



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월07일

(11) 등록번호 10-1582792

(24) 등록일자 2015년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/24 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7013700

(22) 출원일자(국제) 2008년12월17일
심사청구일자 2013년11월20일

(85) 번역문제출일자 2010년06월21일

(65) 공개번호 10-2010-0098412

(43) 공개일자 2010년09월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/067772

(87) 국제공개번호 WO 2009/080660

국제공개일자 2009년07월02일

(30) 우선권주장

07150383.3 2007년12월21일

유럽특허청(EPO)(EP)

61/010,533 2008년01월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010023793 A*

KR1020010043631 A

KR1020080077643 A

KR1020090017544 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바셀 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 아이-20127 밀라노 비아 소페르가 14/에
이

(72) 발명자

마추코 안토니오

이탈리아 아이-44100 페라라 비아 마크 알리스터
30

리날디 리카르도

이탈리아 아이-46100 만토바 비아 카브리아니 8
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

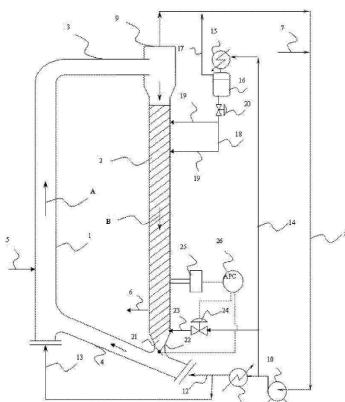
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 올레핀의 기상 중합을 위한 공정

(57) 요약

두 개의 상호연결된 중합 구역에서 수행되는 α-올레핀의 기상 중합을 위한 공정으로서, 성장 폴리머 입자가 고속 유동화 조건 하에 상기 중합 구역 중 제 1구역 (상승관)을 통해 흐른 후, 상기 상승관을 빠져나와 상기 중합 구역 중 제 2구역 (하강관)으로 들어가 고밀도화 형태로 하방으로 흐른 후, 상기 하강관을 빠져나와 상기 상승 (뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

관으로 재도입되어서, 상승관과 하강관 사이에서 폴리머의 순환을 성립시키는 공정에 있어서, 상기 공정은:

- (a) 상승관에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 액체 배리어 (L_B)를 하강관의 상부 안으로 도입함으로써, 상승관 내에 존재하는 기체 혼합물이 하강관으로 들어가는 것이 전체적으로 또는 부분적으로 방지되고,
(b) 상기 하강관과 상기 상승관 사이에서 순환되는 폴리머의 유량 (F_p)과 상기 액체의 유량 (L_B)의 비 (R)가 10 ~ 50의 범위에서 조정되는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

소프리티 실비아

이탈리아 44100 페라라 피.레 지. 도네가니 12

발레스트라 엔리코

이탈리아 44100 페라라 비아 차레티 43

펜초 주세페

이탈리아 아이-46047 만토바 몬타나라 디 쿠르타토
네 비아 세간티니 16

메이 가브리엘레

이탈리아 아이-44100 페라라 브이.레 카보우르 144

명세서

청구범위

청구항 1

두 개의 상호연결된 중합 구역에서 수행되는 α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정으로서, 이때 R은 수소 또는 1 ~ 12 개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소 라디칼이고, 성장 폴리머 입자가 고속 유동화 조건 하에 상기 중합 구역 중 제 1구역 (상승관)을 통해 흐른 후, 상기 상승관을 빠져나와 상기 중합 구역 중 제 2 구역 (하강관)으로 들어가 고밀도화 형태로 하방으로 흐른 후, 상기 하강관을 빠져나와 상기 상승관으로 재도입되어서, 상승관과 하강관 사이에서 폴리머의 순환을 성립시키는 공정에 있어서, 상기 공정은:

- (a) 상승관에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 액체 배리어 (L_B)를 상기 하강관의 상부 안으로 도입함으로써, 상승관 내에 존재하는 기체 혼합물이 하강관으로 들어가는 것이 전체적으로 또는 부분적으로 방지되고,
- (b) 상기 하강관과 상기 상승관 사이에서 순환되는 폴리머의 유량 (F_p)과 상기 액체 배리어의 유량 (L_B)의 비 (R)가 10 ~ 50의 범위에서 조정되는, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 액체 배리어 (L_B)의 부분 증발이 상기 하강관의 상부에서, 폴리머의 하방 유동과 반대 방향으로 이동하는 가스의 유동을 발생시키는, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 액체 배리어 (L_B)는 새로운 올레핀 모노머의 응축으로부터 얻어지는, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 액체 배리어 (L_B)는 기상 반응기에 연속적으로 재순환되는 기체 스트림의 일부의 응축으로부터 생기는, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 액체 배리어 (L_B)는 $C_2 \sim C_8$ 알칸으로부터 선택된 응축가능한 불활성 화합물을 포함하는, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 유량 (F_p)은 100 t/h ~ 2500 t/h의 범위인, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 유량 (F_p)과 반응기로부터 배출된 폴리머의 유량의 중량비가 10 ~ 60의 범위인, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 비 $R=F_p/L_B$ 가 12 ~ 30의 범위인, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 유량 (Fp) 이 상기 하강관의 하부에 있는 제한부에 위치된 제어 밸브의 개구 및/또는 하강관으로 들어가는 주입 가스의 유량을 변화시킴으로써 조정되는, α -올레핀 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 기상 중합을 위한 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 두 개의 상호 연결 중합 구역이 제공된 중합 장치에서 수행되는 올레핀 중합을 위한 기상 중합에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 이 중합 장치의 제 2 중합 구역에서의 작동 조건을 향상시키기 위한 것이다.

배경 기술

[0002] 활성 및 선택성이 높은, 특히 지글러-나타 (Ziegler-Natta) 형, 및 보다 최근에는 메탈로센형의 올레핀 중합 촉매가 개발됨으로써, 고체 촉매의 존재 하에 기체 매질 중에서 올레핀의 중합이 수행되는 공업 규모의 공정에 폭넓게 사용되어 왔다.

[0003] 기상 중합 공정에 있어 폭넓게 사용되는 기술은 유동층 기술이다. 유동층 기상 공정에서, 폴리머는 수직 원통 구역 (폴리머층)에 유폐된다. 반응기에서 방출되는 반응 기체는 압축기에 의해 포획되어 냉각된 후, 보충 단량체 및 적정량의 수소와 함께 분배 플레이트를 통해 폴리머층의 하부로 돌려 보내진다. 반응기에서 방출되는 기체로부터의 고체의 혼입은 기체 속도가 감소하는 반응기의 상부 (프리보드 (freeboard), 즉 상부 충표면과 기체 방출 지점 사이의 공간)의 적절한 치수화에 의해, 일부 디자인에 있어서는 기체 방출 라인의 사이클론의 중재에 의해 제한된다. 순환 기체 모노머의 유량은, 속도가 최저 유동화 속도 초과 및 "운송 속도" 미만의 적당한 범위 내에 속하도록 설정된다. 반응열은 순환 기체를 냉각시켜야만 제거된다. 폴리머의 조성은 기상의 조성에 의해 통제되는 한편, 반응 동역학은 비활성 기체의 첨가에 의해 통제된다. 반응기는 상암에서, 통상 1~4 MPa의 범위 내에서 작동된다.

[0004] 적절히 전처리된 통제 치수의 구상 촉매를 도입하고 및 열 제거 최적화를 위해 희석제로서 프로판을 사용한 것은, α -올레핀의 중합시에 유동층 반응기 기술의 신뢰도에 상당히 기여하였다.

