



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월18일
(11) 등록번호 10-1529977
(24) 등록일자 2015년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 6/10 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 6/10 (2013.01)
C08F 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0007771
(22) 출원일자 2015년01월16일
심사청구일자 2015년01월16일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009502819 A*
KR100520588 B1*
KR100769774 B1
KR1020120047901 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시엔시퍼이엘 주식회사
대전 유성구 유성대로 1646 , 이노비즈파크311호
(72) 발명자
김양기
대전광역시 유성구 가정로 43 삼성한울아파트 10
1동 303호
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 8 항

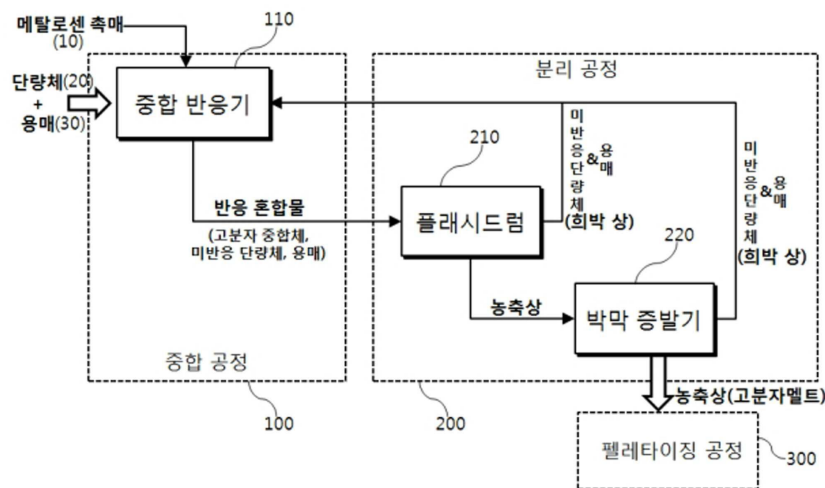
심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정의 용매 분리 장치 및 그 방법

(57) 요약

본 발명은 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정의 용매분리 장치 및 그 방법에 관한 것으로, 메탈로센 촉매를 이용하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하는 용액공정 중 중합 반응 후 반응 혼합물에서 용매를 제거하는 데 있어서, 반응 혼합물 내 용매 및 휘발분을 플래시 드럼을 이용하여 1차로 제거하고, 2차로 박막 증발기를 이용하여 고진공 환경에서 상기 1차 용매 제거 단계를 거친 반응 혼합물 속에 남아있는 잔류 용매 및 휘발분을 제거하는 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정의 용매분리 장치 및 그 방법에 관한 것이다. 이 공정을 거쳐 제조되는 고분자는 휘발분의 함량이 100ppm 이하로 친환경제품이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
C08F 2/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

메탈로센 촉매를 이용하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하는 용액공정 중 중합 반응 후 반응 혼합물에서 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 제거하는 장치에 있어서,

탄화수소계 용매 및 올레핀 단량체를 혼합하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하기 위한 중합반응기;

상기 중합반응기의 중합 반응 후 생성되는 반응 혼합물을 진공 혹은 상기 반응 혼합물의 압력보다 낮은 압력 상태의 드럼으로 이동시키는 방법을 이용하여 상기 반응 혼합물에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 증발시켜 반응 혼합물을 회박상과 농축상으로 분리하되, 최종 플래시 드럼으로부터 유출되는 농축상에서의 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분의 농도는 5 ~ 30wt%가 되도록 하는 하나 이상의 플래시 드럼; 및

상기 반응 혼합물이 증발기 내의 전열면을 따라 박막 형태로 흐르는 동안 가열되어 반응 혼합물에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함하는 휘발분을 증발시킴으로써, 반응 혼합물을 회박 상과 농축 상으로 분리하되, 150 ~ 280℃, 1.3×10^{-5} ~ 1.01 bar로 운전되는 하나 이상의 박막 증발기;를 포함하며,

