

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 2/34

(45) 공고일자 2005년07월25일
(11) 등록번호 10-0472977
(24) 등록일자 2005년02월15일

(21) 출원번호 10-1997-0038720 (65) 공개번호 10-1998-0018658
(22) 출원일자 1997년08월13일 (43) 공개일자 1998년06월05일

(30) 우선권주장 96430010.7 1996년08월13일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 비피 케미칼즈 리미티드
영국 미들섹스 티더블유16 7비피 선베리 언 테임즈 처치 로드

(72) 발명자 리이니 패트릭
프랑스 13320 보 벨 에어 에비뉴 보 솔레이 로더스당 라 그라뻬 4
모르떼롤 프레데릭
프랑스 13960 쏘쎬-레-핑 에비뉴 드 라 코뜨 블루 클로 지누브

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 홍성란

(54) 중합방법

요약

본 발명은 유동층(fluidised bed) 반응기 중에서 중합체를 생성하기 위한 방법으로, (a) 에틸렌, (b) 프로필렌, (c) 에틸렌과 프로필렌의 혼합물, 및 (d)(a),(b) 또는 (c) 와 혼합된 하나 이상의 다른 알파-올레핀으로부터 선택되는 올레핀 단량체의 중합 반응을 위한 연속 가스 유동층 방법을 제공하며, 하기 단계를 포함하고, 분리된 액체의 일부 이상을 상기 열 교환기(들) 이전의 재순환 가스성 스트림에 재도입하는 것을 특징으로 하는 방법이다:

(0) 미반응 올레핀 단량체를 함유하고, 그 안에 촉매, 중합체 입자, 또는 촉매 및 중합체 입자를 비말동반한 가스성 스트림을 반응기로부터 연속적으로 회수하고;

(1) 미반응 올레핀 단량체를 함유하는 상기 가스성 스트림을 반응 조건에서 중합 촉매의 존재하에 상기 반응기의 유동층을 통하여 연속적으로 재순환시키고;

(2) 상기 반응기로부터 회수된 상기 가스성 스트림의 일부 이상을 열 교환기(들)에 의해 액체로 응결되는 온도까지 냉각시키고;

(3) 가스성 스트림으로부터 응결된 액체의 일부 이상을 분리하고; 및

(4) 분리된 액체의 일부 이상을 유동층에 직접 도입한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1-3 은 본 발명에 따르는 방법들을 도식적으로 나타낸 것이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- 9 : 반응기체 10 : 유동화 그리드
- 11 : 유동층 12 : 감속 영역
- 14 : 사이클론 15 : 제 1 열 교환기
- 16 : 압축기 17 : 제 2 열 교환기
- 18 : 분리기 21 : 펌프
- 25 : 냉각 장치

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유동층 반응기에서의 올레핀의 가스상중합을 위한 연속방법에 관한 것이다.

가스상에서 올레핀의 단독중합 또는 공중합을 위한 방법은 종래기술에 공지되어 있다. 이러한 방법은 예를 들면 가스성 단량체를 폴리올레핀 및 중합용 촉매를 포함하는 교반상 및/또는 유동층에 도입하여 실행할 수 있다.

올레핀의 유동층 중합에 있어서, 중합은 중합체 입자의 층 (bed) 이 가스성반응 단량체를 함유하는 상승 가스 스트림에 의하여 유동상태로 유지되는 유동층 반응기에서 수행된다. 이러한 중합의 개시에는 통상적으로 제조하고자 하는 중합체와 유사한 중합체 입자의 층이 사용된다. 중합과정 동안, 신선한 중합체가 단량체의 촉매중합으로 발생하며, 중합체 산물은 회수되어 층을 다소 일정한 양으로 유지시킨다. 산업적으로 선호되는 방법에서는 유동화가스를 층에 분산시키고, 가스의 공급을 중지하는 경우 층에 대한 지지체로서 작용하는 유동화 그리드를 사용한다. 생성된 중합체는 통상적으로 유동화 그리드에 근접한, 반응기의 하부에 배열된 방출도관을 통해 반응기로부터 회수된다. 유동층은 성장하는 중합체 입자의 층을 함유한다. 이 층은 유동화가스의 반응기의 기저부로부터의 연속적인 상승 스트림에 의해 유동 상태로 유지된다.

올레핀의 중합은 발열 반응이어서, 층을 냉각시키는 수단을 제공하여 중합열을 제거할 필요가 있다. 이러한 냉각이 없을 시에는, 층은 온도가 높아져, 예를 들면 촉매는 비활성이 되거나 층은 용융되기 시작한다. 올레핀의 유동층 중합에 있어서, 중합열을 제거하기 위한 바람직한 방법은 중합반응기에 가스, 원하는 중합온도보다 낮은 온도의 유동화가스를 공급하고, 가스를 유동층을 통과시켜 중합열을 이동시키고, 반응기에서 가스를 제거하여 이를 외부열교환기를 통과시켜 냉각시키고, 이를 층으로 재순환시키는 것이다. 재순환 가스의 온도는 열교환기에서 조정하여 원하는 중합온도에서 유동층을 유지시킬 수 있다. 알파올레핀을 중합하는 상기 방법에 있어서, 재순환가스에는 통상적으로 단량체 올레핀, 경우에 따라서는 예를 들면, 질소와 같은 비활성 희석 가스 또는 수소와 같은 가스성 사슬 전이체가 함께 함유된다. 따라서, 재순환가스는 단량체를 층에 공급하고, 층을 유동화시키며, 층을 원하는 온도로 유지시키는 역할을 한다. 중합반응으로 소비된 단량체는 통상 보강가스를 재순환 가스 스트림에 가하여 대체한다.

