

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-161733

(P2009-161733A)

(43) 公開日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(51) Int.Cl.  
C08F 2/01 (2006.01)

F1  
C08F 2/01

テーマコード(参考)  
4J011

審査請求 未請求 請求項の数 15 ○L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2008-304984 (P2008-304984)  
 (22) 出願日 平成20年11月28日(2008.11.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-320166 (P2007-320166)  
 (32) 優先日 平成19年12月11日(2007.12.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002093  
住友化学株式会社  
東京都中央区新川二丁目27番1号  
 (74) 代理人 100088155  
弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100124062  
弁理士 三上 敬史  
 (72) 発明者 小川 弘之  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内  
 (72) 発明者 佐藤 秀樹  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株式会社内

最終頁に続く

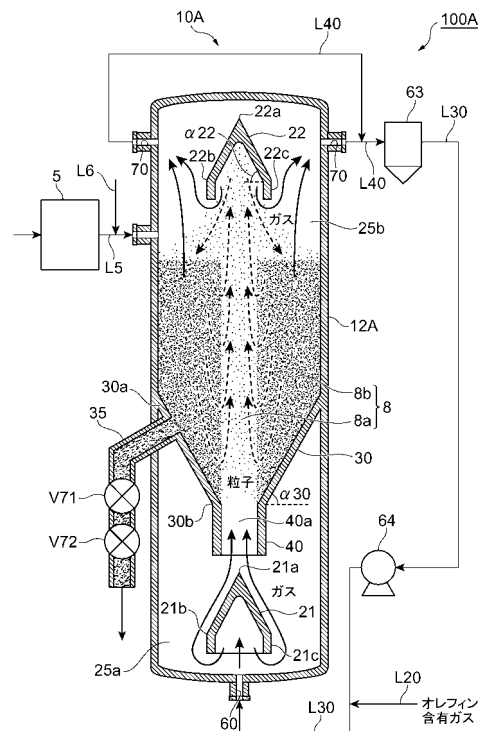
(54) 【発明の名称】 噴流層装置及びこれを備えたポリオレフィン製造システム、並びに、ポリオレフィン製造方法

(57) 【要約】

【課題】 処理条件が変動しても十分に噴流層を維持できる噴流層装置を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る噴流層装置10Aは、鉛直方向に伸びる円筒部12Aと、円筒部12Aに形成され、下方に行くほど内径が小さくすると共に下端にガス導入用開口を有する縮径部30と、ガス導入用開口の縁から下方に延びる管状部40とを備えており、縮径部30の上面と当該縮径部30よりも上方の円筒部12Aの内面とによって囲まれた処理領域25b内に噴流層8が形成される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

鉛直方向に伸びる円筒部と、  
前記円筒部に形成され、下方に行くほど内径が小さくなると共に下端にガス導入用開口を有する縮径部と、  
前記ガス導入用開口の縁から下方に延びる管状部と、  
を備える噴流層装置。

## 【請求項 2】

下方に行くほど外径が大きくなると共に上端が閉じられ且つ下端が前記円筒部の内面から離間されている第 1 の円錐バッフルを更に備え、当該第 1 の円錐バッフルが前記管状部の下端よりも下方であり且つ前記管状部の下端と対向する位置に配設されている、請求項 1 に記載の噴流層装置。

10

## 【請求項 3】

下方に行くほど外径が大きくなると共に上端が閉じられ且つ下端が前記円筒部の内面から離間されている第 1 の円錐バッフルを更に備え、当該第 1 の円錐バッフルが前記ガス導入用開口の上方に配設されている、請求項 2 に記載の噴流層装置。

## 【請求項 4】

前記第 1 の円錐バッフルが前記ガス導入用開口の上方であり且つ当該噴流層装置内に形成される噴流層の粉面よりも上方に配設されている、請求項 3 に記載の噴流層装置。

## 【請求項 5】

前記第 1 の円錐バッフルは、当該第 1 の円錐バッフルの下端の周縁部から下方に延在する筒状部を有する、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の噴流層装置。

20

## 【請求項 6】

前記管状部は、その管路内を水平方向に区画する隔壁を更に有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の噴流層装置。

## 【請求項 7】

少なくとも一端が閉じられ且つ前記管状部の内部に配設された円筒部材を更に備え、ガス導入用開口に至るまでの管路が前記円筒部材の外表面と前記管状部の内面とによって形成されるアニュラス部を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の噴流層装置。

## 【請求項 8】

前記管状部の下端を閉じる閉鎖板と、前記管状部の管路よりも細い管路を有し、前記閉鎖板を貫通するように設けられたガス導入管と、下方に行くほど外径が大きくなると共に上端が閉じられ且つ下端が前記管状部の内面から離間されている第 2 の円錐バッフルとを更に備え、当該第 2 の円錐バッフルが前記ガス導入管の上端の直上に配設されている、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の噴流層装置。

30

## 【請求項 9】

前記第 2 の円錐バッフルは、当該第 2 の円錐バッフルの下端の周縁部から下方に延在する筒状部を有する、請求項 8 に記載の噴流層装置。

## 【請求項 10】

前記管状部は、ベルマウス形状の下端部を更に有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の噴流層装置。

40

## 【請求項 11】

前記円筒部、前記縮径部及び前記管状部の組み合わせを複数有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の噴流層装置。

## 【請求項 12】

前記円筒部、前記縮径部及び前記管状部の組み合わせが鉛直方向に並んでいる、請求項 11 に記載の噴流層装置。

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の噴流層装置を用い、ポリオレフィン粒子による噴流層を形成させてオレフィンの重合を行うポリオレフィン製造方法。

50

**【請求項 14】**

オレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合させて、ポリオレフィン粒子を形成するオレフィン事前反応装置と、前記オレフィン事前反応装置の後段に接続された請求項 1～12のいずれか一項に記載の噴流層装置と、を備えるポリオレフィン製造システム。

**【請求項 15】**

請求項 14 に記載のポリオレフィン製造システムを用いてオレフィンの多段重合を行うポリオレフィン製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、噴流層装置及びこれを備えたポリオレフィン製造システム、並びに、これらを用いてポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを製造する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

噴流層は、流動層では流動化に過大なガス流速が必要となる粒径数 mm 程度の比較的大きな粒子であっても、粒子全体が循環して十分に混合されるという利点を有する。噴流層を利用した噴流層装置の態様について、これまでも種々の検討がなされている。ここで、噴流層とは、円筒容器の下端に設けられたガス導入用開口（オリフィス）から高流速で導入されるガスの作用によって、容器内に収容された粒子層の中心軸付近に粒子濃度が希薄であり且つ当該ガスと共に上向きに粒子が流れる噴流（以下、場合により「噴流部」という。）が形成され、他方、その周囲を粒子が重力の影響で移動層状に下降する環状粒子層が形成され、粒子の循環運動が生じている状態をいう（非特許文献 1 を参照）。

【非特許文献 1】「粉体工学用語辞典 第 2 版」、粉体工学会編、日刊工業新聞社発行、2000 年、p. 321

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

ところで、噴流層装置を商業的に実用可能なものとするためには、処理条件が多少変動しても安定な噴流層が十分に維持されることが重要である。例えば、導入するガスの流速や装置内に収容される粒子量の変動に伴い、噴流層が不安定となり、ガス導入用開口から粒子が落下したのでは、その回収作業のため、操業を中断せざるを得ないといった問題が生じる。

**【0004】**

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、処理条件が変動しても十分に噴流層を維持できる噴流層装置を提供することを目的とする。また、本発明は、上記噴流層装置を備えたポリオレフィン製造システム及びポリオレフィン製造方法を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明に係る噴流層装置は、鉛直方向に伸びる円筒部と、円筒部に形成され、下方に行くほど内径が小さくなると共に下端にガス導入用開口を有する縮径部と、ガス導入用開口の縁から下方に延びる管状部とを備える。

**【0006】**

本発明の噴流層装置においては、縮径部の上面と当該縮径部よりも上方の円筒部の内面とによって囲まれた処理領域内に噴流層が形成される。すなわち、粒子が収容された処理領域に、縮径部下端のガス導入用開口から上方に向かってガスを高速で流入させることにより、噴流層が形成される。上述の通り、噴流層は、噴流部及び環状粒子層で構成され、ガス導入用開口から吹込まれたガスの一部は噴流を形成して粒子層を吹き抜け、残りは環状粒子層内に拡散する。このようにして粒子とガスとが接触することによって、噴流層装置では粒子を乾燥処理したり、所望の反応を生じさせたりすることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

本発明に係る噴流層装置によれば、ガス導入用開口の縁から下方に延びる管状部を通じてガスが処理領域内に導入されるため、このような管状部が設けられておらず、単にガス導入用開口からガスを導入する場合と比較すると、処理領域内におけるガスの上方への流れが十分に安定化する。その結果、導入されるガスの流速や処理領域内の粒子量が多少変動しても、噴流層の流動状態を十分に維持できる。また、上記管状部が設けられていると、粒子が重力によってガス導入用開口から下方に落下しそうになっても、その管路内において下方から流入するガスによって押し上げられ、再び処理領域内に戻りやすいという利点もある。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明の噴流層装置は、下方に行くほど外径が大きくなると共に上端が閉じられ且つ下端が円筒の内壁から離間されている第1の円錐バッフルを更に備え、当該第1の円錐バッフルが管状部の下端よりも下方であり且つ管状部の下端と対向する位置に配設されていることが好ましい。本発明者らの検討によると、かかる位置に上記構成の円錐バッフルを配設することで、より安定的に噴流層が形成される。この主因は、この円錐バッフルが、処理領域に供給される前のガスに対する整流板の役割を果たすためと考えている。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の噴流層装置においては、上記第1の円錐バッフルがガス導入用開口の上方に更に配設されていることが好ましく、ガス導入用開口の上方であり且つ当該噴流層装置内に形成される噴流層の粉面よりも上方に配設されていることがより好ましい。かかる位置に第1の円錐バッフルを配置することで、ガスによって吹き上げられた粒子の飛散を抑制できる。つまり、この位置に配設される第1の円錐バッフルは、そらせ板としての役割を果たす。また、第1の円錐バッフルを噴流層の粉面よりも上方に配設すると、粉面よりも下方に配設した場合と比較し、噴流層の流動状態を一層安定化できる。

## 【 0 0 1 0 】

従来の流動層装置にあつては、粒子飛散を抑制するのに一定のフリーボードゾーンを確保する必要があるが、本発明の噴流層装置においては、上記の通り、第1の円錐バッフルをガス導入用開口の上方に配置することで、粒子の飛散を抑制することができる。このことにより、フリーボードゾーンを短縮することができ、流動層型の装置と比較し、高い容積効率を達成できる。

## 【 0 0 1 1 】

また、一般に、噴流層は、流動層と比較すると、圧力損失の点において優れた性能を発揮し得ること、及び、粒子の循環運動によって若干プラグフローに近い混合が生じることが知られている。したがって、本発明に係る噴流層装置は、流動層装置と比較すると、処理領域における粒子の滞留時間分布を小さくできるという利点がある。これは、処理領域内でポリオレフィン粒子の重合反応などを行う場合に有効である。

## 【 0 0 1 2 】

上記第1の円錐バッフルは、当該第1の円錐バッフルの下端の周縁部から下方に延在する筒状部を有することが好ましい。第1の円錐バッフルが有する筒状部は、ガスの流れの安定化に寄与するもの考えられ、当該構成を採用することで、より一層安定的に噴流層が処理領域内に形成される。

