(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 2/00

(45) 공고일자 2004년06월18일
(11) 등록번호 10-0415699
(24) 등록일자 2004년01월07일

(21) 출원번호	10-1997-0707157	(65) 공개번호	10-1998-0703757
(22) 출원일자	1997년10월10일	(43) 공개일자	1998년12월05일
번역문제출일자	1997년10월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/FI1996/000189	(87) 국제공개번호	WO 1996/32420
(86) 국제출원일자	1996년04월10일	(87) 국제공개일자	1996년10월17일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코 노르웨이 미국 EA 유라시아특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼		

(30) 우선권주장 951779 1995년04월12일 핀랜드(FI)

(73) 특허권자 보레아리스 폴리머스 오이
핀랜드 핀-06101 포르부 피. 오. 박스 330
(72) 발명자 아리 팔루스
핀랜드, 케라바 에프아이엔-04230, 할티아쿠야 4 에프19
아르노 아벨라
핀랜드, 헬싱키 에프아이엔-00680, 코타수온티에 12비
아울리 눔밀라-파카리넨
핀랜드, 포르부 에프아이엔-06400, 푸로티에 10-12
카리 마틸라이넨
핀랜드, 포르부 에프아이엔-06100, 오라반마르야폴쿠4
(74) 대리인 김성기, 나영환, 이상섭

심사관 : 손창호

(54) 기상반응기에서의오염및시이팅방지방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 중합 반응기 중에서, 구체적으로 다중상 중합 반응 공정을 수행하는 기상 반응기에서의 오염 및 시이팅(sheeting)을 방지하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 탄화수소로부터, 예컨대 1-올레핀으로부터 고형 중합체를 제조하는 여러 가지 방법이 개발되었다. 그러한 방법 중 하나에서, 올레핀, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 또는 부텐은 희석제로서 작용하는 단량체내에서 또는 탄화수소 희석제내에서 촉매의 존재하에서 중합된다. 반응물들은 중합 반응기의 압력을 적당하게 유지함으로써 액상으로 유지된다. 중합체가 불용성이거나 또는 희석제 중에서만 약간의 가용성을 나타내는 경우에, 중합체 생성물은 입자로서 형성되므로 생성물 흐름은 중합 체 입자들, 희석제 및 단량체들에 의해 형성된 현탁액으로 구성된다.

<3> 이러한 방법에 이용된 한 유형의 반응기는 루프를 형성하는 연속 파이프 반응기이고, 이 반응기에서 중합 반응은 순환하는 난류로서 수행된다. 중합체, 희석제 및 단량체를 함유하는 생성물은 연속적으로 또는 보다 일반적으로는 주기적으로 배출 밸브를 통해 루프 반응기로부터 취하며, 이것을 분리기에 도입하고, 여기에서 중합체는 압력을 저하시킴으로써 분리된다.

<4> 상기 방법에 이용된 다른 유형의 반응기는 기상 반응기로서, 이 반응기에서 중합 반응은 촉매 및 기상 단량체의 존재하에서 수행된다. 통상적으로 중합 반응은 유동층 반응기에서 수행되며, 여기서 중합 반응은 중합체 입자를 중합시키므로써 형성된 층에서 수행된다. 이러한 층은 반응기의 상부에서 하부로 순환하는 기상 흐름에 의해 유동화된 상태를 유지하게 된다. 중합 반응시 발생한 열은 순환하는 기상 흐름을 냉각시킴으로써 제거된다.

<5> 연속 다중상 공정 역시 공지되어 있으며, 여기서 슬러리 반응기, 예컨대 루프 반응기에 이어서 1종 이상의 기상 반응기가 배치된다.