[0005] 유동층 반응기는 "연속 교반-탱크 반응기" (CSTR)의 이상적인 거동과 매우 유사하므로, 상이한 유형의 중합체 (polymeric chain)들의 균일 혼합물인 생성물을 얻기가 상당히 어렵다. 사실상, 성장형 폴리머 입자와 접촉하는 기체 혼합물의 조성은 본질적으로 반응기의 입자의 체류 시간 내내 동일하다. 결과적으로, 유동층 공정의 중요한 제한점 중 하나는 얻어진 폴리머의 분자량 분포를 확장시키기가 어렵다는 것이다. 분자량 분포의 확장은 폴리머의 유변학적 거동 (및 그에 따라 용융된 폴리머의 취급성/가공성) 및 생성물의 최종적인 기계적 특성 모두에 영향을 미치며, 이는 에틸렌의 (코)폴리머에 있어 특히 중요한 특성이다.

[0006] 이 문제는 EP-B-782587에 제시되어 있다. 이 특허에 따르면, 특정의 설계 기준에 상응하는 루프 반응기 내에서 수행되는 기상 공정에 의해, 폴리머의 균질성에 영향을 미치지 않고 폴리머의 분자량 분포를 확장시키는 것이 가능하다. EP-B-782587에 따른 기상 중합은 반응 조건 하에 촉매의 존재 하에서 1개 이상의 모노머가 공급되며 생성된 폴리머가 배출되는 2개의 상호 연결된 중합 구역에서 수행된다. 상기 공정은, 성장형 폴리머 입자가 신속한 유동화 조건 하에 상기 중합 구역 중 제 1 구역을 통해 흘러 상기 제 1 중합 구역을 벗어난 후, 중력의 작용 하에 고밀도화 형태로 흐르게 되는 제 2 중합 구역을 통해 들어가 제 2 중합 구역을 벗어난 다음, 제 1 중합 구역으로 재도입됨으로써 두 중합 구역 사이의 폴리머의 순환을 성립시킨다.

[0007] EP-B-782587의 기재 내용에 따르면, 단순히 기상 루프 반응기의 두 중합 구역에서 기상 조성물과 체류 시간을 적절히 균형맞춤으로써 폴리머의 분자량 분포를 확장시키는 것이 가능하다. 이는, 폴리머가 플러그 유동 방식으로 하방으로 유동하는 제 2 중합 구역에서 상방으로 이동하는 반면, 모노머 소비로 인해 분자량 조절제 내에 기상 조성물이 더욱 풍부하게 존재하게 된다는 사실 때문이다. 따라서, 형성되는 폴리머의 분자량은 상기 중합 구역의 축을 따라 감소한다.

[0008] 폴리머 입자가 유동화 상태에서 성장하고 상호 거리는 폴리머 입자의 응집을 방지할 수 있도록 되는 유동층 반응기 기술과 상이하게, EP-B-782587에 기재된 기상 기술은 기상 반응기의 막힘의 발생을 처리해야만 한다. 사실상, 이 기술의 관련된 기술적 특징이 제 2 중합 구역을 따라 고밀도화 형태의 폴리머의 하방 유동에 의해

주어진다: 반응기의 이 부분에서 고체의 밀도가 고밀도값에 이른다 (고체의 밀도 = 폴리머 kg/반응기 m^3). 폴리머의 이 고농도로 인해서, 비교적 제한된 양의 가스가 제 2 중합 구역 내부의 냉각 매체로서 이용가능하다.

중합 반응은 발열 반응이고 중합열은 폴리머 입자를 둘러싸는 상기 제한된 양의 가스에 의해 제거되어야 하며, 또한, 가스의 유동은 상기 제 2 중합 구역을 따라 하방으로 천천히 이동하고 이는 열교환 계수를 상당히 제한한다. 그 결과, 폴리머가 제 2 중합 구역에서 내려감에 따라 폴리머의 온도가 증가하여서, 제 2 중합 구역의 하부에서 상황이 특히 위험해진다. 또한, 반응기 벽 가까이에서 폴리머 입자의 이동은 벽에 의해 발생된 마찰로 인해 느려진다. 핫 스팟은 폴리머의 연화를 야기할 수 있고 인접한 폴리머 입자 사이의 점착성은 폴리머 덩어리의 형성을 유도할 수 있다: 상기 폴리머 덩어리의 성장은 전체 중합 공정에 대한 유해한 효과로 이 제 2 중합 구역을 부분적으로 막하게 할 수 있다.

[0009]

EP-B-1012195 의 개시 내용에 따르면, 제 2 중합 구역의 상부에 기체/액체 혼합물을 공급함으로써, 중합 장치 내에서, 서로 다른 조성으로 2 개의 중합 구역을 얻는 것이 가능하다. 상기 가스/액체 혼합물은 제 1 중합 구역으로부터 유래하는 기체에 대한 장벽으로서 작용한다. 제 2 중합 구역 안으로 상이한 조성의 기체/액체 혼합물을 도입하면 그 중합 구역의 상부 경계에서 상방의 최종 가스 유동이 성립된다. 상기 성립된 상방의 가스 유동은, 제 1 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물이 제 2 중합 구역으로 들어가는 것을 방지하는 효과를 갖는다. EP-B-1012195 에 개시된 공정은 바이모달 단일폴리머 또는 코폴리머를 준비하는데 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 또한 액체 스트림의 공급이 제 2 중합 구역 (하강관으로도 불림) 을 따라 폴리머 입자의 유동성을 향상시키는데도 이용된다는 것이 밝혀졌다: 사실상, 하강관 벽으로의 액체의 하강은 폴리머 입자와 반응기 벽 사이에 개재된 액체층에서 기인하여서, 벽에 대한 폴리머의 마찰을 감소시켜준다. 그 결과, 하강관 벽 가까이에서 폴리머 입자의 유동성이 향상된다. 그러나, 액체의 유량이 특정 값을 초과할 때, 하강관 내부의 액체의 신속한 증발이 하강 폴리머의 느린 거동을 국부적으로 발생시키거나 폴리머 입자를 국부적으로 유동시킬 수 있는 증기의 유동을 발생시킬 수도 있다: 이것은 하강관을 따라 폴리머의 일정한 플러그 유동을 방해하고 하강관 내부에서 입자의 체류 시간을 불균일하게 만드는 바람직하지 않은 효과를 준다. 그 결과, 입자의 과도하게 높은 체류 시간 또는 하강관에서의 정체가 핫 스팟에 따른 폴리머 연화 및 하강관에서 폴리머 덩어리의 바람직하지 않은 형성을 유발할 수 있다.

[0010]

하강관의 상부에서 액체 배리어의 도입에 의해 바이모달 폴리머가 생성될 때 하강관의 보정 작업을 보장하는 것이 매우 바람직할 수도 있다.