## 【 0 0 1 3 】

上記管状部は、その管路内を水平方向に区画する隔壁を更に有することが好ましい。また、管状部はベルマウス形状の下端部を更に有することが好ましい。隔壁及び/又はベルマウス形状の下端部を有する管状部を採用することにより、ガス導入用開口から下方に落下しそうになった粒子に対する押し上げ効果が向上し、落下する粒子を一層低減できる。

## 【 0 0 1 4 】

本発明に係る噴流層装置は、少なくとも一端が閉じられ且つ管状部の内部に配設された円筒部材を更に備え、ガス導入用開口に至るまでの管路が円筒部材の外表面と管状部の内表面とによって形成されるアニユラス部を有することもできる。かかる構成を採用することに

10

20

30

40

50

より、管路の水平方向の断面をリング形状とすることができ、これと断面積が同一であり且つ断面が円形の管路を採用した場合と比較して以下のような利点がある。まず、円形の管路と比較してガス導入用開口から下方に落下しそうな粒子に対する押し上げ効果が向上し、落下する粒子を一層低減できる。また、上記構成は当該噴流層装置をスケールアップする際に有効である。つまり、ガス導入用開口を拡大した場合であっても、これに至るまでの流路の断面がリング形状であることで、断面が円形である場合と比較し、開口間隔を狭くすることができ、安定した噴流層を形成しやすい。

【0015】

また、本発明に係る噴流層装置は、管状部の下端を閉じる閉鎖板と、管状部の管路よりも細い管路を有し、閉鎖板を貫通するように設けられたガス導入管と、下方に行くほど外径が大きくなると共に上端が閉じられ且つ下端が管状部の内面から離間されている第2の円錐バツフルとを更に備え、当該第2の円錐バツフルがガス導入管の上端の直上に配設されたものであってもよい。上記構成の噴流層装置によれば、第2の円錐バツフルが粒子の落下防止板としての役割を果たすため、ガスの供給を停止した場合であってもガス導入用開口を通じて粒子が落下するのを十分に防止できる。

10

【0016】

本発明の噴流層装置は、円筒部、縮径部及び管状部の組み合わせを複数有するものであってもよい。かかる構成を採用することにより、多段の噴流層によって粒子の処理を行うことができる。この場合、各々の処理領域に噴流層を形成し、当該処理領域を粒子が順次通過するように構成すればよい。また、装置の省スペース化の観点から、複数の上記組み合わせは、鉛直方向に並んでいることが好ましい。この場合、上方の処理領域から下方の処理領域へと粒子を順次通過させることが好ましい。噴流層を多段化することで、粒子の滞留時間分布を十分に狭くすることができる。上述のように、噴流層は従来の流動層とは異なり若干プラグフローに近い混合が生じることから、流動層を多段化するよりも少ない段数で同等に滞留時間分布を狭化し得る。

20

【0017】

本発明に係るポリオレフィン製造方法は、上述の噴流層装置を用い、当該噴流層装置内においてポリオレフィン粒子による噴流層を形成させてオレフィンの重合を行うものである。

【0018】

本発明のポリオレフィン製造システムは、オレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合させてポリオレフィン粒子を形成するオレフィン事前重合反応装置と、オレフィン事前重合反応装置の後段に接続された上述のオレフィン重合反応装置とを備える。

30

【0019】

本発明のポリオレフィン製造方法は、上述のポリオレフィン製造システムを用いてオレフィンの多段重合を行うものである。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、処理条件が変動しても十分に噴流層を維持できる噴流層装置が提供される。また、本発明によれば、上記噴流層装置を備えたポリオレフィン製造システム及びポリオレフィン製造方法が提供される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0022】

<第1実施形態>

(ポリオレフィン製造システム)

図1に本実施形態に係るポリオレフィン製造システム100Aを示す。この製造システ

50

△ 100A は、オレフィン事前重合反応装置 5 と、このオレフィン事前重合反応装置 5 の後段に接続されたオレフィン重合反応装置 10A とを備える。

【0023】

(オレフィン事前重合反応装置)

オレフィン事前重合反応装置 5 は、オレフィン重合用触媒の存在下でオレフィンを重合させてポリオレフィン粒子を形成する。

【0024】

オレフィン事前重合反応装置 5 としては、特に限定されないが、例えば、スラリー重合反応装置、塊状重合反応装置、攪拌槽式気相重合反応装置、流動床式気相重合反応装置が挙げられる。なお、これらの装置は、1種を単独で用いてもよく、同一種類の複数の装置を組み合わせ用いてもよく、異なる種類の装置を 2 以上の組み合わせ用いてもよい。

10

【0025】

スラリー重合反応装置としては、公知の重合反応装置、例えば、特公昭 41-12916 号公報、特公昭 46-11670 号公報、特公昭 47-42379 号公報に記載の攪拌槽型反応装置やループ型反応装置などを用いることができる。なお、スラリー重合は、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素等の不活性溶媒に、プロピレン、ブテン等のオレフィン単量体を添加したものを重合溶媒とし、重合溶媒中にオレフィン重合用触媒をスラリー状に分散させて、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない状態で重合を行う方法である。重合は、重合溶媒が液状に保たれ、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない温度及び圧力で行う。重合温度は、通常、30～100 であり、好ましくは 50～80 である。重合圧力は、通常、常圧～10MPaG、好ましくは、0.3～5MPaG である。

20

【0026】

塊状重合反応装置としては、公知の重合反応装置、例えば、特公昭 41-12916 号公報、特公昭 46-11670 号公報、特公昭 47-42379 号公報に記載の攪拌槽型反応装置やループ型反応装置などを用いることができる。なお、塊状重合は、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素等の不活性溶媒が実質的に存在せず、プロピレン、ブテン等のオレフィン単量体を重合溶媒とし、重合溶媒中にオレフィン重合用触媒を分散させて、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない状態で重合を行う方法である。重合は、重合溶媒が液状に保たれ、生成する重合体が重合溶媒に溶解しない温度及び圧力で行う。重合温度は、通常、30～100 であり、好ましくは 50～80 である。重合圧力は、通常、常圧～10MPaG、好ましくは、0.5～5MPaG である。

30

【0027】

攪拌槽式気相重合反応装置としては、公知の重合反応装置、例えば、特開昭 46-31969 号公報、特公昭 59-21321 号公報に記載の反応装置を用いることができる。なお、攪拌槽式気相重合は、気体状態の単量体を媒体として、その媒体中でオレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体を攪拌機によって流動状態に保ちながら、気体状態の単量体を重合する方法である。重合温度は、通常、50～110 であり、好ましくは 60～100 である。重合圧力は、攪拌槽式気相重合反応装置内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、常圧～5MPaG、好ましくは、0.5～3MPaG である。

40

【0028】

流動床式気相重合反応装置としては、公知の反応装置、例えば、特開昭 58-201802 号公報、特開昭 59-126406 号公報、特開平 2-233708 号公報に記載の反応装置を用いることができる。なお、流動床式気相重合は、気体状態の単量体を媒体として、その媒体中でオレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体を主として媒体の流れによって流動状態に保ちながら、気体状態の単量体を重合する方法である。流動化を促進するため、補助的に攪拌装置を設ける場合もある。重合温度は、通常、0～120 であり

50

、より好ましくは20～100 であり、更に好ましくは40～100 である。重合圧力は、流動床式反応装置内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、常圧～10MPaG、より好ましくは0.2～8MPaG、更に好ましくは0.5～5MPaGである。

【0029】

各反応装置の組み合わせとしては、例えば、スラリー重合反応装置又は塊状重合反応装置の後段に、流動床式気相重合反応装置又は攪拌槽式気相重合反応装置を接続した態様がある。

【0030】

また、スラリー重合反応装置又は塊状重合反応装置と、その後段に接続される、例えば、流動床式気相重合反応装置、攪拌槽式気相重合反応装置、又は、後述するオレフィン重合反応装置10A等の気相重合反応装置との間には、通常、未反応のオレフィンや重合溶媒とオレフィン重合体粒子とを分離するフラッシング槽が設けられる。但し、塊状重合反応装置と、その後段の気相重合反応装置との間では、フラッシング槽の設置は必ずしも必須ではない。

10

【0031】

(オレフィン重合反応装置)

オレフィン重合反応装置10Aは、オレフィン事前重合反応装置5によって生成したポリオレフィン粒子に対して、実質的に気相状態でオレフィン重合反応を行わせる装置である。

20

【0032】

図1に示すオレフィン重合反応装置10Aは、単段の噴流層8を形成できるように構成されたものである。反応装置10Aは、主として、鉛直方向に伸びる円筒12A、円筒12A内に配置された2つの円錐バッフル21, 22、及び、円筒12Aに設けられた筒状バッフル(縮径部)30、筒状バッフル30の下端に接続された延長管(管状部)40を備えている。円錐バッフル21, 22、筒状バッフル30及び延長管40は、いずれも円筒12Aの軸と同軸に配置されることが好ましい。また、噴流層の安定化の観点からは、円筒12Aの内径は5m以下であることが好ましく、3.5m以下であることがより好ましい。

30

【0033】

筒状バッフル30は、下方に向かうほど内径が小さくなるようにされたテーパ円筒であり、上端30aが円筒12Aの内壁に接している。この筒状バッフル30は、円筒12A内の下方に形成されており、円筒12A内の空間を2つの領域に分けている。すなわち、筒状バッフル30は、円筒12A内の空間を筒状バッフル30よりも下方の下部領域25aと、筒状バッフル30よりも上方の反応領域25bとに分けている。

【0034】

反応領域25b内に対しては、下部領域25aから延長管40の管路40aを通じて上方に向かってオレフィン含有ガスが高速で流入する。このことによって、図1に示すように、ポリオレフィン粒子の噴流層8が形成される。噴流層8は噴流部8aと環状粒子層8bとによって構成される。

40

【0035】

延長管40は、筒状バッフル30のガス導入用開口の縁から下方に延びており、その内面によって形成される管路40aが下部領域25a及び反応領域25bに連通している。なお、延長管40の途中に、オレフィン重合反応装置10Aの起動時や一時停止時などに反応領域25b内のポリオレフィン粒子がガス導入用開口から下方に流出しないように逆止弁(図示せず)を配設してもよい。

【0036】

円錐バッフル21, 22は、いずれも下方に行くほど外径が大きくなると共に各々の上端21a, 22aが閉じられ且つ各々の下端21b, 22bが円筒12Aの内壁から離間されている。円錐バッフル21, 22の外面は円錐形状をなしており、内部は空洞となっ

50

ている。一方、円錐バッフル 2 1 , 2 2 の内面は、連続的な曲面となるように形成されており、図 1 に示すように、円錐バッフル 2 1 , 2 2 の頭頂部は部分的に肉厚となっている。これにより、円錐バッフル 2 1 , 2 2 は、内面の上部が鉛直方向の断面において円弧形状となるように構成されている。

【 0 0 3 7 】

円錐バッフル 2 1 は、下部領域 2 5 a 内における延長管 4 0 の下端よりも下方であり且つ延長管 4 0 の下端と対向する位置に配設され、オレフィン重合反応装置 1 0 A の底部に設けられたガス供給孔 6 0 から流入したオレフィン含有ガスを下部領域 2 5 a において整流する役割を果たしている。他方、円錐バッフル 2 2 は、反応領域 2 5 b における筒状バッフル 3 0 の上方であり、そのガス導入用開口と対向する位置に配設され、噴流したポリオレフィン粒子の飛散を抑制する役割を果たしている。