전술한 형의 상업적 가스 유동층 반응기에서의 생산률(즉, 단위시간당 반응기 공간의 단위부피당 생성된 중합체의 중량으로 나타낸 공간시간률)은 반응기로부터 열을 제거할 수 있는 최대속도에 의해 제한되는 것은 공지되어 있다. 열 제거 속도는 예를 들면, 재순환 가스의 속도를 증가 및/또는 재순환가스의 온도를 감소 및/또는 재순환가스의 열용량을 변화시켜 증가시킬 수 있다. 그러나, 상업적으로 실제로 사용할 수 있는 재순환 가스의 속도에는 한계가 있다. 이 한계를 넘어서면 층은 불안정하게 되고, 심지어 가스 스트림 상태로 반응기로부터 상승하여 재순환라인의 차단을 가져와 재순환 가스 압축기 또는 송취기에 손상을 입힌다. 또한 재순환가스를 실제적으로 냉각시킬 수 있는 정도에 한계가 있다. 이것은 주로 경제적인 면을 고려하여 결정되고, 실질적으로는 통상 현장에서 이용가능한 산업적 냉각수의 온도에 의해 결정된다. 원한다면 냉각장치를 이용할 수 있으나, 이는 생산비를 가중시킨다.

종래기술에는 재순환 스트림의 열 제거 용량을 증가하기 위한, 예를 들면 휘발성 액체를 도입하는 수많은 방법이 제안되었다.

EP 89691 은 유체 단량체의 중합을 위한 연속 가스 유동층 방법에서 공간시간률을 증가시키기 위한 방법에 관한 것이며, 이 방법은 미반응 유체의 일부 또는 전부를 냉각시켜 가스와 비발동반 액체의 2 상 (two phase) 혼합물을 이슬점 이하에서 형성시켜 상기 2 상 혼합물을 반응기에 재도입하는 것을 특징으로 한다. EP 89691 의 명세서에는 재순환 가스 스트림을 이슬점 이하로 냉각시킬 수 있는 정도에 대한 일차적 제한은 요구조건에서 액체가 증발될 때까지 2 상 유동 혼합물의 액상을 비발동반 또는 현탁된 상태로 유지시키기에 충분한 수준으로 가스 대 액체비가 유지되어야 한다는 것이 언급되어 있고, 또한 가스상에서의 액체의 양은 약 20 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 을 넘지 않아야 함을 언급하고 있으나, 단항상 2 상 재순환 스트림의 속도는 가스에서 액상을 현탁상태로 유지시키고 반응기내에서 유동층을 지지하기에 충분히 높다는 것을 가정한다. 또한 EP 89691 에는 2 상 스트림을 생성시킬 조건하 가스 및 액체를 개별적으로 주입하여 주입점에서 반응기내에 2 상 유체 스트림을 형성시키는 것이 가능하나, 냉각 후 가스상 및 액상을 분리하는데 부가되는 불필요한 부담 및 경비로 인해 이러한 방식으로 작업시에는 이점이 거의 없음이 개시되어 있다.

EP 173261 은 재순환 스트림을 유동층 반응기에 도입하기 위한 특정 수단, 특히, EP 89691 (상기) 에 기재된 바와 같은 가스 및 비말동반된 액체의 2 상 혼합물을 함유하는 재순환 스트림을 도입하기 위한 수단에 관한 것이다.

WO 94/25495에는 반응 조건하 촉매의 존재하에서 단량체를 함유하는 가스성 스트림을 유동층 반응기를 통해 통과시키고 분자 생성물 및 미반응 단량체 가스를 함유하는 스트림을 생성시키고, 이 스트림을 압축 및 냉각시키며, 이 스트림과 공급물 성분을 혼합하고, 상기 반응기로 가스상 및 액상을 복귀시키는 유동층 중합방법, (a) 유동화 매질의 조성에서의 변화와 관련된 반응기에서의 유동화 벌크 밀도변화를 관찰하고; (b) 유동화 벌크 밀도에서의 감소 또는 이의 지시 파라미터가 불가역이 되는 수준을 초과함이 없이 조성을 변화시켜 재순환 스트림의 냉각용량을 증가시키는 것을 특징으로 하는, 안정된 작업 조건을 측정하는 방법이 기재되어 있다.

US 5,436,304 는 유동층 및 유동매질을 갖는 가스상 반응기에서의 알파-올레핀(들)을 중합시키기 위한 방법에 관한 것이고, 여기에서 유동매질은 반응기의 냉각용량을 조절하는 역할을 하고, 벌크밀도함수(Z) 는 벌크밀도함수의 실측한계 이상의 값에서 유지된다.

WO 94/28032 (이의 내용은 여기에서 참조로 하였음) 는 재순환 가스 스트림이 액체 및 가스를 형성시키기에 충분한 온도로 냉각되는 방법에 관한 것이다. 가스로부터 액체를 분리한 후 액체를 직접 유동층에 공급하여, 액체의 증발로 층을 냉각시키기 위해 유동층 중합반응기에 재도입시킬 수 있는 액체의 총량이 증가되어 냉각 수준을 증강시켜 더 높은 수준의 생산성을 달성할 수 있다. 반응기의 최상부를 떠난 재순환 가스 스트림은 촉매 및 가스 사이클론에 의해 부분적으로 제거될 수 있는 중합체 입자들(미립자) 을 함유할 수 있다. 재순환 가스 스트림은 열 교환기(들)에 의해 적당히 냉각된다. 재순환 가스 스트림 내 미립자의 존재로 인한 상기 열 교환기(들)의 파울링이 관찰되었다. 이 파울링은 자주 세정되어야 하는 열 교환기(들)의 기능성에 손상을 주고; 이 세정 과정은 연속 방법을 방해할 수도 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

열 교환기(들)이 미립자로부터 연속적으로, 효율적으로, 유리하게 세정될 수 있는 개선된 방법이 발견되었다. 또한 본 개선했던 방법의 사용시에는 재순환 스트림 내 가스 사이클론의 사용이 제거되어 개선된 방법 최적화 및 비용 절감을 이룰 수 있음이 발견되었다.