[0011]

제 2 중합 구역의 상부에 액체 배리어의 공급과 상호관련된 몇몇 단점 없이 하강관을 작동시킬 수 있는, 상기 기상 기술의 작업성의 향상이 이제 밝혀졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012]

이에 따라 본 발명의 목적은, 두 개의 상호연결된 중합 구역에서 수행되는 α -올레핀 $CH_2=CHR$ (이때, R은 수소 또는 1 ~ 12 개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소 라디칼임) 의 기상 중합을 위한 공정이고, 성장 폴리머 입자가 고속 유동화 조건 하에 상기 중합 구역 중 제 1구역 (상승관) 을 통해 흐른 후, 상기 상승관을 빠져나와 상기 중합 구역 중 제 2 구역 (하강관) 으로 들어가 고밀도화 형태로 하방으로 흐른 후, 상기 하강관을 빠져나와 상기 상승관으로 재도입되어서, 상승관과 하강관 사이에서 폴리머의 순환을 성립시키는 공정에 있어서, 상기 공정은:

[0013]

(a) 상승관에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 액체 배리어 (L_B) 를 하강관의 상부 안으로 도입함으로써, 상승관 내에 존재하는 기체 혼합물이 하강관으로 들어가는 것이 전체적으로 또는 부분적으로 방지되고,

[0014]

(b) 상기 하강관과 상기 상승관 사이에서 순환되는 폴리머의 유량 (F_p) 과 상기 액체의 유량 (L_B) 의 비 (R) 가 10 ~ 50 의 범위에서 조정되는 것을 특징으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015]

본 공정은 EP 782 587 및 EP 1012195 에 기재된 유형의 상호연결된 중합 구역을 갖는 기상 반응기의 작동성을 향상시키는 것에 관한 것이다. 제 1 중합 구역 (상승관) 에서는, 폴리머 입자의 운송 속도보다 높은 속도에서 하나 이상의 알파-올레핀을 포함하는 기체 혼합물을 공급함으로써 고속 유동화 조건이 수립된다. 상기

기체 혼합물의 속도는 일반적으로 $0.5 \sim 15 \text{ m/s}$, 바람직하게는 $0.8 \sim 5 \text{ m/s}$ 에 포함된다. "운송 속도" 및 "고속 유동화 조건"이라는 용어는 당업계에 널리 공지되어 있다; 그의 정의에 관하여는, 예컨대 "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq., J. Wiley & Sons Ltd., 1986"를 참조하도록 한다.

[0016] 제 2 중합 구역(하강관)에서는, 폴리머 입자가 중력의 작용 하에 고밀도화 형태로 유동하여서, 고체의 밀도(폴리머의 질량/반응기의 부피)가 높은 값으로 얻어지며, 고체의 상기 밀도는 폴리머의 별크 밀도(bulk density)에 근사하다.

[0017] 본 설명을 통틀어, 폴리머의 "고밀도화 형태"는, 폴리머 입자의 질량과 반응기 부피 사이의 비가 얻어진 폴리머의 "유동 별크 밀도(poured bulk density)"의 80% 보다 높다는 것을 함축한다. 이렇게, 예를 들어, 폴리머 별크 밀도가 420 kg/m^3 와 동일한 경우에, 폴리머 질량/반응기 부피의 비가 336 kg/m^3 보다 높다면 폴리머 유동의 "고밀도화 조건"이 만족된다. 폴리머의 "유동 별크 밀도"는 당업자들에게 잘 알려진 파라미터이다: ASTM D1895/69에 의해 측정될 수 있다. 상기 설명의 관점에서, 하강관에서 폴리머가 플러그 유동에서 하방으로 유동하고 오직 소량의 가스만이 폴리머 입자에 혼입된다는 것이 명백하다.

[0018] 온도 및 압력 등의 작동 파라미터는 기상 측매 중합 공정에서 사용되는 것들이다. 예를 들어, 상승관 및 하강관 모두에서, 온도는 일반적으로 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 에 포함되고, 압력은 $5 \sim 50 \text{ bar}$ 의 범위에 있을 수 있다.

[0019] 본 발명의 공정에 따르면, 두 개의 상호연결된 중합 구역은 상기의 특징(a)와(b) 모두를 만족시킴으로써 작동된다. 특히, 조건(a)는, 상승관에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 액체 스트림이 하강관의 상부 안으로 도입됨으로써, 상승관으로부터 들어오는 기체 혼합물이 하강관으로 들어가는 것이 전체적으로 또는 부분적으로 방지되도록 요구한다. 조건(a)를 완성하기 위해서, 액체를 위한 하나 이상의 공급 라인이 하강관에 있는 고밀도화 고체가 차지하는 부피의 상한 근처에 위치되는 것이 바람직하다.

[0020] 하강관의 상부에 공급되는 이러한 기체/액체 혼합물은 혼입된 기체 혼합물을 하강관으로 들어가는 폴리머 입자로 대체시킨다. 상기 액체 혼합물의 부분적인 증발은 하강관의 상부에서, 하강하는 폴리머의 유동과 반대 방향으로 이동하여서 폴리머 입자들 사이에 혼입되어 있는, 상승관으로부터 들어온 기체 혼합물에 대한 장벽으로 작용하는 가스 유동을 발생시킨다. 성립된 가스의 상부 유동은 상승관에 존재하는 가스 혼합물이 하강관으로 들어가는 것을 방지하는 효과를 갖는다.

[0021] 상기 특징(a)는 상승관과 하강관 사이의 모노머 농도 또는 수소(분자량 제어제) 농도의 차이를 유발하여서, 바이모달 폴리머가 기상 중합 반응기에서 생성될 수 있다.

[0022] 하강관의 상부에서 공급될 상이한 조성의 액체 혼합물은 폴리머 입자의 표면에 뿌려진다: 중합 구역에서 액체의 증발은 요구되는 가스 유동을 제공할 것이다.

[0023] 상기에 정의된 특징(b)는 액체 배리어의 도입 지점 밑에 있는 하강관 영역에서 증기의 관련된 유동의 발생을 회피하여서, 하강관에서의 느린 상태 및 폴리머 유동화 모두를 방지하는 것을 목적으로 하고, 이러한 이점으로 하강관을 따라 하강하는 폴리머의 규칙적인 플러그 유동을 악화시키지 않는다. 특징(b)는 상호연결된 중합 구역을 갖는 기상 반응기의 매우 중요한 파라미터, 즉 하강관으로부터 상승관으로 통과되는 폴리머의 유량(F_p)을 고려하여서, 두 개의 상호연결된 중합 구역 사이의 폴리머의 연속적인 순환을 성립한다.

[0024] F_p 는 기상 반응기로부터의 폴리머 배출을 우회하는 폴리머의 유량으로서 정의될 수도 있고, 상기 배출 라인은 제 2 중합 구역에 배열된다. 일반적으로, 소량의 폴리머만이 기상 반응기의 배출 라인으로부터 배출되는 반면, 폴리머의 잔여부는 루프 구성에 따른 두 개의 상호연결된 중합 구역을 따라 연속적으로 순환된다.

[0025] 플랜트 생산성이 높을수록, 순환된 폴리머의 유량이 더 높아진다: 산업 플랜트에서의 중합의 경우에, F_p 는 광범위하게 변화할 수도 있고, $100 \text{ t/h} \sim 2500 \text{ t/h}$ 에 포함된다. 일반적으로, 순환된 폴리머의 유량(F_p)과 반응기로부터 배출된 폴리머의 유량의 비는 $10 \sim 60$, 바람직하게는 $15 \sim 45$ 의 범위이다.

[0026] 본 발명의 공정에 따르면, 하강관의 상부에 공급될 수도 있는 액체의 양(L_B)은 연속적으로 순환되는 폴리머의 유량(F_p)과 엄밀하게 연관되어 있다. 본 발명의 특징(b)는 하강관의 작업 동안에 심각한 장애가 발생하기 않고 바이모달 폴리머를 얻기 위해서 중합 공정에서 달성될 적합한 작동 조건을 준다. 특히, 비 $R=F_p/L_B$ 는 하한 $10 \sim$ 상한 50 에 포함된 값에서 유지되어야 한다.