10

【 0 0 3 8 】

円錐バッフル 2 1 , 2 2 は、各々の下端 2 1 b , 2 2 b の周縁部から下方に延在する筒状部 2 1 c , 2 2 c を有している。円錐バッフル 2 1 が筒状部 2 1 c を具備することで、下部領域 2 5 a における整流効果が一層向上する。その結果、十分に整流されたオレフィン含有ガスが延長管 4 0 を介して反応領域 2 5 b へと供給され、噴流層 8 の更なる安定化が図られる。また、円錐バッフル 2 2 が筒状部 2 2 c を具備することによっても噴流層 8 の安定化が図られる。これは、かかる構成の円錐バッフル 2 2 を反応領域 2 5 b 内に配置することで反応領域 2 5 b 内のガスの流れが安定するためと考えられる。

20

【 0 0 3 9 】

円筒 1 2 A の上部には、ガス排出孔 7 0 が形成されており、反応領域 2 5 b 内のガスを側方に排出できるようになっている。なお、ガスを側方に排出する構成にすると、上方に排出する構成と比較すると、噴流層 8 の環状粒子層 8 b 内に拡散するガス量が増大し、固気接触効率が向上するという利点がある。

【 0 0 4 0 】

反応領域 2 5 b において安定な噴流層 8 を形成するためには、筒状バッフル 3 0 は以下の条件を満足することが好ましい。すなわち、筒状バッフル 3 0 は、筒状バッフル 3 0 の下端 3 0 b のガス導入用開口の開口径 ( 延長管 4 0 の内径 )  $d_A$  の円筒 1 2 A の内径  $d_B$  に対する比率 (  $d_A / d_B$  ) が 0 . 3 5 以下であることが好ましい。

30

【 0 0 4 1 】

また、図 1 における筒状バッフル 3 0 の傾斜角  $\theta$ 、すなわち、筒状バッフル 3 0 の内面の水平面とのなす角は、円筒 1 2 A 内に存在するポリオレフィン粒子の安息角以上とされることが好ましく、傾斜角  $\theta$  は、安息角以上であって、ポリオレフィン粒子が重力により全量自然に排出され得る角度以上とすることがより好ましい。これにより、ポリオレフィン粒子のスムーズな下方への移動が達成される。

【 0 0 4 2 】

なお、筒状バッフル 3 0 の代わりにガス導入用開口が形成された平板を採用した場合でも噴流層を形成することはできるが、この平板上における円筒 1 2 A の内面近傍には粒子が流動化しない領域が生じる。そうすると、この領域では除熱不良により粒子同士が溶融塊化するおそれがある。したがって、かかる事態を避けるためにも、筒状バッフル 3 0 の傾斜角  $\theta$  は、上記の通り、所定の角度以上であることが好ましい。

40

【 0 0 4 3 】

図 1 における円錐バッフル 2 2 の傾斜角  $\theta$ 、すなわち、円錐バッフル 2 2 の外面の水平面とのなす角も円筒 1 2 A 内に存在するポリオレフィン粒子の安息角以上とされることが好ましい。これにより、円錐バッフル 2 2 にポリオレフィン粒子が付着することを十分に防止できる。

【 0 0 4 4 】

ポリオレフィン粒子の安息角は、例えば、 $35 \sim 50^\circ$  程度であり、傾斜角  $\theta$  及び  $\theta$  は、 $55^\circ$  以上とすることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

50



なお、円錐バッフル 21, 22 及び筒状バッフル 30 は、それぞれ、図示しないサポートにより、円筒 12A に固定されており、このサポートによるガス流れやポリオレフィン流れへの影響はほとんどない。円筒 12A、円錐バッフル 21, 22 及び筒状バッフル 30 の材質としては、例えば、カーボンスチール、SUS304 及び SUS316L などを用いることができる。なお、SUS は、JIS (日本工業規格) で規定されるステンレス規格である。腐食成分 (例えば、塩素などのハロゲン成分) を多く含む触媒を使用する場合にあっては、SUS316L を用いることが好ましい。

【0046】

図 1 に示すように、円筒 12A の底部に設けられたガス供給孔 60 には、オレフィン含有ガス供給用のライン L30 が接続されており、その途中に配設されたコンプレッサ 64 によって、オレフィン含有ガスが下部領域 25a 内へと供給される。なお、円筒 12A の下部には、ガス供給孔 60 以外に運転終了時にポリオレフィン粒子を排出できる排出ノズル (図示せず) を設けてもよい。また、運転終了時の円筒 12A 内の粉体残存量を軽減することを目的に、円筒 12A の下部のガス流れを阻害しない位置に、逆円錐形状の内装物 (図示せず) を設置してもよい。

10

【0047】

円筒 12A 上部のガス排出孔 70 には、反応領域 25b からガスを排出するガス排出ライン L40 が接続されている。ガス排出ライン L40 を通じて排出されたガスは、必要に応じて設置されるサイクロン 63 によりガス同伴粒子が排出され、図示しない冷却手段等を経た後にライン L30 によりリサイクルされる。このライン L30 には外部からオレフィン含有ガスをライン L30 に供給するためのライン L20 が接続されている。

20

【0048】

また、円筒 12A における噴流層 8 が形成される領域よりも高い位置には、ライン L5 が接続され、オレフィン重合触媒固体粒子を含有するポリオレフィン粒子が反応領域 25b に供給される。一方、筒状バッフル 30 には、粒子排出管 35 が接続され、反応領域 25b 内で成長したポリオレフィン粒子が粒子排出管 35 を通じて排出される。この粒子排出管 35 には 2 つのバルブ V71, V72 が直列に配設されており、これらのバルブを逐次開閉することにより、ポリオレフィン粒子を次工程に排出することができる。

30

【0049】

このようにして本実施形態では、オレフィン事前重合反応装置 5、及び、オレフィン重合反応装置 10A の 2 機の反応器を用いた重合工程が実現されている。このようにオレフィン事前重合反応装置 5 によりポリオレフィン粒子を重合して成長させて、好ましくは粒径 500  $\mu\text{m}$  以上、より好ましくは 700  $\mu\text{m}$  以上、特に好ましくは粒径 850  $\mu\text{m}$  以上の比較的大きなポリオレフィン粒子とすることにより、より安定な噴流層が形成できる。しかし、オレフィン事前重合反応装置 5 を有さない 1 機の反応器を用いた重合工程とすることも可能である。この場合には、オレフィン重合用触媒又は予備重合触媒が直接オレフィン重合反応装置 10A に供給され、オレフィンの重合がなされることとなる。また、オレフィン事前重合反応装置 5 やオレフィン重合反応装置 10A のような追加のオレフィン重合反応装置を、オレフィン重合反応装置 10A の後段にさらに、1 又は複数設け、3 段以上の重合工程を実現してもよい。

40

【0050】

(オレフィン、ポリオレフィン、触媒等)

続いて、このようなシステムにおける、オレフィン、ポリオレフィン、触媒等について詳しく説明する。

【0051】

本発明のオレフィン重合反応装置、ポリオレフィン製造方法、ポリオレフィン製造システムでは、オレフィンを重合 (単独重合、共重合) して、ポリオレフィンすなわちオレフィン重合体 (オレフィン単独重合体、オレフィン共重合体) の製造を行う。本発明で用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オ

50

クテンなどがあげられる。

【0052】

これらオレフィンが1種以上用いられ、また、用いるオレフィンを各重合工程において変更してもよく、多段重合法でおこなわれる場合は、用いるオレフィンを各段において互いに異ならせてもよい。オレフィンを2種以上用いる場合のオレフィンの組み合わせとしては、プロピレン/エチレン、プロピレン/1-ブテン、プロピレン/エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/1-オクテンなどがあげられる。また、オレフィンに加え、ジエンなどの他の共重合体成分を併用してもよい。

【0053】

本発明では、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体などのオレフィン重合体(単独重合体、共重合体)を好適に製造できる。特に、重合体成分を構成する単量体単位の含有割合が異なる多段重合によって得られるオレフィン系重合体の製造に好適であり、例えば、オレフィン事前重合反応装置5、及び、オレフィン重合反応装置10Aにて1種のオレフィンの供給によりホモ重合体粒子を、あるいは少量の別種のオレフィンとを共重合したランダム共重合体粒子を形成し、更に後段にオレフィン事前重合反応装置5やオレフィン重合反応装置10Aのような追加のオレフィン重合反応器にてこれら重合体粒子に対して2種以上のオレフィンを供給して多段重合オレフィン系共重合体を生成することができる。こうすると、オレフィン重合反応装置10Aにおける滞留時間分布が狭いので、重合体粒子内の組成比率を一定にしやすい、成形時の不良低減に特に効果的である。

【0054】

該重合体としては、例えば、プロピレン-プロピレン・エチレン重合体、プロピレン-プロピレン・エチレン-プロピレン・エチレン重合体、プロピレン・エチレン-プロピレン・エチレン重合体、プロピレン-プロピレン・エチレン・1-ブテン重合体などをあげることができる。なお、ここでは、「-」は重合体間の境界を、「・」は重合体内で二種以上のオレフィンが共重合していることを示す。これらの中でも、プロピレンに基づく単量体単位を有する重合体であり、ハイインパクトポリプロピレンと称す(日本国内では慣用的にポリプロピレンブロックコポリマーとも称す)、結晶性プロピレン系重合部と非晶性プロピレン系重合部とを有する多段重合プロピレン系共重合体の製造に好適である。多段重合プロピレン系共重合体は、結晶性のホモポリプロピレン部あるいは少量のプロピレン以外のオレフィンを共重合したランダム共重合体部と、非晶性のエチレンとプロピレン、任意成分としてエチレン、プロピレン以外のオレフィンを共重合したゴム部とを、それぞれの重合体の存在下で、任意の順番で連続して多段に重合して得られるものであり、135の1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン中で測定される極限粘度が、好ましくは0.1~100dl/gの範囲内であるものである。この多段重合プロピレン系共重合体は、耐熱性、剛性及び耐衝撃性に優れるため、バンパーやドアトリムなどの自動車部品、レトルト食品包装容器などの各種包装容器などに用いることができる。

【0055】

また、本実施形態においては、オレフィン重合体の分子量分布を広げるために、各重合工程で製造されるオレフィン重合体成分の分子量を異なるものとしてもよい。本発明は、広分子量分布のオレフィン重合体の製造にも好適であり、例えば、最も分子量が高い重合体成分を製造する重合工程で製造される重合体成分の上記測定で得られる極限粘度が、好ましくは0.5~100dl/g、より好ましくは1~50dl/gの範囲内であり、特に好ましくは2~20dl/gであり、該極限粘度は、最も分子量が低い重合体成分を製造する重合工程で製造される重合体成分の極限粘度の5倍以上であり、最も分子量が高い重合体成分を製造する重合工程で製造される重合体成分の量が、オレフィン重合体中に0.1~80重量%含有するオレフィン重合体を好適に製造できる。

【0056】

本発明に用いるオレフィン重合用触媒としては、オレフィン重合に用いられる公知の付加重合用触媒を使用することができる。具体例としては、チタンとマグネシウムとハロゲン及び電子供与体を含む固体触媒成分（以下、触媒成分（A）と称する。）と有機アルミニウム化合物成分と電子供与体成分とを接触してなるチーグラ系固体触媒、メタロセン化合物と助触媒成分とを粒子状担体に担持してなるメタロセン系固体触媒などをあげることができる。また、これらの触媒を組み合わせて用いることもできる。

【0057】

チーグラ系固体触媒の調製に用いられる触媒成分（A）としては、一般にチタン・マグネシウム複合型触媒と呼ばれているものを使用することができ、下記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物、及び、電子供与体を接触させることにより得ることができる。