따라서, 본 발명은 유동층 반응기 중에서 중합체를 생성하기 위한 방법으로, (a) 에틸렌, (b) 프로필렌, (c) 에틸렌과 프로필렌의 혼합물, 및 (d) (a),(b) 또는 (c) 와 혼합된 하나 이상의 다른 알파-올레핀으로부터 선택되는 올레핀 단량체의 중합 반응을 위한 연속 가스 유동층 방법을 제공하며, 하기 단계를 포함하고, 분리된 액체의 일부 이상을 상기 열 교환기(들) 이전의 재순환 가스성 스트림에 재도입하는 것을 특징으로 하는 방법이다:

(0) 미반응 올레핀 단량체를 함유하고, 그 안에 촉매, 중합체 입자, 또는 촉매 및 중합체 입자를 비말동반한 가스성 스트림을 반응기로부터 연속적으로 회수하고;

(1) 미반응 올레핀 단량체를 함유하는 상기 가스성 스트림을 반응 조건에서 중합 촉매의 존재하에 상기 반응기의 유동층을 통하여 연속적으로 재순환시키고;

(2) 상기 반응기로부터 회수된 상기 가스성 스트림의 일부 이상을 열 교환기(들)에 의해 액체로 응결되는 온도까지 냉각시키고;

(3) 가스성 스트림으로부터 응결된 액체의 일부 이상을 분리하고; 및

(4) 분리된 액체의 일부 이상을 유동층에 직접 도입한다.

발명의 구성 및 작용

반응기로부터 회수된 가스성 재순환 스트림은 비말동반된 촉매 및/또는 중합체 입자 (이하 "미립자" 로 인용된다) 뿐만 아니라 미반응 가스성 단량체, 및 경우에 따라서는, 비활성 탄화수소, 질소와 같은 비활성 가스, 반응 활성제 또는 수소와 같은 조절제를 함유한다.

반응기에 공급된 재순환된 가스성 스트림은 추가로 반응기에서 중합된 상기 단량체를 대체할 충분한 보강 단량체를 함유한다.

본 발명에 따른 방법은 하나 이상이 에틸렌 또는 프로필렌인 하나 이상의 올레핀의 중합에 의해 가스상태에서 폴리올레핀의 제조에 적합하다. 본 발명의 방법에서 에틸렌 및/또는 프로필렌과 함께 사용하기에 바람직한 알파-올레핀은 탄소수 4 내지 8 의 것이다. 그러나, 탄소수 8 이상, 예를 들면 9 내지 18 의 소량의 알파 올레핀 (예를 들면 공액 디엔) 을, 원한다면 사용될 수 있다. 따라서, 에틸렌 또는 프로필렌의 동중중합체 또는 에틸렌 및/또는 프로필렌과 하나 이상의 C₄-C₈ 알파-올레핀의 공중합체를 제조하는 것이 가능하다. 바람직한 알파 올레핀은 부-1-텐, 펜-1-텐, 헥-1-센, 4-메틸펜-1-텐, 옥-1-텐 및 부타디엔이다. 일차 에틸렌 및/또는 프로필렌 단량체와 공중합할 수 있는 고급 올레핀, 또는 C₄-C₈ 단량체에 대한 부분적 대체물의 예로는 데-1-센 및 에틸리덴 노르보르넨을 들 수 있다.

본 방법을 에틸렌 또는 프로필렌과 알파-올레핀의 공중합을 위해 사용하는 경우, 에틸렌 또는 프로필렌은 단량체의 주성분으로서 존재하고, 총 단량체/공단량체의 바람직하게는 70 중량% 이상, 좀더 바람직하게는 80 중량% 이상으로 존재한다.

본 발명에 따른 방법을 사용하여 다양한 중합체 제품, 예를 들면 에틸렌과 부텐, 4-메틸펜-1-텐 또는 헥-1-센의 공중합체 기재 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 예를 들면 에틸렌과 소량의 고급 알파 올레핀 예를 들면, 부-1-텐, 펜-1-텐, 헥-1-센 또는 4-메틸펜-1-텐의 공중합체 또는 호모폴리에틸렌일 수 있는 고 밀도 폴리에틸렌(HDPE)를 제조할 수 있다.

가스성 재순환 스트림으로부터 응결되는 액체는 LLDPE 생성을 위한 공단량체로서, 부-1-텐, 헥-1-센, 또는 옥텐같은 응결성 단량체, 또는 비활성 응결성 액체, 예를 들면, C₄-C₈ 알칸(들) 또는 시클로알칸(들), 특히 부탄, 펜탄 또는 헥산 같은 비활성 탄화수소(들)일 수 있다.

목적하는 냉각 효과가 얻어지고, 층 내의 액체의 실질적인 축적을 피하기 위하여, 도입된 중합 조건하 층 내에서 액체가 증발하여야 하는 것이 중요하다.

이 방법은 특히 0.5 내지 6 MPa의 절대 압력 및 30 내지 130 °C의 온도에서 올레핀 중합에 적합하다. 예를 들면, LLDPE 생성을 위해 온도는 사용된 촉매의 활성에 따라 75 내지 90 °C 범위가 적당하고, HDPE 생성을 위해 전형적으로 80 내지 105 °C이다.

중합 반응은 전이 금속 화합물을 필수 성분으로 하는 고체 촉매 및 금속의 유기 화합물(즉, 유기금속 화합물, 예를 들면 알킬알루미늄 화합물)을 함유하는 조촉매로 이루어진 지글러-나타형 촉매 시스템의 존재하에서 실행된다. 고효율 촉매 시스템은 수년간 이미 공지되어 왔고, 비교적 단시간 내 중합체를 대량 생산할 수 있고, 따라서 중합체로부터 촉매 잔류물을 제거하는 단계를 피할 수 있게 한다. 이 고효율 촉매 시스템은 일반적으로 전이 금속의 원자들, 마그네슘 및 할로젠을 필수 성분으로 하는 고체 촉매를 함유한다. 이 방법은 또한 실리카 담지 지글러 촉매 및 메탈로센 촉매와 함께 사용할 때 적합하다. 열처리에 의하여 활성화되고, 내화성 산화물 기재의 과립형 지지체와 화학한 산화 크롬을 필수 성분으로 하는 고효율 촉매의 사용이 또한 가능하다.