<6> 특히 루프 반응기에서 종종 발견되는 문제는 반응기 벽상에 중합체 입자가 부착되는 것이다. 심

지어 소량의 중합체도 반응기 내면의 평활성을 손상시키며, 나아가 부착이 가속화되어 최악의 경우에는 반응기의 폐색을 일으키게 된다. 반응기 표면상의 중합체층은 중합체 현탁액의 흐름 저항 및 필요한 펌핑력을 필수적으로 증가시키는 원인이 된다. 동시에 반응기의 열 전달 효율은 감소되며 온도 조절은 더욱 어려워진다. 고온의 중합 반응 온도를 사용하는 경우에는, 중합체가 용융될 수도 있다.

<7> 또한 기상 반응기에서도 유사한 문제가 나타난다. 중합체 입자들이 반응기 표면 및 반응기 내부에 부착되는 경향이 있으며, 또한 중합체 입자가 서로 부착되어 덩어리를 형성하는 경향이 있다. 이러한 현상은 유동층에서 흐름의 교란이 발생하고, 커다란 중합체 덩어리로부터 중합 반응열을 효과적으로 제거될 수 없기 때문에 국부적인 과열이 야기된다. 특히 반응기 벽면에 부착되었다가 추후에 탈리되는중합체 시이트는 제품 품질에 심각한 문제를 일으킨다.

<8> 전술한 유해한 오염 현상은 희석제에 대전방지제를 첨가하여 배제시키려는 시도가 이루어져 왔으나, 이러한 대전 방지제는 희석제의 전도성을 더욱 크게 하여 정전하 형성을 다소나마 방지하게 된다. 그러나, 이러한 종류의 대전 방지제는 일반적으로 중합 반응 촉매에 유해한데, 이는 대전 방지제가 촉매독으로 작용하여 촉매 활성을 감소시키기 때문이다. 따라서, 알려진 오염 방지제의 함량은 일반적으로 다소 낮게 된다. 유사하게 각종 대전 방지제는 기상 반응기에 사용하여 시이팅 문제를 저감시키는 방법을 시도했었다.

<9> 미국 특허 제3,956,252호에는 대전 방지제로서 피트산의 질소 함유 염 또는 유기산의 알칼리 금속염과의 혼합물이 개시되어 있다.

<10> 미국 특허 제3,995,097호에는 대전 방지제로서 알킬 살리실산 및 알칼리 금속 알킬 설포숙시네이트의 알루미늄 또는 크롬염의 혼합물이 개시되어 있다.

<11> 미국 특허 제4,012,574호에는 대전 방지제로서 1종 이상의 퍼플루오로카본기를 포함하는 계면활성 화합물이 개시되어 있다.

<12> 미국 특허 제4,068,054호에는 대전 방지제로서 포르피린 화합물을 단독으로 또는 금속 알킬 설포숙시네이트와 함께 사용하는 것이 개시되어 있다.

<13> 미국 특허 제4,182,810호에는 대전 방지제로서 폴리설폰 중합체, 중합체성 폴리아민 및 지용성 설폰산의 혼합물이 개시되어 있다.

<14> 핀란드 특허 출원 제911,712호에는 기상 방법이 개시되어 있는데, 이는 대전 방지제로 처리한 예비중합체를 촉매로 사용하는 것이다. 이 촉매는 상기 공보에 따라 소량의 단량체를 촉매로 중합시키므로써 제조된다. 촉매의 흐름 특성을 개선하고 기상 중합 반응에서 시이팅을 감소시키기 위해서 촉매에 대전 방지제를 첨가한다.

<15> 따라서, 이는 루프 중합 반응 단계에서 촉매당 수십배 함량의 중합체가 중합되는 본 발명의 다중 단계 공정과 비교할 수 없는 단일 단계 공정(기상)이다. 기상 반응기 이전에 거의 소량의 단량체가 촉매로 중합되기 때문에, 필수 촉매 활성이 매우 작게 된다. 그러므로, 대전 방지제는 슬러리 공정에 의한 예비중합 반응에 유해하지 않다.