상기 박막 증발기는 상기 플래시 드럼 하단에 설치되어, 플래시 드럼에서 1차로 휘발분이 증발되어 농축된 반응 혼합물을 공급받아 2차로 휘발분을 증발시키는 것을 특징으로 하는 고분자 용액중합 공정의 용매분리 장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 플래시 드럼 및 박막 증발기에서 얻은 용매 및 미반응 단량체를 포함한 회박 상은, 고분자 중합체를 중합하는 중합 반응기로 재공급하는 것을 특징으로 하는 고분자 용액중합 공정의 용매분리 장치.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 중합반응기는 70 ~ 250℃, 30 ~ 150bar에서 운전되며, 상기 플래시 드럼의 온도는 100 ~ 250℃, 1 ~ 40bar로 운전되는 것임을 특징으로 하는 고분자 용액중합 공정의 용매분리 장치.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 박막 증발기에서 유출되는 농축 고분자 용액에서는 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분의 농도가 100ppm이하인 것을 특징으로 하는 고분자 용액중합 공정의 용매분리 장치.

청구항 5

메탈로센 촉매를 이용하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하는 용액공정 중 중합 반응 후 반응 혼합물에서 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 제거하는 방법에 있어서,

탄화수소계 용매 및 올레핀 단량체를 혼합하여 중합공정을 수행하는 중합단계;

상기 중합단계 후의 고온 및 고압의 반응 혼합물을 진공 혹은 상기 고압의 반응 혼합물의 압력보다 낮은 압력 상태의 플래시 드럼으로 이동시키는 방법을 이용하여 상기 반응 혼합물에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 증발시켜 반응 혼합물을 회박상과 농축상으로 분리 하되, 최종 플래시 드럼으로부터 유출되는 농축상에서의 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분의 농도는 5 ~ 30wt%가 되도록 하는 1차 분리 단계; 및

150 ~ 280℃ 및 1.3×10^{-5} ~ 1.01 bar에서 운전되는 박막 증발기를 이용하여 상기 1차 분리 단계에서 얻은 농축 상에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함하는 휘발분을 증발시킴으로써, 반응 혼합물을 회박 상과 농축 상으로 분리하는 2차 분리 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 용액중합 공정의 용매분리 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 중합단계의 공정 조건은 70 ~ 250℃ 및 30 ~ 150bar이고, 1차 분리 단계의 공정 조건

은 100~250℃ 및 1 ~ 40bar 이되, 상기 1차 분리 단계의 압력은 중합단계에서의 압력보다 낮도록 운전되는 용액 중합 공정의 용매분리 방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서, 상기 플래시 드럼 및 박막 증발기에서 얻은 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발 상을 고분자 중합체를 중합하는 중합 반응기로 재공급하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 용액중합 공정의 용매분리 방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서, 상기 2차 분리 단계 후, 반응 혼합물 내 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분의 농도는 100ppm 이하인 것을 특징으로 하는 용액중합 공정의 용매분리 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정의 용매분리 장치 및 그 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 메탈로센 촉매를 이용하여 폴리올레핀 계열의 중합체를 중합하는 용액공정에 있어서, 중합 이후에 발생하는 고분자가 녹아있는 용액에서 용매와 고분자를 분리하는 장치 및 그 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명의 기술 분야인 메탈로센 촉매를 사용하는 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정은, 일반적으로 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센, 옥텐 등 알파올레핀 중에서 적어도 하나 이상 포함하는 단량체와 용매의 혼합물에 메탈로센을 촉매로 사용하여 균질 중합체를 합성하는 공정이다. 참고로, 상기 메탈로센 촉매란, 다양한 문헌 및 특허에서 명시하는 사이클로펜타다이엔(C₅H₅) 기본구조 또는 사이클로펜타다이엔(C₅H₅) 기본구조에서 확장된 다양한 화학구조를 포함하는 리간드 유도체와 전이금속(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 등)이 서로 다양하게 결합한 구조로 유기금속화합물이다.

