중량%) | 11.4 | 12.1 | 14.3 | 17.4 | 14.5 | 11.6 | 12.3 |
| 반응기 온도(°F) | 182.4 | 182.1 | 182.7 | 182.8 | 183.1 | 184.8 | 185.2 |
| 반응기 온도(°C) | 83.6 | 83.4 | 83.7 | 83.8 | 83.9 | 84.9 | 85.1 |
| 반응기 압력(psig) | 311.9 | 311.5 | 314.2 | 313.4 | 314.7 | 313.5 | 312.6 |
| 반응기 압력(kPag) | 2150.5 | 2147.7 | 2166.3 | 2160.8 | 2169.8 | 2161.5 | 2155.3 |
| 반응기 표면 기체 속도(ft/sec) | 2.29 | 2.30 | 2.16 | 2.10 | 1.92 | 2.00 | 2.11 |
| 반응기 표면 기체 속도(m/sec) | 0.70 | 0.70 | 0.66 | 0.64 | 0.59 | 0.61 | 0.64 |
| 반응기 층 높이(ft) | 43.4 | 43.3 | 43.5 | 49.3 | 51.3 | 45.8 | 45.4 |
| 반응기 층 높이(m) | 13.2 | 13.2 | 13.3 | 15.0 | 15.6 | 14.0 | 13.8 |
| 수지 침강 벌크 밀도(lb/ft ³) | 30.1 | 30.2 | 30.2 | 30.2 | 30.0 | 29.9 | 29.9 |
| 수지 침강 벌크 밀도(kg/m ³) | 482.2 | 483.8 | 483.8 | 483.8 | 480.6 | 479.0 | 479.0 |
| 반응기 층 유동 벌크 밀도(lb/ft ³) | 18.9 | 19.6 | 18.1 | 17.8 | 17.2 | 16.4 | 15.8 |
| 반응기 층 유동 벌크 밀도(kg/m ³) | 302.8 | 314.0 | 290.0 | 285.2 | 275.5 | 262.7 | 253.1 |
| 시공 수득량(lb/hr · ft ³) | 9.6 | 9.5 | 9.3 | 8.5 | 6.6 | 7.1 | 7.3 |
| 시공 수득량(kg/hr · m ³) | 153.0 | 151.8 | 149.3 | 136.0 | 106.0 | 113.8 | 117.2 |
| 생산율(klb/hr) | 68.5 | 67.8 | 67.0 | 69.2 | 56.1 | 53.8 | 54.9 |
| 생산율(톤/hr) | 31.1 | 30.7 | 30.4 | 31.4 | 25.4 | 24.4 | 24.9 |
| 반응기 생산량(lb/hr · ft ³) | 415 | 411 | 406 | 419 | 340 | 326 | 332 |
| 반응기 생산량(kg/hr · m ³) | 2026 | 2006 | 1982 | 2045 | 1660 | 1591 | 1621 |
| 제순환 스트림 엔탈피 변화(Btu/lb) | 42 | 40 | 40 | 42 | 37 | 34 | 33 |
| 제순환 스트림 엔탈피 변화(cal/g) | 23 | 22 | 22 | 23 | 21 | 19 | 18 |
| 기체 밀도(lb/ft ³) | 1.82 | 1.89 | 1.98 | 2.01 | 2.03 | 2.03 | 2.00 |
| 기체 밀도(kg/m ³) | 29.1 | 30.2 | 31.7 | 32.2 | 32.6 | 32.5 | 32.1 |
| 기체 점도(cp) | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 |
| 입자 크기(인치) | 0.030 | 0.030 | 0.030 | 0.030 | 0.030 | 0.030 | 0.030 |
| 입자 크기(마이크론) | 762 | 762 | 762 | 762 | 762 | 762 | 762 |
| X 함수 | 3.11 | 3.13 | 3.12 | 3.12 | 3.09 | 3.10 | 3.12 |
| Y 함수 | 5.61 | 5.63 | 5.65 | 5.66 | 5.66 | 5.66 | 5.65 |
| 밀도 함수(Z) | 0.59 | 0.61 | 0.55 | 0.54 | 0.52 | 0.50 | 0.48 |
| 표 A 및 B* 한계값 | 0.51 | 0.50 | 0.51 | 0.51 | 0.52 | 0.52 | 0.51 |

* X 및 Y 함수에 대한 값을 기준으로 함; 표 A 및 B를 사용하여 한계값을 결정하였다.

<116> 또한, 2차 시행에서, 표 2 및 도 3은 이소펜탄의 농도가 점진적으로 증가함에 따라, 유동 벌크 밀도가 표 1에서 예상한 바와 같이 감소됨을 나타낸다. 그러나, 이번에는, 이소펜탄의 농도를 감소시킨 결과로서 유동 벌크 밀도가 점진적으로 증가되었다. 따라서, 이 경우에, 층에서의 유동화 변화는 회복가능하고 가역적이다.

<117> 표 2에서의 자료는 산정된 한계값(X 및 Y 함수값 및 표 A 및 B로부터 결정됨) 이상의 벌크 밀도 함수(Z) 값을 유지시키면 층 유동화에서의 변화가 안정적으로 유지됨을 나타낸다.