[0027] 본 출원의 비교예는, $R>50$ 에서 작동시에, 하강관의 상부에서 공급되는 액체 배리어가 원하는 폴리머의 바이모달리티(bimodality)를 만족시키는 것을 보장하지 못하는 한편, $R<10$ 에서 작동시에는, 제 2 중합 구역을 작동

하는 것이 매우 어려워지는데, 왜냐하면 하강하는 폴리머의 일정한 플러그 유동이 악화되기 때문이라는 것을 명확하게 증명한다. 또한, 비 $R=F_p/L_B$ 의 값이 12 ~ 30에서 조정될 때 하강관의 작동성의 최상의 상태가 달성된다는 것이 밝혀졌다.

[0028] 본 발명의 실시형태에 따르면, 하강관으로 공급될 액체 배리어 (L_B)는 새로운 올레핀 모노머의 응축으로부터 얻어질 수 있다: 이 경우에, 중합될 새로운 모노머의 일부가 액체 형태로 하강관 안으로 직접 공급된다.

[0029] 바람직한 실시형태에 따르면, 액체 배리어 (L_B)는 기상 반응기로 연속적으로 재순환되는 가스 스트림의 일부의 응축 또는 증류로부터 생긴다. 재순환 가스 스트림은 일반적으로 상승관의 하류에 위치된 가스/고체 분리기로부터 인출되고, 외부 열교환기를 통과하는 통로에 의해 냉각된 후에 상승관의 하부로 재순환된다. 대순환 가스 스트림의 온도는 열교환기에서 적절하게 조정되어서 제 1 중합 구역을 원하는 중합 온도에서 유지할 수 있다. 재순환 가스 스트림은 일반적으로, 기체 모노머 이외에, 예를 들어 프로판 등의 불활성 중합 성분, 및 수소 등의 사슬 전이제 (chain transfer agent) 도 포함한다. 따라서, 제 2 중합 구역으로 공급되는 액체 배리어 (L_B)는, 중합될 모노머 이외에, 중합 희석제로서 사용되는 응축가능한 불활성 화합물을 포함할 수도 있다: 프로판, 부탄, 이소펜тан 및 헥산 등의 $C_2 \sim C_8$ 의 알칸이 바람직하다. 또한, 재순환 가스 라인으로부터 유도된 상기 액체 배리어의 조성은 액체 형성 모노머, 및 하강관으로의 도입 전에 액체 중합 희석제를 공급함으로써 적절하게 조정될 수도 있다. 본 발명의 공정이 포함된 도면을 참조하여 이제 상세하게 설명될 것이고, 이는 설명을 위한 것이고 본 발명을 한정하기 위한 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 두 개의 상호연결된 중합 구역을 갖는 기상 중합 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 도 1은 EP-B782587 및 EP-B-1012 195에 기재된 바와 같이, 두 개의 상호연결된 중합 구역을 갖는 기상 중합 장치의 개략도이다. 중합 반응기는, 폴리머 입자가 고속 유동화 조건 하에 화살표 A의 방향을 따라서 상방으로 유동하는 제 1 중합 구역 (1) (상승관), 및 폴리머 입자가 중력의 작용 하에 화살표 B의 방향을 따라 하방으로 유동하는 제 2 중합 구역 (2) (하강관)을 포함한다. 두 개의 중합 구역 (1 및 2)은 구획 (3 및 4)에 의해 적절하게 상호 연결되어 있다. 촉매 성분, 바람직하게는 예비 중합 단계 이후의 것은 라인 (5)을 통해 상승관 (1)으로 연속적으로 도입된다. 생성된 폴리올레핀이, 하강관 (2)의 하부에 위치된 배출 라인 (6)을 통해 중합 구역으로부터 연속적으로 배출된다.

[0032] 하나 이상의 올레핀, 수소, 및 중합 희석제로서 바람직하게는 알칸, 바람직하게는 프로판을 포함하는 기체 혼합물이, 적절하게는 당업자의 지식에 따라 기체 재순환 라인 (8)의 임의의 지점에 위치되는 하나 이상의 라인 (7)을 통해 중합 반응기로 공급된다.

[0033] 성장형 폴리머 입자 및 기체 혼합물은 상승관 (1)을 빠져나와 고체/기체 분리 구역 (9)으로 이송되고, 그로부터 폴리머 입자가 가스 스트림의 일부로부터 분리된다. 분리된 폴리머는, 기체 혼합물이 상기 분리 구역 (9)의 상부로 상방으로 유동하여 가스 재순환 라인 (8)으로 연속적으로 들어가는 하강관 (2)으로 들어간다. 재순환 기체 혼합물은 압축기 (10)에 의해 압축된 후에 두 개의 기체 스트림으로 분할된다: 첫 번째 스트림은 열교환기 (11)에 의해 냉각된 후에 라인 (12)을 통해 연결부 (4)로 및 라인 (13)을 통해 상승관 (1)의 하부로 공급된다.

[0034] 압축기 (10)의 하류에서 분할된, 제 2 기체 스트림은 라인 (14)을 통해 응축기 (15)로 공급되어, 모노머 및 추가적인 응축성 불활성 기체가 부분적으로 응축되는 온도로 냉각된다. 분리 용기 (16)는 응축기 (15)의 하류에 위치된다. 수소가 풍부한, 분리된 기체 혼합물은 라인 (17)을 통해 재순환 라인 (8)으로 회수된다. 반대로, 분리 용기 (16)의 하부에서 수집된 액체는 하강관 (2)으로 공급되기 전에 라인 (18)으로 들어간다. 액체 배리어 (L_B)의 이 스트림은 하강관 (2)의 상부를 따라 위치된 하나 이상의 공급 라인 (19)에 의해 하강관 (2) 안으로 도입된다. 하강관 내부에서 액체의 균일한 분포를 위해서 보다 많은 공급 지점이 하강관의 동일한 단면에 대응하여 배열될 수 있다. 하강관 (2)의 상부에 직접 도입되는 액체의 유량 (L_B)을 조정하기 위해 제어 밸브 (20)가 라인 (18)에 위치된다.

[0035] 하강관 (2)의 하부는 노형상의 제한부 (21)로 수렴한다. 조정가능한 개구를 갖는 제어 밸브 (22)가 상기 제한부 (21) 내부에 편리하게 위치된다. 하강관 (2)과 상승관 (1) 사이에서 연속적으로 순환되는 폴리

며의 유량 (F_p) 이 제어 밸브 (22) 의 개구의 레벨에 의해 조정된다. 제어 밸브 (22) 는 버터플라이 밸브 (22) 등의 기계식 밸브, 볼 밸브 등 또는 L-밸브, J-밸브 등의 비기계식 밸브일 수도 있다.

[0036] "주입 가스 (dosing gas)" 로도 불리는 가스 스트림이 제한부 (21)로부터 적절한 거리상에 위치된 라인 (23)에 의해 하강관 (2)의 하부로 공급된다. 라인 (23)을 통해 도입될 주입 가스는 재순환 라인 (18), 보다 정확하게는, 압축기 (10)의 하류 및 열교환기 (11)의 상류로부터 편리하게 취해진다. 상기 주입 가스의 주요 기능은 제한부 (21)를 통하여 하강관 (2)으로부터 상승관 (1)으로 고체 재순환 유동을 제어하는 것이다.