[0003] 일반적인 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정은 중합 반응기에서 상기한 바와 같이 단량체, 용매, 메탈로센 촉매 등을 교반하여 반응시킨 후, 여기에서 반응된 생성물을 농축 고체화하여 고분자 중합체를 생산하는 공정이다.

[0004] 상기와 같은 용액중합 공정은 중합 과정에서 단량체가 소비되며, 상기 단량체로부터 중합되어 생성되는 중합체는 용매에 용해된다. 상기 중합체의 농도가 높아질수록 즉 중합반응이 진행될수록, 중합체, 미반응 단량체 및 용매를 포함하는 반응 혼합물의 점도는 높아진다.

[0005] 상기 반응 혼합물은 중합 반응기에서 후처리 장치로 옮겨지는데, 상기 후처리 장치는 상기 반응 혼합물에서 중합체, 미반응 단량체 및 용매를 포함한 휘발분을 분리하는 것으로서, 이와 같이 휘발분을 제거하는 것은 다양한 중합체의 생산에 있어 최종 공정 단계 중 하나이다.

[0006] 상기 후처리 장치에서는 중합 과정을 통해 중합된 고분자 중합체가 펠릿(pellet) 또는 베일(bale)로 성형될 때까지 반응 혼합물 내의 미반응 단량체와 용매를 반응 혼합물로부터 점진적으로 제거한다. 이때 분리된 미반응 단량체 및 용매는 중합 반응기로 재순환시킬 수 있다.

[0007] 상기 후처리 장치에서 사용되는 휘발분을 제거하는 방법은 반응 혼합물의 점도에 따라 반응 혼합물로부터 휘발분을 제거하기 위한 다양한 방법이 공지되어 있으며, 열 교환기에 의해 휘발분의 증발 온도보다 높은 온도로 중합 용액을 가열하는 것 또는 고온고압의 반응 혼합물을 진공 혹은 압력이 낮은 상태에서 휘발분을 증발시키는 방법 등을 포함한다.

[0008] 종래의 기술에의 대표적인 후처리 장치 공정은 플래시 드럼(Flash Drum)이라는 장치를 하나 또는 두 개를 연결하여 용매를 순차적으로 반응 혼합물에서 제거하는 것이다. 보다 상세하게는, 중합 이후에 일정한 압력 하에서 열교환기를 통해 고온으로 상승하여 플래시 드럼에 투입하여 낮은 압력에서 용액을 휘발하여 1차로 진한 고분자 용액을 만들고, 2차로 전 보다 낮은 압력에서 용매를 휘발한 후, 남은 더 진한 고점도 용액을 기어펌프를 거쳐서 압출기로 이송시켜, 최종적으로 고진공 상태에서 잔류 휘발분을 제거한 다음 펠레타이징(pelletizing) 공정

을 거치게 된다.