촉매는 상술된 바와 같이 촉매의 도움으로 예비중합 단계 동안 미리 제조된 예비중합체 분말의 형태로 적당히 도입될 수 있다. 예비중합은 적합한 방법, 예를 들면 액체 탄화수소 희석제 또는 가스 상에서 배치 방법, 반-연속 방법, 또는 연속 방법을 사용하는 중합에 의해 실행될 수 있다.

바람직하게는 반응기로부터 회수된 층 가스성 재순환 스트림은 냉각되고 분리된다.

본 발명에 따르는 바람직한 구현예로서, 재순환 가스 스트림은 액체로 응결되는 온도로 냉각되고, 가스 스트림은 층 아래의 반응기, 예를 들면 유동화 그리드 아래(만약 이 그리드가 사용된다면)로 재도입된다. 분리된 액체의 일부는 유동층, 바람직하게는 유동층을 통과하는 가스 스트림이 실제적으로 반응기로부터 회수된 가스 스트림의 온도에 이르는 지점 이상에서 유동층에 도입되는 반면, 분리된 액체의 잔여 부분은 열 교환기(들) 전의 재순환 가스 스트림에 재도입된다.

재순환 가스 스트림은 열 교환기(들)에 의해 가스 스트림 중에서 액체가 응결하는 온도까지 냉각된다. 본 발명에 따르면, 분리된 응결 액체(상기 단계 (3)으로부터 나옴)의 적어도 일부가 열 교환기(들)에 도입되기 전 재순환 가스 스트림에 재도입될 때 열 교환기(들)을 깨끗하게 유지하는 것이 가능하다. 재순환 가스 스트림 중에 존재하는 액체는 미립자가 열 교환기(들)의 파울링을 방지한다. 본 발명에 따르는 바람직한 구현예는 열 교환기(들)을 통과하는 스트림이 혼합된 가스/액체 스트림이라는 특성을 제공한다. 응결된 액체가 열 교환기(들) 전의 재순환 가스 스트림에 도입되는 속도는 적어도 약간의 액체가 상기 열 교환기(들)의 유입구로부터 배출구에 존재하도록 하는 것이다. 만약 필요하다면, 분리된 응결 액체는 열 교환기(들)에 도입되기 전에 추가적 냉각을 하여 열 교환기(들)의 유입구로부터 배출구까지 액체가 존재함을 확인할 수 있다. 본 발명의 이러한 특별한 측면의 또다른 이점은, 열 교환기(들)로의 도입 전 액체의 냉각에 의하여, 재순환 스트림에 함유된(예비)중합체 또는 촉매가 열 교환기(들) 중에서 중합을 일으킬 경향이 감소된다는 것이다.

전술한 바와 같이, 미립자의 일부는 통상 가스 사이클론에 의해 재순환 가스 스트림으로부터 제거된다. 본 발명의 방법에 따르면, 가스 사이클론은 여전히 사용될 수 있지만, 가스 사이클론을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 이것은 이 방법의 실행에 필요한 장치가 크게 단순화되기 때문에 본 발명의 또다른 이점을 나타낸다. 본 출원인은 예기치 않게 본 방법의 세정력이 가스 사이클론 없이도 예를 들면, 열 교환기 표면에 놓인 미립자에 의한 열 교환기(들)의 파울링을 방지할 만큼 충분하다는 것을 발견하였다. 바람직하게는 재순환 가스 스트림에 비말동반된 채 남은 미립자는 냉각 및 가스로부터 액체를 분리한 후 분리된 액체 스트림과 함께 유동층에 재도입된다. 바람직하게는 미립자는 가스/액체 분리기로부터 액체 스트림에 현탁된 유동층에 재도입된다.

재순환 가스 스트림은 또한 촉매, 반응 활성화제 또는 조절제를 반응기에 주입시키기 위한 비활성 탄화수소를 함유할 수 있다.

중합 반응에 의하여 소비된 단량체를 대체하기 위한 보강 단량체, 예를 들면 에틸렌이 적당한 장소에서 재순환 가스 스트림에 첨가될 수 있다.

예를 들어 LLDPE의 제조를 위한 공단량체로서 사용되는 응결성 단량체, 예를 들면 부-1-텐, 헥-1-센, 4-메틸펜-1-텐 및 옥텐, 또는 비활성 액체, 예를 들면, 펜탄, 이소펜탄, 부탄 및 헥산은 액체로서 도입될 수 있다.

비활성 응결성 액체, 예를 들면 펜탄은 예를 들면 열 교환기와 분리기 사이의 재순환 가스 스트림에 주입될 수 있다. LLDPE의 제조를 위하여 공단량체, 예를 들면 부-1-텐은 만약 원한다면 열 교환기의 통과 전 재순환 가스 스트림에 도입될 수 있다.

액체를 분리하기 위한 적합한 방법은 예를 들면 사이클론, 가스 스트림의 속도를 감소시켜 분리를 실행하는 큰 용기 (녹아웃 드럼), 디미스터 (demister) 형 가스/액체 분리기 및 액체 스크러버, 예를 들면 벤투리 스크러버 등이 있다. 이 분리기들은 당 분야에 공지되어 있다.

디미스터 형 가스-액체 분리기의 사용은 본 발명의 방법에 특히 유리하다.

디미스터 형의 분리기를 사용하는 다른 이점은 분리기 내의 압력 강하가 다른 형 분리기보다 낮아 전체 방법의 효율을 높일 수 있다는 것이다.