[0037] 주입 가스의 유량은, 예를 들어 버터플라이 밸브 등의 기계식 밸브인, 라인 (23)에 위치된, 공압 제어 밸브 (24)에 의해 조정된다.

[0038] 측광 기구 (25)가 상기 라인 (23) 위의 하강관 (2)의 하부에 대응하여 위치되고, 하강관 (2)의 벽에 끼워맞출된다. 특히 출원 WO 2004/078792에 기재된 바와 같이, 이 측광 기구 (25)는 하강관 (2)에서 유동하는 폴리머 입자의 속도의 평가를 제공하고, 상기 평가는 고급 처리 제어기 (APC: Advanced Process Controller) (26)으로 보내지는 디지털 신호로 변환된다.

[0039] 속도의 평가에 따라서, APC (26)는 제어 밸브 (24)의 개구에서 작용하여서, 라인 (23)을 통해 하강관 (2)으로 도입되는 주입 가스의 유량을 조정한다. 또한, APC (26)는 제한부 (21)에 위치된 제어 밸브 (22)의 개구도 조정할 수 있다. 그 결과, APC (26)는 상기 속도를 원하는 값에서 유지하며 폴리머 입자의 평균 속도를 제어한다.

[0040] 합성시에, 제 2 중합 구역 (2)과 제 1 중합 구역 (1) 사이에서 산출되는 폴리머 입자의 유량 (F_p)은 하강관의 하부에서 제어 밸브 (22)의 개구를 변경하고 및/또는 라인 (23)을 통해 하강관으로 들어가는 주입 가스의 유량을 변경함으로써 편리하게 조정된다. 하강관 (2)의 상부로 공급되는 액체 배리어의 유량 (L_B)은 제어 밸브 (20)에 의해 조정된다.

[0041] 미리 설명된 바와 같이, 본 발명에 따르면, 비 (F_p/L_B)는 10 ~ 50에 포함되는 값에서 편리하게 유지되어서, 하강관 (2) 내부에서 폴리머 입자의 플러그 유동을 가능한 한 일정하게 유지한다.

[0042] 본 발명의 중합 공정은 블렌드에 포함된 (코)폴리머 성분의 상호비에 관한 큰 유연성으로 다수의 폴리올레핀 블렌드의 준비를 가능하게 한다.

[0043] 얻어질 수 있는 바이모달 폴리올레핀의 예로는 이하가 있다:

[0044] - 저분자량 분획 및 고분자량 분획을 포함하는 바이모달 폴리에틸렌 블렌드,

[0045] - 저분자량 분획 및 고분자량 분획을 포함하는 바이모달 폴리프로필렌 블렌드,

[0046] - 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센으로부터 선택된 코모노머의 미량을 최대 15 wt% 까지 갖는 프로필렌의 공중합으로부터 유도된 임의의 코폴리머 및 프로필렌 단일폴리머를 포함하는 폴리프로필렌 블렌드.

[0047] 상기 정의된, 본 발명에 의해 얻어진 2 성분 폴리에틸렌 배합물은 성형품을 제조하기 위한 사출 성형을 수행하는 데 특히 적합하다.

[0048] 상기에 언급된 바이모달 폴리에틸렌 블렌드는 성형품을 준비하기 위한 사출 성형을 받기에 특히 적합하다. 상기에 언급된 폴리프로필렌 블렌드는 필름 및 섬유를 준비하는데 이용될 수도 있다.

[0049] 본 발명의 중합 공정은 상류 또는 하류의 다른 종래의 중합 기술 (액상 또는 기상) 들로 수행되어 연속적인 단계 중합 공정을 야기할 수 있다. 예컨대, 유동층 반응기가 사용되어 제 1 폴리머 성분을 제조할 수 있으며, 이어서 이를 도 1의 기상 반응기에 공급하면 제 2 및 제 3 폴리머 성분이 준비된다. 따라서, 에틸렌에서 상이한 함량을 갖는 세 가지 성분을 포함하는 폴리프로필렌 블렌드와 더불어, 트리모달 분자량 분포를 가지는 에틸렌 폴리머가 얻어질 수 있다.

[0050] 여기에서 기재된 기상 중합 공정은 중합 촉매의 임의의 특정 족의 사용으로 제한되지 않는다. 본 발명은, 지지되건 지지되지 않던, 및 예비중합된 형태인지 아닌지에 상관없이, 임의의 촉매를 적용하는 임의의 발열 중합 반응에 이용된다.

[0051] 중합 반응은, 지글러-나타 촉매, 단일 부위 촉매, 크롬계 촉매, 바나듐계 촉매 등의 활성도가 높은 촉매 시스템

의 존재 하에 수행될 수 있다.

[0052] 지글러-나타 촉매 시스템은 원소 주기율표 (신 표기법) 의 4 ~ 10 족의 전이 금속 화합물과 원소 주기율표의 1, 2, 또는 13 족의 유기금속 화합물의 반응에 의해 얻어지는 촉매를 포함한다.

[0053] 특히, 전이 금속 화합물은 Ti, V, Zr, Cr, 및 Hf 의 화합물을 중에서 선택될 수 있다. 바람직한 화합물은 화학식 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ (이때, n은 0 ~ y 에 포함되고; y 는 티타늄의 원자가이고; X 는 할로겐이고; 및 R 은 1 ~ 10 개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소기 또는 COR 기임) 의 것이다. 그 중에서도, 티타늄 테트라할라이드 또는 할로겐알코올레이트 등의 적어도 하나의 Ti-할로겐 결합을 가지는 티타늄 화합물이 특히 바람직하다. 바람직한 티타늄 화합물은 구체적으로 $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$ 이다.

[0054] 바람직한 유기금속 화합물 유기-Al 화합물 및 특히 Al-알킬 화합물이다. 알킬-Al 화합물은 바람직하게는, 예컨대 트라이에틸알루미늄, 트라이아이소부틸알루미늄, 트라이-n-부틸알루미늄, 트라이-n-헥실알루미늄, 트라이-n-옥틸알루미늄과 같은 트라이알킬 알루미늄 화합물 중에서 선택된다. 또한 선택적으로 상기 트라이알킬 알루미늄 화합물을 가지는 혼합물에서 알킬알루미늄 할라이드, 알킬알루미늄 하이드라이드 또는 알킬알루미늄 세스퀴클로라이드, 예컨대 $AlEt_2Cl$ 및 $Al_2Et_3Cl_3$ 을 사용하는 것이 가능하다.

[0055] 특히 적절한 고수율 ZN 촉매는, 티타늄 화합물이 바람직하게는 활성형의 $MgCl_2$ 인 활성형의 마그네슘 할라이드 상에 지지되어 있는 것이다. 특히 CH_2CHR (R 은 C1 ~ C10 탄화수소기) 올레핀의 결정질 폴리머의 준비를 위해서, 내부 전자 공여체 화합물 (electron donor compound) 이 $MgCl_2$ 상에 지지될 수 있다. 통상적으로, 내부 전자 공여체 화합물은 에스터, 에테르, 아민, 및 케톤 중에서 선택될 수 있다. 특히, 1,3-디에테르, 시클릭 에테르, 프탈레이트, 벤조에이트, 아세테이트 및 숙시네이트에 속하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 높은 이소택틱 결정질 폴리프로필렌을 얻는 것이 바람직할 때, 고체 성분 내에 존재하는 전자 공여체 이외에, 알루미늄 알킬 조촉매 성분 또는 중합 반응기에 첨가되는 전자 공여체 (ED) 를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 외부 전자 공여체는 알코올, 글리콜, 에스테르, 캐톤, 아민, 아미드, 니트릴, 알콕시실란 및 에테르 중에서 선택될 수 있다. 전자 공여체 화합물 (ED) 은 단독으로 또는 서로 혼합되어 사용될 수 있다. 바람직하게는 ED 화합물은 지방족 에테르, 에스테르 및 알콕시실란 중에서 선택된다. 바람직하게는 에테르는 C2 ~ C20 지방족 에테그이고 특히 테트라 하이드로퓨란 (THF), 디옥산 등의 3 ~ 5 개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직한 시클릭 에테르이다.