- [0009] 또는 1차 및 2차 플래시 드럼 공정을 생략하고 바로 하나의 드럼에서 처리하고 기어펌프를 사용하거나 또는 중력을 이용하여 압출기로 이송하는 방법을 사용하기도 한다.
- [0010] 상기 중력으로 이송하는 경우 고분자량 고분자 제품을 제조할 때 이송이 어렵거나, 특정한 분자량을 갖는 고분자를 제조하는 경우 용매의 농도가 특정치 이하로 내려가면 이송이 되지 않는 문제가 발생한다.
- [0011] 본 발명은 통상의 고진공에서 운전되는 길이가 긴 압출기를 사용하지 않고도 잔류 휘발분이 더 낮은 고분자 제품을 생산할 수 있고, 종래의 이송의 문제점을 해소할 수 있는 새로운 고분자 분리 장치에 대한 기술을 제시하고자 한다.
- [0012] 다음으로 본 발명의 기술이 속하는 분야에 존재하는 선행기술에 대하여 간략하게 설명하고, 이어서 본 발명이 상기 선행기술에 비하여 차별적으로 이루고자 하는 기술적 사항에 대해 설명하도록 한다.
- [0013] 먼저, 한국등록특허 제0769774호(2007.10.17)는 연속 용액중합 방법 및 장치에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 압력 공급원, 상기 압력 공급원의 하류에 위치한 중합 반응기, 상기 중합 반응기의 하류에 위치한 압력강하 장치, 및 상기 압력강하 장치의 하류에 위치한 분리기를 포함하며, 이때 상기 압력 공급원은 상기 공정 장치가 작동하는 도중에 반응 혼합물에 압력을 제공하여 상기 반응기와 상기 분리기 사이에 추가의 압력 공급원이 없이도 상기 반응기 내에서는 단일상 액상 반응 혼합물을 생성시키고 상기 분리기내에서는 2상 액-액 반응 혼합물을 생성시키는 용액중합 방법 및 장치에 관한 기술을 기재하고 있다.
- [0014] 유럽등록특허 제226204호(1993.03.03)는 25 중량% 이상의 중합체를 함유하는 중합 용액으로부터 휘발분을 제거하기 위한 공정 및 열 교환기에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 중합 용액을 다수의 채널로 구성된 간접 열 교환 구역에서 가열한다. 이때 상기 채널은 0.158 내지 1.97 mm⁻¹범위의 실질적으로 균일한 표면적 대 체적의 비율, 1.27 내지 12.7 mm의 높이, 2.54 내지 10.16 cm의 너비 및 1.27 내지 30.48 cm의 길이를 갖으며, 상기 중합 용액을 채널 내에서 2 내지 200 bar의 압력에서 휘발분의 증발 온도보다는 높지만 중합체의 비등 온도보다는 낮은 온도로 가열한 후, 25% 이상의 휘발분이 스트립핑된 용액을 챔버 내로 이동시키는 데 관한 기술을 기재하고 있다. 이 공정은 중합체가 증가된 온도에 노출되는 시간을 감소시킴으로써 열 손상을 감소시키는 장점이 있지만, 단일 단계로 용매를 완전히 제거할 수 없고, 또한 중합체 퇴적물이 열 교환 다발의 외부에 형성되어 시간에 따라 탄소화되고 때때로 박편으로 벗겨져 나가, 용매가 제거된 중합체를 오염시킨다는 단점이 있다.
- [0015] 또한, 유럽공개특허 제352727호(1994.01.05)는 병렬로 연결된 다수의 채널 중에서 중합 용액을 휘발분의 증발 온도보다 높은 온도로 가열함으로써 중합 용액으로부터 휘발분을 제거하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 열 교환 표면적 대 생성물의 용량 유량의 비율은 ~80 m²/m³/h이고, 채널 중에서의 유속은 ~0.5 mm/s이며, 채널 중에서의 중합 용액의 잔류 시간은 120 내지 200 초이다. 이 공정은 한 단계로 용매의 완전한 제거가 가능하지 않다는 단점을 갖으며, 또한 중합체 퇴적물이 열 교환 다발의 외부에 형성되고 시간에 따라 탄소화하고 때때로 박편으로 벗겨져 나가 용매가 제거된 중합체를 오염시키는 문제점이 있다.
- [0016] 상기 선행기술문헌은 메탈로센 촉매를 사용하는 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정에 관한 기술이라는 점에서 본 발명과 기술 분야에 있어 일부 유사점이 있지만, 본 발명의 요지인 플래시 드럼과 박막 증발기를 혼용하여 중합된 고분자를 효과적으로 분리해내는 기술에 관한 기재가 없다는 점에서 본 발명과 차이점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 상기된 과제를 해결하기 위해 창작된 것으로, 메탈로센 촉매를 이용하는 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정에 있어서, 플래시 드럼과 하나 혹은 둘 이상의 박막 증발기를 이용하여 중합 이후 고분자가 녹아있는 용액에서 효과적으로 용매를 분리하여 잔류 휘발분이 100ppm 이하인 고분자 제품을 생산할 수 있는 새로운 용매 분리 장치 및 그 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 메탈로센 촉매를 이용하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하는 용액공정 중 중합 반응 후 반응 혼합물에서 용매를 제거하는 장치는, 탄화수소계 용매 및 올레핀 단량체를 혼합하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하기 위한 중합반응기; 상기 중합반응기의 중합 반응 후 생성되는 반응 혼