[표 2]

| 시간(시) | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 14 | 16 | 18 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 수지 용융 지수(dg/10분) | 0.92 | 0.99 | 1.08 | 1.02 | 1.05 | 1.09 | 1.11 | 1.05 | 0.98 |
| 수지 밀도(g/cc) | 0.9187 | 0.9184 | 0.9183 | 0.9181 | 0.9178 | 0.9177 | 0.9186 | 0.9184 | 0.9183 |
| 제순환 스트림 조성: | | | | | | | | | |
| 에틸렌 | 52.6 | 53.2 | 52.6 | 52.0 | 52.1 | 51.6 | 52.9 | 52.8 | 52.8 |
| 부텐-1 | 20.0 | 19.8 | 19.7 | 20.4 | 19.7 | 19.8 | 19.1 | 20.1 | 20.1 |
| 헥센-1 | | | | | | | | | |
| 수소 | 9.7 | 10.2 | 10.3 | 9.9 | 9.9 | 9.9 | 10.4 | 10.0 | 9.6 |
| 이소펜탄 | 9.9 | 9.5 | 10.7 | 11.2 | 12.2 | 12.8 | 11.5 | 10.4 | 9.6 |
| C ₆ 포화 탄화수소 | | | | | | | | | |
| 헥센 | 8.7 | 8.0 | 7.3 | 6.7 | 6.3 | 6.0 | 6.5 | 7.3 | 8.1 |
| 에탄 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.2 | 1.3 |
| 메탄 | | | | | | | | | |
| C ₆ 포화 탄화수소 | | | | | | | | | |
| 제순환 기체 이슬점(°F) | 154.1 | 152.5 | 156.9 | 160.0 | 161.9 | 165.0 | 159.4 | 155.9 | 153.3 |
| 제순환 기체 이슬점(°C) | 67.8 | 66.9 | 69.4 | 71.1 | 72.2 | 73.9 | 70.8 | 68.8 | 67.4 |
| 반응기 유입 온도(°F) | 124.2 | 118.3 | 119.7 | 125.3 | 127.3 | 133.2 | 128.0 | 126.2 | 123.0 |
| 반응기 유입 온도(°C) | 51.2 | 47.9 | 48.7 | 51.8 | 52.9 | 56.2 | 53.3 | 52.3 | 50.6 |
| 제순환 기체중의 액체(중량%) | 22.2 | 24.9 | 27.4 | 26.4 | 27.0 | 24.3 | 23.2 | 22.1 | 22.2 |
| 반응기 온도(°F) | 184.6 | 185.2 | 184.1 | 183.4 | 183.5 | 183.3 | 182.8 | 181.9 | 181.8 |
| 반응기 온도(°C) | 84.8 | 85.1 | 84.5 | 84.1 | 84.2 | 84.0 | 83.8 | 83.3 | 83.2 |
| 반응기 압력(psig) | 314.7 | 315.2 | 315.2 | 315.1 | 315.3 | 314.8 | 312.9 | 312.9 | 313.4 |
| 반응기 압력(kPag) | 2170.0 | 2173.3 | 2173.3 | 2172.5 | 2174.2 | 2170.7 | 2157.6 | 2157.7 | 2160.6 |
| 반응기 표면 기체 속도(ft/sec) | 1.73 | 1.74 | 1.75 | 1.76 | 1.77 | 1.76 | 1.75 | 1.74 | 1.74 |
| 반응기 표면 기체 속도(m/sec) | 0.53 | 0.53 | 0.53 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.53 | 0.53 | 0.53 |
| 반응기 층 높이(ft) | 44.7 | 45.0 | 44.6 | 44.9 | 46.0 | 47.0 | 45.5 | 45.6 | 45.2 |
| 반응기 층 높이(m) | 13.6 | 13.7 | 13.6 | 13.7 | 14.0 | 14.3 | 13.9 | 13.9 | 13.8 |
| 수지 침강 벌크 밀도(lb/ft ³) | 29.9 | 29.9 | 29.7 | 28.8 | 29.0 | 29.1 | 29.3 | 29.4 | 29.4 |
| 수지 침강 벌크 밀도(kg/m ³) | 479.0 | 479.0 | 475.8 | 461.4 | 464.6 | 465.4 | 468.6 | 471.3 | 471.8 |
| 반응기 층 유동 벌크 밀도(lb/ft ³) | 20.2 | 20.7 | 19.6 | 19.3 | 18.2 | 17.1 | 18.5 | 19.2 | 20.0 |
| 반응기 층 유동 벌크 밀도(kg/m ³) | 323.9 | 330.9 | 314.4 | 309.9 | 291.1 | 274.3 | 296.2 | 308.1 | 321.1 |
| 시공 수득량(lb/hr · ft ³) | 9.7 | 10.3 | 11.1 | 11.1 | 11.1 | 9.9 | 9.3 | 9.1 | 9.2 |
| 시공 수득량(kg/hr · m ³) | 154.9 | 165.1 | 178.1 | 178.0 | 177.0 | 158.4 | 149.1 | 144.9 | 147.3 |
| 생산율(kJ/hr) | 71.3 | 76.6 | 82.2 | 82.3 | 84.0 | 76.8 | 69.9 | 68.0 | 68.5 |
| 생산율(톤/hr) | 32.3 | 34.7 | 37.3 | 37.3 | 38.1 | 34.8 | 31.7 | 30.8 | 31.1 |
| 반응기 생산량(lb/hr · ft ²) | 432 | 464 | 498 | 498 | 509 | 465 | 423 | 412 | 415 |
| 반응기 생산량(kg/hr · m ²) | 2109 | 2265 | 2431 | 2431 | 2485 | 2270 | 2065 | 2011 | 2026 |
| 제순환 스트림 엔탈피 변화(Btu/lb) | 54 | 59 | 61 | 60 | 61 | 55 | 52 | 51 | 52 |
| 제순환 스트림 엔탈피 변화(cal/g) | 30 | 33 | 34 | 33 | 34 | 31 | 29 | 28 | 29 |
| 기체 밀도(lb/ft ³) | 1.91 | 1.89 | 1.93 | 1.97 | 1.99 | 2.01 | 1.93 | 1.93 | 1.91 |
| 기체 밀도(kg/m ³) | 30.6 | 30.2 | 30.9 | 31.6 | 31.9 | 32.3 | 31.0 | 30.9 | 30.6 |
| 기체 점도(cp) | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.011 | 0.011 | 0.012 | 0.012 | 0.012 |
| 입자 크기(인치) | 0.029 | 0.029 | 0.030 | 0.030 | 0.031 | 0.031 | 0.031 | 0.031 | 0.031 |
| 입자 크기(마이크론) | 737 | 737 | 749 | 762 | 775 | 787 | 787 | 787 | 787 |
| X 함수 | 3.00 | 2.99 | 3.01 | 3.03 | 3.08 | 3.10 | 3.03 | 3.03 | 3.03 |
| Y 함수 | 5.59 | 5.58 | 5.61 | 5.63 | 5.73 | 5.76 | 5.67 | 5.67 | 5.67 |
| 밀도 함수(Z) | 0.63 | 0.65 | 0.62 | 0.62 | 0.58 | 0.54 | 0.59 | 0.61 | 0.64 |
| 표 A 및 B* 한계값 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.54 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |

* X 및 Y 함수에 대한 값을 기준으로 함; 표 A 및 B를 사용하여 한계값을 결정하였다.

<119> 표 1 및 2에서 도시된 벌크 밀도 함수는 응축성 유체의 과다한 사용으로 인해 층 유동화에서의 변화가 가역적이지 않은 지점을 도시한다. 이 지점은 벌크 밀도 함수(Z)가 벌크 밀도 함수의 계산된 한계값 미만인 것으로 정의된다.

<120> 실시예 2

<121> 다양한 밀도 및 용융 지수 범위를 갖는 단독중합체 및 에틸렌/부텐 공중합체를 제조하기 위해, 동일한 유형의 촉매 및 활성화제를 사용하여 실시예 1과 기본적으로 동일한 방식으로 하기 실시예를 수행하였다.

[표 3]

| 시행 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| 수지 용융 지수(dg/10분) | 0.86 | 6.74 | 7.89 | 22.22 | 1.91 |
| 수지 밀도(g/cc) | 0.9177 | 0.9532 | 0.9664 | 0.9240 | 0.9186 |
| 제순환 스트림 조성: | | | | | |
| 에틸렌 | 53.1 | 40.5 | 49.7 | 34.1 | 44.0 |
| 부텐-1 | 20.2 | | | 14.9 | 18.2 |
| 헥센-1 | | 0.6 | | | |
| 수소 | 8.9 | 17.7 | 26.5 | 25.0 | 11.9 |
| 이소펜탄 | 9.7 | 3.7 | 0.7 | 14.1 | 9.6 |
| C ₆ 포화 탄화수소 | | 7.0 | 10.2 | | |
| 질소 | 8.7 | 19.2 | 8.8 | 9.4 | 14.9 |
| 에탄 | 1.7 | 9.4 | 4.0 | 2.5 | 3.3 |
| 메탄 | | 1.1 | 0.3 | | |
| C ₆ 포화 탄화수소 | | 0.4 | 0.5 | | |
| 제순환 기체 이슬점(°F) | 154.0 | 172.6 | 181.6 | 162.1 | 148.5 |
| 제순환 기체 이슬점(°C) | 67.8 | 78.1 | 83.1 | 72.3 | 64.7 |
| 반응기 유입 온도(°F) | 115.2 | 107.8 | 117.7 | 135.0 | 114.2 |
| 반응기 유입 온도(°C) | 46.2 | 42.1 | 47.6 | 57.2 | 45.7 |
| 제순환 기체중의 액체(중량%) | 28.6 | 25.4 | 27.6 | 21.8 | 24.4 |
| 반응기 온도(°F) | 183.3 | 208.4 | 209.3 | 178.0 | 183.7 |
| 반응기 온도(°C) | 84.1 | 98.0 | 98.5 | 81.1 | 84.3 |
| 반응기 압력(psig) | 315.7 | 300.2 | 299.8 | 314.7 | 314.3 |
| 반응기 압력(kPag) | 2176.7 | 2069.7 | 2066.8 | 2169.8 | 2167.2 |
| 반응기 표면 기체 속도(ft/sec) | 1.69 | 2.76 | 2.36 | 1.74 | 1.73 |
| 반응기 표면 기체 속도(m/sec) | 0.52 | 0.84 | 0.72 | 0.53 | 0.53 |
| 반응기 층 높이(ft) | 47.2 | 43.0 | 42.0 | 44.3 | 45.6 |
| 반응기 층 높이(m) | 14.4 | 13.1 | 12.8 | 13.5 | 13.9 |
| 수지 침강 벌크 밀도(lb/ft ³) | 28.3 | 23.2 | 29.0 | 24.5 | 29.3 |
| 수지 침강 벌크 밀도(kg/m ³) | 453.4 | 371.0 | 464.0 | 392.5 | 468.6 |
| 반응기 층 유동 벌크 밀도(lb/ft ³) | 19.6 | 16.7 | 21.7 | 15.7 | 19.1 |
| 반응기 층 유동 벌크 밀도(kg/m ³) | 314.0 | 267.9 | 347.4 | 251.5 | 305.7 |
| 시공 수득량(lb/hr · ft ³) | 10.8 | 14.3 | 13.0 | 7.7 | 9.8 |
| 시공 수득량(kg/hr · m ³) | 172.8 | 228.8 | 208.0 | 123.2 | 157.2 |
| 생산율(kJb/hr) | 83.7 | 101.2 | 90.2 | 56.6 | 73.7 |