[0057] 바람직한 에스테르는 C1 ~ C20 지방족 카르복실산의 알킬 에스테르 및 특히 에틸아세테이트, 메틸 포르미아이트, 에틸포르미아이트, 메틸아세테이트, 프로필아세테이트, i-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, i-부틸아세테이트 등의 지방족 단일 카르복실산의 C1 ~ C8 알킬 에스테르이다. 화학식 $R_a^{1}R_b^{2}Si(OR^3)_c$ (이때, a 및 b 는 0 ~ 2 의 정수, c 는 1 ~ 3 의 정수, 및 그 합계 (a+b+c) 는 4 이고; R^1 , R^2 , 및 R^3 는 1 ~ 18 개의 탄소 원자를 가지는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴 (라디칼) 의 알콕시실란이 바람직하다. a 가 1 이고, b 가 1 이고, c 가 2 이고, R^1 및 R^2 중 적어도 하나가 3 ~ 10 개의 탄소 원자를 가지는 분지형 알킬, 시클로알킬 또는 아릴기로부터 선택되고, 및 R^3 가 C1 ~ C10 알킬기, 특히 메틸인 규소 화합물이 특히 바람직하다.

[0058] 다른 유용한 촉매로는, 선택적으로 할로겐화 유기 화합물의 존재 하에 알루미늄 화합물과 바나듐 화합물의 반응 생성물을 포함하는 바나듐계 촉매가 있다. 선택적으로, 바나듐 화합물은 실리카, 알루미나, 염화 마그네슘 등의 무기 캐리어상에 지지될 수 있다. 적합한 바나듐 화합물은 VCl_4 , VCl_3 , $VOCl_3$, 바나듐 아세틸 아세토네이트이다.

[0059] 다른 유용한 촉매는 필립스 촉매로도 알려진, 실리카계 크롬 산화물 등의 크롬 화합물계의 것들이다.

[0060] 다른 유용한 촉매는 예컨대,

[0061] 적어도, 1 개 이상의 π 결합을 포함하는 전이 금속 화합물;

[0062] 적어도, 알루목산 또는 알킬메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물; 및

[0063] 임의로는, 유기-알루미늄 화합물을 포함하는 메탈로센계 촉매 시스템인 단일 부위 촉매이다.

적어도 하나의 π 결합을 포함하는 금속 화합물의 바람직한 종류는 하기 화학식 (I)에 해당하는 메탈로센 화합물이다:



[식에서]

M은 원소 주기율표의 4, 5족 또는 란탄족 또는 악티늄족에 속하는 전이금속; 바람직하게는 M은 지르코늄, 티타늄 또는 핵프늄이고;

서로 동일하거나 상이한 치환기 X는 수소, 할로젠, R⁶, OR⁶, OCOR⁶, SR⁶, NR₂⁶ 및 PR₂⁶(이때, R⁶은 1~40개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 라디칼)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1가 음이온성 시그마 리간드로서; 바람직하게는, 치환기 X는 -Cl, -Br, -Me, -Et, -n-Bu, -sec-Bu, -Ph, -Bz, -CH₂SiMe₃, -OEt, -OPr, -OBu, -OBz 및 -NMe₂로 이루어진 군으로부터 선택되고;

p 는 ($\text{급속 } M$ 의 산화수 - 2) 와 같은 정수이고;

n 은 0 또는 1로서; n 이 0인 경우, 브리지 L 이 존재하지 않고;

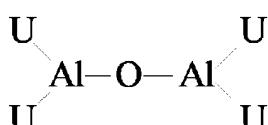
L 은 1 ~ 40 개의 탄소 원자를 포함하며, 선택적으로 5 개까지의 규소 원자를 포함하는, C_p 와 A 를 교상 결합시키는, 2 가 탄화수소 부분으로서, 바람직하게는 L 은 2 가기 $(ZR_2^7)_n$ (이때, Z는 C, Si 이고, 서로 동일하거나
상이한 R^7 기는 수소, 또는 1 ~ 40 개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 라디칼) 이고;

보다 바람직하게는 L 은 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, SiPh_2 , SiPhMe , $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)$, CH_2 , $(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_3$ 또는 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 로부터 선택되고;

Cp 는 치환 또는 비치환된 시클로펜타디에닐기로서, 선택적으로 하나 이상의 치환 또는 비치환된, 포화, 불포화 또는 방향족 고리로 응축되고;

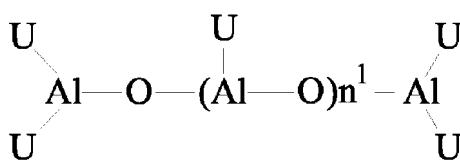
A는 Cp 와 동일한 의미를 가지거나, 또는 NR⁷, -O, S (이때, R⁷ 은 1 ~ 40 개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 라디칼) 일 부분이고;

성분 b)로 사용되는 알루미늄은 하기 유형의 기를 적어도 1개 이상 포함하는 선형, 분지형 또는 고리형 화합물로 각주됨:



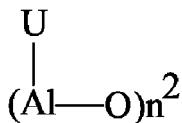
{식에서, 치환기 \sqcup 는 서로 동일하거나 상이하며, 상기한 바와 같음}].

특히, 석형 화합물의 경우에는 하기 화학식의 알루미늄이 사용될 수 있다:



[식에서, n^1 은 0 또는 1 ~ 40의 정수이고, 서로 동일하거나 상이한 치환기 U는 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{20} -알킬, C_3-C_{20} -시클알킬, C_6-C_{20} -아릴, C_7-C_{20} -알킬아릴 또는 C_7-C_{20} -아릴알킬 라디칼로서, 선택적으로 규소 또는 계르마늄 원자를 포함하면 단 적어도 하나의 II는 할로제과 산이하고 i는 0 ~ 1의 범위로서 정수가 아님]

[0081] 또는 고리형 화합물의 경우에는 하기 화학식의 알루미늄이 사용될 수 있다:



[0082] [식에서, n^2 는 2 ~ 40의 정수이고, 치환기 U는 상기 정의한 바와 같음].

[0084] 촉매는, 상기에 기재된 바와 같은 촉매의 도움으로 예비-중합 스테이지 동안에 미리 준비된 예비-폴리머 분말의 형태로 적절하게 적용될 수도 있다. 예비-중합은 임의의 적절한 공정, 예를 들어, 액체 탄화수소 희석제 또는 배치 공정, 반-연속 공정 또는 연속 공정을 이용하는 기상 중합으로 수행될 수도 있다.

