(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월05일
(11) 등록번호 10-2439868
(24) 등록일자 2022년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 8/00 (2018.01) *B01J 19/24* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 8/0055 (2013.01)
B01J 19/2435 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7023175
(22) 출원일자(국제) 2020년12월09일
심사청구일자 2022년07월06일
(85) 번역문제출일자 2022년07월06일
(65) 공개번호 10-2022-0101211
(43) 공개일자 2022년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/085233
(87) 국제공개번호 WO 2021/116156
국제공개일자 2021년06월17일
(30) 우선권주장
19215247.8 2019년12월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2012031986 A1
KR1020130138736 A
EP03321288 A1
US20040136881 A1

(73) 특허권자
바젤 폴리올레핀 게엠베하
독일 50389 베셀링 브륄러 스트라쎄 60
(72) 발명자
메이, 줄리아
이탈리아 12 44122 페라라, 피.르 지. 도네가니, 씨/오 바젤 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.
펜조, 지세피
이탈리아 46100 만토바, 비아 세간티니 16
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

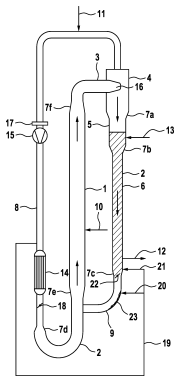
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김선희

(54) 발명의 명칭 **기상 중합을 위한 장치 및 공정**

(57) 요 약

기상 올레핀 중합을 수행하기 위한 장치로서, 직경 D01의 원통형 세그먼트를 포함하는 제1 중합, 직경 D05의 상부 및 직경 D06의 하부를 포함하는 제2 중합 구역, 직경 D04의 분리 구역, 반경 R03의 벤드(bend)이거나 반경 R03의 벤드부를 포함하는 직경 D03의 제1 연결 요소, 직경 D08을 갖는 기체 재순환 라인, 직경 D02의 전이 세그먼트, 및 벤드이거나 벤드부를 포함하는 직경 D09의 제2 연결 요소를 포함하고, D04 대 D05의 비는 1.0 내지 1.5이고, D05 대 D06의 비는 1.2 내지 2이고, R03 대 D03의 비는 1 내지 6이고, D03 대 D01의 비는 0.3 내지 0.85이고, D08a 대 D02의 비는 1.0 내지 2.2인, 장치.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

리날디, 럭카도

이탈리아 12 44122 페라라, 피.르 지. 도네가니, 씨/오 바젤 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.

아자렐로, 엠마누

이탈리아 12 44122 페라라, 피.르 지. 도네가니, 씨/오 바젤 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.

페사레, 로사리

이탈리아 12 44122 페라라, 피.르 지. 도네가니, 씨/오 바젤 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.

명 세 서

청구범위

청구항 1

기상 올레핀 중합을 수행하기 위한 장치로서,

- 직경 D01을 갖는 원통형 세그먼트(1)를 포함하는, 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 성장하는 중합체 입자가 상방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제1 중합 구역;

- 직경 D05를 갖는 원통형 상부(5) 및 직경 D06을 갖는 원통형 하부(6)를 포함하는, 상기 성장하는 중합체 입자가 하방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제2 중합 구역;

- 상기 제2 중합 구역의 상부(5)의 상단에 배치되고 상기 제2 중합 구역의 상부(5)에 직접 연결되는, 기체 흐름으로부터 성장하는 중합체 입자를 분리하도록 구성되고 배치된 직경 D04를 갖는 원통형 형상의 기체/고체 분리 구역(4);

- 상기 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1)를 상기 기체/고체 분리 구역(4)에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D03을 갖는 관형 제1 연결 요소(3);

- 상기 기체/고체 분리 구역(4)을 상기 제1 중합 구역에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D08을 갖는 관형 기체 재순환 라인(8);

- 상기 기체 재순환 라인(8)과 상기 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1) 사이에 배치된 직경 D02를 갖는 관형 전이 세그먼트(2); 및

- 상기 제2 중합 구역의 하부(6)를 상기 전이 세그먼트(2)에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D09를 갖는 관형 제2 연결 요소(9)를 포함하고,

상기 기체 재순환 라인(8)에는 상기 기체 재순환 라인(8)에서 기체를 순환시키도록 구성되고 배치된 압축기(15) 및 상기 기체 재순환 라인(8)에 흐르는 상기 기체로부터 열을 제거하도록 구성되고 배치된 열 교환기(14)가 장착되고;

상기 D04 대 D05의 비는 1.0 내지 1.5이고, 상기 D05 대 D06의 비는 1.2 내지 2이고;

상기 제1 연결 요소(3)는 반경 R03을 갖는 벤드(bend)이거나 하나 이상의 반경 R03을 갖는 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소이고, 상기 R03 대 D03의 비는 1 내지 6이고, 상기 D03 대 D01의 비는 0.3 내지 0.85이고;

상기 제1 연결 요소(3)는 연결 피스(16)를 포함하고, 상기 제1 연결 요소(3) 및 상기 기체/고체 분리 구역(4)은 상기 연결 피스(16)에 의해 연결되고, 상기 연결 피스(16)의 상기 기체/고체 분리 구역(4)에 대한 연결은 상기 연결 피스(16)의 중심축과 수평선(horizontal)이 각도 A16을 형성하고 상기 각도 A16이 0° 내지 40° 의 범위에 있도록 접선을 이루고 경사를 갖고;

상기 전이 세그먼트(2)는 벤드이거나 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소이고, 상기 D08 대 D02의 비는 1.0 내지 2.2이고;

상기 제2 연결 요소(9)는 벤드이거나 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소인, 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 연결 요소(9)가 상기 전이 세그먼트(2)에 연결되는 위치에서 상기 제2 연결 요소(9)의 중심축과 상기 수평선은 각도 A02를 형성하고 상기 각도 A02는 0° 내지 40° 의 범위에 있는, 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 장치는 수송 기체를 상기 제2 연결 요소(9)의 상부 내로 공급하기 위한 라인(20)을 추가

로 포함하고, 상기 제2 연결 요소(9)에는 상기 제2 연결 요소(9)의 벤딩을 따라 적어도 50° 의 각도 A09로 상기 제2 연결 요소(9)의 상단부로부터 연장되는 기체 분배 그리드(23)가 제공되는, 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기체/고체 분리 구역(4)은 높이 H04를 갖고, 상기 H04 대 D04의 비는 2.5 내지 4.5인, 장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2 중합 구역의 상부(5)는 높이 H05를 갖고 상기 H05 대 D05의 비는 2 내지 4인, 장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 장치는 일련의 중합 반응기의 일부인, 장치.

청구항 7

중합 촉매의 존재 하에 20℃ 내지 200℃의 온도 및 0.5 MPa 내지 10 MPa의 압력에서 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 장치에서 기상 올레핀 중합을 수행하는 공정으로서, 하나 이상의 올레핀을 상기 장치 내에 공급하는 단계, 반응 조건 하에 상기 올레핀과 상기 중합 촉매를 접촉시키고 상기 장치로부터 상기 중합체 생성물을 배출하는 단계를 포함하고, 상기 성장하는 중합체 입자는 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 상기 제1 중합 구역을 통해 상방으로 흐르고, 상기 제1 중합 구역을 떠나, 상기 기체/고체 분리 구역을 통과하고, 상기 중합체 입자가 중력의 작용 하에 하방으로 흐르는 상기 제2 중합 구역으로 진입하고, 상기 제2 중합 구역을 떠나 상기 제1 중합 구역으로 적어도 부분적으로 재도입되어, 상기 제1 중합 구역과 상기 제2 중합 구역 사이의 중합체의 순환이 확립되며, 상기 제2 중합 구역은 고밀도화 중합체 입자의 베드(bed)를 포함하는, 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물은 기체 또는 액체를 공급 라인(13)을 통해 상기 제2 중합 구역으로 도입함으로써 상기 제2 중합 구역의 상부(5)에 진입하는 것이 완전히 또는 부분적으로 방지되고, 상기 제2 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물은 상기 제1 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물과 상이한, 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 고밀도화 중합체 입자의 베드의 표면은 상기 제2 중합 구역의 상부(5)에 위치하는, 공정.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 중합은 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 올레핀과의 공중합이거나, 상기 중합은 프로필렌의 단독중합 또는 프로필렌과 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 올레핀과의 공중합인, 공정.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 기상 올레핀 중합을 수행하기 위한 장치를 제공한다. 본 개시는 중합 촉매의 존재 하에 20℃ 내지 200℃의 온도 및 0.5 MPa 내지 10 MPa의 압력에서 올레핀 중합체를 제조하는 공정을 추가로 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 폴리올레핀은 오늘날 제조되어 사용되고 있는 합성 중합체 중 단연코 가장 큰 부류이다. 이들의 성공은 주로 낮은 생산 비용, 가벼운 중량 및 높은 내화학성에 기인한다. 공중합, 블렌딩 및 첨가제를 사용하여 엘라스토머로부터 열가소성 수지, 고강도 섬유에 이르는 제품을 제조함으로써 광범위한 기계적 특성이 가능하다. 1930년대 이후로 잘 확립되었지만, 이러한 재료의 생산 공정과 성능을 개선하는 것은 여전히 진행 중인 연구 주제이다.

[0003] 오늘날, 폴리올레핀 제조를 위해 널리 사용되는 기술은 단량체를 포함하는 기체상 반응 매질에서 고체 폴리올레핀 입자가 생성되는 기상 중합이다. 일반적으로, 생성된 반응열은 반응기에서 반응 기체 혼합물을 인출하고, 열교환기에서 기체 혼합물을 냉각시킨 다음 냉각된 기체 혼합물을 다시 반응기로 전달함으로써 제거된다. 중합체의 조성은 기상의 조성에 의해 제어될 수 있다. 그러나, 기상 중합 공정의 한계는, 특히 분자량 분포를 확대하거나, 상이한 공단량체 조성을 갖는 공중합체를 얻는 것과 관련하여, 수득된 중합체의 분자량 분포를 제어하기 어렵다는 점에 있다. 분자량 분포 및 공단량체 분포의 폭은 중합체의 유변학적 거동, 그에 따라 용융물의 가공성 둘 모두, 그리고 제품의 최종 기계적 특성에 영향을 미치기 때문에, 필요에 따라 제조된 중합체의 구조를 조정할 수 있다는 것은 매력적일 수 있다. 따라서 연구 및 산업의 주요 초점 중 하나는 폴리올레핀의 조성에 영향을 줄 수 있는 전략에 있었다.