합물을 진공 혹은 상기 반응 혼합물의 압력보다 낮은 압력 상태의 드럼으로 이동시키는 방법을 이용하여 상기 반응 혼합물에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 증발시킴으로써, 반응 혼합물을 농축하는 플래시 드럼; 및 상기 반응 혼합물이 증발기내의 전열면을 따라 박막 형태로 흐르는 동안 가열되어 반응 혼합물에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함하는 휘발분을 증발시킴으로써, 반응 혼합물을 희박 상과 농축 상으로 분리하는 박막 증발기;를 포함하며, 상기 박막 증발기는 상기 플래시 드럼 하단에 설치되어, 플래시 드럼에서 1차로 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분이 증발되어 농축된 반응 혼합물을 공급받아 2차로 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 증발시키는 것을 특징으로 한다. 이 때, 상기 플래시 드럼은 하나 혹은 둘 이상의 플래시 드럼을 사용할 수 있으며, 박막 증발기 또한 하나의 박막 증발기 혹은 둘 이상의 박막증발기를 다단으로 연결하여 사용할 수 있다.

- [0019] 여기서 플래시 드럼과 박막 증발기에 고분자 용액을 이송하는 과정은 압력차 및 중력을 이용하거나 또는 기어펌프를 통해 이송하는 방법을 포함한다.
- [0020] 또한, 상기 플래시 드럼 및 박막 증발기에서 얻은 용매 및 미반응 단량체를 포함한 희박 상은, 고분자 중합체를 중합하는 중합 반응기로 재공급하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 박막 증발기에서 얻은 농축 상을 기어펌프 또는 압출기를 통해 펠레타이징 공정으로 이송하는 것을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 메탈로센 촉매를 이용하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하는 용액공정 중, 중합 반응 후 반응 혼합물에서 용매를 제거하는 방법에 있어서, 고온 및 고압의 반응 혼합물을 진공 혹은 상기 고압의 반응 혼합물의 압력보다 낮은 압력 상태의 플래시 드럼으로 이동시키는 방법을 이용하여 반응 혼합물에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 증발시킴으로써, 상기 반응 혼합물을 희박 상과 농축 상으로 분리하는 1차 분리 단계; 및 박막 증발기를 이용하여 상기 1차 용매제거 단계에서 얻은 농축 상에 포함되어 있는 용매 및 미반응 단량체를 포함하는 휘발분을 증발시킴으로써, 반응 혼합물을 희박 상과 농축 상으로 분리하는 2차 분리 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 상기 2차 분리 단계를 거쳐 잔류 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분이 제거된 고분자 멜트를 기어펌프 또는 압출기를 통해 펠레타이징 공정으로 이송하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 또한, 상기 플래시 드럼 및 박막 증발기에서 얻은 용매 및 미반응 단량체를 포함한 희박 상을 고분자 중합체를 중합하는 중합 반응기로 재공급하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 1차 분리 단계는, 반응 혼합물 내 용매 농도가 1~80wt%가 되도록 하며, 바람직하게는 5~30wt%가 