[0085] 이하의 실시예는 본 발명에 대해 추가로 설명하는 것이나, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

실시예

특징

[0088] **다분산성 지수 (PI):** 조사에 따르면 이 특성은 폴리머의 분자량 분포와 깊은 관련이 있다. 이는 용융 상태의 폴리머의 내크리프성에 역비례한다. 낮은 계수값, 즉 500 Pa에서는 계수 분리라고 불리는 상기 내성을, RHEOMETRICS (USA)가 판매하는 평행 플레이트 유량계 모델 RMS-800을 사용하여 0.1 rad/s에서부터 100 rad/s로 증가하는 진동수로 작동시킴으로써 200 °C의 온도에서 결정되었다. 하기 식에 의해 교차 계수로부터 P.I.를 유도할 수 있다:

$$P.I. = 10^5 / G_c$$

[0090] [식에서, G_c 는 $G' = G''$ (이 때, G' 는 저장 계수이고 G'' 는 손실 계수)에서의 값 (Pa로 표시)으로 정의되는 교차 계수].

실시예 1

- 바이모달 폴리프로필렌의 준비 -

[0093] 도 1에 도시된 바와 같이, 상호 연결된 중합 구역을 가지는 반응기를 포함하는 설비 플랜트에서 연속 조건 하에 본 발명의 공정이 수행되었다.

[0094] 중합 촉매로는 하기를 포함하는 지글러-나타 촉매가 사용되었다:

[0095] - 내부 공여체 화합물로서 디에틸-2,3-디이소프로필-숙시네이트가 사용되는 WO 00/63261, 실시예 10에 기재된 절차를 이용하여 준비된 티타늄 고체 촉매 성분;

[0096] - 조촉매로서 트리에틸알루미늄 (TEAL);

[0097] - 외부 공여체로서 디시클로펜틸디메톡시실란.

[0098] 상기 성분은 15 °C의 온도에서 10분 동안 예비 접촉되었고, TEAL/(고체 촉매 성분) 중량비는 5였고 TEAL/(외부 공여체) 중량비는 3.5였다.

[0099] 활성 촉매가 라인 (5)을 통해 기상 중합 반응기로 공급되었고, 불활성 희석제로서 프로판의 존재 하에 분자량 조절제로서 H_2 를 사용하여 프로필렌이 중합되었다. 중합은 온도 78 °C 및 압력 30 bar에서 수행되었다.

[0100] 작동 조건은, 상승관 (1)에서 저분자량 (LMW) 폴리프로필렌을 및 하강관 (2)에서 고분자량 (HMW) 폴리프로필렌을 준비하도록 선택되었다.

[0101] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (a)는 라인 (19)을 통해 액체 배리어 (Lb)를 하강관 (2)의 상부로 공급함으로써 달성되었다.

[0102] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (b)는 하강관과 상승관 사이에서 연속적으로 순환되는 폴리머의 유량 (F_p)을 조정하여서, 비 $R = F_p/Lb = 14.8$ 로 설정함으로써 달성되었다.

[0103] 액체 배리어 (Lb)의 분자 조성뿐만 아니라, 상승관 및 하강관 내부의 반응 혼합물의 조성이 표 1에 주어진다.

[0104] 표 2 는 본 발명의 교시에 따라 선택된, 파라미터 Lb, Fp, R 및 Fp/Fd ($F_d =$ 반응기로부터 배출된 폴리머의 유량)의 값을 나타낸다.

[0105] 고분자량 분획 및 저분자량 분획을 포함하는 바이모달 폴리프로필렌이 라인 (6)을 통해 하강관의 하부로부터 연속적으로 배출되었다.

[0106] 얻어진 폴리올레핀의 다분산성 지수 (PI)는 15.5와 동일하게 측정되었다.

실시예 2

- 바이모달 랜덤 코폴리머의 준비 -

[0109] 실시예 1과 동일한 지글러-나타 촉매 시스템이 이용되었고, 실시예 1에 나타난 동일한 양식으로 예비-활성화되었다.

[0110] 활성화된 촉매는 라인 (5)을 통해 기상 중합 반응기로 공급되었고, 상기 기상 중합 반응기에서 분자량 제어제로서 H_2 를 이용하고, 불활성 희석제로서 프로판의 존재 하에 프로필렌 및 에틸렌이 중합되었다. 온도 77°C 및 압력 31 bar에서 중합이 수행되었다.

[0111] 작동 조건은, 상승관 (1)에서 저분자량 (LMW) 랜덤 코폴리머를 및 하강관 (2)에서 고분자량 (HMW) 랜덤 코폴리머를 준비하도록 선택되었다.

[0112] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (a)는 라인 (19)을 통해 액체 배리어 (Lb)를 하강관 (2)의 상부로 공급함으로써 달성되었다.

[0113] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (b)는 하강관과 상승관 사이에서 연속적으로 순환되는 폴리머의 유량 (Fp)을 조정하여서, 비 $R = F_p/L_b = 12.1$ 로 설정함으로써 달성되었다.

[0114] 액체 배리어 (Lb)의 분자 조성뿐만 아니라, 상승관 및 하강관 내부의 반응 혼합물의 조성이 표 1에 주어진다.

[0115] 표 2는 본 발명의 교시에 따라 선택된, 파라미터 Lb, Fp, R 및 Fp/Fd의 값을 나타낸다.

[0116] 바이모달 랜덤 코폴리머가 라인 (6)을 통해 하강관의 하부로부터 연속적으로 배출되었다. 얻어진 폴리올레핀의 다분산성 지수 (PI)는 12.7과 동일하게 측정되었다.

실시예 3

- 바이모달 랜덤 코폴리머의 준비 -

[0119] 중합 촉매로는 하기를 포함하는 지글러-나타 촉매가 사용되었다:

[0120] - 내부 공여체 화합물로서 디-이소부틸 프탈레이트가 사용되는 EP 728 769, 실시예 5, 46~53 행에 기재된 절차를 이용하여 준비된 티타늄 고체 촉매 성분;

[0121] - 조촉매로서 트리에틸알루미늄 (TEAL);

[0122] - 외부 공여체로서 디시클로펜틸디메톡시실란.

[0123] 고체 촉매 성분의 약 3 g/h가 예비 접촉 용기에 공급되었고, 이때 TEAL/고체 성분의 중량비는 7, TEAL/외부 공여체의 중량비는 4였다. 상기 촉매 성분은 15°C의 온도에서 10분 동안 예비 접촉되었다.

[0124] 활성 촉매가 라인 (5)을 통해 기상 중합 반응기로 공급되었고, 불활성 희석제로서 프로판의 존재 하에 분자량 조절제로서 H_2 를 사용하여 프로필렌이 중합되었다. 중합은 온도 77°C 및 압력 31 bar에서 수행되었다.

[0125] 작동 조건은, 상승관 (1)에서 저분자량 (LMW) 랜덤 코폴리머를 및 하강관 (2)에서 고분자량 (HMW) 랜덤 코폴리머를 준비하도록 선택되었다.

[0126] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (a)는 라인 (19)을 통해 액체 배리어 (Lb)를 하강관 (2)의 상부로 공급함으로써 달성되었다.

[0127] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (b)는 하강관과 상승관 사이에서 연속적으로 순환되는 폴리머의 유량 (Fp)을 조정하여서, 비 $R = F_p/L_b = 23.1$ 로 설정함으로써 달성되었다.

[0128] 액체 배리어 (Lb)의 분자 조성뿐만 아니라, 상승관 및 하강관 내부의 반응 혼합물의 조성이 표 1에 주어진다.