다수의 액체 주입 수단들이 분리된 액체 및 미립자를 유동층에 도입시키기 위해 사용된다. 액체 주입 수단은 액체의 국부 농도가 층의 유동화 또는 생성물의 질에 악영향을 주지 않도록 배치되어, 액체가 각 액체 주입 수단으로부터 빠르게 분산되고 층에서 증발하여 발열 반응으로부터 중합열을 제거하도록 한다. 이 방법에서 냉각 목적으로 도입된 액체의 양은 층의 유동화 특성을 저해하지 않고 견딜 수 있는 최대 부하에 매우 근접한 것으로, 반응기 생산성의 수준 향상을 이루는 기회를 제공한다.

액체 및 미립자는 만약 원한다면 층 내에서 각기 다른 높이에 배치된 액체 주입 수단들을 사용하여 유동층에 도입될 수 있다. 이러한 기술은 공단량체 첨가의 조절을 개선할 수 있도록 한다. 액체를 유동층에 조절 계량하는 것은 유용한 층 온도 프로파일의 추가적인 조절을 제공하고, 액체가 공단량체를 함유하는 경우, 공단량체를 공중합체에 첨가하는 것에 대한 유용한 조절을 제공한다.

액체 주입 수단들 또는 다수의 주입 수단들은 재순환 가스 스트림이 반응기로부터 회수되는 가스 스트림의 온도에 실질적으로 도달하는 유동층 영역의 하부에 배치하는 것이 바람직하다. 일반적으로 올레핀의 가스 유동층 중합 반응의 상업적 방법은 실질적으로 등온의 정류 상태 (steady state) 에서 작동된다. 그러나, 비록 거의 모든 유동층이 목적하는 실질적인 등온 중합 온도에서 유지되더라도, 통상 냉각된 가스 스트림이 층에 도입되는 지점 바로 위의 층의 영역에 온도 그래디언트가 존재한다. 온도 그래디언트가 존재하는 영역의 온도 하한점은 진입하는 찬 재순환 가스 스트림의 온도이고, 상한점은 실질적인 등온 층 온도이다. 유동화 그리드를 사용하는 이러한 형태의 상업적 반응기에서, 통상 이 온도 그래디언트는 그리드 위 약 15 내지 30 cm (6 내지 12 인치) 층에 존재한다.

분리된 액체의 냉각에서 최대 이익을 얻기 위하여 액체 주입 수단이 온도 그라디언트가 존재하는 영역 위의 층, 즉 반응기로부터 배출되는 가스성 스트림의 온도에 실질적으로 도달하는 층의 부분에 배치되는 것이 바람직하다.

액체가 유동층에 도입되는 지점(들)은 예를 들면 유동화 그리드 위 약 50-200 cm, 바람직하게는 50-70 cm 일 수 있다.

실제로, 유동층 내 온도 프로파일은 처음으로 예를 들면 반응기 벽에 또는 벽내에 위치한 열전대 (thermocouple) 를 사용하여 중합 반응 동안 측정될 수 있다. 그 후 액체가 유동층에 도입되는 지점(들)은 돌아오는 가스 스트림이 실제로 반응기로부터 회수되는 가스성 재순환 온도에 도달하는 층의 영역으로 액체가 들어가는 것을 확인하도록 배치된다.

유동층내 온도가 층을 구성하는 폴리올레핀의 소결 온도보다 낮게 유지되는 것을 확인하는 것이 중요하다.

분리기로부터 나온 가스는 재순환되어 층으로, 정상적으로는 반응기의 최하 부로 간다. 만약 유동 그리드가 사용된다면, 이러한 재순환은 정상적으로는 그리드의 아래를 향하고, 그리드는 가스를 균일하게 분포시켜 층을 유동화시킨다. 유동화 그리드의 사용이 바람직하다.

유동층 내 가스 속도는 층의 유동화에 필요한 것 이상이어야 한다. 가스의 최저 속도는 일반적으로 약 6 cm/s 이나, 본 발명의 방법은 바람직하게는 40 내지 100, 가장 바람직하게는 50 내지 70 cm/s 범위의 가스 속도에서 실행된다.

촉매 또는 예비중합체는, 만약 원한다면, 분리된 액체 스트림과 함께 유동층에 직접 도입된다. 이 기술은 촉매 또는 예비중합체의 층 내 분산을 개선시킨다.

만약 원한다면, 액체 또는 액체-가용성 첨가제, 예를 들면 활성화제, 조촉매등이 응결 액체와 함께 층에 도입될 수 있다.

중합체 생성물이 에틸렌 동중-또는 공중합체일 때, 예를 들면 중합 반응 동안 소비된 에틸렌을 대체하는 보강 에틸렌이 층으로의 재도입에 앞서 분리된 가스 스트림에 도입되는 것이 유리하다 (예를 들면 만약 사용된다면 유동화 그리드 아래). 분리 전에 재순환 가스 스트림보다는 분리된 가스 스트림에 보강 에틸렌을 첨가함으로써, 분리기로부터 회수될 수 있는 액체의 양을 증가시키고, 생산율을 증가시킬 수 있다.

분리된 액체 스트림이 유동층에 도입하기 전 부가적인 냉각을 할 수 있다(즉 냉각 기술을 사용) 이것은 액체 증발 효과만으로 제공되는 것 (증발 잠열)보다 큰 층의 냉각 효과를 내고, 이에 의하여 방법의 생산성에서 잠재적인 증가를 제공한다. 분리된 액체 스트림의 냉각은 분리기와 반응기 사이에 위치한 적당한 냉각 장치, 즉 단순한 열 교환기 또는 냉장고를 사용하여 이를 수 있다. 액체가 유동층에 도입하기 전 냉각함으로써 액체 스트림에 함유될 수 있는 예비중합체 또는 촉매가 층 도입 전 중합을 일으키려는 경향을 감소시킬 수 있다.

액체를 유동층에 도입시키기 위한 바람직한 배치는 액체의 도입 영역 내 유동층 안에서 실질적으로 동 간격인 다수의 액체 주입 수단을 제공하기 위한 것이다. 사용되는 액체 주입 수단의 수는 층에서 잘 분산되기 위하여 액체의 충분한 침투 및 분산을 제공하는 데 요구되는 액체 주입 수단의 수이다. 액체 주입 수단의 바람직한 수는 4 이다.