| 생산율(톤/hr) | 38.0 | 45.9 | 40.9 | 25.7 | 33.4 |
| 반응기 생산량(lb/hr · ft ³) | 507 | 613 | 546 | 343 | 446 |
| 반응기 생산량(kg/hr · m ³) | 2475 | 2992 | 2665 | 1674 | 2177 |
| 제순환 스트림 엔탈피 변화(Btu/lb) | 65 | 67 | 75 | 49 | 60 |
| 제순환 스트림 엔탈피 변화(cal/g) | 36 | 37 | 42 | 27 | 33 |
| 기체 밀도 (lb/ft ³) | 1.93 | 1.38 | 1.29 | 1.69 | 1.81 |
| 기체 밀도 (kg/m ³) | 31.0 | 22.2 | 20.6 | 27.1 | 29.0 |
| 기체 점도(cp) | 0.012 | 0.013 | 0.013 | 0.012 | 0.012 |
| 입자 크기(인치) | 0.030 | 0.027 | 0.022 | 0.026 | 0.029 |
| 입자 크기(마이크론) | 749 | 686 | 558 | 660 | 737 |
| X 함수 | 3.00 | 2.99 | 2.80 | 2.90 | 2.97 |
| Y 함수 | 5.59 | 5.18 | 4.97 | 5.31 | 5.55 |
| 밀도 함수(Z) | 0.65 | 0.68 | 0.72 | 0.59 | 0.61 |
| 표 A 및 B* 한계값 | 0.54 | 0.47 | 0.49 | 0.53 | 0.54 |
| * X 및 Y 함수에 대한 값을 기준으로 함; 표 A 및 B를 사용하여 한계값을 결정하였다. | | | | | |

<123>

이들 시행은 상기와 정의된 바와 같은 벌크 밀도 함수에 대한 계산된 한계값 초과와 벌크 밀도 함수(Z)를 유지시키면서 20 중량%를 초과하는 응축 액체량에서 더 높은 반응기 생산량을 달성하는 장점을 나타낸다.

<124>

하류 처리 공정, 예를 들면, 생성물 배출 시스템, 압출기 등으로 인해 특정한 반응기 조건은 장치의 총 용량을 초과하지 않도록 운영되어야만 한다. 따라서, 본 발명의 전체 장점은 표 3에 나타난 실시예로는 충분히 이해될 수 없다.

<125>

예를 들면, 표 3의 시행 1에서, 표면 기체 속도는 약 1.69ft/sec (0.52m/sec)로 낮게 유지되고 따라서, 반영되는 시공 수득율은 다른 경우보다 훨씬 낮다. 속도가 약 2.4ft/sec(0.74m/sec)로 유지되면, 15.3lb/hr · ft³ (244.8kg/hr · m³)을 초과하는 예측된 시공 수득율이 달성될 것이다. 표 3의 시행 2 및 3은 높은 표면 기체 속도 및 20중량%초과의 잘 응축된 반응기 작동 효과를 나타낸다. 수득된 시

공 수득율은 생산물의 상당한 증가를 나타내는 약 $14.3(228.8\text{kg/hr} \cdot \text{m}^3)$ 및 $13.0\text{lb/hr} \cdot \text{ft}^3(208\text{kg/hr} \cdot \text{m}^3)$ 이다. 이런 높은 STY 또는 생산율은 젠킨스 등에 의해 교시되거나 제시되지 않았다. 시행 1과 유사하게 표 3의 시행 4는 21.8중량%의 응축 액체에서 $1.74\text{ft/sec}(0.53\text{m/sec})$ 의 표면 기체 속도를 나타낸다.

시행 4에서의 속도가 $3.0\text{ft/sec}(0.92\text{m/sec})$ 로 증가되면, 수득될 STY는 7.7에서 $13.3\text{lb/hr} \cdot \text{ft}^3(123.2\text{에서 } 212.8\text{kg/hr} \cdot \text{m}^3)$ 로 증가될 것이다. 시행 5에서의 속도가 $3.0\text{ft/sec}(0.92\text{m/sec})$ 로 증가되면, 수득될 시공 수득율은 9.8에서 $17.0\text{lb/hr} \cdot \text{ft}^3(156.8\text{에서 } 272\text{kg/hr} \cdot \text{m}^3)$ 로 증가될 것이다. 모든 시행 1 내지 5에서 유동 벌크 밀도 함수(Z)를 상기 정의된 바와 같이 벌크 밀도 함수의 한계값 초과로 유지시켰다.