- [0129] 표 2 는 본 발명의 교시에 따라 선택된, 파라미터 Lb, Fp, R 및 Fp/Fd의 값을 나타낸다.
- [0130] 바이모달 랜덤 코폴리머가 라인 (6)을 통해 하부로부터 연속적으로 배출되었다. 얻어진 폴리올레핀의 다분산성 지수 (PI)는 9.4와 동일하게 측정되었다.
- [0131] **실시예 4**
- [0132] - 폴리프로필렌 블렌드의 준비 -
- [0133] 실시예 1과 동일한 지글러-나타 촉매 시스템이 사용되었다.
- [0134] 활성 촉매가 라인 (5)을 통해 기상 중합 반응기로 공급되었다. 불활성 회석제로서 프로판 및 분자량 조절제로서 H_2 의 존재 하에 온도 72 °C 및 압력 28 bar에서 중합이 수행되었다.
- [0135] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (a)는 라인 (19)을 통해 액체 배리어 (Lb)를 하강관 (2)의 상부로 공급함으로써 달성되었다.
- [0136] 본 발명의 공정에 명시된 조건 (b)는 하강관과 상승관 사이에서 연속적으로 순환되는 폴리머의 유량 (Fp)을 조정하여서, 비 $R = Fp/Lb = 14.2$ 로 설정함으로써 달성되었다.
- [0137] 액체 배리어 (Lb)의 분자 조성뿐만 아니라, 상승관 및 하강관 내부의 반응 혼합물의 조성이 표 1에 주어진다.
- [0138] 표 2는 본 발명의 교시에 따라 선택된, 파라미터 Lb, Fp, R 및 Fp/Fd의 값을 나타낸다.
- [0139] 비 $[C_2H_4/(C_2H_4 + C_3H_6)]_{\text{상승관}}/[C_2H_4/(C_2H_4 + C_3H_6)]_{\text{하강관}}$ 은 상승관 및 하강관 내부의 모노머 조성과 상이한 액체 배리어 (Lb)의 효율의 평가를 제공한다. 이 파라미터는 6.1과 동일해서, 모노머 조성이 현저하게 상이해진다.
- [0140] 프로필렌/에틸렌 랜덤 코폴리머 및 프로필렌 단일폴리머를 포함하는 폴리프로필렌 블렌드가 라인 (6)을 통해 하강관의 하부로부터 연속적으로 배출되었다.
- [0141] 얻어진 폴리올레핀의 다분산성 지수 (PI)는 6.7과 동일하게 측정되었다.
- [0142] **실시예 5 (비교예)**
- [0143] 실시예 4와 동일한 지글러-나타 촉매 시스템이 사용되었다.
- [0144] 활성 촉매가 라인 (5)을 통해 기상 중합 반응기로 공급되었다. 불활성 회석제로서 프로판 및 분자량 조절제로서 H_2 의 존재 하에 온도 72 °C 및 압력 28 bar에서 중합이 수행되었다.
- [0145] 실시예 4와 관련하여, 액체 배리어 (Lb)의 유량이 26 t/h에서 13.5 t/h의 값으로 감소되었고 동시에 유량 (Fp)은 368 t/h에서 703 t/h의 값으로 증가되어서, 비 $R = 52.1$ 를 갖는, 즉 본 발명에 명시된 범위 밖에서 기상 반응기를 작동하였다.
- [0146] 액체 배리어 (Lb)의 분자 조성뿐만 아니라, 상승관 및 하강관 내부의 반응 혼합물의 조성이 표 1에 주어진다. 표 2는 본 발명의 교시에 따라 선택된, 파라미터 Lb, Fp, R 및 Fp/Fd의 값을 나타낸다.
- [0147] 비 $[C_2H_4/(C_2H_4 + C_3H_6)]_{\text{상승관}}/[C_2H_4/(C_2H_4 + C_3H_6)]_{\text{하강관}}$ 은 상승관 및 하강관 내부의 모노머 조성과 상이한 액체 배리어 (Lb)의 효율의 평가를 제공한다. 이 파라미터는 1.1과 동일해서, 상승관 및 하강관이 실질적으로 동일한 폴리올레핀을 생성한다.
- [0148] 이 실시예는, $R > 50$ 에서 작동될 때, 하강관의 상부로 공급되는 액체 배리어 (Lb)가 상승관 및 하강관 내부의 모노머 조성을 구분할 수 없다는 것을 증명한다.
- [0149] **실시예 6 (비교예)**
- [0150] - 바이모달 랜덤 코폴리머의 준비 -
- [0151] 실시예 2와 동일한 지글러-나타 촉매 시스템이 중합 반응기에서 동일한 압력 및 온도에서 사용되었다.
- [0152] 실시예 2와 관련하여, 액체 배리어 (Lb)의 유량이 24.7 t/h에서 30.0 t/h의 값으로 증가되었고 동시에 유량 (Fp)은 299 t/h에서 252 t/h의 값으로 감소되어서, 비 $R = 8.4$ 를 갖는, 즉 본 발명에 명시된 범위 밖에서 기상 반응기를 작동하였다.

[0153] 액체 배리어 (Lb) 의 분자 조성뿐만 아니라, 상승관 및 하강관 내부의 반응 혼합물의 조성이 표 1에 주어진다. 표 2는 본 발명의 교시에 따라 선택된, 파라미터 Lb, Fp, R 및 Fp/Fd의 값을 나타낸다.

[0154] 하강관 내부의 폴리머 유동화 및 느린 상태의 발생으로 인해 상기의 작동 조건은 중합 반응기를 신속하게 작동 불가능하게 했다: 폴리머 배출 밸브가 폴리머 응집의 형성에 의해 막혔다.

[0155] 이 실시예는 R<10 일 때, 반응기의 제 2 중합 구역을 일정하게 작동하는 것이 매우 어려워진다는 것을 증명한다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5 (비교예)	실시예 6 (비교예)
T (°C)	78	77	72	72	72	77	
P (bar)	30	31	28.5	28	28	31	
상승관 조성	H ₂ (%mol)	17.2	6.1	0.47	1.0	1.0	11.5
	C ₂ H ₄ (%mol)	-	0.4	1.6	0.8	2.7	0.8
	C ₃ H ₆ (%mol)	72.1	73.1	89.53	82	78.4	82.7
	C ₃ H ₈ (%mol)	10.7	20.4	8.4	16.2	17.9	5
하강관 조성	H ₂ (%mol)	0.35	0.05	0.015	0.32	0.9	0.063
	C ₂ H ₄ (%mol)	-	0.35	1.7	0.13	2.5	0.44
	C ₃ H ₆ (%mol)	87.65	75.6	89.28	81.75	78.4	92.8
	C ₃ H ₈ (%mol)	12.0	24.0	9	17.8	18.2	6.7
$\frac{[C_2H_4/(C_2H_4+C_3H_6)]_{\text{상승관}}}{[C_2H_4/(C_2H_4+C_3H_6)]_{\text{하강관}}}$		-	1.18	0.94	6.1	1.1	-
액체 배리어 조성	H ₂ (%mol)	0.01	0.01	0.01	0.26	0.01	0.01
	C ₂ H ₄ (%mol)	-	0.25	2.1	0.14	1.2	0.24
	C ₃ H ₆ (%mol)	87.99	75.74	85.89	82.36	76.79	92.25
	C ₃ H ₈ (%mol)	12.0	24	12	17.24	22	7.5

[0156]

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5 (비교예)	실시예 6 (비교예)
Fp (t/h)	383	299	372	368	703	252
Lb (t/h)	26.0	24.7	16.1	26.0	13.5	30.0
R	14.7	12.1	23.1	14.2	52.1	8.4
Fp/Fd	23.5	18.5	20.8	21.8	39.2	15.7

[0157]

도면

도면1