10

【0058】

触媒成分（A）の調製に用いられるチタン化合物としては、例えば、一般式  $Ti(OR^1)_a X_{4-a}$ （ $R^1$ は炭素数が1～20の炭化水素基を、 $X$ はハロゲン原子を、 $a$ は0～4の数を表す。）で表されるチタン化合物があげられる。具体的には、四塩化チタン等のテトラハロゲン化チタン化合物；エトキシチタントリクロライド、ブトキシチタントリクロライド等のトリハロゲン化アルコキシチタン化合物；ジエトキシチタンジクロライド、ジブトキシチタンジクロライド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン化合物；トリエトキシチタンクロライド、トリブトキシチタンクロライド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタン化合物；テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン化合物をあげることができる。これらチタン化合物は、単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0059】

触媒成分（A）の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を持ち、還元能を有するマグネシウム化合物、あるいは、還元能を有さないマグネシウム化合物等があげられる。還元能を有するマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム化合物；ブチルマグネシウムクロライド等のアルキルマグネシウムハライド化合物；ブチルエトキシマグネシウム等のアルキルアルコキシマグネシウム化合物；ブチルマグネシウムハイドライド等のアルキルマグネシウムハイドライド等があげられる。これらの還元能を有するマグネシウム化合物は、有機アルミニウム化合物との錯化合物の形態で用いてもよい。

30

【0060】

一方、還元能を有さないマグネシウム化合物の具体例としては、マグネシウムジクロライド等のジハロゲン化マグネシウム化合物；メトキシマグネシウムクロライド、エトキシマグネシウムクロライド、ブトキシマグネシウムクロライド等のアルコキシマグネシウムハライド化合物；ジエトキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム等のジアルコキシマグネシウム化合物；ラウリル酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム等のマグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらの還元能を有さないマグネシウム化合物は、予め又は触媒成分（A）の調製時に、還元能を有するマグネシウム化合物から公知の方法で合成したものであってもよい。

40

【0061】

触媒成分（A）の調製に用いられる電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体；有機酸ハライド類をあげることができる。これらの電子供与体のうち、好ましくは、無機酸のエステル類、有機酸のエステル類及びエーテル類が用いられる。

【0062】

無機酸のエステル類としては好ましくは、一般式  $R^2_n Si(OR^3)_{4-n}$ （ $R^2$ は

50

炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は水素原子を表し、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。また、 $n$  は  $0 \leq n < 4$  の数を表す。) で表されるケイ素化合物があげられる。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ブチルエチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジエトキシシラン、ブチルメチルジエトキシシラン、ブチルエチルジエトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン等があげられる。

10

20

30

40

50

#### 【0063】

有機酸のエステル類として好ましくは、モノ及び多価のカルボン酸エステルが用いられ、それらの例として脂肪族カルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルがあげられる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル等があげられる。好ましくはメタクリル酸エステル等の不飽和脂肪族カルボン酸エステル、マレイン酸エステル及びフタル酸エステルであり、更に好ましくはフタル酸ジエステルである。

#### 【0064】

エーテル類としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル等のジアルキルエーテルがあげられる。好ましくはジブチルエーテルと、ジイソアミルエーテルである。

#### 【0065】

有機酸ハライド類としては、モノ及び多価のカルボン酸ハライド等があげられ、例えば、脂肪族カルボン酸ハライド、脂環式カルボン酸ハライド、芳香族カルボン酸ハライド等があげられる。具体例としては、アセチルクロライド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、吉草酸クロライド、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、塩化ベンゾイル、トルイル酸クロライド、アニス酸クロライド、コハク酸クロライド、マロン酸クロライド、マレイン酸クロライド、イタコン酸クロライド、フタル酸クロライド等をおこなうことができる。好ましくは塩化ベンゾイル、トルイル酸クロライド、フタル酸クロライド等の芳香族カルボン酸クロライドであり、更に好ましくはフタル酸クロライドである。

#### 【0066】

触媒成分 (A) の調製方法としては、例えば、下記の方法があげられる。

(1) 液状のマグネシウム化合物、あるいはマグネシウム化合物及び電子供与体からなる錯化合物を析出化剤と反応させたのち、チタン化合物、あるいはチタン化合物及び電子供与体で処理する方法。

(2) 固体のマグネシウム化合物、あるいは固体のマグネシウム化合物及び電子供与体からなる錯化合物をチタン化合物、あるいはチタン化合物及び電子供与体で処理する方法。

(3) 液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる方法。

(4)(1)、(2)あるいは(3)で得られた反応生成物をチタン化合物、あるいは電子供与体及びチタン化合物で更に処理する方法。

(5) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物の共存下アルコキシチタン化合物をグリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物、エーテル化合物及び四塩化チタンで処理する方法。

(6) 有機ケイ素化合物又は有機ケイ素化合物及びエステル化合物の存在下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物、次いで有機酸ハライド化合物の順で加えて処理したのち、該処理固体をエーテル化合物と四塩化チタンの混合物もしくはエーテル化合物と四塩化チタンとエステル化合物の混合物で処理する方法。

10

(7) 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウム及びハロゲン含有アルコールとの接触反応物をハロゲン化剤で処理した後あるいは処理せずに電子供与体及びチタン化合物と接触する方法。

(8) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物をハロゲン化剤で処理した後あるいは処理せずに電子供与体及びチタン化合物と接触する方法。

(9)(1)~(8)で得られる化合物を、ハロゲン、ハロゲン化合物又は芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。

#### 【0067】

これらの触媒成分(A)の調製方法のうち、好ましくは、(1)~(6)の方法である。これらの調製は通常、全て窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行われる。

20

#### 【0068】

触媒成分(A)の調製において、チタン化合物、有機ケイ素化合物及びエステル化合物は、適当な溶媒に溶解もしくは希釈して使用するのが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物等があげられる。

#### 【0069】

触媒成分(A)の調製において、有機マグネシウム化合物を用いる還元反応の温度は、通常、-50~70であり、触媒活性及びコストを高める観点から、好ましくは-30~50、特に好ましくは-25~35である。有機マグネシウム化合物の滴下時間は、特に制限はないが、通常30分~12時間程度である。また、還元反応終了後、更に20~120の温度で後反応を行ってもよい。

30

#### 【0070】

触媒成分(A)の調製において、還元反応の際に、無機酸化物、有機ポリマー等の多孔質物質を共存させ、固体生成物を多孔質物質に含浸させてもよい。かかる多孔質物質としては、細孔半径20~200nmにおける細孔容積が0.3ml/g以上であり、平均粒径が5~300μmであるものが好ましい。該多孔質無機酸化物としては、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>又はこれらの複合酸化物等があげられる。また、多孔質ポリマーとしては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等のポリスチレン系多孔質ポリマー；ポリアクリル酸エチル、アクリル酸メチル-ジビニルベンゼン共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-ジビニルベンゼン共重合体等のポリアクリル酸エステル系多孔質ポリマー；ポリエチレン、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィン系多孔質ポリマーがあげられる。これらの多孔質物質のうち、好ましくはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体である。

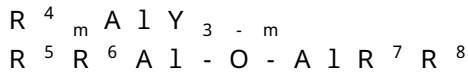
40

#### 【0071】

チーグラー系固体触媒の触媒の調製に用いられる有機アルミニウム化合物成分は、少なくとも分子内に一個のAl-炭素結合を有するものであり、代表的なものを一般式で下記

50

に示す。



( $R^4 \sim R^8$  は炭素数が 1 ~ 8 個の炭化水素基を、Y はハロゲン原子、水素又はアルコキシ基を表す。 $R^4 \sim R^8$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、m は 2 m - 3 で表される数である。)

【0072】

有機アルミニウム化合物成分の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライド等のジアルキルアルミニウムヒドライド；ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムハライド；トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物のようなトリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物；テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサン等があげられる。これらの有機アルミニウム化合物のうち、好ましくはトリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンであり、更に好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロライドの混合物、又はテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

10

【0073】

チーグラー系固体触媒の調製に用いられる電子供与体成分としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類等の含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素電子供与体等の一般的に使用されるものをあげることができる。これらの電子供与体成分のうち好ましくは無機酸のエステル類及びエーテル類である。

20

【0074】

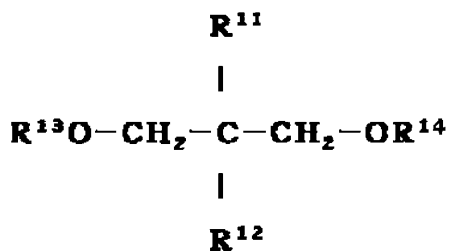
該無機酸のエステル類として好ましくは、一般式  $R^9_n Si(OR^{10})_{4-n}$  (式中、 $R^9$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は水素原子、 $R^{10}$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、n は  $0 < n < 4$  である) で表されるケイ素化合物である。具体例としては、テトラブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン等をあげることができる。

30

【0075】

該エーテル類として好ましくは、ジアルキルエーテル、一般式

【化1】



40

(式中、 $R^{11} \sim R^{14}$  は炭素数 1 ~ 20 の線状又は分岐状のアルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基、又はアラルキル基であり、 $R^{11}$  又は  $R^{12}$  は水素原子であってもよい。) で表されるジエーテル化合物があげられる。具体例としては、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン等をあげることができる。

【0076】

50

これらの電子供与体成分のうち一般式  $R^{15}R^{16}Si(OR^{17})_2$  で表される有機ケイ素化合物が特に好ましく用いられる。ここで式中、 $R^{15}$  は  $Si$  に隣接する炭素原子が2級もしくは3級である炭素数3~20の炭化水素基であり、具体的には、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基等があげられる。また式中、 $R^{16}$  は炭素数1~20の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、等の分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；シクロペンテニル基等のシクロアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基等があげられる。更に式中、 $R^{17}$  は炭素数1~20の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~5の炭化水素基である。このような電子供与体成分として用いられる有機ケイ素化合物の具体例としては、*tert*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン等をあげることができる。

10

20

30

40

50

## 【0077】

チーグラ系固体触媒の調製において、有機アルミニウム化合物成分の使用量は、触媒成分(A)に含まれるチタン原子1モル当たり、通常、1~1000モルであり、好ましくは5~800モルである。また、電子供与体成分の使用量は、触媒成分(A)に含まれるチタン原子1モル当たり、通常、0.1~2000モル、好ましくは0.3~1000モル、更に好ましくは0.5~800モルである。

## 【0078】

触媒成分(A)、有機アルミニウム化合物成分及び電子供与体成分は、多段重合反応装置に供給する前に予め接触させてもよく、多段重合反応装置に別々に供給して、多段重合反応装置内で接触させてもよい。また、これら成分の内の任意の2つの成分を接触させて、その後にもう1つの成分を接触させてもよく、各成分は、複数回に別けて接触させてもよい。

## 【0079】

メタロセン系固体触媒の調製に用いられるメタロセン化合物としては、下記一般式で表される遷移金属化合物があげられる。



(式中、Mは遷移金属を表す。xは遷移金属Mの原子価を満足する数を表す。Lは遷移金属に配位する配位子であり、Lのうち少なくとも一つはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である。)