되도록 하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명은 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정의 용매분리 장치 및 그 방법에 관한 것으로, 메탈로센 촉매를 이용하여 폴리올레핀 계열의 고분자 중합체를 중합하는 용액공정에서 중합 반응 후 반응 혼합물의 용매를 제거하는 방법에 있어서, 반응 혼합물 내 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분을 플래시 드럼을 이용하여 1차로 제거하고, 2차로 박막 증발기를 이용하여 고진공 환경에서 상기 1차 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분 제거 단계를 거친 반응 혼합물 속에 남아있는 잔류 휘발분을 제거한 후, 상기 과정을 거쳐 잔류 휘발분이 제거된 고분자 멜트를 기어펌프 또는 압출기를 통해 펠레타이징 공정으로 이송하는 방법을 사용함으로써, 통상의 고진공에서 운전되는 길이가 긴 압출기를 사용하지 않고도 잔류 휘발분이 더 낮은 고분자 제품을 생산할 수 있는 효과가 있고, 이와 같은 본 발명의 장치를 통해 휘발분이 100ppm 이하, 바람직하게는 휘발분이 10ppm 이하인 친환경 고분자 제품을 생산할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정에 대한 개략적인 흐름에 대해 설명하기 위한 블록도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정에 대해 설명하기 위한 블록도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정의 용매 분리 장치 및 그 방법의 일 실시예를 설명한다.
- [0029] 도 1은 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정 개략적인 흐름에 대해 설명하기 위한 블록도로서, 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정은 일반적으로 중합공정, 분리공정 및 펠레타이징 공정을 거쳐 고분자 제품을 생산한다. 종래에는 상기 분리공정에서 일반적으로 중합 이후에 일정한 압력 하에서 열교환기를 통해 중합 용액을 고온으로 상승시키고, 이를 상기 중합 용액의 압력보다 낮은 압력상태인 플래시 드럼에 투입하여 휘발분이 일부 제거된 진한 고분자 용액을 1차로 생성하고, 2차로 전 단계 보다 낮은 압력으로 휘발분을 제거하여 더 진한 고점도 용액을 생성하고, 이를 중력 및 압력차를 이용 또는 기어펌프를 사용하여 압출기로 이송시켜 최종적으로 고진공 상태에서 잔류 휘발분을 제거하고 펠레타이징 공정을 거치는 방법을 사용하거나, 또는 1차 및 2차 플래시 드럼을 생략하고 바로 하나의 드럼에서 처리하고 기어펌프를 사용하거나 또는 중력을 이용하여 압출기로 이송하는 방법을 사용하였다.
- [0030] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 용액중합 공정에 대해 설명하기 위한 도면이다.