[0004] WO 97/04015 A1은 제1 및 제2 상호연결된 중합 구역에서 수행되는 α-올레핀의 기상 중합 공정을 언급하고 있으며, 여기에 하나 이상의 α-올레핀이 반응 조건 하에 중합 촉매의 존재 하에 공급되고 중합체 생성물이 배출되고, 여기서 성장하는 중합체 입자는 빠른 유동화 조건 하에서 중합 구역 중 제1 구역을 통해 상방으로 흐르고, 제1 중합 구역을 떠나 중합체 입자가 중력의 작용 하에 고밀도화 형태(densified form)로 흐르는 제2 중합 구역으로 진입하고, 제2 중합 구역을 떠나 제1 중합 구역으로 적어도 부분적으로 재도입되어, 2개의 중합 구역 사이에서 중합체의 순환이 확립된다.

[0005] WO 97/04015 A1에 설명되어 있는 기술에 기반하여, WO 00/02929 A1은 상승관(riser), 즉 제1 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물이 하강관(downcomer), 즉 제2 중합 구역으로 진입하는 것을 완전히 또는 부분적으로 방지할 수 있는 수단이 제공되며, 상승관에 존재하는 기체 혼합물과 상이한 조성을 갖는 기체 및/또는 액체 혼합물이 상이한 조성을 갖는 중합체의 반응기 내 제조 블렌드를 달성하기 위해 하강관으로 도입되는 공정을 추가로 제시하고 있다. 마찬가지로, US 10,781,273 B2는 상승관, 하강관, 임의 선택적으로 하강관의 상단부에 있는 액체 배리어를 통해, 하강관의 상단에 연결된 분리기, 및 상승관의 상단을 분리기와 연결하고 하강관의 바닥을 상승관의 바닥과 연결하는 2개의 도관을 포함하는 반응기를 포함하는 멀티모달 폴리올레핀 제조를 위한 장치를 설명한다.

[0006] WO 2012/031986 A1은 중합체 입자가 빠른 유동화 조건 또는 수송 조건 하에서 상방으로 흐르는 상승관; 및 중력의 작용 하에 중합체 입자가 고밀도화 형태로 하방으로 흐르는 하강관을 포함하는 상호연결된 중합 구역을 갖는 기상 중합 반응기를 제안하며, 상기 하강관의 바닥은 수송 섹션에 의해 상기 상승관의 하부 영역에 연결되며, 상기 수송 섹션은 하강관에서 상승관으로 내려가는 벤드(bend)로 설계된다. 반응기에는 수송 섹션의 유입구(inlet)에서 캐리어 기체를 공급하기 위한 라인이 추가로 제공되고 수송 섹션에는 수송 섹션의 벤딩을 따라 적어도 50° 의 각도로 수송 섹션의 유입구로부터 연장되는 기체 분배 그리드가 제공된다.

[0007] WO 2019/154756 A1은, 반응 기체를 냉각시키고 반응 기체를 반응기로 다시 공급하기 위한 열 교환기를 통해 반응 기체를 유도하여, 반응기로부터 반응 기체를 인출하기 위한 기체 재순환 라인을 포함하는 올레핀의 기상 중합을 위한 중합 반응기로서, 기체 재순환 라인에는 열 교환기, 가변 가이드 베인을 포함하는 원심 압축기, 및 버터플라이 밸브가 장착되어 있는 중합반응기가 개시되어 있다.

[0008] 기상 중합의 지속적 개발이 이루어져 왔으나, 특히 제조된 중합체의 중합체 조성을 제어하는 데 있어 완전한 유연성과 함께 상호연결된 중합 구역을 갖는 기상 중합 반응기의 작동성과 관련하여, 추가 개선이 여전히 필요하다. 기상 중합 반응기는 하강관 상단에 설치된 기체/고체 분리 구역에서 우수한 분리 효율, 인접한 중합체 입자 사이 및 중합체 입자와 반응기 벽 사이의 감소된 중합체 마찰, 상승관, 하강관 및 기체 재순환 라인을 연결하는 연결 요소에서 그리고 연결 요소와 상승관, 하강관 또는 기체 재순환 라인 사이의 교차구역(intersection)에서의 낮은 압력 강하, 및 기체 재순환 라인에서 나오는 기체 스트림에서 하강관을 이탈하는 중합체 입자의 양호한 침지 및 균질화 그리고 제작 용이성과 특히 반응기의 전체 높이를 제한할 수 있는 가능성과 함께 상승관에서 중합체 입자의 빠른 유동화 또는 수송을 제공하여야 한다.

발명의 내용

[0009] 본 개시는 기상 올레핀 중합을 수행하기 위한 장치를 제공하며, 장치는,

[0010] - 직경 D01을 갖는 원통형 세그먼트를 포함하는, 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 성장하는 중합체 입자가 상방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제1 중합 구역;

[0011] - 직경 D05를 갖는 원통형 상부 및 직경 D06을 갖는 원통형 하부를 포함하는 성장하는 중합체 입자가 하방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제2 중합 구역;

[0012] - 제2 중합 구역의 상부의 상단에 배치되고 제2 중합 구역의 상부에 직접 연결되는, 기체 흐름으로부터 성장하는 중합체 입자를 분리하도록 구성되고 배치된 직경 D04를 갖는 원통형 형상의 기체/고체 분리 구역;

[0013] - 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트를 기체/고체 분리 구역에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D03을 갖는 관형 제1 연결 요소;

[0014] - 기체/고체 분리 구역을 제1 중합 구역에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D08을 갖는 관형 기체 재순환 라인;

[0015] - 기체 재순환 라인 및 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트 사이에 배치된 직경 D02를 갖는 관형 전이 세그먼트; 및

[0016] - 제2 중합 구역의 하부를 전이 세그먼트에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D09를 갖는 관형 제2 연결 요소를 포함하고,

[0017] 기체 재순환 라인에는 기체 재순환 라인에서 기체를 순환시키도록 구성되고 배치된 압축기 및 기체 재순환 라인에 흐르는 기체로부터 열을 제거하도록 구성되고 배치된 열 교환기가 장착되고;

[0018] D04 대 D05의 비는 1.0 내지 1.5이고 D05 대 D06의 비는 1.2 내지 2이고;

[0019] 제1 연결 요소는 반경 R03을 갖는 벤드이거나 하나 이상의 반경 R03을 갖는 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소이고, R03 대 D03의 비는 1 내지 6이고, D03 대 D01의 비는 0.3 내지 0.85이고;

[0020] 제1 연결 요소는 연결 피스를 포함하고, 제1 연결 요소 및 기체/고체 분리 구역은 연결 피스에 의해 연결되고, 연결 피스의 기체/고체 분리 구역에 대한 연결은 연결 피스의 중심축과 수평선(horizontal)이 각도 A16을 형성하고 각도 A16이 0° 내지 40° 의 범위에 있도록 접선을 이루고 경사를 갖고;

[0021] 전이 세그먼트는 벤드이거나 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소이고 D08 대 D02의 비는 1.0 내지 2.2이고;

[0022] 제2 연결 요소는 벤드이거나 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소이다.

[0023] 일부 실시형태에서, 제2 연결 요소가 전이 세그먼트에 연결되는 위치에서 제2 연결 요소의 중심축과 수평선은 각도 A02를 형성하고 각도 A02는 0° 내지 40° 의 범위에 있다.

[0024] 일부 실시형태에서, 장치는 배리어 기체 및/또는 액체를 제2 중합 구역의 상부 내로 공급하기 위한 라인을 추가로 포함한다.

[0025] 일부 실시형태에서, 장치는 수송 기체를 제2 연결 요소의 상부 내로 공급하기 위한 라인을 추가로 포함한다.

[0026] 일부 실시형태에서, 제2 연결 요소에는 제2 연결 요소의 벤딩을 따라 적어도 50° 의 각도 A09로 제2 연결 요소의 상단부로부터 연장하는 기체 분배 그리드가 제공된다.

[0027] 일부 실시형태에서, 제2 중합 구역은 스로틀링 밸브를 포함하고, 장치는 스로틀링 밸브 위의 하나 이상의 위치에서 제2 중합 구역의 하부 내로 투입 기체를 공급하기 위한 라인을 추가로 포함한다.

[0028] 일부 실시형태에서, 압축기는 가변 가이드 베인을 포함하는 원심 압축기이고, 기체 재순환 라인에는 버터플라이 밸브가 추가로 장착되어 있다.

[0029] 일부 실시형태에서, 가변 가이드 베인은 원심 압축기의 상류에 배치되고, 버터플라이 밸브는 원심 압축기의 하류에 배치된다.

[0030] 일부 실시형태에서, 기체/고체 분리 구역은 높이 H04를 갖고 H04 대 D04의 비는 2.5 내지 4.5이다.

[0031] 일부 실시형태에서, 제2 중합 구역의 상부는 높이 H05를 갖고 H05 대 D05의 비는 2 내지 4이다.

[0032] 일부 실시형태에서, 장치는 일련의 중합 반응기의 일부이다.

[0033] 본 개시는 중합 촉매의 존재 하에 20℃ 내지 200℃의 온도 및 0.5 MPa 내지 10 MPa의 압력에서 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 장치에서 기상 올레핀 중합을 수행하는 공정을 추가로 제공하고, 공정은 하나 이상의 올레핀을 장치 내에 공급하는 단계, 반응 조건 하에 올레핀과 중합 촉매를 접촉시키고 장치로부터 중합체 생성물을 배출하는 단계를 포함하고, 성장하는 중합체 입자는 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 제1 중합 구역을 통해 상방으로 흐르고, 제1 중합 구역을 떠나, 기체/고체 분리 구역을 통과하고 중합체 입자가 중력의 작용 하에 하방으로 흐르는 제2 중합 구역으로 진입하고, 제2 중합 구역을 떠나 제1 중합 구역으로 적어도 부분적으로 재도입되어, 제1 중합 구역과 제2 중합 구역 사이의 중합체의 순환이 확립되며, 제2 중합 구역은 고밀도화 중합체 입자의 베드(bed)를 포함한다.

[0034] 일부 실시형태에서, 제1 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물은 기체 또는 액체를 공급 라인을 통해 제2 중합 구역으로 도입함으로써 제2 중합 구역의 상부에 진입하는 것이 완전히 또는 부분적으로 방지되고, 제2 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물은 제1 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물과 상이하다.

[0035] 일부 실시형태에서, 고밀도화 중합체 입자의 베드의 표면은 제2 중합 구역의 상부에 위치된다.

[0036] 일부 실시형태에서, 중합은 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 올레핀과의 공중합이거나, 중합은 프로필렌의 단독중합 또는 프로필렌과 에틸렌, 1-부텐 및 1-헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 올레핀과의 공중합이다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 개시에 따른 장치의 실시형태를 개략적으로 도시한다.

도 2는 본 개시에 따른 제2 중합 구역의 상단 부분의 확대 발췌도이다.

도 3은 본 개시에 따른 장치의 실시형태에 대한 평면도를 개략적으로 도시한다.

도 4 및 도 5는 본 개시의 제1 연결 요소의 2가지 바람직한 실시형태를 개략적으로 도시한다.