<126>

실시에 3

<127>

실시에 3, 표 4의 경우에 나타난 자료는 당분야에 잘 공지된 열역학식을 이용하여 실제 작동으로부터의 정보를 외삽하여 목표 조건에 투사함으로써 제조되었다. 표 4에서의 이 자료는 보조 반응기 장치의 한계를 제거한 경우의 본 발명의 장점을 예시한다.

[표 4]

| 케이스 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 수지 용량 (kg/10분) | 0.86 | | | | 6.74 | | | |
| 수지 밀도 (g/cc) | 0.9177 | | | | 0.9332 | | | |
| 제순환 스트림 조성: | | | | | | | | |
| 액질인 | 53.1 | 53.1 | 53.1 | 53.1 | 40.5 | 40.5 | 40.5 | 40.5 |
| 부원-1 | 20.2 | 20.2 | 20.2 | 20.2 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 액질-1 | 8.9 | 8.9 | 8.9 | 8.9 | 17.7 | 17.7 | 17.7 | 17.7 |
| 수소 | 9.7 | 9.7 | 9.7 | 13.0 | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 |
| 이소펜탄 | | | | | 7.0 | 7.0 | 10.0 | 10.0 |
| C ₆ 포화 탄화수소 | 8.7 | 8.7 | 8.7 | 3.9 | 19.2 | 19.2 | 17.2 | 17.2 |
| 벤젠 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.2 | 9.4 | 9.4 | 8.5 | 8.5 |
| C ₆ 포화 탄화수소 | | | | | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.0 |
| 제순환 기체 이슬점 (°F) | 134.0 | 134.0 | 134.0 | 167.9 | 172.6 | 172.6 | 188.3 | 188.3 |
| 제순환 기체 이슬점 (°C) | 67.8 | 67.8 | 67.8 | 75.5 | 78.1 | 78.1 | 86.8 | 86.8 |
| 반응기 유입 온도 (°F) | 115.2 | 115.2 | 105.0 | 105.0 | 107.8 | 100.0 | 100.0 | 85.0 |
| 반응기 유입 온도 (°C) | 46.2 | 46.2 | 40.6 | 40.6 | 42.1 | 37.8 | 37.8 | 29.4 |
| 제순환 기체 중의 액체 (중량%) | 28.6 | 28.6 | 34.4 | 44.2 | 25.4 | 27.1 | 35.9 | 38.6 |
| 반응기 온도 (°F) | 183.3 | 183.3 | 183.3 | 183.3 | 208.4 | 208.4 | 208.4 | 208.4 |
| 반응기 온도 (°C) | 84.1 | 84.1 | 84.1 | 84.1 | 98.0 | 98.0 | 98.0 | 98.0 |
| 반응기 압력 (psig) | 315.7 | 315.7 | 315.7 | 315.7 | 300.2 | 300.2 | 300.2 | 300.2 |
| 반응기 압력 (atm) | 2176.7 | 2176.7 | 2176.7 | 2176.7 | 2069.7 | 2069.7 | 2069.7 | 2069.7 |
| 반응기 표면 기체 속도 (ft/sec) | 1.59 | 2.40 | 2.40 | 2.40 | 2.76 | 2.76 | 2.76 | 2.76 |
| 반응기 표면 기체 속도 (m/sec) | 0.53 | 0.73 | 0.73 | 0.73 | 0.84 | 0.84 | 0.84 | 0.84 |
| 반응기 총 높이 (ft) | 47.2 | 47.2 | 47.2 | 47.2 | 43.0 | 43.0 | 43.0 | 43.0 |
| 반응기 총 높이 (m) | 14.4 | 14.4 | 14.4 | 14.4 | 13.1 | 13.1 | 13.1 | 13.1 |
| 시공 수득율 (lb/hr · ft ³) | 10.8 | 15.3 | 18.1 | 23.3 | 14.3 | 15.6 | 17.8 | 19.8 |
| 시공 수득율 (kg/hr · m ³) | 172.8 | 245.4 | 290.3 | 372.2 | 228.8 | 249.9 | 284.4 | 317.6 |
| 생산물 (lb/hr) | 83.7 | 118.9 | 140.6 | 180.3 | 101.2 | 110.5 | 125.8 | 140.5 |
| 생산물 (kg/hr) | 38.0 | 53.9 | 63.8 | 81.7 | 45.9 | 50.1 | 57.0 | 63.7 |
| 반응기 생산량 (lb/hr · ft ³) | 507 | 720 | 851 | 1092 | 613 | 669 | 762 | 851 |
| 반응기 생산량 (kg/hr · m ³) | 2475 | 3515 | 4154 | 5331 | 2992 | 3266 | 3720 | 4154 |
| 제순환 스트림 전압과 전압 (Btu/lb) | 67 | 67 | 77 | 95 | 69 | 76 | 81 | 90 |
| 제순환 스트림 전압과 전압 (cal/g) | 37 | 37 | 43 | 53 | 38 | 42 | 45 | 50 |
| 수지 원장 벌크 밀도 (lb/ft ³) | 28.3 | 28.3 | 28.3 | 28.3 | 23.2 | 23.2 | 23.2 | 23.2 |
| 수지 원장 벌크 밀도 (kg/m ³) | 453.4 | 453.4 | 453.4 | 453.4 | 371.0 | 371.0 | 371.0 | 371.0 |
| 기체 밀도 (lb/ft ³) | 1.93 | 1.93 | 1.93 | 2.05 | 1.38 | 1.38 | 1.48 | 1.48 |
| 기체 밀도 (kg/m ³) | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 32.8 | 22.2 | 22.2 | 23.7 | 23.7 |
| 기체 점도 (cp) | 0.012 | 0.012 | 0.012 | 0.011 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 |
| 입자 크기 (인치) | 0.030 | 0.030 | 0.030 | 0.030 | 0.027 | 0.027 | 0.027 | 0.027 |
| 입자 크기 (마이크론) | 749 | 749 | 749 | 749 | 686 | 686 | 686 | 686 |
| X 합수 | 3.00 | 3.15 | 3.15 | 3.31 | 2.99 | 2.99 | 3.02 | 3.02 |
| Y 합수 | 3.39 | 3.39 | 3.39 | 3.69 | 3.18 | 3.18 | 3.21 | 3.21 |
| 표 A 및 B의 한계값 | 0.54 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.47 | 0.47 | 0.46 | 0.46 |