- [0031] 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, 본 발명의 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 중합 공정은 단량체와 용매를 중합 반응기에 공급하고, 여기에 메탈로센 촉매를 가하여 중합 반응을 유도하며, 상기 중합 반응기에서 얻은 반응 혼합물을 분리공정으로 이송하는 공정이고, 분리공정은 플래시 드럼 공정 및 박막 증발기 공정의 2단계에 걸쳐 상기 반응 혼합물에서 미반응 단량체와 용매를 포함하는 휘발분을 제거하는 공정이다. 이 때, 플래시 드럼 및/또는 박막 증발기는 필요에 따라, 하나 혹은 둘 이상의 플래시 드럼 및/또는 박막증발기를 연결하여 1단 혹은 2단 이상으로 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 메탈로센 촉매 기반 폴리올레핀 계열의 중합 공정에서 사용되는 용매는 탄화수소 계열의 용매로, 탄화수소 용매의 선택은 특별히 제한되지 않으며 다수의 용매들의 배합물이 사용될 수 있다. 적용 가능한 탄화수소 계열의 용매의 비 제한적인 예들은, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 옥탄, 도데칸 등의 파라핀, 이소파리핀, 벤젠, 1,3,5-트리메틸벤젠, 톨루엔 등의 방향족 및 프레온 시리즈, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 및 트리클로로벤젠 등의 할로겐화된 탄화수소를 포함한다.
- [0033] 더욱 상세하게는, 상기 중합 공정은 메탈로센 촉매를 사용하여 폴리올레핀 계열의 중합체를 생성하는 중합 반응을 수행하는 공정으로서, 중합 반응기에 단량체와 용매를 포함하는 혼합물과 메탈로센 촉매를 공급하고, 압력공급장치를 사용하여 중합 반응기 내 압력을 소정의 압력 이상으로 상승시켜 중합 반응을 수행한다. 이와 같이 중합 반응기 내 압력을 상승시키면, 광범위한 온도 및 중합조건 하에서 중합 반응 중 반응 혼합물이 2상 상태가 되는 것을 방지할 수 있다.
- [0034] 상기 중합 반응기에서 중합 반응에 적합한 온도는 70 ~ 250℃ 범위의 온도에서 중합 반응을 진행하며, 보다 적합한 중합 반응의 온도는 130 ~ 210℃ 범위의 온도에서 중합반응을 하는 것이 좋다. 이때, 중합 반응기의 압력은 30 ~ 150bar이며, 보다 적합한 압력은 50 ~ 110 bar 범위의 압력을 가하여 중합 반응을 진행하는 것이 좋다. 상기 범위의 온도와 압력을 벗어나는 경우, 중합 반응 중 반응 혼합물이 2상 상태가 되지 않기 때문에 상기 범위의 온도와 압력을 사용하는 것이 중합 공정에서 중합 반응 효과를 높일 수 있다.
- [0035] 상기 단량체 및 용매를 포함한 혼합물은 상기 중합 공정을 수행한 후, 고분자 중합체, 미반응 단량체 및 용매를 포함하는 반응 혼합물 상태가 된다.
- [0036] 상기 고분자 중합체, 미반응 단량체 및 용매를 포함하는 반응 혼합물은 중합 후에 생성되는 고분자용액으로, 상기의 고분자 중합체의 농도는 중량비로 5 ~ 40%인 것이 좋으며, 보다 적합한 중합체의 농도는 중량비로 10 ~ 30%인 것이 좋다. 상기의 범위를 벗어나는 경우, 중합 공정이 끝난 후 슬러리 상태와 같은 상분리가 발생하여 상기 반응 혼합물이 다음 공정 이동의 어려움이 있기 때문이다. 더욱이 설비투자비용 및 에너지비용 감소 등 경제적으로 고분자를 생산하기 위해 상기의 농도가 유지한 것이 좋다.
- [0037] 중합 공정이 끝난 후 상기 반응 혼합물은 상기 압력공급장치에서 중합 반응기 내로 가해진 압력에 의해 분리 공정으로 이동된다.
- [0038] 상기 분리 공정은 중합 반응기로부터 이동된 반응 혼합물에서 미반응 단량체와 용매를 포함한 휘발성 성분(휘발분)을 분리하여 잔류 휘발분이 소정의 수치 이하인 고분자 펠트를 얻기 위한 것으로서, 1차로 플래시 드럼(Flash Drum)에서 휘발분을 제거하고, 이에 이어서 2차로 박막 증발기(Thin Film Evaporator)를 이용하여 휘발