도 6 및 도 7은 본 개시의 전이 세그먼트 및 제2 연결 요소의 2가지 바람직한 실시형태를 개략적으로 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 개시의 과정 내에서, 본 발명자들은 성장하는 중합체 입자가 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 상방으로 흐르는 제1 중합 구역을 포함하고 성장하는 중합체 입자가 하방으로 흐르는 제2 중합 구역을 포함하는 기상 올레핀 중합을 수행하기 위한 장치의 설계를 적용함으로써, 즉 소위 멀티존 순환 반응기(MZCR; multizone circulation reactor)의 설계를 적용하고 장치의 다른 부분들 사이의 기하학적 비율에 특별한 주의를 기울임으로써, 제2 중합 구역의 상단에 설치된 기체/고체 분리 구역에서 우수한 분리 효율을 제공하는 것, 인접한 중합체 입자 사이 및 중합체 입자와 장치의 벽 사이의 중합체 마찰을 감소시키는 것, 제1 중합 구역, 제2 중합 구역 및 기체 재순환 라인을 연결하는 연결 요소 및 연결 요소와 제1 중합 구역, 제2 중합 구역 또는 기체 재순환 라인 사이의 교차구역에서 낮은 압력 강하를 얻는 것, 및 기체 재순환 라인으로부터 나오는 기체 스트림에서 제2 중합 구역을 떠나는 중합체 입자의 양호한 침지 및 균질화를 달성하고 제1 중합 구역에서 중합체 입자를 빠르게 유동화시키거나 수송하는 것이 가능하다는 것을 발견했다. 동시에, 장치는 구축하기가 용이하고 장치의 전체 높이를 제한하는 것이 가능하다.

[0039] 따라서 본 개시는 기상 올레핀 중합을 수행하기 위한 장치를 제공하며, 장치는,

[0040] - 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 성장하는 중합체 입자가 상방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제1 중합 구역;

[0041] - 성장하는 중합체 입자가 하방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제2 중합 구역;

[0042] - 제2 중합 구역의 상단에 배치되고 제2 중합 구역에 직접 연결되는, 기체 흐름으로부터 성장하는 중합체 입자를 분리하도록 구성되고 배치된 기체/고체 분리 구역;

[0043] - 제1 중합 구역의 상단을 기체/고체 분리 구역에 연결하도록 구성되고 배치된 제1 연결 요소;

[0044] - 기체/고체 분리 구역을 제1 중합 구역의 바닥에 연결하도록 구성되고 배치된 기체 재순환 라인; 및

[0045] - 제2 중합 구역의 바닥을 제1 중합 구역의 바닥에 연결하도록 구성되고 배치된 제2 연결 요소, 를 포함한다.

[0046] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 촉매 공급 또는 상류 중합 반응기로부터의 중합체 입자 공급을 위한 라인이 제1 중합 구역에 배치되고 중합체 배출 라인이 제2 중합 구역의 바닥 부분에 위치된다. 메이크-업(make-up) 단량체, 공단량체, 수소 및/또는 불활성 성분의 도입은 제1 또는 제2 중합 구역을 따라 다양한 지점에서 또는 기체 재순환 라인에서 발생할 수 있다.

[0047] 본 개시의 장치에서 중합될 수 있는 올레핀은 특히 1-올레핀, 즉 말단 이중 결합을 갖는 탄화수소이며, 이에 한정되는 것은 아니다. 비극성 올레핀계 화합물이 바람직하다. 특히 바람직한 1-올레핀은 선형 또는 분지형 C_2-C_{12}-1-알켄, 특히 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센과 같은 선형 C_2-C_{10}-1-알켄, 또는 4-메틸-1-펜텐과 같은 분지형 C_2-C_{10}-1-알켄, 1,3-부타디엔, 1,4-헥사디엔 또는 1,7-옥타디엔과 같은 공액 및 비공액 디엔이다. 다양한 1-올레핀의 혼합물을 중합하는 것도 또한 가능하다. 적합한 올레핀은 또한 이중 결합이 하나 이상의 고리 시스템을 가질 수 있는 환상 구조의 일부인 것도 포함한다. 예로는 시클로펜텐, 노르보넨, 테트라시클로도데센 또는 메틸노르보넨, 또는 디엔, 예컨대, 5-에틸리덴-2-노르보넨, 노르보나디엔 또는 에틸노르보나디엔이 있다. 2종 이상의 올레핀의 혼합물을 중합하는 것도 가능하다.

[0048] 본 개시의 장치는 에틸렌 또는 프로필렌의 단독중합 또는 공중합에 사용될 수 있다. 프로필렌 중합에서 바람직한 공단량체는 최대 40 중량%의 에틸렌, 1-부텐 및/또는 1-헥센, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 35 중량%의 에틸렌, 1-부텐 및/또는 1-헥센이다. 에틸렌 중합에서 공단량체로서, 최대 20 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 중량% 내지 15 중량%, 특히 0.05 중량% 내지 12 중량%의 C_3-C_8-1-알켄, 특히 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센 및/또는 1-옥텐을 사용하는 것이 바람직하다. 에틸렌이 0.1 중량% 내지 12 중량%의 1-헥센 및/또는 1-부텐과 공중합되는 중합이 특히 바람직하다.

[0049] 본 개시의 장치는 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 성장하는 중합체 입자가 상방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제1 중합 구역을 포함한다. 이러한 중합 구역은 일반적으로 상승관으로 지칭된다. 제1 중합 구역은 직경 D01을 갖는 원통형 세그먼트를 포함한다. 제1 중합 구역 내에서, 빠른 유동화 조건 또는 수송은 중합체 입자의 수송 속도보다 더 높은 속도로 제1 중합 구역의 바닥에서 제1 중합 구역의 상단으로 흐르는 반응 기체 혼합물의 스트림에 의해 확립된다. 반응 기체 혼합물의 속도는 바람직하게는 0.5 m/s 내지 15 m/s, 특히 0.8 m/s 내지 5 m/s이다. "수송 속도" 및 "빠른 유동화 조건"이라는 용어는 당업계에 잘 알려져 있으며 본 명세서에서 문헌[D. Geldart, Gas Fluidization Technology, page 155 et seq., J. Wiley & Sons Ltd., 1986]에 정의된 바와 같이 사용된다.

[0050] 본 개시의 장치는 성장하는 중합체 입자가 하방으로 흐르도록 구성되고 배치된 제2 중합 구역을 추가로 포함한다. 이러한 중합 구역은 일반적으로 하강관으로 지정된다. 이러한 중합 유닛에 대한 다른 일반적인 명칭은 "이동상(moving bed)" 유닛 또는 반응기 또는 "침강상(settled bed)" 유닛 또는 반응기이다. 제2 중합 구역은 직경 D05를 갖는 원통형 상부 및 직경 D06을 갖는 원통형 하부를 포함한다. 제2 중합 구역 내에서, 성장하는 중합체 입자는 바람직하게는 중력의 작용 하에 고밀도화 형태로 하방으로 흐른다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 중합체의 "고밀도화 형태(densified form)"라는 용어는 중합체의 질량과 반응기 부피 사이의 비는 생성된 중합체의 "주입된 벌크 밀도(poured bulk density)"의 80% 초과임을 의미한다. 예를 들어, 중합체 벌크 밀도가 420 kg/m^3인 경우, 중합체의 "고밀도화 형태"는 중합체 질량/반응기 부피 비는 적어도 336 kg/m^3임을 의미한다. 중합체의 "주입된 벌크 밀도"는 DIN EN ISO 60:1999에 따라 측정된 파라미터이다. 전형적으로, 제2 중합 구역은, 실질적

으로 플러그 흐름 모드에서 하방으로 이동하는, 성장하는 중합체 입자의 베드를 포함한다. "플러그 흐름 모드"란 중합체 입자의 역혼합이 거의 없거나 바람직하게는 전혀 없다는 것을 의미한다. 바람직한 실시형태에서, 중합체 입자는 0.01 m/s 내지 0.7 m/s, 바람직하게는 0.1 m/s 내지 0.6 m/s, 보다 바람직하게는 0.15 m/s 내지 0.5 m/s의 속도로 하방으로 흐른다.

[0051] 본 개시의 장치는 기체 흐름으로부터 성장하는 중합체 입자를 분리하도록 구성되고 배치된 원통형 형상의 기체/고체 분리 구역을 추가로 포함한다. 기체/고체 분리 구역은 제2 중합 구역의 상부의 상단에 배치되고 제2 중합 구역의 상부에 직접 연결된다. 기체/고체 분리 구역은 직경 D04를 갖는다. 기체/고체 분리 구역에서, 성장하는 폴리올레핀 입자와 제1 중합 구역에서 제1 연결 요소를 통해 나오는 반응 기체의 혼합물이 반응 기체와 중합체 입자로 분리된다. 중합체 입자는 제2 중합 구역으로 진입하고 제1 중합 구역에서 나오는 분리된 반응 기체 혼합물은 제1 중합 구역으로 재순환되기 위해 기체 재순환 라인 내로 이송된다.

[0052] 바람직하게는, 본 개시의 장치는 기체 및/또는 액체를 제2 중합 구역의 상부 내로 공급하기 위한 라인을 포함한다. 바람직하게는, 기체 및/또는 액체는 기체 및/또는 액체 혼합물의 형태로 공급되는 배리어 유체이다. 배리어 유체를 공급하는 것은 제1 중합 구역의 반응 기체 혼합물이 제2 중합 구역으로 진입하는 것을 부분적으로 또는 전체적으로 방지함으로써 제1 및 제2 중합 구역에서 상이한 중합 조건을 확립할 수 있게 한다. 배리어 유체는 제1 중합 구역에 존재하는 반응 기체 혼합물의 조성과 다른 적절한 조성을 가져야 한다. 첨가된 배리어 유체의 양은, 바람직하게는 기체/고체 분리 구역에서 나오는 중합체 입자와 함께 동반된 기체 혼합물에 대한 배리어로서 작용하는, 중합체 입자의 흐름에 대해 역류하는 기체의 상향 흐름이 제2 중합 구역의 상단에서 생성되는 방식으로 조정된다. 배리어 유체는 바람직하게는 재순환 기체 스트림으로부터 나오며, 보다 바람직하게는 그 스트림을 부분적으로 응축함으로써 얻어진다. 결과적으로, 배리어 유체는 중합되는 단량체 이외에, 질소 또는 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸과 같은 중합 희석제로서 사용되는 불활성 화합물, 수소 또는 반응 기체 혼합물의 다른 성분을 함유할 수 있다.

[0053] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 고밀도화 중합체 입자의 베드의 표면은 제2 중합 구역의 상부에 위치한다. 바람직하게는, 제1 중합 구역의 반응 기체 혼합물이 제2 중합 구역으로 진입하는 것을 부분적으로 또는 전체적으로 방지하기 위한 배리어 유체로서 작용하는 기체 및/또는 액체는 고밀도화 중합체 입자의 베드의 표면에 가까운 위치에서 고밀도화 중합체 입자의 베드 내로 공급된다.