* X 및 Y 합수에 대한 값을 기준으로 함; 표 A 및 B를 사용하여 한계값을 결정하였다.

<129>

시행 1에서, 표면 기체 속도를 1.69ft/sec(0.52m/sec)에서 2.40ft/sec (0.74m/sec)로 증가시키고 이로 인해 STY는 초기의 10.8lb/hr · ft³(172.8kg/hr · m³)과 비교시 15.3lb/hr · ft³(244.8kg/hr · m³) 더 높게 된다. 다음 단계에서, 재순환 유입 스트림을 46.2℃에서 40.6℃로 냉각시킨다. 이 냉각은 재순환 응축 수준을 34.4중량%로 증가시키고 STY가 18.1lb/hr · ft³(289.6kg/hr · m³)로 추가로 개선되게 한다. 최종 단계에서, 기체 조성물은 응축된 불활성 이소펜탄의 농도를 증가시킴으로 변화되어 냉각 용량을 개선시킨다. 이 방법을 통해, 재순환 응축 양은 44.2중량%로 더욱 증가하고 STY는 23.3lb/hr · ft³(372.8kg/hr · m³)에 이른다. 전체적으로, 증가 단계는 반응기 시스템에서의 제조능을 116% 증가시킨다.

<130>

시행 2에서, 재순환 유입 온도는 42.1℃에서 37.8℃로 냉각된다. 이 냉각은 재순환 응축을 25.4중량%에서 27.1중량%로 증가시키고 STY를 14.3에서 15.6lb/hr · ft³(228.8kg/hr · m³에서 249.6kg/hr · m³)로 증가시킨다. 다음 단계에서 C₆ 탄화수소의 농도는 7몰%에서 10몰%로 증가된다. 냉각 용량에서의 개선은 STY를 17.8lb/hr · ft³(284.8kg/hr · m³)로 증가시킨다. 이러한 개선된 값을 나타내기 위한 최종 단계로서, 재순환 유입 온도를 다시 29.4℃로 냉각시킨다. 이 추가의 냉각으로 STY는 19.8lb/hr · ft³(316.8kg/hr · m³)가 되고, 재순환 스트림의 응축 양은 38.6중량%가 된다. 전체적으로, 증가 단계는 반응기 시스템의 제조능을 39% 증가시킨다.

<131>

본 발명은 그의 특정한 실시태양을 언급함으로써 개시되고 예시되지만, 당해 분야의 숙련자들은 본 발명을 본원에 반드시 예시된 것이 아닌 방식으로 변형시킬 수 있음을 인식할 것이다. 예를 들면, 생산율을 증가시키기 위해 증가된 활성의 촉매를 사용하거나, 냉각 장치를 사용함으로써 재순환 스트림의 온도를 감소시키는 것은 본 발명의 범위내이다. 이런 이유로, 본 발명의 진정한 범위를 결정하기 위해서는 첨부된 청구범위만을 참고해야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 기상 대 액상의 비를 조절함으로써 유동 매질의 냉각 용량을 조절하고; (b) 하기 수학적 식 3 및 4에 따라 계산된 X 및 Y를 사용하여 본원 명세서의 표 A로부터 벌크 밀도 함수 한계값을 산정하고; (c) 하기 수학적 식 1의 벌크 밀도 함수(Z)를 유지시키거나 모니터링하고; (d) 벌크 밀도 함수(Z)를 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값 이상으로 유지하도록 조절함을 포함하는, 반응기로 들어가는 액상 및 기상을 갖는 유동 매질 및 유동층을 갖는 기상 반응기에서 알파-올레핀(들)을 중합시키는 방법:

수학적 식 1

$$Z = \left[\frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$

수학적 식 3

$$X = \text{LOG} \left[\frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

수학적 식 4

$$Y = \text{LOG} \left[\frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

상기 식에서,

ρ_{bf} 는 유동 벌크 밀도이고, ρ_{bs} 는 침강 벌크 밀도이고, ρ_g 는 기체 밀도이고, ρ_s 는 고체 (수지) 밀도이고, d_p 는 중량 평균 입경이고, g 는 중력 가속도(9.805m/sec²)이고, U_o 는 기체 표면 속도이고, μ 는 기체 점도이다.