## 【0080】

上記Mとしては、元素の周期律表(IUPAC1989年)第3~6族の原子が好ましく、チタン、ジルコニウム、ハフニウムがより好ましい。

## 【0081】

Lのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、(置換)シクロペンタジエニル基、(置換)インデニル基、(置換)フルオレニル基などであり、具体的には、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、*tert*-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、*tert*-ブチル-メチルシクロペンタジエニル基、メチル-イソプロピルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、2-メチルインデニル基、3-メチルインデニル基、4-メチルインデニル基、5-メチルインデニル基、6-メチルインデニル基、7-メチルインデニル基、2-*tert*-ブチルインデニル基、3-*tert*-ブチルインデニル基、4-*tert*-ブチルインデニル基、5-*tert*-ブチルインデニル基、6-*tert*-ブチルインデニル基、7-*tert*-ブチルインデニル基、2,3-ジメチルインデニル基、4,7-ジメチルインデニル基、2,4,7-トリメ

チルインデニル基、2 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル基、4 , 5 - ベンズインデニル基、2 - メチル - 4 , 5 - ベンズインデニル基、4 - フェニルインデニル基、2 - メチル - 5 - フェニルインデニル基、2 - メチル - 4 - フェニルインデニル基、2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル基、フルオレニル基、2 , 7 - ジメチルフルオレニル基、2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル基、及びこれらの置換体等があげられる。また、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子が複数ある場合、それらは互いに同じであっても異なってもよい。

【 0 0 8 2 】

Lのうち、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、ヘテロ原子を含有する基、ハロゲン原子、炭化水素基（但し、ここではシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。）があげられる。

10

【 0 0 8 3 】

ヘテロ原子を含有する基におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子等があげられ、かかる基の例としてはアルコキシ基；アリーロキシ基；チオアルコキシ基；チオアリーロキシ基；アルキルアミノ基；アリールアミノ基；アルキルホスフィノ基；アリールホスフィノ基；酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも一つの原子を環内に有する芳香族もしくは脂肪族複素環基などがあげられる。ハロゲン原子の具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。また、炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基等があげられる。

20

【 0 0 8 4 】

二つ以上のLは、直接連結されていてもよく、炭素原子、ケイ素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。かかる残基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基などの置換アルキレン基；シリレン基；ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などの置換シリレン基；窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などのヘテロ原子などがあげられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基又はジメトキシシリレン基などがあげられる。

30

【 0 0 8 5 】

メタロセン化合物としては、例えば、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロライド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ）チタニウムジクロライド等があげられる。また、ジクロライドをジメトキシドやジフェノキシドといった基に置き換えた化合物も例示することができる。

40

【 0 0 8 6 】

メタロセン系固体触媒の調製に用いられる助触媒成分としては、有機アルミニウムオキシ化合物、有機アルミニウム化合物、ホウ素化合物などをあげることができる。

【 0 0 8 7 】

該有機アルミニウムオキシ化合物としては、テトラメチルジアルミノキサン、テトラエチルジアルミノキサン、テトラブチルジアルミノキサン、テトラヘキシルジアルミノキサン、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、ヘキシルアルミノキサンなどがあげられる。

【 0 0 8 8 】

50



該有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウムなどをあげることができる。

【0089】

該ホウ素化合物としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどをあげることができる。

【0090】

メタロセン系固体触媒の調製に用いられる粒子状担体としては、多孔性の物質が好ましく、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO、BaO、ThO<sub>2</sub>等の無機酸化物；スメクタイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ラポナイト、サポナイト等の粘土や粘土鉱物；ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機ポリマーなどが使用される。

【0091】

メタロセン系固体触媒としては、例えば、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-108610号公報、特開昭61-276805号公報、特開昭61-296008号公報、特開昭63-89505号公報、特開平3-234709号公報、特表平5-502906号公報や特開平6-336502号公報、特開平7-224106号公報等に記載されているものを用いることができる。

【0092】

また、メタロセン系固体触媒は、オレフィンの重合において、必要に応じて、有機アルミニウム化合物、ホウ素化合物などの助触媒成分を併用してもよく、併用する場合、メタロセン系固体触媒及び助触媒成分は、重合反応装置に供給する前に予め接触させてもよく、重合反応装置に別々に供給して、重合反応装置内で接触させてもよい。また、各成分は、複数回に別けて接触させてもよい。

【0093】

以上のオレフィン重合用触媒の質量平均粒径は、通常、5~150μmである。特に気相重合反応装置では、装置外への粒子飛散を抑制する観点から、10μm以上であるものが好ましく用いられ、15μm以上であるものがより好ましく用いられる。なお、本実施形態の重合触媒は、流動化助剤、静電気除去添加剤のような添加剤を含んでいてもよい。また、本実施形態の重合触媒は、重合体の分子量を調整するために水素などの連鎖移動剤を併用することも可能である。

【0094】

オレフィン重合用触媒は、予め少量のオレフィン類で重合させたいいわゆる予備重合触媒であってもよい。予備重合において用いられるオレフィン類としては、上述した重合で用いられるオレフィンがあげられる。この場合1種類のオレフィンを単独で用いてもよく、2種類以上のオレフィンを併用してもよい。

【0095】

予備重合触媒の製造方法としては、特に制限されないが、スラリー重合、気相重合等があげられる。この中でも好ましくはスラリー重合である。この場合、製造において経済的に有利となることがある。また、回分式、半回分式、連続式のいずれを用いて製造してもよい。

【0096】

予備重合触媒の質量平均粒径は、通常、5~1000μmである。特に気相重合反応装置では、装置外への飛散を抑制する観点から、10μm以上であるものが好ましく用いられ、15μm以上であるものがより好ましく用いられる。また、粒径が20μm以下、特に10μm以下の予備重合触媒は少ない方が好ましい。

【0097】

なお、重合触媒の反応装置への導入は炭化水素溶媒等に懸濁させて導入してもよく、或いはモノマーガス、窒素等の不活性ガスに同伴させて導入してもよい。

【0098】

(ポリオレフィンの製造方法)

続いて、本実施形態に係る製造システム100Aを用いてポリオレフィンを製造する方法について説明する。

【0099】

まず、オレフィン事前重合反応装置5において、公知の方法によりオレフィン重合用触媒を用いて重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子を生成する。

【0100】

一方、オレフィン重合反応装置10AにおいてラインL30を介して円筒12A内にオレフィン含有ガスを供給し、重合圧力にまで昇圧すると共に、円筒12A内を加温する。重合圧力は、反応装置内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、常圧~10MPaG、より好ましくは0.2~8MPaG、更に好ましくは0.5~5MPaGである。重合圧力が常圧未満であると、生産性が低下することがあり、反応圧力が10MPaGを超えると、反応装置の設備コストが高くなることがあるためである。重合温度は、モノマーの種類、製品の分子量等によっても異なるが、オレフィン重合体の融点以下、好ましくは融点よりも10以上低い温度である。具体的には、0~120が好ましく、20~100がより好ましく、40~100が更に好ましい。また、実質的に水分が存在しない環境下で重合を行うことが好ましい。水分が存在すると、重合触媒の重合活性が低下することがある。また、重合反応系内に酸素、一酸化酸素、二酸化炭素が過剰に存在すると重合活性が低下することがある。

【0101】

その後、公知の方法により別途得られた粒径0.5~5.0mm程度のポリオレフィン粒子を、ラインL5に接続された供給ラインL6を介して円筒12A内へと供給する。通常、円筒12A内へと供給されるポリオレフィン粒子は重合活性のある触媒成分を含んでいないものを用いる場合が多いが、重合活性のある触媒成分を含んでいても差支えない。

【0102】

ラインL30を通じて反応領域25b内にオレフィン含有ガスを供給しながら、供給ラインL6を通じて円筒12A内にポリオレフィン粒子を供給すると、図1に示すように、反応領域25b内にポリオレフィン粒子の噴流層8が形成される。すなわち、ガス導入用開口からのガスの作用によって、反応領域25bにおける円筒12Aの中心軸付近に粒子濃度が希薄であり且つこのガスと共に上向きに粒子が流れる噴流部8aが形成される一方、その周囲を粒子が重力の影響で移動層状に下降する環状粒子層8bが形成され、反応領域25b内で粒子の循環運動が生じる。

【0103】

反応領域25b内に噴流層8が形成された段階で、オレフィン事前重合反応装置5において生成された重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子を、単位時間あたり一定量でラインL5から円筒12A内に供給し、オレフィン重合反応装置10Aの定常運転を開始する。

【0104】

他方、オレフィンモノマーを含むガスは、その一部が噴流部8aを形成して粒子層を吹き抜け、残りは環状粒子層8b内に拡散する。このようにオレフィン含有ガスと重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子とが固気接触することとなり、ポリオレフィン粒子内の触媒の作用によりオレフィン重合反応が進行し、ポリオレフィン粒子が成長することとなる。そして、反応領域25b内で成長したポリオレフィン粒子は、粒子排出管35から排出される。

【0105】

反応領域25bにおいて安定な噴流層8を形成するためには、以下の運転条件を満足することが好ましい。すなわち、ガス空塔速度 $U_0$ が噴流層を形成し得る最小ガス空塔流速

10

20

30

40

50

Ums 以上であることである。最小ガス空塔速度 Ums は取扱い粉体やガスの物性に加え、重合反応装置の形状に影響される。最小ガス空塔速度 Ums の推算式は各種提案されているが、一例として下記式(1)をあげることができる。

【数1】

$$Ums = \frac{d_p}{d_B} \left( \frac{d_A}{d_B} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{2gL_s(\rho_s - \rho_G)}{\rho_G}} \times \left( \frac{\rho_G}{\rho_{AIR}} \right)^{0.2} \dots (1)$$

式中、 $d_p$  は粒径を、 $\rho_s$  は粒子の密度を、 $\rho_G$  は反応領域の圧力・温度条件下におけるガスの密度を、 $\rho_{AIR}$  は室温条件下における空気の密度を、 $L_s$  は噴流層高さを、それぞれ示す。噴流層の高さ  $L_s$  の下限は、容積効率やより安定な噴流層を形成させる観点から、噴流層の粉面が筒状パッフル30の上端30aよりも高い位置となるように設定することが好ましい。また、噴流層の高さ  $L_s$  の上限は、噴流層を形成させる観点から、噴流層の粉面がそれ板の役割を果たす円錐パッフル22よりも低い位置となるように設定することが好ましい。

10

【0106】

また、反応領域25b内における噴流層高さ  $L_s$  は、噴流層を形成し得る最大噴流層高さ  $L_{sMAX}$  以下であり、最大噴流層高さ  $L_{sMAX}$  以下であれば特に制限はない。最大噴流層高さ  $L_{sMAX}$  の推算式は各種提案されているが、一例として下記式(2)をあげることができる。

20

【数2】

$$\frac{L_{sMAX}}{d_B} = \frac{d_B}{d_A} \left\{ 0.218 + \frac{0.005(\rho_s - \rho_G)gd_A}{\rho_G u_t u_{mf}} \right\} \dots (2)$$

式中、 $u_t$  は粒子の終末速度を、 $u_{mf}$  は最小流動化速度を、それぞれ示す。

【0107】

本実施形態に係るオレフィン重合反応装置10Aによれば、以下の効果が奏される。すなわち、筒状パッフル30の下端30bに延長管40が接続されていることで、反応領域25b内におけるガスの上方への流れが十分に安定し、ガスの流速や処理領域内の粒子量が多少変動しても、噴流層8を十分に維持できる。また、延長管40があることで、ガス導入用開口から下方に落下しそうになったポリオレフィン粒子が延長管40の管路40a内において下方から流入するガスによって押し上げられ、再び反応領域25b内に戻ることができる。

30

【0108】

また、円錐パッフル21, 22がそれぞれ筒状部21c, 22cを具備することで、反応領域25b内のガスの流れが一層安定し、これによって、一層安定な噴流層8が形成される。