액체 주입 수단 각각은, 만약 원한다면, 반응기 내에 적합하게 배치된 일반적 도관에 의해 분리된 액체가 공급될 수 있다. 이것은 예를 들면, 반응기 중심을 위로 통과하는 도관에 의해 제공된다.

액체 주입 수단은 바람직하게는 실질적으로 유동층에 직각으로 나오도록 배치되지만, 반응기의 벽으로부터는 실제로 수평 방향으로 나오도록 배치된다.

액체가 층에 도입되는 속도는 층에서 필요한 냉각도에 따라 우선적으로 좌우되고, 또한 목적하는 층으로부터의 생성 속도에 따른다. 올레핀의 중합을 위한 상업적인 유동층 중합 반응 방법으로부터 얻을 수 있는 생성 속도는 특히 사용되는 촉매의 활성, 및 그 촉매의 반응 속도에 의존한다. 따라서, 예를 들면 매우 높은 활성을 지닌 촉매가 사용되고, 높은 생성 속도가 요구될 경우, 액체 첨가의 속도는 높을 것이다. 액체 도입의 전형적인 속도는 예를 들면, 층 물질 m³ 당 0.25 내지 4.9, 바람직하게는 0.3 내지 4.9 액체 m³/시간, 또는 그 이상이다. 통상적인 "초활성형" 지글러 촉매 (즉, 전이 금속, 할로젠화 마그네슘 및 유기 금속 조촉매 기재)의 경우, 액체 첨가 속도는 예를 들면 층 물질 m³ 당 0.5 내지 1.5 액체 m³/시간이다.

본 발명의 방법에서, 층에 도입될 수 있는 액체:층 가스 중량비는 예를 들면 1:100 내지 2:1, 바람직하게는 5:100 내지 85:100, 가장 바람직하게는 6:100 내지 25:100 이다. 층 가스란 반응기에 돌아와 액체 주입 수단의 작용을 돕는데 사용되는 가스 (예를 들면 분무 가스)와 함께 층을 유동화시키는 가스를 의미한다. 분무 가스는 적당하게는 비활성 가스, 예를 들면 질소이나, 바람직하게는 보강 에틸렌일 수 있다.

액체를 이러한 방법으로 유동층에 주입함으로써, 액체 내 존재하는 모든 촉매들은 열점 (hot spot) 및 뒤따르는 응집을 피할 수 있는 각각의 액체 주입 수단을 둘러싼 액체 침투의 국부 냉각 효과로부터 이익을 얻을 수 있다.

사용될 수 있는 다른 적합한 주입 수단들은 이 수단들을 사용하여 층으로의 액체의 침투 및 분산이, 층에서 액체를 잘 분산시킬 만큼 충분하다면 어느 것이나 사용할 수 있다.

바람직한 주입 수단은 노즐, 또는 가스가 액체 주입을 돕는 가스-유도 분무 노즐 또는 액체만의 분무형 노즐을 포함하는 다수의 노즐들이다.

적합한 가스-유도 분무 노즐 및 액체만의 분무형 노즐은 WO94/28032에 기재된 바와 같다.

다른 형의 노즐, 예를 들면 초음파 노즐도 본 발명의 방법에 적합할 수 있다.

액체 주입 수단은 반응기 벽 (또는 층의 지지체 그리드) 을 통하여 층으로 들어가고, 하나 이상의 분사 배출구를 지니고 액체를 층으로 운반하는 적당한 노즐이다.

본 발명의 방법에서 액체가 층에서 좋은 분산 및 침투를 하는 것은 중요하다. 좋은 분산 및 침투를 이루는 데 중요한 요인은 층에 들어가는 액체의 운동량 및 방향, 층의 단위 단면적 당 액체 도입 지점의 수, 및 액체 도입 지점의 공간적 배치이다.

분리된 액체가 액체 만의 하나 이상의 분사로서, 또는 액체 및 가스의 하나 이상의 분사로서, 하나 이상의 분사 배출구로부터 반응기에 도입되고, 각 분사는, 액체가 나오는 분사 배출구의 단위 단면적 (m²)당 수평 방향의 액체의 질량 흐름 속도 (kg/s) 와 분사 속도의 수평 성분 (m/s) 의 곱으로 정의되는 수평 운동량 플럭스가, 액체 만의 분사인 경우, 100 x 10³ kgs⁻¹m⁻² x ms⁻¹ 이상, 가스/액체 분사인 경우 200 x 10³ kgs⁻¹m⁻² x ms⁻¹ 인 것이 바람직하다.

바람직하게는 액체 또는 액체/가스 분사 각각의 운동량 플럭스는 250 x 10³ kgs⁻¹m⁻² x ms⁻¹ 이상, 가장 바람직하게는 300 x 10³ kgs⁻¹m⁻² x ms⁻¹ 이상이다. 특히 바람직한 것은 300 x 10³ 내지 500 x 10³ kgs⁻¹m⁻² x ms⁻¹ 범위의 수평 운동량 플럭스의 사용이다. 액체 분사가 수평이 아닌 방향으로 분사 배출구로부터 나오는 경우, 분사 속도의 수평 성분은 cos Q°x 실제 분사 속도로부터 계산되며, Q°는 분사가 수평과 이루는 각도이다.

하나 이상의 액체/가스 분사의 층으로의 운동 방향은 바람직하게는 실제로 수평이다. 하나 이상의 분사 배출구가 액체/가스 분사를 수평 아닌 방향으로 운반할 경우, 바람직하게는 이들은 수평에 대해 45°이하, 가장 바람직하게는 20°이하의 각도로 배향된다.