발명의 상세한 설명

<16> 본 발명은 1종 이상의 루프 반응기에 이어서, 1종 이상의 기상 반응기를 포함하는, 중합 반응 공정내의 기상 반응기에서 시이팅 문제를 방지하고자 하는 것이다. 루프 반응기에 통상의 종래의 오염 방지제를 사용하므로써, 제한된 양의 오염 방지제만을 첨가할 수 있는데, 이는 다량을 사용할 경우, 촉매 활성이 감소하고, 이에 따른 생산성이 감소되기 때문이다. 기상 반응기에서 시이팅 문제를 방지하기 위해서, 오염 또는 시이팅 방지제 또한 기상 반응기에 첨가하여야만 한다. 루프 반응기 및 기상 반응기내의 중합 반응 환경은 매우 상이하기 때문에, 종종 루프 및 기상 반응기내에서 여러 가지 유형의 대전 방지제를 사용하여야만 하는 경우가 있다. 또한, 일반적으로 기상 반응기에서는 다량의 대전 방지제가 필요하다.

<17> 본 발명의 제1 목적은 최종 산물을 형성하는 상당량의 중합체가 중합되는 1종 이상의 루프 반응기에 후속하는 기상 중합 반응기내에서 유해한 시이팅 문제를 방지하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 제2 목적은 기상 반응기내로 촉매 활성 지연 대전 방지제를 첨가할 필요가 없으며, 동시에 유해한 시이팅 문제를 방지하는 것이다. 본 발명의 제3 목적은 반응기내에서의 추가의 활성에 영향을 주는 화학물의 사용을 회피하므로써 공정의 안정성을 개선하는 것이다.

<18> 루프 반응기 및 기상 반응기내의 반응기 조건은 매우 상이하다. 그러나, 본 발명에 따라서 루프 반응기에 오염 방지에 필요한 양보다 다량의 오염 방지제를 첨가할 수 있고, 충분한 양의 이들 제제는 루프 반응기의 생산물과 함께 기상 반응기로 이송되어 기상 반응기내의 유해한 시이팅 문제를 방지할 수 있는 것을 발견한 것은 놀라운 일이다. 따라서, 오염 방지제의 총량을 루프 반응기(들)에 첨가한다. 기상 반응기에는 오염 방지제를 첨가하지 않는다.

<19> 기상 반응기로 공급하기 전에 액상 중합 반응 매체를 부분적으로 또는 완전히 루프 반응기의 생성물 흐름으로부터 제거할 경우, 오염 방지제의 비점은 루프 반응기에 가해진 탄화수소 희석제의 비점보다 높아야 한다. 따라서, 오염 방지제의 필수 부분은 희석제 제거 단계(통상적으로 플래쉬 처리가 수행되는)에서 중합체 입자에 잔존한다.

<20> 실험에서, 본 발명에 따라 사용할 수 있는 오염 방지제의 하나는 C_{14}-C_{18} 알킬-살리실산의 Cr염, Ca 디알킬 설포숙시네이트 및, 2-메틸-5-비닐피리딘과 알킬메타크릴레이트의 공중합체의 크실렌 용액 중의 혼합물이다. 이는 시판용 대전 방지제 ASA-3(R)에 해당하는 것으로 생각된다. 실시예에 의하면, 소량의 대전 방지제를 루프 반응기에 첨가하여도 기상 반응기에서 시이팅 문제의 발생을 방지할 수 없으나, 더 많은 다량을 사용할 경우, 시이팅 문제가 줄어들거나 또는 배제된다. 또한 다량의 대전 방지제를 기상

반응기에만 첨가하여도 시이팅을 충분히 방지할 수가 없다.

<21> 본 발명에 따른 적합한 1종 이상의 오염 방지제는 α-올레핀-아크릴로니트릴 공중합체와 중합체성 폴리아민의 조성물이며, 이는 촉매 활성을 실질적으로 감소시키지 않기 때문에, 중합체 입자가 루프 반응기 벽면에 부착되는 것을 방지하는데 특히 적합한다. 따라서, 이러한 다량의 정전기 방지제는 촉매 활성을 실질적으로 감소시키지 않고 사용할 수 있다.