분을 완전 또는 거의 제거하는 공정이다.

- [0039] 상기 1차 플래시 드럼을 이용한 분리 공정에서 반응 혼합물 내 용매 및 미반응 단량체를 포함한 휘발분의 비율이 1 ~ 80wt%, 바람직하게는 5 ~ 30wt%가 되도록 휘발분을 제거한 후, 반응 혼합물 내에 남아있는 미반응 단량체 및 잔류 용매는 상기 2차 박막 증발기를 통해 제거한다.
- [0040] 상기 플래시 드럼의 온도는 100 ~ 250℃ 범위의 온도에서 분리 공정을 진행하게 되며, 보다 적합한 플래시 드럼의 온도는 150 ~ 230℃ 범위의 온도에 분리 공정에서 진행하는 것이 보다 효과적이다.
- [0041] 이때, 플래시 드럼의 압력은 1 ~ 40bar 범위의 압력을 사용하는 것이 좋으며, 보다 적합한 압력의 범위는 3 ~ 15 bar 범위의 압력을 사용하는 것이 플래시 드럼을 이용한 분리 공정에서 효과가 높다.
- [0042] 상기의 범위의 온도와 압력을 벗어나는 경우, 용매의 제거율이 저조하거나 또는 용매가 너무 제거되어 점도가 상승하여 이송이 어렵기 때문에 상기 범위의 온도와 압력에서 분리 공정을 진행하는 것이 좋다.
- [0043] 상기 플래시 드럼은 압력강장장치를 이용하여 드럼 내 상태를 저압력 또는 진공 상태로 만들고, 여기에 상기 중합 반응기로부터 공급되는 고온 및 고압 상태의 반응 혼합물이 들어오면 플래시 증발 현상에 의해 반응 혼합물 내 휘발분이 증발하면서 반응 혼합물은 회박 상과 농축 상으로 분리된다.
- [0044] 참고로, 상기 플래시 증발(Flash Evaporation)이란, 순간 증발이라고도 하며 순간적으로 증발을 일으키는 것으로서, 고온, 고압의 액체를 저압의 용기 속에 넣어 보내면 그 압력에 있어서의 포화 온도까지 액체의 온도가 내려가며 순간적으로 증기가 발생하게 되는 것이다.
- [0045] 본 발명에서는 분리 공정 중 상기 플래시 드럼을 이용한 분리 공정을 1차 분리 공정으로 하고, 플래시 드럼에서 1차로 휘발분이 제거된 농축상의 반응 혼합물은 박막 증발기로 보내져 2차로 휘발분을 제거하게 된다.
- [0046] 상기 박막 증발기로 공급된 반응 혼합물은 박막 증발기 내의 전열면을 따라 흐르면서 가열되어 상기 1차 분리 공정에서 제거되지 않은 미반응 단량체와 용매가 증발하게 되면서 다시 한 번 회박 상과 농축 상으로 분리된다.
- [0047] 상기 박막 증발기의 온도는 150 ~ 280℃ 범위의 온도에서 반응을 진행하는 것이 효과적이며, 보다 적합한 온도는 180 ~ 240℃ 범위의 온도에서 반응하는 것이 보다 효과적이다. 이때, 박막 증발기의 압력은 $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.01$ bar(0.01 ~ 760 Torr)이며, 보다 적합한 압력의 범위는 $1.3 \times 10^{-4} \sim 0.53$ bar(0.1 ~ 400 Torr)일 때, 반응을 진행하는 것이 좋다. 상기의 범위를 벗어나는 경우, 회박상과 농축상으로 분리의 어려운 점이 있기 때문에 상기의 범위를 사용하는 것이 좋다.
- [0048] 상기 플래시 드럼 및 박막 증발기에서 증발된 회박 상, 즉, 미반응 단량체와 용매는 액체 상태로 변환하여 상기 중합 공정의 중합 반응기로 전송되어 재활용되게 된다.
- [0049] 또한, 상기 2차 분리 단계를 거쳐 잔류 용매 등의 휘발분이 제거된 고분자 멜트는 기어펌프 또는 압출기를 통해 펠레타이징(pelletizing) 공정을 거쳐 사일로(silo)로 이송된다.
- [0050] 본 발명의 고분자 분리 장치는 상기한 바와 같은 공정을 통해 휘발분이 100 ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하의 제품을 생산하는 것이 가능하며, 이와 같이 휘발분이 적은 제품은 친환경 제품으로 사용될 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 고분자 분리 장치는 휘발분이 적은 고분자 제품을 생산하는 과정에서 분리된 휘발분(=회박 상, 미반응 단량체 및 용매)을 중합 반응에 재활용함으로써, 생산효율을 높일 수 있는 효과도 있다.
- [0052] 이상으로 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

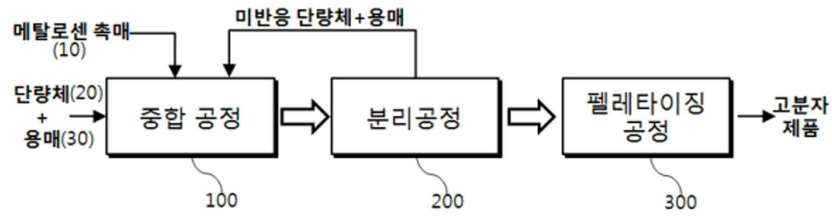
부호의 설명

- [0053] 10 : 메탈로센 촉매
- 20 : 단량체
- 30 : 용매

- 100 : 중합 공정
- 110 : 중합 반응기
- 200 : 분리 공정
- 210 : 플래시 드럼
- 220 : 박막 증발기
- 300 : 펠레타이징 공정

도면

도면1



도면2