하나 이상의 노즐이 하나 이상의 분사 배출구에 각각 적합하게 장치된다. 노즐의 수, 및 분사 배출구의 수와 분포는 층 내의 액체의 좋은 분포를 얻기 위한 중요한 요소이다. 만약 다수의 노즐이 사용된다면, 이들은 수직으로 배치하고, 수평으로 간격을 띄우고, 각각의 간격을 실질적으로 같게 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 이들은 또한 서로간의 간격이 같고, 유동층 벽의 수직면으로부터의 간격도 같은 것이 바람직하다. 층의 수평 단면적의 10 제곱 미터 당 노즐의 수는 바람직하게는 1 내지 4 의 범위이고, 가장 바람직하게는 2 내지 3 의 범위이다. 계산값이 정수가 아닐 경우, 반올림하여 정수로 하는 것이 바람직하다. 각 노즐의 분사 배출구의 수는 바람직하게는 1 내지 40, 가장 바람직하게는 3 내지 16이다. 노즐이 하나 이상의 분사 배출구를 함유하는 경우, 분사 배출구는 원형으로 배열되고, 노즐 주위에서 서로간에 간격이 같은 것이 바람직하다.

각 노즐에 다수의 적합한 형태의 배출구가 제공될 수 있다. 예를 들면 배출구는 원형 구멍, 슬롯, 타원체 또는 다른 적합한 형태를 포함할 수 있다. 각 노즐은 다수의 다양한 형태를 포함할 수 있다.

상술된 바와 같이 액체 분사는 액체 만으로 이루어질 수 있고, 또는 액체/가스 혼합물을 함유할 수 있다. 이 가스는 단순히 액체 내에서 운반될 수 있고, 또는 액체를 분무시키는 데 도입될 수 있고, 또는 액체를 촉진시키는 동력을 제공할 수 있다.

본 발명에 따르는 방법들은 도면들과 함께 설명될 것이다.

도 1-3 은 본 발명에 따르는 방법들을 도식적으로 보여준다.

도 1 은 일반적으로 기저부에 위치한 유동화 그리드 (10) 를 가진 직립 실린더인 반응기 바디(9)를 필수적으로 포함하는 가스상 유동층 반응기를 나타낸다. 반응기 바디는 유동층 (11) 및, 유동층과 비교할 때 일반적으로 증가된 단면인 감속 영역 (12) 을 포함한다.

유동층 반응기 최상부를 떠난 가스 반응 혼합물은 재순환 가스성 스트림을 구성하고, 라인 (13) 을 통과하여 제 1 열 교환기 (15) 및 압축기 (16) 로 간다. 제 2 열 교환기 (17)은 재순환 가스 스트림이 압축기 (16)을 통과한 후 압축열을 제거하기 위한 것이고, 또한 재순환 가스를 응결물이 형성되는 온도로 냉각시키기 위한 것이다.

사이클론 (14) 은 반응기의 최상부와 제 1 열 교환기 (라인 13) 사이에 놓여져 다량의 미립자를 분리하고, 그 후 제거된 미립자는 유동층에 적당하게 돌아간다.

열 교환기(들) 은 압축기 (16) 의 상류 또는 하류 방향으로 배열될 수 있다.

압축 및 응결물이 형성되는 온도로의 냉각 후 생성된 가스-액체 혼합물은 액체가 제거되는 분리기 (18) 로 간다.

분리기를 떠난 가스는 라인 (19) 를 통하여 재순환되어 반응기 (9) 의 최저 부로 재순환된다. 이 가스는 유동화 그리드 (10) 을 통과하여 층으로 가고, 이에 의하여 층이 유동화된 상태로 유지됨을 확인한다.

분리기 (18)로부터 분리된 액체는 라인 (20)을 통하여 반응기 (9)로 간다.

펌프 (21) 은 라인 (20)에 적합하게 놓여진다. 이 분리된 액체의 일부는 라인 (24)를 통하여 제 2 열 교환기에 도입되기 전 재순환 가스성 스트림 (라인 13)에 재도입된다.

촉매 또는 예비중합체가 반응기에 공급되어 라인 (22)를 통하여 분리된 액체 스트림으로 간다.

중합체 생성물 입자는 라인 (23)을 통해 반응기로부터 제거된다.

도 2 는 본 발명의 방법을 수행하기 위한 대안적 배치를 설명한다. 이 배치에서 압축기 (16)은 분리기 (18)에 의한 재순환 가스 스트림의 분리 후 라인(19)에 위치한다. 이것은 압축할 가스의 양이 감소되어 압축기가 감소된 크기를 가지는 이점으로 인해 보다 나은 방법의 최적화 및 비용 감소를 이룰 수 있다. 응결 액체를 위한 부가된 냉각 장치 (25)는 펌프 (21) 후 라인 (20) 에 적당히 놓여진다.

도 2 에 나타난 배치는 기존의 유동층 방법을 사용하는 가스 상 중합 반응기의 개선에 특히 적합하다.

도 3 은 본 발명의 방법을 수행하는 또 다른 배치를 설명하며, 여기에서 압축기 (16)은 분리기 전 보다는 분리된 가스 스트림 내에 놓여진 제 2 열 교환기(17) 전 분리기 (18) 후 라인 (19) 중에 다시 배치된다. 이 배치 또한 월등한 방법 최적화를 제공한다. 선택적인 사이클론이 라인 (13) 중에 첨가되었다.