<22> α-올레핀-아크릴로니트릴 공중합체와 중합체성 폴리아민으로 형성된 조성물은 상기와 같이 공지되어 있고, 대전 방지제로서 적용할 수 있음이 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,259,087호에 의하면, 이러한 조성물은 정전하에 기인한 점화 장해 및 폭발 장해를 감소시키기 때문에 탄화수소 연료에 소량으로 사용된다. 본 발명에서 제시된 기타 용도로는 용매, 나프타 클리너와 같은 얼룩 제거제, 직물, 안료, 액상 광택제 및 고무 조성물 등이 있다.

<23> 본 발명에 사용된 오염 방지제는 α-올레핀-아크릴로니트릴 공중합체와 폴리아민을 포함하는 조성물로 구성되어 있다. 이러한 공중합체는 미국 특허 제4,259,087호에 개시되어 있는 바와 같이, 아크릴로니트릴을 루이스 산, 예를 들면 $AlCl_3$, $ZnCl_2$ 및 AlR_nCl_{3-n}으로 착체화시키고, 얻은 착체를 자유 라디칼 개시제의 도움에 의하여 말단 올레핀으로 중합시킴으로써 제조될 수 있다. 적합한 α-올레핀으로는, 예를 들면 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 테트라데센, 1-헥사데센 및 에이코센 등이 있다.

<24> 또한, 폴리아민 성분은 예를 들어 지방족 1차 모노아민 또는 디아민을 에피클로히드린 또는 α-올레핀-말레 산 무수물 공중합체로 중합시켜 제조할 수도 있다.

<25> 일반적으로 α-올레핀-아크릴로니트릴 공중합체:폴리아민 성분의 비는 광범위, 예를 들면 1:99~99:1, 바람직하게는 25:75~75:25로 다양하게 변화시킬 수 있다.

<26> 본 발명에 따라 사용되는 오염 방지제의 양은 루프 반응기에 첨가되는 희석제를 기준으로 0.001~3 g/g 촉매, 바람직하게는 0.01~0.7 g/g 촉매 또는 8~500 ppm, 바람직하게는 10~50 ppm으로 다양하게 변화될 수 있다. 본 발명에 따른 오염방지제의 함량은 촉매 활성에 아무런 악영향을 미치지 않고 예상 밖으로 다량으로 사용될 수 있다는 것이 특히 주목할만 하다. 이것은 본 발명에 따른 다중상 중합방법에 있어서 매우 이로울 수 있는데, 이는 과량의 오염 방지제가 기체상 반응기에서 바람직한 효과를 달성하기 위해서 반드시 사용해야 하기 때문이다. 오염 방지제의 최소량은, 기체상 반응기내 시이팅을 허용 가능한 정도까지 낮출 수 있거나 또는 이를 완전히 제거할 수 있도록 선택된다. 필요한 경우, 적량은 실험에 의해, 즉 시이트 형성 후 루프 반응기내로 오염 방지제의 공급을 증가시킴으로써 알 수 있다.

<27> 본 발명에 따른 오염 방지제는 루프 반응기 이전에 반응기내에 주입되는 다수의 공급물 흐름으로 첨가되거나 또는 반응기에 직접 첨가될 수 있다. 그러므로, 그것은 루프 반응기의 희석제 또는 단량체 공급물 흐름 중에 또는 촉매를 공급하는데 사용되는 희석제 중에 첨가될 수 있다. 이러한 첨가는 연속적이거나 또는 배취식으로 실시되거나 또는 기상 반응기내에서 시이팅에 관한 문제가 일어날 때만 수행될 수 있다.