[0054] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 장치는 기체 및/또는 액체를 제2 중합 구역 내로 공급하기 위한 추가 공급 라인을 추가로 포함한다. 이러한 추가 공급 라인은 반응된 단량체를 교체하고 제2 중합 구역 내에서 기체 흐름을 제어하기 위해 사용될 수 있다. 공급 스트림은 바람직하게는 중합의 주 단량체를 포함하고, 하나 이상의 공단량체, 프로판 등의 불활성 성분, 또는 수소를 추가로 포함할 수 있다. 제2 중합 구역에 첨가된 기체 및/또는 액체의 양 및 제2 중합 구역 내의 압력 조건에 따라, 중합체 입자를 둘러싸는 기체상 매질은 중합체 입자와 동시에 하방으로 또는 중합체 입자에 대하여 역류로 상방으로 이동하도록 설계될 수 있다. 액체 스트림을 제2 중합 구역으로 공급할 때, 이들 액체 스트림은 바람직하게는 제2 중합 구역 내에서 기화되어, 제2 중합 구역 내 반응 기체 혼합물의 조성에 기여한다. 하나 초과의 추가 공급 스트림으로 제2 중합 구역을 작동시키는 경우, 기체 및/또는 액체를 제2 중합 구역으로 도입하기 위한 공급 지점은 바람직하게는 제2 중합 구역의 높이에 걸쳐 균일하게 분포된다. 상이한 공급 라인을 통해 상이한 조성의 기체 및/또는 액체 혼합물을 공급하고 이러한 방식으로 상이한 조성의 중합체의 생산을 초래하는 상이한 반응 기체 조성을 갖는 하위 구역을 제2 중합 구역의 상이한 부분에 확립하는 것이 가능하다.

[0055] 본 개시의 장치는 기체/고체 분리 구역의 직경 D04 대 제2 중합 구역의 상부의 직경 D05의 비, 즉 D04 대 D05의 비는 1.0 내지 1.5, 바람직하게는 1.05 내지 1.4, 더 바람직하게는 1.08 내지 1.3인 것을 특징으로 한다. 기체/고체 분리 구역의 직경 대 제2 중합 구역의 상부의 직경의 비를 이러한 범위로 유지하면 또한 분리 구역에서 효율적인 기체/고체 분리, 즉 제2 중합 구역에 존재하는 반응 기체 혼합물로부터 제1 중합 구역에 존재하는 반응 기체 혼합물의 양호한 분리를 보장하기 위해, 분리 구역을 떠나는 기체 중의 중합체 입자의 매우 제한된 캐리오버(carry-over)를 가능케 한다.

[0056] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 기체/고체 분리 구역은 높이 H04를 가지고, 기체/고체 분리 구역 H04의 높이 대 기체/고체 분리 구역의 직경 D04의 비, 즉 H04 대 D04의 비는 2.5 내지 4.5, 바람직하게는 2.8 내지 4.2, 보다 바람직하게는 2.9 내지 4이다. 분리 구역의 높이 대 분리 구역의 직경의 비를 이러한 범위로 유지하는 것은 제1 중합 구역으로부터 분리 구역으로 도입된 기체/고체 혼합물의 효과적인 분리를 허용한다. 또한, 제2 중합 구역에서 중합체 입자의 수준이 특히 높은 경우에도, 분리 구역을 떠나는 기체에서 중합체 캐리오버가 방지되거

나 감지 가능하게 감소될 수 있다.

[0057] 본 개시의 장치는 추가로 제2 중합 구역의 상부의 직경 D05 대 제2 중합 구역의 하부의 직경 D06의 비, 즉 D05 대 D06의 비가 1.2 내지 2, 바람직하게는 1.3 내지 1.8, 더 바람직하게는 1.4 내지 1.7인 것을 특징으로 한다. 이러한 방식으로 제2 중합 구역을 설계하는 것은 제1 중합 구역에 존재하는 반응 기체 혼합물과 제2 중합 구역에 존재하는 기체 혼합물의 분리를 용이하게 한다. 하부의 직경보다 직경이 더 큰 상부를 갖는 제2 중합 구역을 구성하면, 배리어 기체 및/또는 액체가 도입되는, 제2 중합 구역의 상부에서 중합체 입자 속도가 제2 중합 구역의 하부에 비해 더 낮아지게 되며, 이는 배리어가 효과적이지 못하게 하는 유동화를 회피시킨다.

[0058] 기체/고체 분리 구역의 분리 효능에 부정적인 영향을 미칠 수 있는, 제2 중합 구역의 상부의 오버플로우의 위험이 제2 중합 구역의 상부의 충분한 높이를 보장함으로써 그뿐 아니라 제2 중합 구역의 상부의 충분히 큰 직경 D05를 확보함으로써 최소화될 수 있음을 추가로 발견하였다. 바람직한 실시형태에서, 제2 중합 구역의 상부는 높이 H05, 및 제2 중합 구역의 상부의 높이 H05와 제2 중합 구역의 상부의 직경 D05의 비를 가지며, 즉 H05 대 D05의 비는 2 내지 4, 바람직하게는 2 내지 3.8, 보다 바람직하게는 2 내지 3.6이다.

[0059] 바람직한 실시형태에서, 기체/고체 분리 구역 및 제2 중합 구역의 상부는 제1 연결부에 의해 연결되고, 여기서 제1 연결부의 직경은 기체/고체 분리 구역의 직경 D04로부터 제2 중합 구역의 상부의 직경 D05로 감소한다. 제2 중합 구역의 상부 및 제2 중합 구역의 하부는 바람직하게는 제2 연결부를 통해 연결되며, 여기서 제2 연결부의 직경은 제2 중합 구역의 상부의 직경 D05로부터 제2 중합 구역의 하부의 직경 D06으로 감소한다. 제1 및/또는 제2 연결부의 바람직한 실시형태에서, 제1 및/또는 제2 연결부의 직경은 일정하게 감소한다. 그러면 제1 연결부와 제2 연결부는 원뿔대 형상을 갖게 된다. 그러나 제1 및/또는 제2 연결부가 구형 절두체(frustum)의 형상을 갖거나 직경이 다른 방식으로 감소하는 것도 가능하다. 바람직하게는, 제1 연결부는 원뿔대 형상을 갖는다. 그러면 제1 연결부의 표면과 수직은 바람직하게는 5° 내지 25°, 보다 바람직하게는 8° 내지 20°, 특히 10° 내지 15°인 각도 A07a를 형성한다. 또한, 제2 연결부는 바람직하게는 원뿔대 형상을 갖는다. 그러면 제2 연결부의 표면과 수직은 바람직하게는 5° 내지 25°, 보다 바람직하게는 8° 내지 20°, 특히 10° 내지 15°인 각도 A07b를 형성한다. 각도 A07a 및 A07b가 설정된 한계 내로 유지되고, 일반적으로 청크 형성을 초래하는, 중합체 분말의 정체가 상당히 감소될 수 있을 때 제2 중합 구역을 통한 중합체의 부드러운 하방 흐름이 보장될 수 있음을 발견하였다.

[0060] 본 개시의 장치는 기체/고체 분리 구역을 제1 중합 구역에 연결하도록 구성되고 배치된 관형 기체 재순환 라인, 및 기체 재순환 라인과 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트 사이에 배치된 관형 전이 세그먼트를 추가로 포함한다. 기체 재순환 라인의 직경은 D08을 갖고 전이 세그먼트의 직경은 D02를 갖는다.

[0061] 바람직한 실시형태에서, 기체 재순환 라인과 전이 세그먼트는 제4 연결부에 의해 연결되고, 제4 연결부의 직경은 기체 재순환 라인의 직경 D08로부터 전이 세그먼트의 직경 D02로 증가한다. 제4 연결부의 바람직한 실시형태에서, 직경은 일정하게 증가하고 제4 연결부는 원뿔대 형상을 갖는다. 그러나 직경이 다른 방식으로 증가하는 것도 가능하다.

[0062] 기체 재순환 라인에는 기체 재순환 라인에서 기체를 순환시키도록 구성되고 배치된 압축기 및 기체 재순환 라인에서 흐르는 기체로부터 열을 제거하도록 구성되고 배치된 열 교환기가 장착되어 있다. 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 압축기는 가변 가이드 베인을 포함하는 원심 압축기이고, 기체 재순환 라인에는 버터플라이 밸브가 추가로 장착되어 있다. 바람직하게는, 가변 가이드 베인은 원심 압축기의 상류에 배치되고, 버터플라이 밸브는 원심 압축기의 하류에 배치된다. 가변 가이드 베인을 포함하는 원심 압축기에 의해 기체 재순환 라인의 기체를 순환시키고 버터플라이 밸브가 있는 기체 재순환 라인을 추가로 장착하면 간단한 방식으로 압축기 전체에 걸쳐 차압(differential pressure)을 일정하게 유지하면서 기체 유속을 조작하거나 기체 유속을 일정하게 유지하면서 압축기 전체에 걸쳐 차압을 변화시키는 것이 가능하다.

[0063] 전이 세그먼트는 벤드이거나 하나 이상의 벤드부와 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소인 것을 특징으로 하며, 기체 재순환 라인의 직경 D08대 전이 세그먼트의 직경 D02의 비, 즉 D08 대 D02는 1.0 내지 2.2, 바람직하게는 1.2 내지 2.0, 보다 바람직하게는 1.3 내지 1.9이다.

[0064] 바람직한 실시형태에서, 전이 세그먼트 및 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트는 제5 연결부에 의해 연결되고, 제5 연결부의 직경은 전이 세그먼트의 직경 D02로부터 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트의 직경 D01로 증가한다. 제5 연결부의 바람직한 실시형태에서, 직경은 일정하게 증가하고 제5 연결부는 원뿔대 형상을 갖는다.

[0065] 본 개시의 장치에 포함된 전이 세그먼트의 형상은, 제1 중합 구역 내로의 중합체 입자의 즉각적인 수송과 함께

재순환 기체 스트림에 의한 제2 연결 요소로부터 나오는 중합체 입자의 효율적인 픽업을 제공함으로써, 그리고 인접한 중합체 입자 사이 및 중합체 입자와 전이 세그먼트의 벽 사이의 중합체 마찰을 감소시킴으로서, 기체 재순환 라인에서 그리고 기체 재순환 라인 및 제1 중합 구역 사이의 교차구역에서 낮은 압력 강하와 함께 제1 중합 구역에서 빠른 유동화 또는 수송 조건을 보장함으로써 장치에서 중합의 우수한 작동성에 기여하며, 동시에, 중합 구역 아래에 필요한 공간을 최소화하고 재순환 시스템의 개선된 레이아웃을 제공한다.