발명의 효과

본 발명에 의하여 올레핀 단량체를 중합하여 유동층 반응기내에서 중합체를 생성시키기 위한 연속 가스 유동층 방법이 제공되어, 열 교환기 세정이 유리하고,재순환 스트림 내 가스 사이클론을 사용하지 않아 개선된 방법의 최적화 및 비용 절감을 할 수 있게 되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 에틸렌, (b) 프로필렌, (c) 에틸렌 및 프로필렌의 혼합물, 및 (d) (a),(b) 또는 (c)와 혼합된 하나 이상의 다른 알파-올레핀으로부터 선택된 올레핀 단량체를 중합하여 유동층 (fluidised bed) 반응기내에서 중합체를 생성시키는 올레핀 단량체의 연속 가스 유동층 중합 방법으로, 하기를 포함하며, 분리된 액체의 일부이상을 상기 열 교환기(들) 이전의 재순환 가스성 스트림에 재도입시키는 것을 특징으로 하는 방법:

(0) 미반응 올레핀 단량체를 함유하고, 그 안에 촉매, 중합체 입자, 또는 촉매 및 중합체 입자를 비말동반한 가스성 스트림을 반응기로부터 연속적으로 회수함;

(1) 미반응 올레핀 단량체를 함유하는 상기 가스성 스트림을 반응 조건에서 중합 촉매의 존재하에 상기 반응기의 유동층을 통하여 연속적으로 재순환시킴;

(2) 상기 반응기로부터 회수된 상기 가스성 스트림의 일부 이상을 열 교환기(들)에 의해 액체가 응결되는 온도까지 냉각 시킴;

(3) 가스성 스트림으로부터 응결된 액체의 일부 이상을 분리함; 및

(4) 분리된 액체의 일부 이상을 유동층에 직접 도입함.

청구항 2.

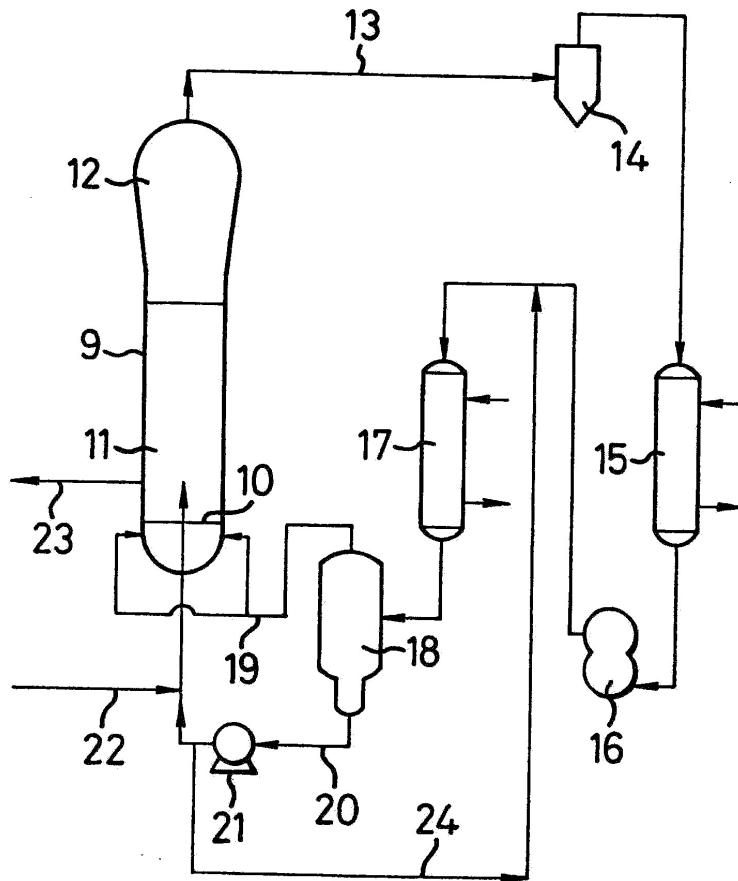
제 1 항에 있어서, 분리된 액체가, 유동층을 통과하는 가스성 스트림이 반응기로부터 회수된 가스성 스트림의 온도에 실질적으로 이르는 지점 이상에서 유동층에 도입되는 방법.

청구항 3.

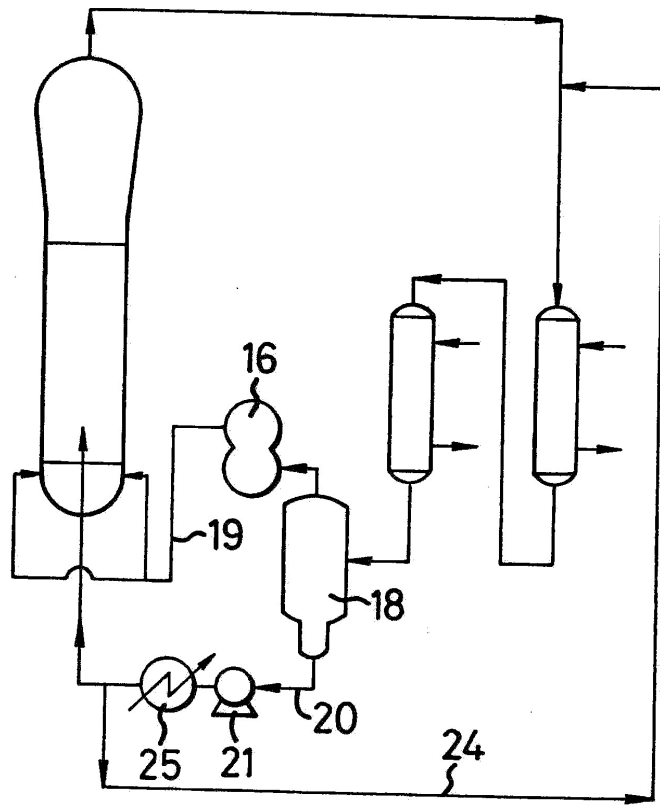
제 1 항에 있어서, 분리된 액체가 하나 이상의 분사 (jet) 배출구로부터, 하나 이상의 액체 만의 분사로서, 또는 하나 이상의 액체 및 가스의 분사로서, 반응 기에 도입되고, 각 분사는 액체가 나오는 분사 배출구의 단위 단면적 (m²)당 수평방향의 액체의 질량 흐름 속도 (kg/s)와 분사 속도의 수평 성분 (m/s)의 곱으로 정의되는 수평 운동량 플럭스가, 액체 만의 분사인 경우, $100 \times 10^3 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ 이상, 가스/액체 분사인 경우 $200 \times 10^3 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ 인 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