<28> 본 발명의 오염 방지제는 적어도 루프 반응기, 이 루프 반응기에 후속하는 1종 이상의 기상 반응기를 포함하는 공정에서 에틸렌, 프로필렌, 4-메틸-1-펜텐 또는 헥센과 같은 α-올레핀의 중합 반응 또는 공중합 반응시 특히 이용될 수 있다. 루프 및 기상 반응기내에서의 에틸렌, 프로필렌 또는 부텐 중합 반응 또는 공중합 반응에 이용되는 것이 가장 바람직하다. 특히, 본 발명의 오염 방지제는, 촉매로서 촉매독에 대해 반응하는 촉매로 사용되는 촉매, 예를 들어 크롬형 촉매, 찌에글러형(Ziegler-type) 촉매 또는 메탈로센형 촉매를 사용할 경우 이용한다.

<29> 그러므로 촉매로서 예컨대, 통상적으로 무기 담체(예, 실리카, 알루미나 및 지르코니아)상에 지지된 크롬 산화물을 포함하는 크롬 촉매를 사용할 수 있다. 찌에글러-나타(Ziegler-Natta) 촉매는 일반적으로 주기율표 IV~VI족에 속하는 1종 이상의 전이 금속(예, 티타늄, 바나듐, 지르코늄 또는 크롬) 및 주기율표 I~III족에 속하는 금속의 유기 금속 화합물을 포함한다. 메탈로센 촉매는 통상의 전이 금속(예, 지르코니아 또는 하프늄)의 메탈로센 화합물 및, 균질계로서 또는, 무기 또는 유기 담체 물질상에서 지지된 알루목산으로부터 형성된다.

<30> 상기 중합 반응에서, 일반적으로 40~110℃의 온도 및 1~100 bar의 압력이 이용된다. 제1의 중합 반응기는 종래의 파이프 반응기일 수 있으며, 바람직하게는 루프 반응기이고, 제2의 반응기는 종래의 임의의 기상 반응기가 될 수 있다. 또한 기체상 반응기에 앞서서 2 이상의 루프 반응기를 직렬 배치로 사용할 수 있다. 최종 생성물의 상당량, 즉 30~70%, 바람직하게는 40~60%를 상기 루프 반응기(들)내에서 중합시키는 것이 중요하다.

<31> 본 발명 오염 방지제의 사용이 하기 실시예들에 의해 제한되지는 않을지라도, 슬러리 중합 반응에서, 프로판, 부탄, 펜탄 또는 헥산과 같은 지방족 탄화수소는 희석제로서 사용될 수 있다.

<32> 하기에서는 본 발명을 실시예들에 의해 예시하였다. 여기서는 하기의 시판제품을 본 발명의 오염 방지제로 사용하였다.

<33> - TOLAD 511(페트롤라이트 코오포레이숀에서 제조한 α-올레핀-아크릴로니트릴 공중합체 및 중합체성 플리아민의 조성물)

<34> - ASA 3(쉘에서 제조한 중합체로 안정화된 크롬 및 칼슘 유기 염의 크실렌 중의 용액)

<35> 모든 중합 반응에서, 루프 반응기내에 가한 용매는 제품이 기상 반응기로 이송되기 이전에 적어도 일부가 플래쉬 처리로 제거되었다.

실시예

<36> **실시예 1**

<37> 용량 500 dm³인 루프 반응기를 95℃에서 프로판 25 kg/시, 활성 금속으로서 3% 티타늄을 함유하는 중합 반응 촉매 24.5 g/시, 액상 중에서의 함량이 8.1 몰%가 될 수 있는 에틸렌 및 반응기내에서 에틸렌에 대한 비율이 380 mol/kmol이 될 수 있는 수소를 연속적으로 공급함으로써 작동시켰다. 정전기를 제거하기 위해, 프로판에 용해된 TOLAD 511 용액을 반응기내에 연속적으로 첨가하였으며, 그 양은 시간당 순수한 TOLAD 288 mg으로서 계산한 것으로, 이는 반응기 희석제중 TOLAD 11 ppm에 해당한다. TOLAD는 프로판에 완전 용해되었으며, 공급 드럼 또는 파이프의 가열은 전혀 필요하지 않았다.