[0066] 본 개시의 장치는 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트를 기체/고체 분리 구역에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D03을 갖는 관형 제1 연결 요소 및 제2 중합 구역의 하부를 전이 세그먼트에 연결하도록 구성되고 배치된 직경 D09를 갖는 관형 제2 연결 요소를 추가로 포함한다.

[0067] 성장하는 중합체 입자가 상방으로 흐르는 제1 중합 구역, 성장하는 중합체 입자가 하방으로 흐르는 제2 중합 구역, 제2 중합 구역의 상단에 배치된 기체/고체 분리 구역, 기체/고체 분리 구역에 제1 중합 구역의 상단을 연결하고 제1 중합 구역의 바닥에 연결된 요소에 제2 중합 구역의 바닥을 연결하는 2개의 연결 요소의 조합은 2개의 중합 구역들 사이에서 중합체 입자의 순환이 확립되도록 하며 중합체 입자는 이러한 구역을 여러 번 교대로 통과한다.

[0068] 제1 연결 요소는 반경 R03을 갖는 벤드 또는 하나 이상의 반경 R03을 갖는 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소인 것을 특징으로 하며, 벤드의 반경 R03 또는 하나 이상의 벤드부의 하나 이상의 반경 R03 및 제1 연결 요소의 직경 D03의 비, 즉 R03 대 D03의 비는 1 내지 6, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1 내지 4이다. 본 개시의 일부 실시형태에서, 벤드의 반경 R03 또는 하나 이상의 벤드부의 하나 이상의 반경 R03은 다를 수 있고, 즉 벤드의 상이한 부분 또는 상이한 벤드부는, 모든 반경 R03이 벤드 또는 하나 이상의 벤드부의 반경과 제1 연결 요소의 직경의 정의된 비로 있는 조건을 충족하는 것을 전제로, 상이한 반경을 가질 수 있다.

[0069] 제1 연결 요소는 추가로 제1 연결 요소의 직경 D03 대 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트의 직경 D01의 비, 즉 D03 대 D01의 비는 0.3 내지 0.85, 바람직하게는 0.35 내지 0.7, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.65인 것을 특징으로 한다.

[0070] 바람직한 실시형태에서, 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트 및 제1 연결 요소는 제6 연결부에 의해 연결되고, 제6 연결부의 직경은 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트의 직경 D01로부터 제1 연결 요소의 직경 D03으로 감소한다. 제6 연결부의 바람직한 실시형태에서, 직경은 일정하게 감소하고 제6 연결부는 원뿔대 형상을 갖는다. 다른 바람직한 실시형태에서, 제6 연결부는 구형 절두체의 형상을 갖는다. 그러나 직경이 다른 방식으로 증가하는 것도 가능하다.

[0071] 제1 연결 요소는 제1 연결 요소가 연결 피스를 포함하고, 제1 연결 요소와 기체/고체 분리 구역은 연결 피스에 의해 연결되고, 기체/고체 분리 구역에 대한 연결 피스의 연결은 연결 피스의 중심축과 수평선이 0° 내지 40°, 바람직하게는 0° 내지 30°, 보다 바람직하게는 0° 내지 20° 범위인 각도 A16을 형성하도록 접선을 이루고 경사를 갖는 것을 추가로 특징으로 한다.

[0072] 바람직하게는, 연결 피스의 형상은, 예를 들어, 연결 피스를 따라 감소하는 직경을 가짐으로써, 기체/고체 분리 구역의 형상에 적합시킨다. 연결 피스는, 일정한 직경으로 또는 감소하는 직경으로, 벤드를 형성하는 것도 가능하다.

[0073] 본 개시의 장치에 포함된 제1 연결 요소의 형상은 제1 중합 구역으로부터 기체/고체 분리 구역으로 중합체 입자의 이송을 위한 적절한 수송 속도, 인접한 중합체 입자 사이 및 중합체 입자와 제1 연결 요소의 벽 사이의 중합체 마찰 최소화, 그리고, 동시에 기체/고체 분리 구역에서 개선된 분리 효율을 제공함으로써 장치에서 우수한 중합 작동성에 기여한다.

[0074] 제2 연결 요소는 벤드이거나 하나 이상의 벤드부 및 하나 이상의 선형부를 포함하는 관형 요소인 것을 특징으로 한다.

[0075] 바람직한 실시형태에서, 제2 중합 구역의 하부 및 제2 연결 요소는 제3 연결부에 의해 연결되며, 여기서 제3 연결부의 직경은 제2 중합 구역의 하부의 직경 D06으로부터 제2 연결 요소의 직경 D09으로 감소한다. 제3 연결부의 바람직한 실시형태에서, 직경은 일정하게 감소하고 제3 연결부는 원뿔대 형상을 갖는다. 그러면 제3 연결부의 표면과 수직은 바람직하게는 5° 내지 25°, 보다 바람직하게는 8° 내지 20°, 특히 10° 내지 15°인 각도 A07c를 형성한다.

[0076] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 제2 연결 요소가 전이 세그먼트에 연결되는 위치에서 제2 연결 요소의 중심축과 수평선은 각도 A02를 형성하고 각도 A02는 0° 내지 40°, 바람직하게는 5° 내지 30°, 및 보다 바람직하게는 10° 내지 25°의 범위이다.

[0077] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 제2 중합 구역의 바닥에는 제2 중합 구역을 떠나는 성장하는 중합체 입자의 흐름을 제어하기 위한 스토틀링 밸브가 장착되어 있다. 스로틀링 밸브는 단순 혹은 이중 버터플라이 밸브 또는 볼 밸브와 같은 기계식 밸브가 바람직하다. 바람직하게는, "투입 기체"로 명명될 수 있는 기체 스트림은 스로틀링 밸브 위, 바람직하게는 스로틀링 밸브 바로 위의 하나 이상의 위치에서 제2 중합 구역의 하부 내로 공급되어, 스로틀링 밸브를 통해 성장하는 중합체 입자의 흐름를 용이하게 한다. 투입 기체는 바람직하게는 압축기의 하류에 있는 기체 재순환 라인으로부터 취해진다. 스로틀링 밸브의 개구(opening)를 변화시키고/시키거나 투입 기체의 유속을 변화시킴으로써, 제2 중합 구역 내에서 중합체 입자의 속도를 조절하는 것이 가능하다. 스로틀링 밸브는 바람직하게는 제2 중합 구역의 하부의 바닥에 배치된다.

[0078] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 장치는 수송 기체를 제2 연결 요소의 상부 내로 공급하기 위한 라인을 추가로 포함한다. 이러한 수송 기체 스트림은 바람직하게는 제2 중합 구역의 바닥으로부터 제1 중합 구역의 바닥으로의 중합체 입자의 이송을 지지하기 위해 제2 연결 요소의 상단부에 가까운 위치에서 제2 연결 요소로 도입된다. 수송 기체는 바람직하게 압축기의 하류에 있는 기체 재순환 라인으로부터 취해진다. 바람직하게는, 제2 연결 요소에는 제2 연결 요소의 벤딩을 따라 적어도 50°의 각도 A09로 제2 연결 요소의 상단부로부터 연장되는 기체 분배 그리드가 제공된다.

[0079] 본 개시의 장치에 포함된 제2 연결 요소의 형상은 제2 중합 구역의 벽에 중합체 침착의 형성, 또는 제2 연결 요소에서 핫스팟 형성 및 중합체의 용융 없이 중합체 입자를 제2 중합 구역으로부터 전이 세그먼트로 확실하게 이송함으로써, 그리고 인접한 중합체 입자 사이 및 중합체 입자와 제2 연결 요소의 벽 사이의 중합체 마찰을 최소화함으로써 장치에서 우수한 중합 작동성에 기여한다.

[0080] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트, 제2 중합 구역의 상부 및 하부, 기체/고체 분리 구역, 제1 및 제2 연결 요소, 기체 재순환 라인, 및 전이 세그먼트의 직경은 해당 구성요소의 전체 길이에 걸쳐 일정하다. 본 개시의 의미 내에서 일정한 직경은 각각의 직경이 임의의 주어진 값으로부터 5% 미만, 바람직하게는 2% 미만, 보다 바람직하게는 0.5% 미만, 그리고 구체적으로 0.1% 미만의 오차가 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0081] 본 개시의 과정 내에서, 제1 중합 구역, 즉 성장하는 중합체 입자가 빠른 유동화 또는 수송 조건 하에 상방으로 흐르는 장치의 영역이, 일반적으로 전이 세그먼트 및 제1 연결 요소의 원통형 세그먼트의 일부 뿐만 아니라 제5 및 제6 연결부를 포함한다는 것이 명백해진다. 제2 중합 구역은 일반적으로 상부 및 하부의 원통형 부분 이외에 제3 연결부를 포함한다.

[0082] 도 1은 본 개시에 따른 장치를 개략적으로 도시한다.

[0083] 도 1에 도시된 장치는 기상에서 올레핀을 중합하기 위한 장치로서 폴리올레핀 입자가 반복적으로 통과하는 제1 중합 구역 및 제2 중합 구역을 포함한다. 제1 중합 구역 내에서, 폴리올레핀 입자는 빠른 유동화 조건하에서 상방으로 흐른다. 제2 중합 구역 내에서, 폴리올레핀 입자는 중력의 작용 하에 하방으로 흐른다. 제1 중합 구역은 원통형 세그먼트(1)를 포함하고 제2 중합 구역은 원통형 상부(5) 및 원통형 하부(6)를 포함한다. 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1)와 제2 중합 구역의 상부(5) 및 하부(6)는 제1 연결 요소(3) 및 제2 연결 요소(9)에 의해 적절하게 상호 연결된다.

[0084] 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1)를 통해 흐른 후, 폴리올레핀 입자와 반응 기체 혼합물은, 연결 피스(16)에 의해 기체/고체 분리 구역(4)에 연결되는, 제1 연결 요소(3)를 통해 고체/기체 분리 구역(4) 내로 이송된다. 고체/기체 분리 구역(4)으로부터, 폴리올레핀 입자는 제2 중합 구역의 상부(5)로 진입한다. 기체/고체 분리 구역(4)은 제1 연결부(7a)에 의해 제2 중합 구역의 상부(5)에 연결되고 제2 중합 구역의 상부(5)는 제2 연결부(7b)에 의해 제2 중합 구역의 하부(6)에 연결된다. 제2 중합 구역의 하부(6)는 제3 연결부(7c)에 의해 제2 연결 요소(9)에 연결된다.