청구항 2

(a) 기상 대 액상의 비를 조절함으로써 유동 매질의 냉각 용량을 조절하고; (b) 하기 수학적 식 1의 벌크 밀도 함수(Z)를, 하기 수학적 식 3 및 4에 따라 계산된 X 및 Y를 사용하여 본원 명세서의 표 A로부터 산정된 벌크 밀도 함수 한계값 이상으로 유지시킴을 포함하는, 반응기로 들어가는 액상 및 기상을 갖는 유동 매질 및 유동층을 갖는 기상 반응기에서 알파-올레핀(들)을 중합시키는 연속 방법:

수학식 1

$$Z = \left[\frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_{s-\rho_g}) / \rho_s} \right]$$

수학식 3

$$X = \text{LOG} \left[\frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

수학식 4

$$Y = \text{LOG} \left[\frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

상기 식에서,

ρ_{bf} 는 유동 벌크 밀도이고, ρ_{bs} 는 침강 벌크 밀도이고, ρ_g 는 기체 밀도이고, ρ_s 는 고체 (수지) 밀도이고, d_p 는 중량 평균 입경이고, g 는 중력 가속도(9.805m/sec^2)이고, U_o 는 기체 표면 속도이고, μ 는 기체 점도이다.

청구항 3

촉매의 존재하에 단량체를 포함하는 기상 스트림을 반응대역에 통과시킴으로써 중합체 생성물을 제조하고, 상기 중합체 생성물을 회수하고, 상기 반응대역으로부터 미반응 단량체를 포함하는 유동 매질을 회수하고, 상기 유동 매질을 탄화수소 및 중합가능한 단량체(들)와 혼합하여 액상 및 기상을 형성시키고, 상기 유동 매질을 상기 반응기로 재순환시키는 것을 포함하되,

(a) 상기 탄화수소를 상기 유동 매질에 도입시켜 유동 매질의 냉각 용량을 적어도 $40\text{Btu/lb}(22\text{cal/g})$ 보다 크게 증가시키고; (b) 중합체 생성물의 회수 속도를 적어도 $500\text{lb/hr} \cdot \text{ft}^2 (2441\text{kg/hr} \cdot \text{m}^2)$ 보다 크게 증가시키고; (c) 하기 수학식 3 및 4에 따라 계산된 X 및 Y 를 사용하여 본원 명세서의 표 A로부터 벌크 밀도 함수 한계값을 산정하고; (d) 하기 수학식 1의 벌크 밀도 함수(Z)를 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값 이상으로 유지시킴을 포함하는,

유동 매질 및 유동층을 갖는 기상 중합 반응기의 반응기 생산량을 증가시키는 연속 방법:

수학식 1

$$Z = \left[\frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_{s-\rho_g}) / \rho_s} \right]$$

수학식 3

$$X = \text{LOG} \left[\frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

수학식 4

$$Y = \text{LOG} \left[\frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

상기 식에서,

ρ_{bf} 는 유동 벌크 밀도이고, ρ_{bs} 는 침강 벌크 밀도이고, ρ_g 는 기체 밀도이고, ρ_s 는 고체 (수지) 밀도이고, d_p 는 중량 평균 입경이고, g 는 중력 가속도(9.805m/sec^2)이고, U_o 는 기체 표면 속도이고, μ 는 기체 점도이다.

청구항 4

반응기로 들어가는 액체를 유동 매질의 총 중량을 기준으로 15 중량% 보다 많은 양으로 유동 매질에 사용하고, 하기 수학식 3 및 4에 따라 계산된 X 및 Y 를 사용하여 본원 명세서의 표 A로부터 벌크 밀도 함수 한계값을 산정하고, 하기 수학식 1의 벌크 밀도 함수(Z)를 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값 이상으로 유지시킴을 포함하는, 기상을 포함하고 반응기의 냉각 용량을 조절하는 작용을 하는 유동 매질 및 유동층을 갖는 기상 반응기에서 알파-올레핀(들)을 중합시켜 중합체 생성물을 제조하는 방법:

수학식 1

$$Z = \left[\frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_{s-\rho_g}) / \rho_s} \right]$$

수학식 3

$$X = \text{LOG} \left[\frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

수학식 4

$$Y = \text{LOG} \left[\frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

상기 식에서,

ρ_{bf} 는 유동 벌크 밀도이고, ρ_{bs} 는 침강 벌크 밀도이고, ρ_g 는 기체 밀도이고, ρ_s 는 고체 (수지) 밀도이고, d_p 는 중량 평균 입경이고, g 는 중력 가속도(9.805m/sec^2)이고, U_o 는 기체 표면 속도이고, μ 는 기체 점도이다.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 액체의 양이 유동 매질의 총 중량을 기준으로 15 내지 50 중량%인 방법.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체의 양이 유동 매질의 총 중량을 기준으로 20 중량%보다 많은 방법.