40

【0109】

また、オレフィン重合反応装置10Aの円筒12A内に形成される噴流層8にあっては、流動層と比較し、粒子の滞留時間分布を狭化させることができる。したがって、連続的にオレフィン重合体を製造する際、例えば、オレフィン重合反応装置10Aを直列多段に設置して重合を行うことで、重合体構造上の均一性に優れたものを製造できる。また、製造条件を変更するに際し、条件変更前に重合されたポリオレフィン粒子を容器内から容易に排出できるため、規格外品の発生量を十分に削減できる。また、噴流した粒子の飛散を抑制する円錐パッフル22を具備するため、フリーボードゾーンを短縮することができ、高い容積効率を達成できる。

【0110】

50

## < 第 2 実施形態 >

### ( ポリオレフィン製造システム )

第 2 実施形態に係るポリオレフィン製造システム 100B は、単段の噴流層 8 が形成されるオレフィン重合反応装置 10A の代わりに、多段の噴流層 8 が形成されるオレフィン重合反応装置 10B を採用することの他は、第 1 実施形態に係るポリオレフィン製造システム 100A と同様の構成を有する。以下、第 2 実施形態について説明するが、上記第 1 実施形態と相違する点について主に説明する。

#### 【 0 1 1 1 】

図 2 に示すように、オレフィン重合反応装置 10B は、主として、鉛直方向に伸びる円筒 12B、円筒 12B 内に設けられた 6 つの円錐バッフル 20、及び、円筒 12B 内に設けられた 5 つの筒状バッフル ( 縮径部 ) 30 を備えている。円錐バッフル 20 及び筒状バッフル 30 は、円筒 12B の軸方向に交互に配置されている。円錐バッフル 20 及び筒状バッフル 30 は、いずれも円筒 12B の軸と同軸に配置されることが好ましい。

10

#### 【 0 1 1 2 】

オレフィン重合反応装置 10B においては、円筒 12B 内に 5 段の反応領域 26 が鉛直方向に並ぶように形成される。反応領域 26 は、それぞれ筒状バッフル 30 の下面と、その直下の筒状バッフル 30 の上面と、これらの筒状バッフル 30 の間の円筒 12B の部分 ( 円筒部 ) の内面とによって囲まれた領域である。但し、最上段の反応領域 26 は、オレフィン重合反応装置 10B の頭頂部の内面と、その直下の筒状バッフル 30 の内面と、これらの間の円筒 12B の部分 ( 円筒部 ) の内面とによって囲まれた領域である。

20

#### 【 0 1 1 3 】

各々の反応領域 26 内においては、筒状バッフル 30 の下端 30b に接続された延長管 40 を通じてガス導入用開口から上方に向かってオレフィン含有ガスが高速で流入する。これによって、ポリオレフィン粒子の噴流層がそれぞれの反応領域 26 に形成されるようになっている。

#### 【 0 1 1 4 】

また、各々の円錐バッフル 20 は、第 1 実施形態に係る円錐バッフル 21, 22 と同様の構成を有し、下端の周縁部から下方に延在する筒状部 20c を備えている。なお、最上段の円錐バッフル 20 が噴流したポリオレフィン粒子のそらせ板としての役割を果たし、最下段の円錐バッフル 20 が整流板としての役割を果たしているのに対し、上から 2 ~ 5 段目の円錐バッフル 20 は、下方の反応領域 26 に対してはそらせ板として役割を果たし、他方、上方の反応領域 26 に対しては整流板として役割を果たしている。

30

#### 【 0 1 1 5 】

円筒 12B 内に設けられた上方 4 つの筒状バッフル 30 には、これを貫通するようにダウンカマー管 35a が設けられ、最下段の筒状バッフル 30 にはダウンカマー管 35b が設けられている。ダウンカマー管 35a は、上方の反応領域 26 から下方の反応領域 26 へとポリオレフィン粒子を降下させる。ダウンカマー管 35b は、最下段の反応領域 26 からポリオレフィン粒子を抜き出して円筒 12B 外へと排出するためのものである。このダウンカマー管 35b には 2 つのバルブ V73, V74 が直列に配設されており、ガスを放出することなく、ポリオレフィン粒子を次工程に排出することができる。

40

#### 【 0 1 1 6 】

図 2 に示すように、オレフィン重合反応装置 10B の底部に設けられたガス供給孔 61 には、オレフィン含有ガス供給用のライン L35 が接続されており、その途中に配設されたコンプレッサ 68 によって、オレフィン含有ガスが円筒 12B 内へと供給される。

#### 【 0 1 1 7 】

円筒 12B の頭頂部に設けられたガス排出孔 71 には、円筒 12B 内を上昇したガスを排出するガス排出ライン L41 が接続されている。ガス排出ライン L41 を通じて排出されたガスは、必要に応じて設置されるサイクロン 65 によりガス同伴粒子が排出され、図示しない冷却手段等を経た後、気液分離器 66 に導入される。この気液分離器 66 で分離されたガスは、ライン L35 を介してリサイクルされる。

50

## 【 0 1 1 8 】

また、円筒 1 2 B には、気液分離器 6 6 で分離された液体オレフィン円筒 1 2 B の外から所定の反応領域 2 6 内に供給する液体供給ノズル 5 0 が設けられている。より具体的には、図 2 に示すように、液体供給ノズル 5 0 が上から 2 段目の筒状バツフル 3 0 に設けられた延長管 4 0 の下端近傍に配設され、噴流に向けて液体オレフィンを噴射できるようになっている。この液体供給ノズル 5 0 には、液化されたオレフィンモノマーを必要に応じて供給するポンプ 6 9 及びライン L 2 0 が接続されている。

## 【 0 1 1 9 】

更に、円筒 1 2 B における筒状バツフル 3 0 の下面に面する部分には、ガス排出ノズル 7 2 が複数設けられている。より具体的には、図 2 に示すように、ガス排出ノズル 7 2 は上から 2 段目の筒状バツフル 3 0 の下面に面する部分に設けられている。このガス排出ノズル 7 2 は、ライン L 4 2 を介してライン L 4 1 に接続されている。ガス排出ノズル 7 2 から排出されるガス量は、液体供給ノズル 5 0 から供給されて気化したガス量とほぼ同じとなるようにそれぞれバルブ等により制御される。したがって、液体供給ノズル 5 0 から液化されたオレフィンモノマーが円筒 1 2 B 内に供給された場合でも、円筒 1 2 B 内のガス空筒速度は上下でほぼ一定に維持される。

## 【 0 1 2 0 】

また、円筒 1 2 B における最上段の筒状バツフル 3 0 よりも高い位置には、ライン L 5 が接続され、オレフィン重合触媒固体粒子を含有するポリオレフィン粒子が最上段の反応領域 2 6 に供給される。

## 【 0 1 2 1 】

( ポリオレフィンの製造方法 )

続いて、本実施形態に係る製造システム 1 0 0 B を用いて、ポリオレフィンを製造する方法について説明する。

## 【 0 1 2 2 】

まず、オレフィン事前重合反応装置 5 において、公知の方法によりオレフィン重合用触媒を用いて重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子を生成する。

## 【 0 1 2 3 】

一方、オレフィン重合反応装置 1 0 B においてライン L 3 5 を介してガス供給孔 6 1 からオレフィン含有ガスを供給し、重合圧力にまで昇圧すると共に、円筒 1 2 B 内を加熱する。重合圧力は、反応装置内でオレフィンが気相として存在し得る範囲内であればよく、通常、常圧 ~ 1 0 M P a G、より好ましくは 0 . 2 ~ 8 M P a G、更に好ましくは 0 . 5 ~ 5 M P a G である。重合圧力が常圧未満であると、生産性が低下することがあり、反応圧力が 1 0 M P a G を超えると、反応装置の設備コストが高くなるためである。重合温度は、モノマーの種類、製品の分子量等によっても異なるが、オレフィン重合体の融点以下、好ましくは融点よりも 1 0 以上低い温度である。具体的には、0 ~ 1 2 0 が好ましく、2 0 ~ 1 0 0 がより好ましく、4 0 ~ 1 0 0 が更に好ましい。また、実質的に水分が存在しない環境下で重合を行うことが好ましい。水分が存在すると、重合触媒の重合活性が低下することがある。また、重合反応系内に酸素、一酸化酸素、二酸化炭素が過剰に存在すると重合活性が低下することがある。

## 【 0 1 2 4 】

その後、公知の方法により別途得られた粒径 0 . 5 ~ 5 . 0 m m 程度のポリオレフィン粒子を、ライン L 5 に接続された供給ライン ( 図示せず ) を介して円筒 1 2 B 内へと供給する。通常、円筒 1 2 B 内へと供給されるポリオレフィン粒子は重合活性のある触媒成分を含んでいないものを用いる場合が多いが、重合活性のある触媒成分を含んでいても差支えない。

## 【 0 1 2 5 】

ガス供給孔 6 1 からオレフィンモノマーガスを供給しながら、円筒 1 2 B 内にポリオレフィン粒子を供給すると、図 2 に示すように、各々の反応領域 2 6 内にはポリオレフィン粒子の噴流層が形成される。

10

20

30

40

50

## 【0126】

各反応領域26内に噴流層が形成された段階で、オレフィン事前重合反応装置5において生成された重合活性のある触媒成分を含むポリオレフィン粒子を、単位時間あたり一定量でラインL5から円筒12B内に供給し、オレフィン重合反応装置10Bの定常運転を開始する。ポリオレフィン粒子は、各反応領域26内で成長しながら、ダウンカマー管35aを通じて下方の反応領域26内へと順次降下し、最終的にダウンカマー管35bから排出される。

## 【0127】

他方、オレフィンモノマーを含むガスは、その一部が噴流を形成して粒子層を吹き抜け、残りは環状構造の粒子層の部分に拡散する。このようにオレフィン含有ガスとポリオレフィン粒子とが固気接触することとなり、ポリオレフィン粒子内の触媒の作用によりオレフィン重合反応が進行し、ポリオレフィン粒子が成長することとなる。

10

## 【0128】

各反応領域26において安定な噴流層8を形成するためには、第1実施形態において説明した条件、すなわち、ガス空塔速度 $U_0$ 及び噴流層高さ $L_s$ に係る条件を満足することが好ましい。

## 【0129】

また、上述の液体供給ノズル50から液状のオレフィンモノマーを供給してもよい。この場合、重合反応により消費されるオレフィンモノマーの補給ができる。これに加え、円筒12B内で液状のオレフィンモノマーが蒸発する際に、蒸発潜熱によりポリオレフィン粒子の除熱も可能である。円筒12B内の複数の反応領域26にあっては、上方の反応領域26ほど反応熱によって高温となりやすく、下方の反応領域26と温度差が生じる。そこで、円筒12Bの中段に設けられた液体供給ノズル50から液状のオレフィンモノマーを供給することによってその温度差を最小限に抑制でき、温度の均一化が図られる。

20

## 【0130】

本実施形態に係るオレフィン重合反応装置10Bによれば、以下のような効果が奏される。すなわち、各筒状バッフル30の下端30bに延長管40がそれぞれ接続されていることで、反応領域26内におけるガスの上方向への流れが十分に安定し、ガスの流速や処理領域内の粒子量が多少変動しても、噴流層を十分に維持できる。また、延長管40があることで、ガス導入用開口から下方に落下しそうなポリオレフィン粒子が延長管40の管路40a内において下方から流入するガスによって押し上げられ、再び所定の反応領域26内に戻ることができる。