<38> MFR_2가 310 g/10 분인 폴리에틸렌을 반응기로부터 26 kg/시의 속도로 연속적으로 인출하였다. 중합체내의 TOLAD의 양은 11 중량 ppm이었으며, 티타늄의 양은 28 중량 ppm이었다. 이어서 중합체를 75℃ 및 에틸렌 함량 14.4% 하에서 작동하는 기상 반응기에 주입하였다. 기상 반응기내의 에틸렌에 대한 수소 및 에틸렌에 대한 1-부텐의 비율은 각각 104 mol/kmol 및 21 mol/kmol이었다. 폴리에틸렌을 기상 반응기로부터 64 kg/시의 속도로 인출하였다. 중합체는 대전되지 않았으며, 기상 반응기 내에서 시이팅 또는 덩어리의 형성이 전혀 관찰되지 않았다.

<39> **실시예 2**

<40> 용량 500 dm³인 루프 반응기를 95℃에서 프로판 31.5 kg/시, 활성 금속으로서 3% 티타늄을 함유하는 중합 반응 촉매 8.3 g/시, 액상 중에서의 함량이 6.5 몰%가 될 수 있는 에틸렌 및 반응기내에서 에틸렌에 대한 비율이 165 mol/kmol이 될 수 있는 수소를 연속적으로 공급함으로써 작동시켰다. 정전기를 제거하기 위해서, 프로판에 용해된 TOLAD 511 용액을 반응기에 연속적으로 첨가하였으며, 그 양은 시간당 순수한 TOLAD 567 mg으로서 계산한 것으로, 이는 반응기 희석제중 TOLAD 20 ppm에 해당한다. TOLAD는 프로판에 완전 용해되었으며, 공급 드럼 또는 파이프의 가열은 전혀 필요하지 않았다.

<41> MFR_2가 43 g/10 분이고 밀도가 970 g/dm³인 폴리에틸렌을 반응기로부터 21.9 kg/시의 속도하에 연속적으로 인출하였다. 중합체내의 TOLAD의 양은 25 중량 ppm이었으며, 티타늄의 양은 11 중량 ppm이었다. 이어서 중합체를 70℃ 및 에틸렌 함량 27.1%하에서 작동하는 기상 반응기에 주입하였다. 에틸렌에 대한 수소 및 에틸렌에 대한 1-부텐의 비율은 각각 131 mol/kmol 및 184 mol/kmol이었다. 폴리에틸렌을 기상 반응기로부터 61.5 kg/시의 속도로 인출하였다. 중합체는 대전되지 않았으며, 기상 반응기내에서 시이팅 또는 덩어리의 형성이 전혀 관찰되지 않았다. 중합체의 MFR_{21}은 66 g/10 분이었다. 생성물의 밀도는 938.6 g/dm³이었다.

<42> **실시예 3**

<43> 용량 500 dm³인 루프 반응기를 95℃에서 프로판 37 kg/시, 활성 금속으로서 0.19% 티타늄을 함유하는 중합 반응 촉매 4 g/시, 액상 중에서의 함량이 7 몰%가 될 수 있는 에틸렌 및 반응기내에서 에틸렌에 대한 비율이 370 mol/kmol 이 될 수 있는 수소를 연속적으로 공급함으로써 작동시켰다. 정전기를 제거하기 위해서, 프로판에 용해된 TOLAD 511 용액을 반응기에 연속적으로 첨가하였으며, 그 양은 시간당 순수한 TOLAD 740 mg으로서 계산한 것으로, 이는 반응기 희석제중 TOLAD 20 ppm에 해당한다. TOLAD는 프로판에 완전 용해되었으며, 공급 드럼 또는 파이프의 가열은 전혀 필요하지 않았다.