[0085] 기체/고체 분리 구역(4)을 떠나는 반응 기체 혼합물은 기체 재순환 라인(8) 및 전이 세그먼트(2)에 의해 제1 중합 구역으로 재순환된다. 기체 재순환 라인(8)에는 가변 가이드 베인(17) 및 열 교환기(14)를 포함하는 원심 압축기(15)가 장착되어 있다. 기체 재순환 라인(8)은, 열 교환기(14)의 하류에, 버터플라이 밸브(18)를 추가로 포함한다. 압축기(15)와 열 교환기(14) 사이에서, 라인(19)은 수송 기체로서의 재순환 기체의 일부를 라인(20)을

통해 제2 연결 요소(9) 내로, 그리고, 투입 기체로서, 라인(21)을 통해 제2 중합 구역의 하부(6) 내로 운반하기 위해 분기된다. 재순환 기체의 주요량은 열 교환기(14) 및 버터플라이 밸브(18)를 통해 전이 세그먼트(2)로 전달된 다음 제1 중합 구역으로 진입하여, 거기에서 빠른 유동화 조건을 확립하고자 한다. 기체 재순환 라인(8)과 전이 세그먼트(2)는 제4 연결부(7d)에 의해 연결된다. 전이 세그먼트(2)는 제5 연결부(7e)에 의해 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1)에 연결된다.

[0086] 장치에 새로운 촉매를 공급하기 위해, 고체 촉매 성분의 현탁액은 라인(10)을 통해 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1) 내로 공급되거나, 장치에 예비중합 용기가 장착되거나 중합 반응기의 하류의 일련의 중합 반응기가 배치되면, 성장하는 폴리올레핀 입자는 라인(10)을 통해 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1) 내로 공급된다.

[0087] 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1)는 제6 연결부(7f)에 의해 제1 연결 요소(3)에 연결된다.

[0088] 장치에서 수득된 폴리올레핀 입자는 배출 라인(12)을 통해 제2 중합 구역의 하부(6)로부터 연속적으로 배출된다. 메이크-업 단량체, 메이크-업 공단량체, 및 임의 선택적으로 불활성 기체 및/또는 공정 첨가제의 전부 또는 일부는 라인(11)을 통해 기체 재순환 라인(8)으로 도입될 수 있다. 기체 및/또는 액체는 라인(13)을 통해 제2 중합 구역의 상부(5) 내로 공급되어 제1 중합 구역의 반응 기체 혼합물이 제2 중합 구역으로 진입하는 것을 방지하기 위한 배리어를 생성할 수 있다.

[0089] 제3 연결부(7c)의 바닥에는 제2 중합 구역으로부터 전이 세그먼트(2) 내로의 폴리올레핀 입자의 흐름을 조정하기 위한 조정가능한 개구를 갖는 스로틀링 밸브(22)가 장착되어 있다. 중합체 입자의 제2 중합 구역에서 전이 세그먼트(2) 내로의 확실한 이송을 보장하기 위해, 제2 연결 요소(9)에는 기체 분배 그리드(23)가 장착되어 있다.

[0090] 도 2는 본 개시에 따른 제2 중합 구역의 실시형태의 상단부를 개략적으로 도시한다.

[0091] 도 2는 연결 피스(16)에 의해 직경 D04 및 높이 H04를 갖는 고체/기체 분리 구역(4)에 연결된 제1 연결 요소(3)를 도시한다. 고체/기체 분리 구역(4)은 관련 각도 A07a를 갖는 제1 연결부(7a)에 의해 직경 D05 및 높이 H05를 갖는 제2 중합 구역의 상부(5)에 연결된다. 제2 중합의 상부(5)는 관련 각도 A07b를 갖는 제2 연결부(7b)에 의해 직경 D06을 갖는 제2 중합 구역의 하부(6)에 연결된다. 기체/고체 분리 구역(4)에서 중합체 입자로부터 분리된 반응 기체는 기체 재순환 라인(8)을 통해 기체/고체 분리 구역(4)을 떠난다. 제1 중합 구역의 반응 기체 혼합물이 제2 중합 구역의 상부(5)로 진입하는 것을 방지하기 위해, 기체 및/또는 액체가 라인(13)을 통해 제2 중합 구역의 상부(5) 내로 공급될 수 있다.

[0092] 도 3은 본 개시에 따른 장치의 실시형태에 대한 평면도를 개략적으로 도시한다.

[0093] 도 3은 일측에서 제6 연결부(7f)에 연결되고 타측에서 연결 피스(16)에 의해 직경 D04를 갖는 고체/기체 분리 구역(4)에 연결된 직경 D03을 갖는 제1 연결 요소(3)를 도시한다. 직경 D08을 갖는 기체 재순환 라인(8)은 고체/기체 분리 구역(4)의 상단의 중심에 배치된다.

[0094] 도 4 및 도 5는 본 개시의 제1 연결 요소의 2가지 바람직한 실시형태를 개략적으로 도시한다.

[0095] 도 4 및 도 5 둘 모두 일측에서 제6 연결부(7f)에 의해 직경 D01을 갖는 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1)에 연결되고 타측에서 연결 피스(16)에 의해 고체/기체 분리 구역(4)에 연결된 직경 D03을 갖는 제1 연결 요소(3)를 도시한다. 기체 재순환 라인(8)은 고체/기체 분리 구역(4)의 상단의 중심에 배치된다. 연결 피스(16)의 중심축과 수평선은 각도 A16을 형성한다.

[0096] 도 4에 도시된 제1 연결 요소(3)는 반경 R03을 갖는 벤드부 및 선형부를 포함하는 관형 요소이다.

[0097] 도 5에 도시된 제1 연결 요소(3)는 벤드의 한 부분에서 반경 R03'을 갖고 벤드의 다른 부분에서 반경 R03''을 갖는 벤드이다.

[0098] 도 6 및 도 7은 본 개시의 전이 세그먼트 및 제2 연결 요소의 2가지 바람직한 실시형태를 개략적으로 도시한다.

[0099] 도 7 및 8은 둘 모두 제5 연결부(7e)에 의해 일측에서 직경 D01을 갖는 제1 중합 구역의 원통형 세그먼트(1)에 연결되고 타측에서 제4 연결부(7d)에 의해 기체 재순환 라인(8)에 연결된, 직경 D02를 갖는 전이 세그먼트(2)를 도시한다. 직경 D09를 갖는 제2 연결 요소(9)는 일측에서 제3 연결부(7c)에 의해 직경 D06을 갖는 제2 중합 구역의 하부(6)에 연결되고 타측에서 전이 세그먼트(2)에 연결된다. 제2 연결 요소(9)가 전이 세그먼트(2)에 연결되는 위치에서 제2 연결 요소(9)의 중심축과 수평선은 각도 A02를 형성한다. 제2 연결 요소(9)에는 제2 연결 요소(9)의 벤딩을 따라 각도 A09로 제2 연결 요소(9)의 상단부로부터 연장되는 기체 분배 그리드(23)가 제공된다.

[0100] 도 6에 도시된 전이 세그먼트(2)는 벤드부 및 선형부를 포함하는 관형 요소이다.

[0101] 도 7에 도시된 전이 세그먼트(2)는 2개의 선형부 및 벤드부를 포함하는 관형 요소이다.

[0102] 본 개시는, 중합 촉매의 존재 하에 20℃ 내지 200℃의 온도 및 0.5 MPa 내지 10 MPa의 압력에서 올레핀을 단독중합하거나 올레핀과 하나 이상의 다른 올레핀을 공중합하는 것을 포함하는 올레핀 중합체를 제조하는 공정을 추가로 제공하며, 본 중합은 상기 설명된 바와 같은 장치에서 수행된다.

[0103] 바람직하게는, 중합은 에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌과 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 올레핀과의 공중합이거나, 중합은 프로필렌의 단독중합 또는 프로필렌과 에틸렌, 1-부텐, 및 1-헥센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 올레핀과의 공중합이다.

[0104] 본 개시의 장치는 0.5 MPa 내지 10 MPa, 바람직하게는 1.0 MPa 내지 8 MPa, 특히 1.5 MPa 내지 4 MPa의 압력에서 작동될 수 있으며, 여기서 이러한 압력은, 본 개시에서 제공되는 모든 압력으로서, 절대 압력, 즉 치수 MPa(ab)를 갖는 압력인 것으로 이해되어야 한다. 중합은 바람직하게는 30℃ 내지 160℃, 특히 바람직하게는 65℃ 내지 125℃의 온도에서 수행된다.

[0105] 장치 내에서의 중합은 응축 또는 초응축 모드에서도 수행할 수 있으며, 여기서 순환 반응 기체 혼합물의 일부는 이슬점 이하로 냉각되고, 기화 엔탈피를 추가로 이용하여 반응 기체를 냉각시키기 위해 액상 및 기상으로 별도로 또는 2상 혼합물로서 함께 제1 중합 구역으로 복귀된다.

[0106] 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 중합은 질소와 같은 불활성 기체 또는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄 또는 n-헥산과 같은 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸 또는 이들의 혼합물의 존재 하에서 수행된다. 불활성 기체로서 질소 또는 프로판을, 적절하다면, 추가의 알칸과 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 본 개시의 특히 바람직한 실시형태에서, 중합은 중합 희석제로서 C_3-C_5 알칸의 존재 하에, 가장 바람직하게는 프로판의 존재 하에, 특히 에틸렌의 단독중합 또는 공중합의 경우에 수행된다. 본 개시의 바람직한 실시형태에서, 반응 기체 혼합물은 30 내지 99 부피%, 보다 바람직하게는 40 내지 95 부피%, 특히 45 내지 85 부피%의 불활성 성분의 함량을 갖는다. 본 개시의 다른 바람직한 실시형태에서, 특히 주 단량체가 프로필렌인 경우, 불활성 희석제는 전혀 첨가되지 않거나 소량만 첨가된다.

[0107] 장치 내의 반응 기체 혼합물은 중합하려는 올레핀, 즉 주 단량체 및 하나 이상의 임의 선택적인 공단량체를 추가로 포함한다. 반응 기체 혼합물은, 수소와 같은 분자량 조절제 또는 대전방지제와 같은 추가 성분을 추가로 포함할 수 있다. 반응 기체 혼합물의 성분은 기체상 형태로 또는 액체로서 중합 구역 또는 기체 재순환 라인 내로 공급될 수 있으며, 이것은 이후 중합 구역 또는 기체 재순환 라인 내에서 기화된다.

[0108] 올레핀의 중합은 모든 통상적인 올레핀 중합 촉매를 사용하여 수행할 수 있다. 이는 지글러-촉매 또는 지글러-나타-촉매를 사용하거나, 산화 크롬 기반의 필립스 촉매를 사용하거나, 싱글-사이트 촉매(single-site catalyst)를 사용하여 중합을 수행할 수 있다는 것을 의미한다. 본 개시의 목적을 위해, 싱글-사이트 촉매는 화학적으로 균일한 전이 금속 배위 화합물을 기반으로 하는 촉매이다. 더욱이, 올레핀의 중합을 위해 이들 촉매 중 둘 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 이러한 혼합 촉매는 종종 하이브리드 촉매로 지칭된다. 올레핀 중합용의 이들 촉매의 제조 및 사용은 일반적으로 알려져 있다.