30

## 【0131】

また、円錐バッフル20がそれぞれ筒状部20cを具備することで、反応領域26内のガスの流れが一層安定し、これによって、一層安定な噴流層が形成される。

## 【0132】

また、円筒12B内に多段の噴流層8が形成され、粒子の滞留時間分布を狭化させることができる。したがって、連続的にオレフィン重合体を製造する際に、重合体構造上の均一性に優れたものを製造できる。また、製造条件を変更するに際し、条件変更前に重合されたポリオレフィン粒子を容器内から容易に排出できるため、規格外品の発生量を十分に削減できる。また、噴流した粒子の飛散を抑制できる円錐バッフル20を具備するため、フリーボードゾーンを短縮することができ、高い容積効率を達成できる。

40

## 【0133】

以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態1, 2に限定されるものではない。例えば、上記実施形態においては、延長管40として管路40a内に何らの内装物等が設けられていないものを例示したが、延長管40の長手方向に延在し且つ管路40aを水平方向に区画する隔壁を更に備える延長管を採用してもよい。かかる延長管の具体的な態様を図3(a)~(c)に示す。図3(a)~(c)は、それぞれ延長管の長手方向に垂直な断面図を示しており、図3(a)に示す延長管41の隔壁40bは格子構造をなしている。図3(b)に示す延長管42の隔壁40cは八二カム

50

構造をなしている。図3(c)に示す延長管43の隔壁40dは接円構造をなしている。この延長管43は、管路内に複数の円筒管が並行に配置された構造であり、他の構造と比較し、施工しやすいという利点がある。

#### 【0134】

延長管の管路に設ける隔壁は、図3(a)~(c)に示した形態に限定されるものではなく、例えば、図4、5に示すような形態であってもよい。図4(a)及び(b)に示した隔壁40b, 40cは、延長管の中心部に開口が形成されるように形成されている。図5(a)及び(b)に示した延長管44, 45は、管路内に1つ又は2つの円筒部材が同軸に配置されたものであり、これらによって隔壁40e, 40fが形成されている。

#### 【0135】

延長管40の管路40aに隔壁を設ける代わりに、図6に示すように、管路40a内に上端が閉じられた円筒部材46を同軸に配置することによってガス導入部を形成してもよい。管路40a内に円筒部材46を配置することで、円筒部材46の外表面と延長管40の内表面とによってアニユラス部46aが形成される。かかる構成を採用することにより、管路40aの水平方向の断面をリング形状とすることができる。その結果、アニユラス部46aと断面積が同一であり且つ断面が円形の管路を採用した場合と比較し、ガス導入用開口から下方に落下しそうな粒子に対する押し上げ効果が向上し、落下する粒子を一層低減できる。ガス流の乱れを抑制する観点から、図6に示すように、円筒部材46の上側はテーパ状であることが好ましい。なお、円筒部材46は、少なくとも一端が閉じられたものであればよく、下端又は両端が閉じられたものを使用してもよい。

#### 【0136】

また、ガス導入部の構成を図7に示すようなものにしてもよい。図7に示すように、延長管40は、その下端を閉じる閉鎖板47と、管路40aよりも細い管路48aを有し、閉鎖板47を貫通するように設けられたガス導入管48とを備える。更に、ガス導入管48の上端の直上には円錐バッフル23が配設されている。この円錐バッフル23は、下方に行くほど外径が大きくなると共に上端が閉じられ且つ下端が延長管40の内面から離間されている。かかる構成を採用することにより、円錐バッフル23が粒子の落下防止板としての役割を果たすため、ガスの供給を停止した場合であってもガス導入用開口を通じて粒子が落下するのを十分に防止できる。また、噴流層の流動状態をより一層安定化させる観点から、図8に示すように、円錐バッフル23は、その下端の周縁部から下方に延在する筒状部23cを有することが好ましい。

#### 【0137】

また、延長管40~45の下端部をベルマウス形状としてもよい。図9にベルマウス形状を有する下端部40gを備えた延長管49を示す。上記のような隔壁、アニユラス部及び/又はベルマウス形状の下端部を有する延長管を採用することにより、筒状バッフル30のガス導入用開口から下方に落下しそうな粒子に対する押し上げ効果が向上し、落下する粒子を一層低減できる。

#### 【0138】

また、上記第1実施形態では、1つの噴流層8に対し、その上下に2つの円錐バッフル21, 22を配置する場合を例示したが、どちらか一方のみであってもよく、場合によっては円錐バッフルを配置しなくてもよい。

#### 【0139】

また、上記第2実施形態では、5段の噴流層が鉛直方向に形成されるオレフィン重合反応装置を例示したが、噴流層の段数はこれに限定されない。但し、十分なプラグフロー化を実現する観点から、噴流層の段数は、3段以上であることが好ましく、6段以上であることがより好ましい。更に、多段の噴流層は、必ずしも鉛直方向に形成されていなくてもよく、例えば、第1実施形態に係るオレフィン重合反応装置10Aを水平方向に複数設置し、これらを直列に連結してもよい。なお、装置設計や運転制御法については、ポリオレフィン粒子の滞留時間分布が狭くなるように、各段(オレフィン事前重合反応装置5を含む)でのポリオレフィン生成量がより均一となるように、装置各段の容量を設計し、ポリ

10

20

30

40

50

オレフィン粒子のホールドアップや滞留時間を制御することが好ましい。

【0140】

また、第2実施形態においては、液体供給ノズル50から2段目の反応領域26に液化オレフィンを供給する場合を例示したが、液体供給ノズル50の配設箇所及び個数は、製造するポリオレフィン粒子の種類等に応じて適宜設定すればよい。例えば、他の手段によって各反応領域26の温度の均一化が図れれば、必ずしも液体供給ノズル50を配設しなくてもよく、あるいは、全ての筒状バッフル30のガス導入用開口近傍に液体供給ノズル50をそれぞれ配設してもよい。

【0141】

更に、上記実施形態においては、本発明に係る噴流層装置をオレフィン重合反応装置として用いる場合を例示したが、その用途はこれに限定されるものではなく、噴流層を利用するのに適した粒状物の処理に適用できる。具体的には、本発明の噴流層装置は、その他の化学反応、粉粒体の乾燥、造粒、焼結などの用途に適用することができる。

【実施例】

【0142】

(実施例1)

本発明に係る噴流層装置で形成される噴流層の安定性を評価するため、円筒内に二段の噴流層を形成できる透明塩化ビニル樹脂製の円筒コールドモデル装置を準備した。この装置は、ガス導入オリフィスを有する逆円錐形状の筒状バッフルと円錐バッフル(第1の円錐バッフル)とからなる組み合わせ2組が円筒内に鉛直方向に且つ同軸に配置されている。

【0143】

円筒コールド装置の内径 $d_B$ は500mmであり、2つの筒状バッフル下端の各々のガス導入オリフィスの開口径 $d_A$ はいずれも100mmである。従って、本実施例においては、ガス導入用オリフィスの開口径 $d_A$ の円筒の内径 $d_B$ に対する比率( $d_A/d_B$ )は、0.2である。

【0144】

また、上段の筒状バッフルの下端には、延長管(長さ:100mm、内径:100mm)を接続し、ガスがこの延長管を通じて処理領域内に供給されるようにした。本実施例で使用した装置は、タイプA-1のガス導入部を有するものである(図10を参照)。図10, 11は、実施例又は比較例で使用した装置のガス導入部を示す模式断面図である。図10, 11の左側の図は、ガス導入部の鉛直方向の断面図であり、右側の図は延長管の水平方向の断面図である。

【0145】

筒状バッフルの内面と水平面とがなす傾斜角、及び、円錐バッフルの外表面と水平面とがなす傾斜角は、いずれも65°とした。なお、二つの逆円錐形状の筒状バッフルは、内径40mmのダウンカマ管をそれぞれ備えている。また、円錐バッフルは、下端の外径が300mmであり、その内部は空洞となっている。

【0146】

導入するガスは室温の空気であり、導入量を毎分 $4.7\text{ m}^3$ に設定した。また、粒子としては、平均粒径 $900\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン粒子を用いた。上段及び下段の処理領域にそれぞれにポリプロピレン粒子を30kg充填し、下段の筒状バッフルのガス導入オリフィスから上記流量のガスを供給した。

【0147】

その結果、ガスの導入量が毎分 $4.7\text{ m}^3$ の条件では、上段及び下段の筒状バッフル上において、中心軸付近に粒子濃度が希薄で、ガスと共に上向きに粒子が流れる噴流(スパウト)が安定的に形成され、その周囲を粒子が移動層状に降下するという噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスから下方にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。

【0148】

10

20

30

40

50



その後、ガスの導入量を毎分  $4.7 \text{ m}^3$  から毎分  $4.0 \text{ m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察されたが、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域に少量のポリプロピレン粒子が落下する様子が観察された。

【0149】

(実施例2)

上段及び下段の反応領域に充填するポリプロピレン粒子の量を  $30 \text{ kg}$  とする代わりに、それぞれ  $25 \text{ kg}$  としたことの他は、実施例1と同様にして、筒状バッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。

【0150】

その結果、ガスの導入量が毎分  $4.7 \text{ m}^3$  の条件では、上段及び下段の筒状バッフル上で安定した噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。一方、ガスの導入量が毎分  $4.0 \text{ m}^3$  の条件では、上段及び下段の処理領域において噴流層の流動状態が観察されたが、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域に少量のポリプロピレン粒子が落下する様子が観察された。

【0151】

(実施例3)

実施例1で用いた円錐バッフルに代えて、下記の構成の円錐バッフルを用いたことの他は、実施例1と同様にして、筒状バッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、内部が空洞であり且つ下端の外径が  $200 \text{ mm}$  であると共に、この下端の周縁部から下方に延在する筒状部(長さ:  $100 \text{ mm}$ 、外径:  $200 \text{ mm}$ 、内径:  $192 \text{ mm}$ )を有する円錐バッフルを用いた。

【0152】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分  $4.7 \text{ m}^3$  及び毎分  $4.0 \text{ m}^3$  の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分  $4.0 \text{ m}^3$  から毎分  $3.3 \text{ m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察されたが、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域に少量のポリプロピレン粒子が落下する様子が観察された。

【0153】

(実施例4)

ガス導入オリフィスの開口径  $d_A$   $100 \text{ mm}$  の筒状バッフルの代わりに、開口径  $d_A$   $75 \text{ mm}$  の筒状バッフルが上段及び下段に装着されていることの他は、実施例1と同様の構成の円筒コールドモデル装置を用いて噴流層の安定性の評価を行った。本実施例で使用した装置の上段のガス導入部(タイプA-2)は、筒状バッフルの下端に延長管(長さ:  $100 \text{ mm}$ 、内径:  $75 \text{ mm}$ )が接続されたものである。本実施例においては、ガス導入用オリフィスの開口径  $d_A$  の円筒の内径  $d_B$  に対する比率 ( $d_A / d_B$ ) は、 $0.15$  である。

【0154】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分  $4.7 \text{ m}^3$  及び毎分  $4.0 \text{ m}^3$  の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分  $4.0 \text{ m}^3$  から毎分  $3.3 \text{ m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。

【0155】

(比較例1)

10

20

30

40

50

延長管が接続された筒状バッフルの代わりに、延長管が接続されていない筒状バッフルが装着されていることの他は、実施例 1 と同様の構成の円筒コールドモデル装置を用いて噴流層の安定性の評価を行った。本比較例で使用した装置は、図 1 1 に示すタイプ F - 1 のガス導入部を有するものである。

【 0 1 5 6 】

本比較例で導入するガスは室温の空気であり、導入量を毎分  $4.7 \text{ m}^3$  に設定した。また、粒子としては、平均粒径  $900 \mu\text{m}$  のポリプロピレン粒子を用いた。上段及び下段の処理領域にそれぞれにポリプロピレン粒子を  $30 \text{ kg}$  充填し、下段の筒状バッフルのガス導入オリフィスから上記流量のガスを供給した。