<44> MFR_2가 125 g/10 분이고, 밀도가 971 g/dm³인 폴리에틸렌을 반응기로부터 30 kg/시의 속도하에 연속적으로 인출하였다. 중합체는 TOLAD 25 중량 ppm, 및 Ti 11 중량 ppm 을 함유하였으며, 이어서 그 중합체를 75℃ 및 에틸렌 함량 21.6% 하에서 작동하는 기상 반응기에 주입하였다. 에틸렌에 대한 수소 및 에틸렌에 대한 1-부텐의 비율은 각각 100 mol/kmol 및 20 mol/kmol 이었다. 폴리에틸렌을 기상 반응기로부터 60 kg/시의 속도로 인출하였다. 중합체는 대전되지 않았으며, 기상 반응기내에서 시이팅 또는 덩어리의 형성이 전혀 관찰되지 않았다.

<45> **실시예 4(비교예)**

<46> 용량 500 dm³인 루프 반응기를 95℃에서 프로판 25 kg/시, 활성 금속으로서 3% 티타늄을 함유하는 중합 반응 촉매 27 g/시, 액상 중에서의 함량이 8 몰%가 될 수 있는 에틸렌 및 반응기내에서 에틸렌에 대한 비율이 300~450 mol/kmol이 될 수 있는 수소를 연속적으로 공급함으로써 작동시켰다. 정전기를 제거하기 위해서, 오염 방지제인 ASA-3 50 mg을 반응기내에 연속적으로 주입하였다. 오염 방지제의 양은 반응기 희석제중 ASA-3 2 ppm에 상응한다. 폴리에틸렌을 반응기로부터 25 kg/시의 속도하에 연속적으로 인출하였다. 중합체는 ASA-3를 2 중량 ppm, Ti를 30 중량 ppm 함유하였으며, 이어서 그 중합체를 75℃ 및 에틸렌 함량 30% 하에서 작동하는 기상 반응기에 주입하였다. 기상 반응기내의 에틸렌에 대한 수소 및 에틸렌에 대한 1-부텐의 비율은 각각 140 mol/kmol 및 3 mol/kmol이었다. 폴리에틸렌을 기상 반응기로부터 63 kg/시의 속도로 인출하였다. 단기간의 정류 상태 작동후에, 기상 반응기내의 시이팅으로 인해 공정을 중지하였다.

<47> **실시예 5(비교예)**

<48> 용량 500 dm³인 루프 반응기를 95℃에서 프로판 25 kg/시, 활성 금속으로서 3% 티타늄을 함유하는 중합 반응 촉매 24 g/시, 액상중에서의 함량이 7~8 몰%가 될 수 있는 에틸렌 및 반응기내에서 에틸렌에 대한 비율이 300~500 mol/kmol 이 될 수 있는 수소를 연속적으로 공급함으로써 작동시켰다. 정전기를 제거하기 위해서,오염 방지제인 ASA-3 50 mg을 반응기내에 연속적으로 주입하였다. 오염 방지제의 양은 반응기 희석제중 2 ppm의 ASA-3에 해당한다. 폴리에틸렌을 반응기로부터 26 kg/시의 속도하에 연속적으로 인출하였다. 중합체는 ASA를 2 중량 ppm, Ti를 28 중량 ppm 함유하였으며, 이어서 그 중합체를 75℃ 및 에틸렌 함량 20% 하에서 작동하는 기상 반응기에 주입하였다. 기상 반응기내의 에틸렌에 대한 수소 및 에틸렌에 대한 i-부텐의 비율은 각각 104 mol/kmol 및 21 mol/kmol이었다. 또한, 공급률이 시간당 약 200 mg의 순수한 ASA인 기상 반응기에 오염 방지제(ASA-3)를 직접 연속적으로 첨가하였다. 폴리에틸렌을 기상 반응기로부터 64 kg/시의 속도로 인출하였다. 작동 동안 기상 반응기 내에서의 덩어리 또는 특정 시이팅이 문제가 되었다. 이러한 이유로 인해서 단기간의 정류 상태 후에, 기상 반응기를 중지하였다. 여러 번 작동을 시도했으며, 가장 긴 작동 시간은 약 80시간이었다.