[0109] 바람직한 촉매는 지글러 또는 지글러-나타형이고, 바람직하게는 담체 재료로서 티타늄 또는 바나듐의 화합물, 마그네슘의 화합물 및 임의 선택적으로 전자 공여체 화합물 및/또는 미립자상 무기 산화물을 포함한다.

[0110] 지글러 또는 지글러-나타형의 촉매는 통상적으로 조촉매의 존재 하에 중합된다. 바람직한 조촉매는 원소 주기율표의 1, 2, 12, 13 또는 14족 금속의 유기 금속 화합물, 특히 13족 금속의 유기 금속 화합물, 및 특히 유기 알루미늄 화합물이다. 바람직한 조촉매는 예를 들어 유기 금속 알킬, 유기 금속 알콕시드 또는 유기 금속 할라이드이다.

[0111] 바람직한 유기 금속 화합물은 리튬 알킬, 마그네슘 또는 아연 알킬, 마그네슘 알킬 할라이드, 알루미늄 알킬, 실리콘 알킬, 실리콘 알콕시드 및 실리콘 알킬 할라이드를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 유기 금속 화합물은 알루미늄 알킬 및 마그네슘 알킬을 포함한다. 보다 더 바람직하게는, 유기 금속 화합물은 알루미늄 알킬, 가장 바람직하게는 트리알킬알루미늄 화합물 또는 알킬 기가 할로겐 원자, 예를 들면, 염소 또는 브롬으로 치환된 이러한 유형의 화합물을 포함한다. 이러한 알루미늄 알킬의 예는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄 또는 디에틸알루미늄 클로라이드 또는 이들의 혼합물이다.

[0112] 본 개시의 더욱 바람직한 실시형태에서, 중합은 일련의 중합 반응기의 일부인 장치에서의 중합이고, 또한 일련의 중합 반응기의 다른 기상 반응기에서의 하나 이상의 중합도 본 개시에 따른 중합일 수 있다. 이러한 중합 반응기의 적합한 조합에는 유동층 반응기에 이어서 본 개시에 따른 장치 또는 본 개시에 따른 장치에 이어서 유동층 반응기가 포함된다.

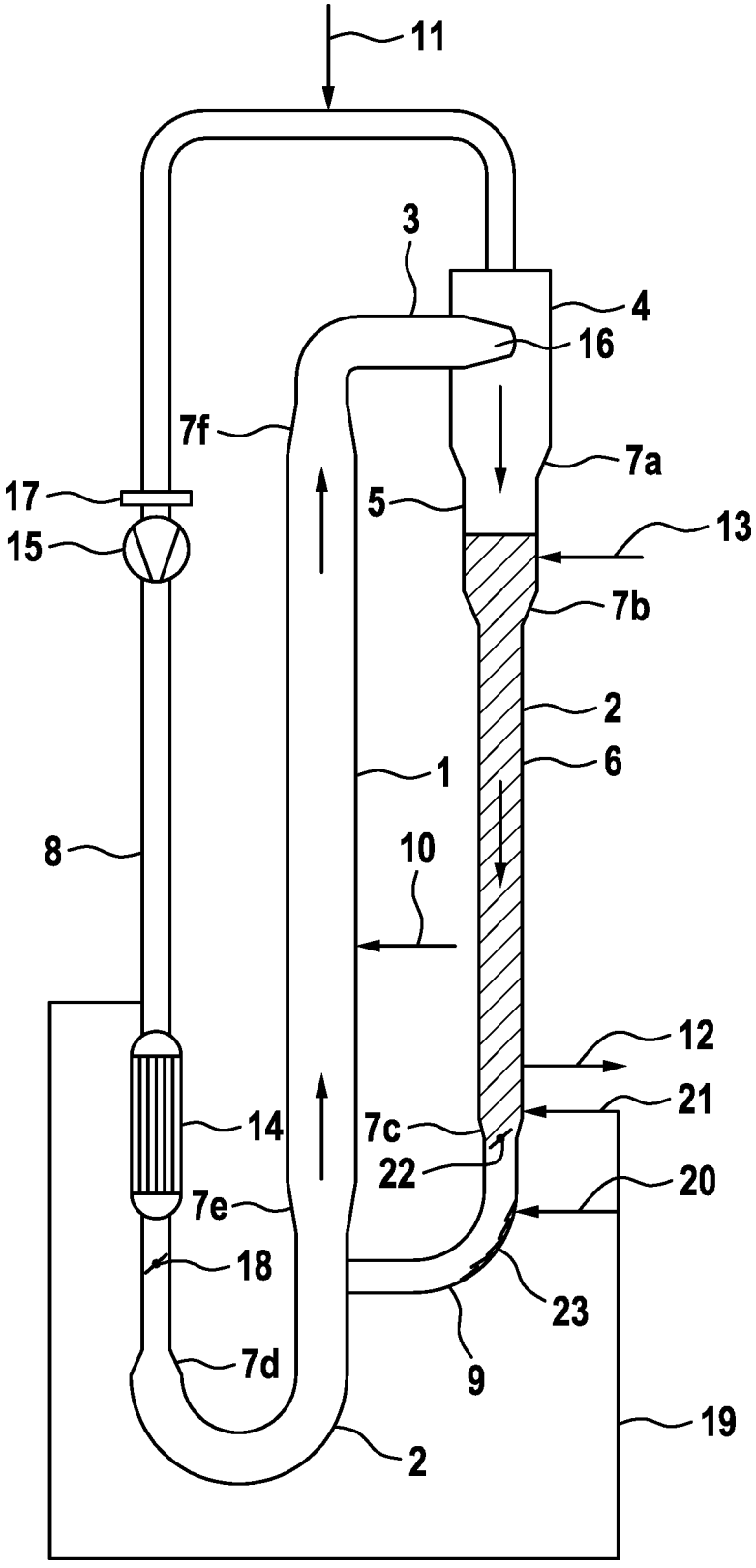
부호의 설명

[0113]

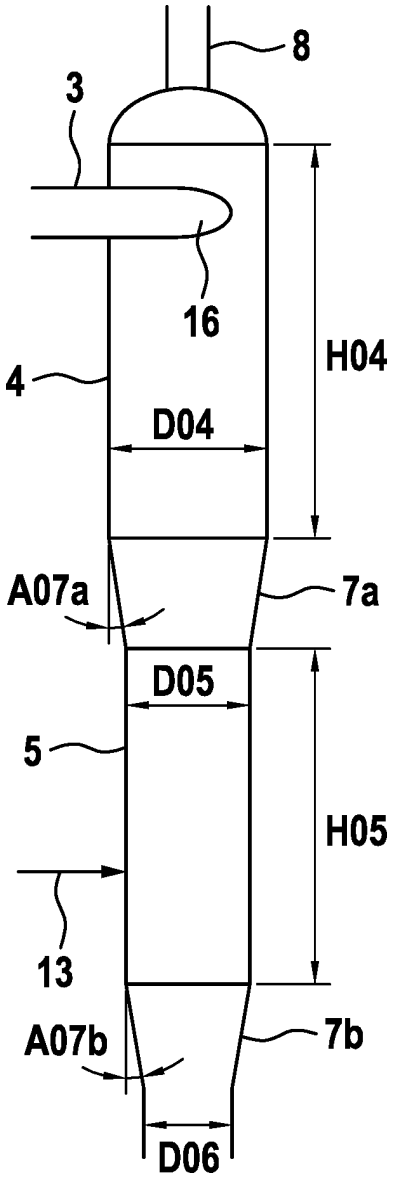
1	제1 중합 구역
2	전이 세그먼트
3	제1 연결 요소
4	기체/고체 분리 구역
5	제2 중합 구역의 상부
6	제2 중합 구역의 하부
7a	기체/고체 분리 구역과 제2 중합 구역의 상부를 연결하는 제1 연결부
7b	제2 중합 구역의 상부와 하부를 연결하는 제2 연결부
7c	제2 중합 구역의 하부와 제2 연결 요소를 연결하는 제3 연결부
7d	기체 재순환 라인과 전이 세그먼트를 연결하는 제4 연결부
7e	전이 세그먼트와 제1중합 구역을 연결하는 제5연결부
7f	제1 중합 구역과 제1 연결 요소를 연결하는 제6 연결부
8	기체 재순환 라인
9	제2 연결 요소
10	촉매 공급 라인 또는 상류 중합 반응기로부터 중합체 입자 공급 라인
11	단량체 공급 라인
12	중합체 배출 라인
13	배리어 기체/액체 공급 라인
14	열 교환기
15	압축기
16	제1 연결 요소와 기체/고체 분리 구역을 연결하는 연결 피스
17	가이드 베인
18	버터플라이 밸브
19	재순환 기체 분기 라인
20	수송 기체 공급 라인
21	투입 기체 공급 라인
22	스로틀링 밸브
23	기체 분배 그리드