청구항 7

제 3 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 생성물을 $500\text{lb/hr} \cdot \text{ft}^2$ ($2441\text{kg/hr} \cdot \text{m}^2$)보다 큰 속도로 회수하는 방법.**청구항 8**

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 벌크 밀도 함수(Z)가 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값보다 큰 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값이 0.2 내지 0.7인 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 벌크 밀도 함수(Z)가 상기 산정된 벌크 밀도 함수 한계값보다 1% 큰 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

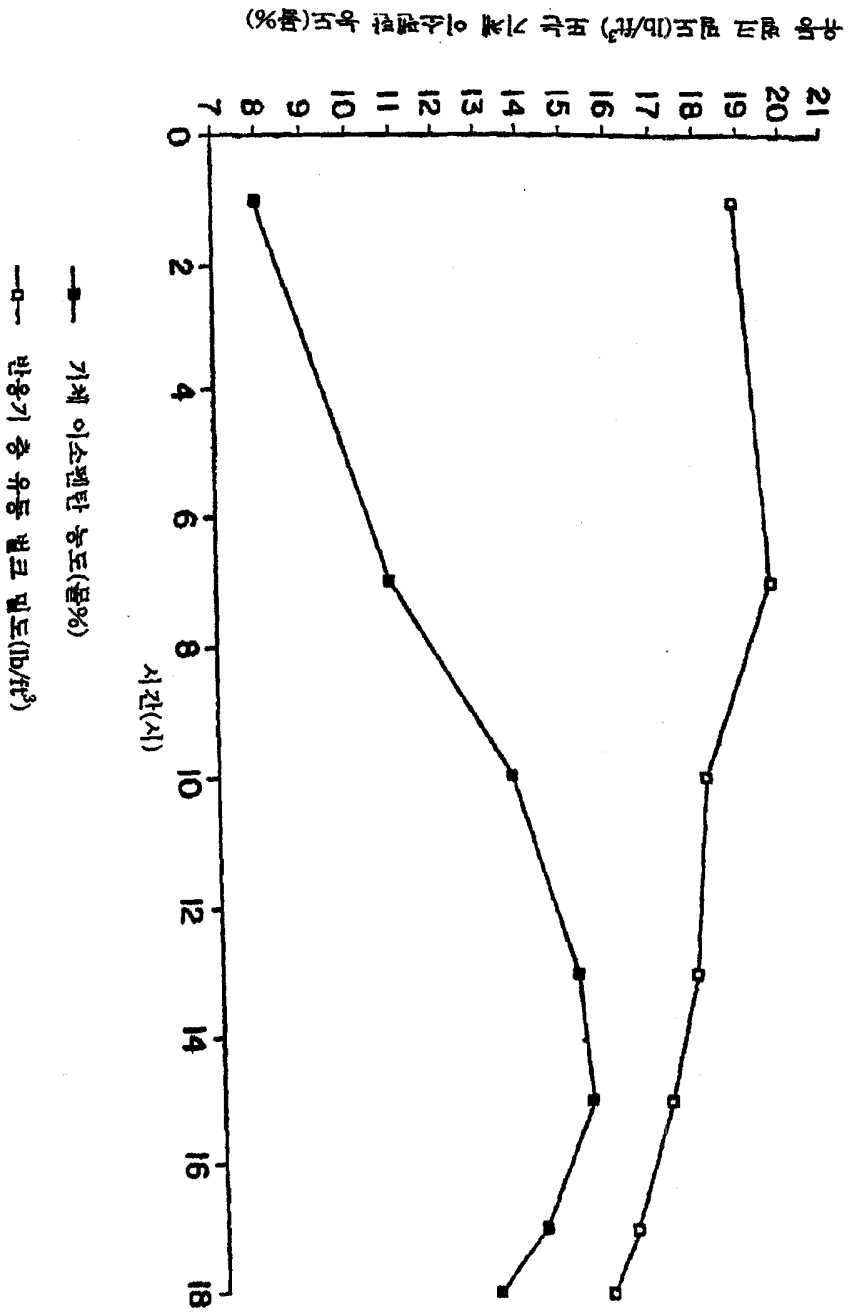
상기 유동 매질이,

(i) 0.001 내지 0.60의 몰비의 부텐-1 및 에틸렌, 0.001 내지 0.50의 몰비의 4-메틸-펜텐-1 및 에틸렌, 0.001 내지 0.30의 몰비의 헥센-1 및 에틸렌, 또는 0.001 내지 0.10의 몰비의 옥텐-1 및 에틸렌, 및 (ii) 유동 매질의 1.5 내지 20몰%를 구성하는 응축성 유체;

(i) 0.001 내지 0.60의 몰비의 부텐-1 및 에틸렌, 0.001 내지 0.50의 몰비의 4-메틸-펜텐-1 및 에틸렌, 0.001 내지 0.30의 몰비의 헥센-1 및 에틸렌, 또는 0.001 내지 0.10의 몰비의 옥텐-1 및 에틸렌, 및 (ii) 유동 매질의 1.5 내지 30몰%를 구성하는 응축성 유체; 또는

(i) 0.001 내지 0.30의 몰비의 부텐-1 및 에틸렌, 0.001 내지 0.25의 몰비의 4-메틸-펜텐-1 및 에틸렌, 0.001 내지 0.15의 몰비의 헥센-1 및 에틸렌, 또는 0.001 내지 0.05의 몰비의 옥텐-1 및 에틸렌, 및 (ii) 유동 매질의 5 내지 40몰%를 구성하는 응축성 유체를 포함하는 방법.

도면2



도면3