<49> **실시예 6**

<50> 용량 500 dm³인 루프 반응기를 95℃에서 프로판 25 kg/시, 활성 금속으로서 3% 티타늄을 함유하는 중합 반응 촉매 17 g/시, 액상 중에서의 함량이 9 몰%가 될 수 있는 에틸렌 및 반응기내에서 에틸렌에 대한 비율이 500 mol/kmol이 될 수 있는 수소를 연속적으로 공급함으로써 작동시켰다. 정전기를 제거하기 위해서, 반응기내의 8 ppm의 ASA에 해당하는 200 mg/시의 오염 방지제인 ASA-3을 반응기에 연속적으로 주입하였다. 폴리에틸렌을 반응기로부터 23 kg/시의 속도하에 연속적으로 인출하였다. 중합체는 ASA를 9 중량 ppm, Ti를 22 중량 ppm 함유하였으며, 이어서 그 중합체를 75℃ 및 에틸렌 함량 12%하에서 작동하는 기상 반응기에 주입하였다. 기상 반응기내의 에틸렌에 대한 수소 및 에틸렌에 대한 1-부텐의 비율은 각각 100 mol/kmol 및 34 mol/kmol이었다. 폴리에틸렌을 기상 반응기로부터 53 kg/시의 속도로 인출하였다. 작동 동안 시이트 또는 덩어리가 관찰되지 않았으며, 작동은 2 주 동안 중지하지 않고 지속시켰다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1종 이상의 루프 반응기, 이 루프 반응기에 후속하는 기상 반응기를 포함하며, 상기 루프 반응기에서는 α-올레핀이 촉매의 존재하에 입자 형태로 중합 또는 공중합되고, 상기 기상 반응기에서는 첨가된 단량체의 존재하에 중합 반응이 지속되며, 반응기 내에서 오염 또는 시이팅(sheeting)을 방지하기 위해 오염 방지제를 사용하는 다중상 중합 방법에서 기상 반응기내의 시이팅 문제를 방지하는 방법에 있어서, 최종 생성물의 30~70%를 루프 반응기(들) 내에서 중합시키고, 여기서 오염 방지제 전량을 첨가하며, 오염 방지제의 함량은 루프 반응기 내의 오염을 방지하는데 필요한 양보다 많은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 오염 방지제는 상기 루프 반응기에 사용된 희석제의 비점보다 높은 비점을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 첨가된 오염 방지제의 함량은 루프 반응기에 사용된 희석제의 8~500 ppm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 오염 방지제는 α-올레핀-아크릴로니트릴 공중합체 및 중합체성 폴리아민의 조성물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 폴리아민은 지방족 1차 모노아민 또는 디아민과 에피클로로히드린 또는 α-올레핀 말레산 무수물 공중합체와의 중합 반응 생성물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 α-올레핀-아크릴로니트릴 공중합체:폴리아민 성분의 비가 1:99~99:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 오염 방지제는 C_{14}-C_{18} 알킬-살리실산의 Cr염, Ca-디알킬설포숙시네이트 및, 알킬 메타크릴레이트와 2-메틸-5-비닐피리딘 공중합체의 크실렌 용액 중의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 조성물의 함량은 0.001~3 g/g 촉매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 반응기내에서 중합된 α-올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 옥텐 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 조성물의 함량은 0.01~0.7 g/g 촉매인 것을 특징으로 하는 방법.

요약

본 발명은 루프 반응기(들)에 이어서 기체 상 반응기가 제공되며, 여기서 첨가된 단량체의 존재하에 중합 반응이 지속되는 하나이상의 루프 반응기를 포함하고, 오염 방지제를 사용하여 반응기내의 오염 또는 시이트 형성을 방지하는, 다수의 상 중합 방법에서 기체 상 반응기내의 시이트 형성의 문제점을 방지하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 30~70%의 최종 생성물을 루프 반응기내에서 중합 시키고, 여기서 총량의 오염 방지제를 첨가하고, 오염 방지제의 함량은 루프 반응기 내에서의 오염을 방지하는데 있어서의 필수량보다 많다.