도면

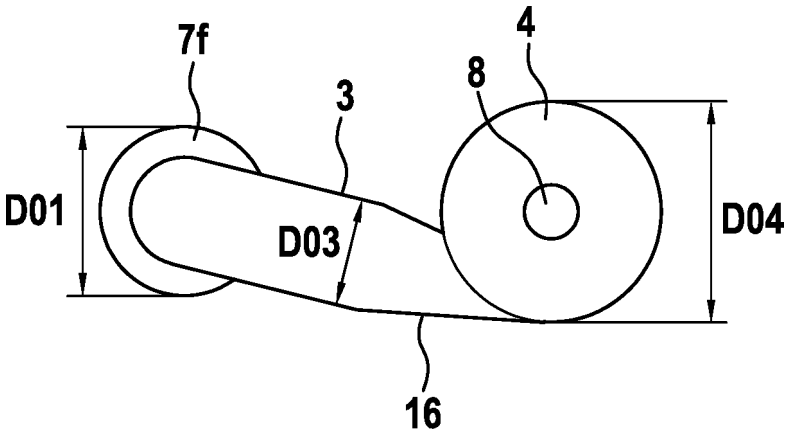
도면1



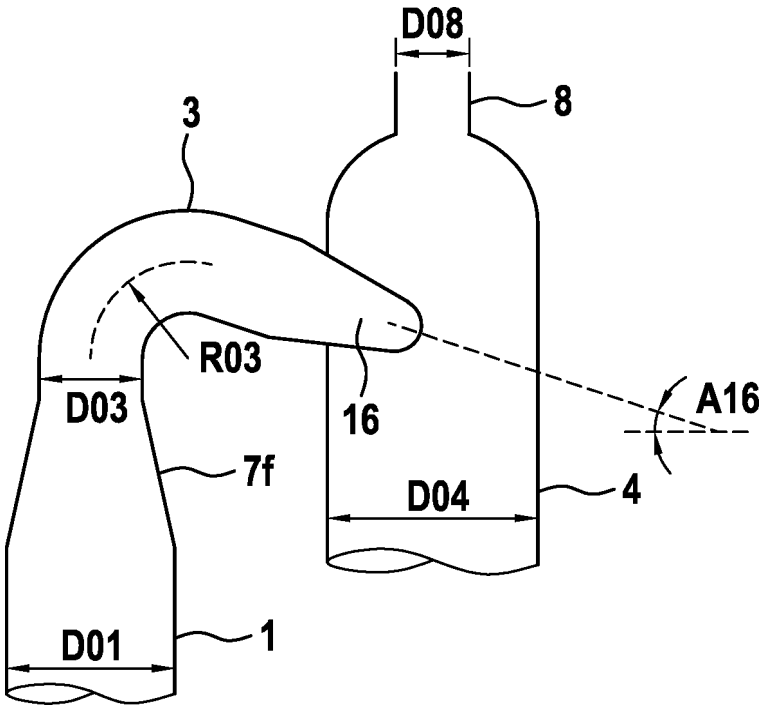
도면2


8
3
16
H04
4
D04
A07a
7a
D05
5
H05
13
A07b
7b
D06

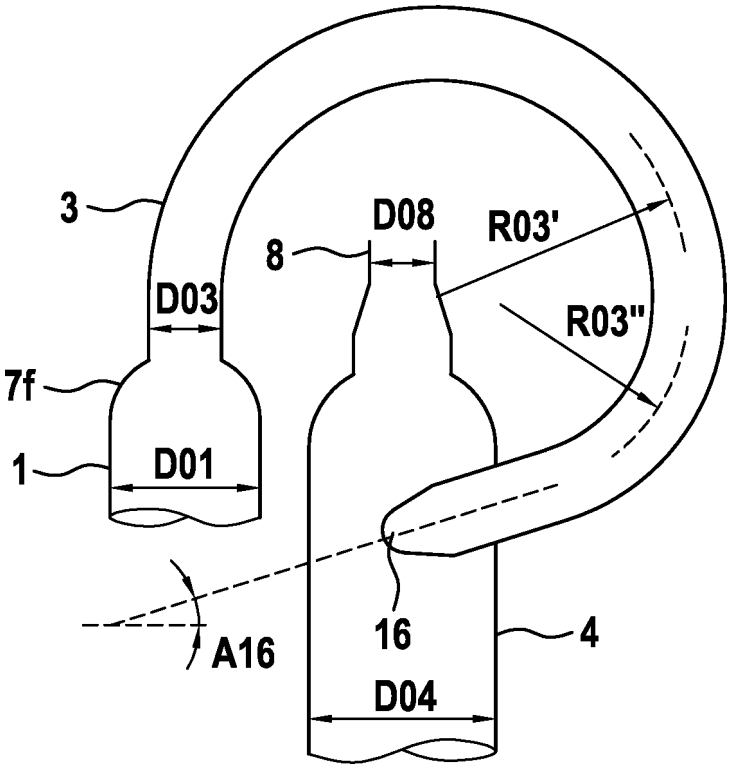
도면3


7f
3
8
4
D01
D03
D04
16

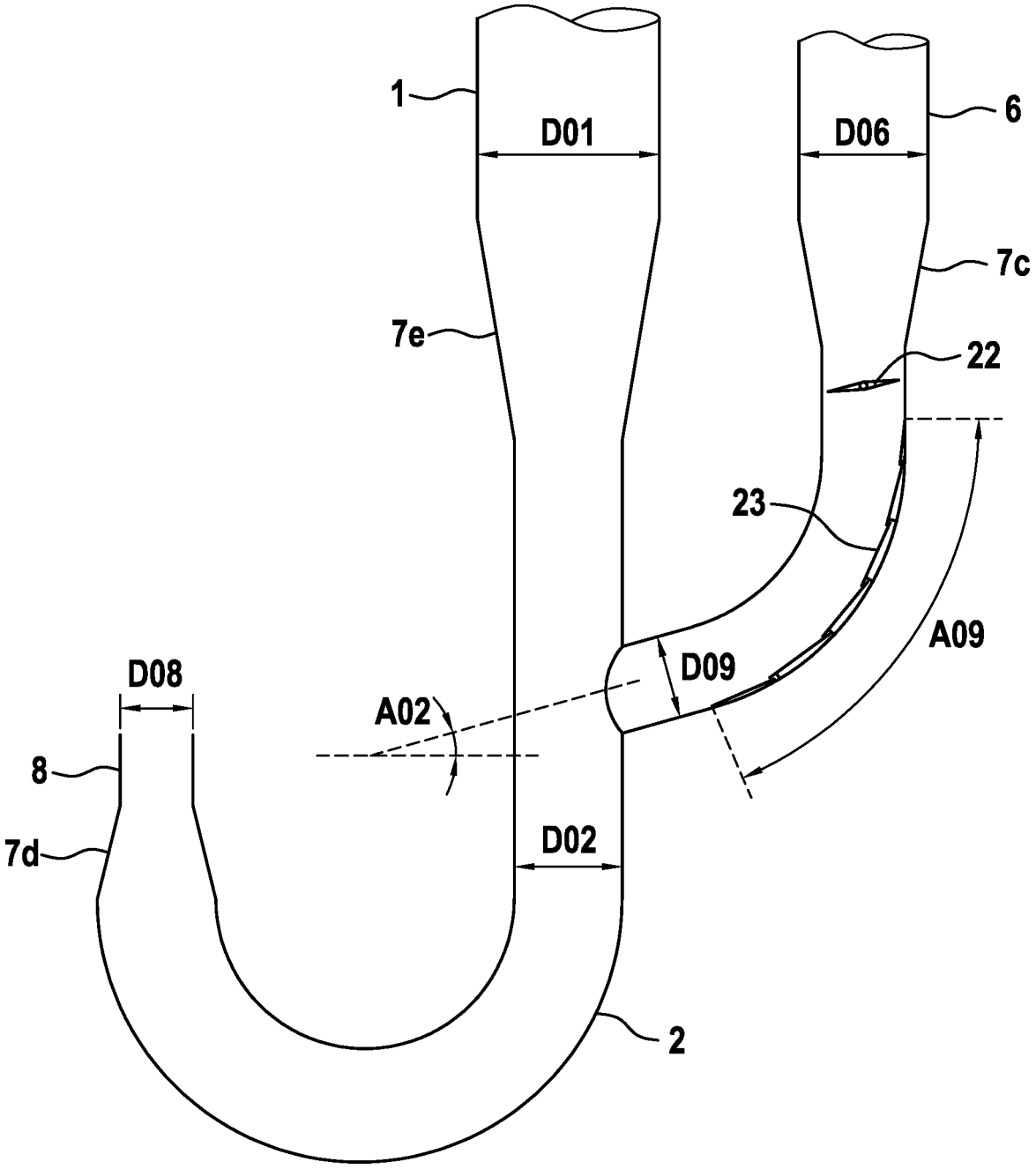
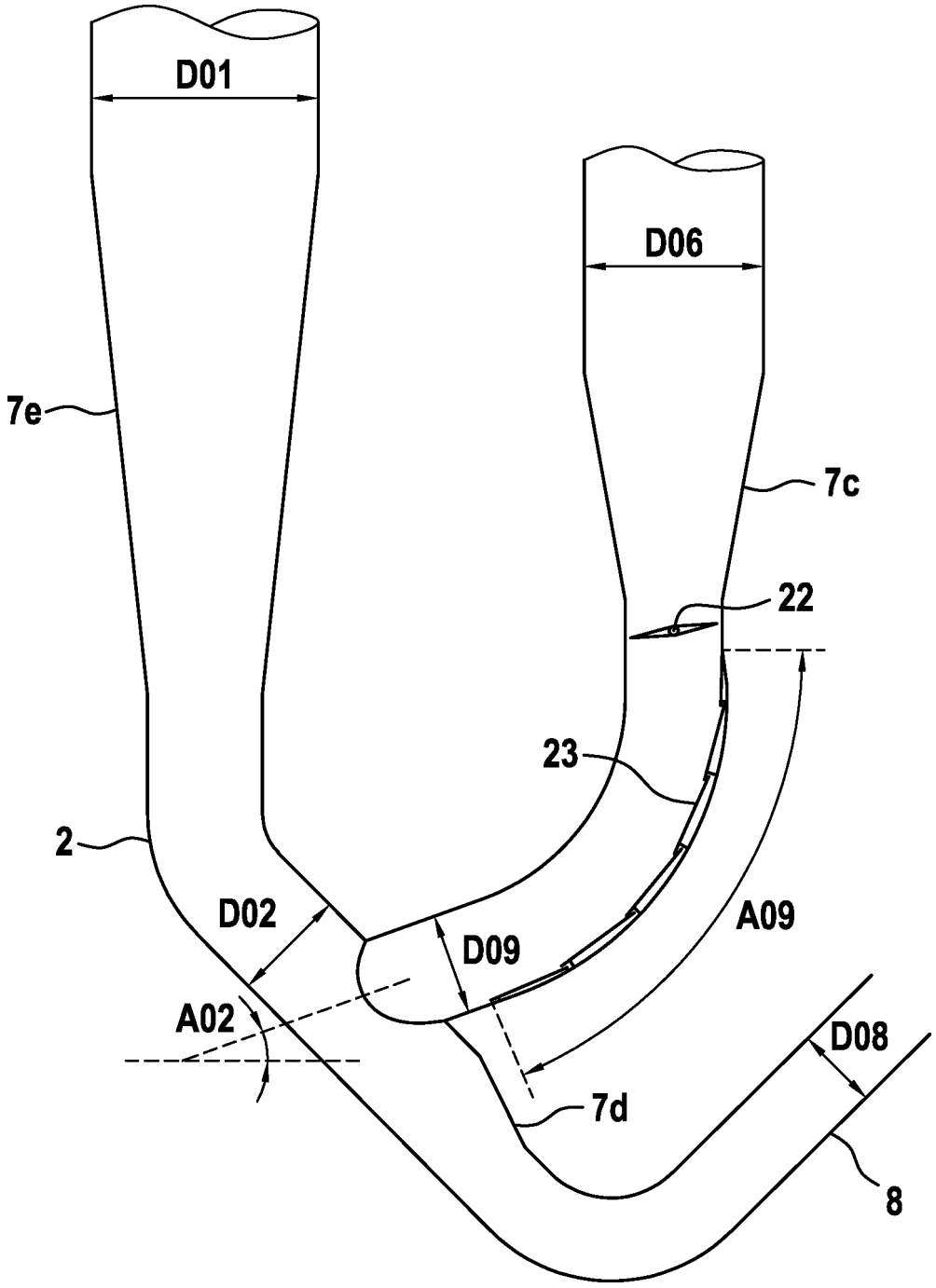
도면4


D08
8
3
R03
D03
16
A16
7f
D04
4
D01
1

도면5


3
D08
R03'
8
D03
R03"
7f
1
D01
A16
16
4
D04

도면6



도면7