【 0 1 5 7 】

その結果、ポリプロピレン粒子の充填量が  $30 \text{ kg}$  の条件では、上段及び下段の処理領域内において安定した噴流層の流動状態が観察された。しかしながら、その後、上段及び下段の処理領域内のポリプロピレン粒子の充填量をそれぞれ  $30 \text{ kg}$  から  $25 \text{ kg}$  まで減少させたところ、上段の処理領域内のポリプロピレン粒子がガス導入オリフィスを通じて下段の処理領域内へと落下する様子が観察された。そして、数分後には上段の処理領域内にあったポリプロピレンの全量が下段の処理領域へと落下し、上段の処理領域には噴流層が形成できなかった。

【 0 1 5 8 】

( 比較例 2 )

実施例 3 で用いた筒状バッフル ( 上段 ) 及び円錐バッフルに代えて、下記の構成の筒状バッフル及び円錐バッフルをそれぞれ用いたことの他は、実施例 3 と同様の構成の円筒コールドモデル装置を用いて噴流層の安定性の評価を行った。すなわち、本比較例においては、延長管を有しないことの他は、実施例 3 で用いた上段の筒状バッフルと同様の構成のものを上段の筒状バッフルに用いた。また、内部が空洞であり且つ下端の外径が  $200 \text{ mm}$  であり、この下端の周縁部から下方に延在する筒状部を有しない円錐バッフルを用いた。本比較例で使用した装置は、図 1 1 に示すタイプ F - 1 のガス導入部を有するものである。

【 0 1 5 9 】

本比較例で導入するガスは室温の空気であり、導入量を毎分  $4.0 \text{ m}^3$  に設定した。また、粒子としては、平均粒径  $900 \mu\text{m}$  のポリプロピレン粒子を用いた。上段及び下段の処理領域にそれぞれにポリプロピレン粒子を  $25 \text{ kg}$  充填し、下段の筒状バッフルのガス導入オリフィスから上記流量のガスを供給した。

【 0 1 6 0 】

その結果、上段の処理領域内のポリプロピレン粒子がガス導入オリフィスを通じて下段の処理領域内へと落下する様子が観察された。そして、数分後には上段の処理領域内にあったポリプロピレンの全量が下段の処理領域へと落下し、上段の処理領域には噴流層が形成できなかった。

【 0 1 6 1 】

( 比較例 3 )

実施例 4 で用いた筒状バッフル ( 上段 ) に代えて、延長管を有しない筒状バッフル ( タイプ F - 2 ) を用いたことの他は、実施例 4 と同様の構成の円筒コールドモデル装置を用いて噴流層の安定性の評価を行った。

【 0 1 6 2 】

本比較例で導入するガスは室温の空気であり、導入量を毎分  $4.0 \text{ m}^3$  に設定した。また、粒子としては、平均粒径  $900 \mu\text{m}$  のポリプロピレン粒子を用いた。上段及び下段の処理領域にそれぞれにポリプロピレン粒子を  $25 \text{ kg}$  充填し、下段の筒状バッフルのガス導入オリフィスから上記流量のガスを供給した。

【 0 1 6 3 】

その結果、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察されたが、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域に少量のポリプロピレン粒子が

10

20

30

40

50

落下する様子が観察された。

【 0 1 6 4 】

上記実施例及び比較例の条件及び結果を表 1 , 2 に示す。

【 表 1 】

|                           |                            | 実施例<br>1 | 実施例<br>2 | 実施例<br>3    | 実施例<br>4    |
|---------------------------|----------------------------|----------|----------|-------------|-------------|
| ガス導入部の構成                  |                            | タイプ A-1  | タイプ A-1  | タイプ A-1     | タイプ A-2     |
| オリフィスの内径 (mm)             |                            | 100      | 100      | 100         | 75          |
| 開口面積と同一の面積を有する円の直径 (mm)   |                            | 100      | 100      | 100         | 75          |
| オリフィス下方の延長管の有無            |                            | あり       | あり       | あり          | あり          |
| 第1の円錐パッフル下端の筒状部の有無        |                            | なし       | なし       | あり          | なし          |
| 第1の円錐パッフルの外径 (mm)         |                            | 300      | 300      | 200         | 300         |
| ガス導入量 (m <sup>3</sup> /分) |                            | 4.7→4.0  | 4.7→4.0  | 4.7→4.0→3.3 | 4.7→4.0→3.3 |
| 粒子充填量 (kg)                |                            | 30       | 25       | 25          | 25          |
| 粒子の落下の有無                  | ガス導入量 4.7m <sup>3</sup> /分 | なし       | なし       | なし          | なし          |
|                           | ガス導入量 4.0m <sup>3</sup> /分 | 少量あり     | 少量あり     | なし          | なし          |
|                           | ガス導入量 3.3m <sup>3</sup> /分 | —        | —        | 少量あり        | なし          |
|                           | ガス導入量 0.0m <sup>3</sup> /分 | —        | —        | —           | —           |

10

20

【 表 2 】

|                           |            | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 |
|---------------------------|------------|----------|----------|----------|
| ガス導入部の構成                  |            | タイプ F-1  | タイプ F-1  | タイプ F-2  |
| オリフィスの内径 (mm)             |            | 100      | 100      | 75       |
| 開口面積と同一の面積を有する円の直径 (mm)   |            | 100      | 100      | 75       |
| オリフィス下方の延長管の有無            |            | なし       | なし       | なし       |
| 第1の円錐パッフル下端の筒状部の有無        |            | なし       | なし       | なし       |
| 第1の円錐パッフルの外径 (mm)         |            | 300      | 200      | 300      |
| ガス導入量 (m <sup>3</sup> /分) |            | 4.7      | 4.0      | 4.0      |
| 粒子充填量 (kg)                |            | 30→25    | 25       | 25       |
| 粒子の落下の有無                  | 粒子充填量 30kg | なし       | —        | —        |
|                           | 粒子充填量 25kg | あり       | あり       | 少量あり     |

30

40

【 0 1 6 5 】

( 実施例 5 )

タイプ A - 1 の構成の代わりに、タイプ B - 1 の構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例 1 と同様にして、筒状パッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、延長管内にこれと同軸に円筒部材（外径：85mm、内径：75mm）が装着された装置を使用して評価を行なった（図 5（a）を参照）。

【 0 1 6 6 】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分 4.7 m<sup>3</sup> 及び毎分 4.0 m<sup>3</sup> の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状パッフル上で噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分 4.0 m<sup>3</sup> から毎分 3.3 m<sup>3</sup> に変更したところ、上段及び下段の筒状パッフル上で噴流層の流動状態が観察されたが、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域に少量のポリプロピレン粒子が落下する様子が観察された。

【 0 1 6 7 】

( 実施例 6 )

50

タイプ A - 1 の構成の代わりに、タイプ B - 2 の構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例 1 と同様にして、筒状バッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、延長管内にこれと同軸に円筒部材 I ( 外径 : 85 mm、内径 : 75 mm ) 及び円筒部材 II ( 外径 : 48 mm、内径 : 42 mm ) が装着された装置を使用して評価を行なった ( 図 5 ( b ) を参照 ) 。

【 0168 】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分  $4.7 \text{ m}^3$  及び毎分  $4.0 \text{ m}^3$  の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分  $4.0 \text{ m}^3$  から毎分  $3.3 \text{ m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。

10

【 0169 】

( 実施例 7 )

タイプ A - 1 の構成の代わりに、タイプ C - 1 の構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例 1 と同様にして、筒状バッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、延長管内に 19 本の円筒部材 ( 外径 : 20 mm、内径 : 16 mm ) が装着された装置を使用して試験を行なった ( 図 3 ( c ) を参照 ) 。なお、装置の上段及び下段には開口径  $d_A$  150 mm の筒状バッフルを装着した。

20

【 0170 】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分  $4.7 \text{ m}^3$  及び毎分  $4.0 \text{ m}^3$  の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の極めて安定な流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分  $4.0 \text{ m}^3$  から毎分  $3.3 \text{ m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。

【 0171 】

( 実施例 8 )

タイプ A - 1 の構成の代わりに、タイプ C - 2 の構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例 1 と同様にして、筒状バッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、延長管内に 81 本の円筒部材 ( 外径 : 10 mm、内径 : 7 mm ) が装着された装置を使用して評価を行なった。なお、装置の上段及び下段には開口径  $d_A$  150 mm の筒状バッフルを装着した。

30

【 0172 】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分  $4.7 \text{ m}^3$  及び毎分  $4.0 \text{ m}^3$  の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の極めて安定な流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。また、ガスの導入量を毎分  $4.0 \text{ m}^3$  から毎分  $3.3 \text{ m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状バッフル上で噴流層の極めて安定な流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。

40

【表 3】

|                         | 実施例<br>5                   | 実施例<br>6 | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 |
|-------------------------|----------------------------|----------|----------|----------|
| ガス導入部の構成                | タイプ B-1                    | タイプ B-2  | タイプ C-1  | タイプ C-2  |
| オリフィスの内径 (mm)           | 100                        | 100      | 100      | 100      |
| 開口面積と同一の面積を有する円の直径 (mm) | 100                        | 100      | 100      | 100      |
| オリフィス下方の延長管の有無          | あり                         | あり       | あり       | あり       |
| 第1の円錐ハッフル下端の筒状部の有無      | なし                         | なし       | あり       | あり       |
| 第1の円錐ハッフルの外径 (mm)       | 300                        | 300      | 200      | 200      |
| 粒子充填量 (kg)              | 25                         | 25       | 25       | 25       |
| 粒子の落下の有無                | ガス導入量 4.7m <sup>3</sup> /分 | なし       | なし       | なし       |
|                         | ガス導入量 4.0m <sup>3</sup> /分 | なし       | なし       | なし       |
|                         | ガス導入量 3.3m <sup>3</sup> /分 | 少量あり     | なし       | なし       |
|                         | ガス導入量 0.0m <sup>3</sup> /分 | —        | —        | —        |

10

## 【0173】

(実施例9)

タイプ A - 1 の構成の代わりに、タイプ C - 3 の構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例 1 と同様にして、筒状ハッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、延長管内に 128 本の円筒部材（外径：10 mm、内径：7 mm）が装着された装置を使用して評価を行なった。なお、装置の上段及び下段には開口径  $d_A$  125 mm の筒状ハッフルを装着した。

20

## 【0174】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分 4.7 m<sup>3</sup> 及び毎分 4.0 m<sup>3</sup> の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状ハッフル上で噴流層の極めて安定な流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分 4.0 m<sup>3</sup> から毎分 3.3 m<sup>3</sup> に変更したところ、上段及び下段の筒状ハッフル上で噴流層の極めて安定な流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン

30

## 【0175】

(実施例10)

タイプ A - 1 の構成の代わりに、タイプ C - 4 の構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例 1 と同様にして、筒状ハッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、延長管内に 185 本の円筒部材（外径：10 mm、内径：7 mm）が装着された装置を使用して試験を行なった。なお、装置の上段及び下段には開口径  $d_A$  150 mm の筒状ハッフルを装着した。

## 【0176】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分 4.7 m<sup>3</sup> 及び毎分 4.0 m<sup>3</sup> の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状ハッフル上で噴流層の極めて安定な流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分 4.0 m<sup>3</sup> から毎分 3.3 m<sup>3</sup> に変更したところ、上段及び下段の筒状ハッフル上で噴流層の極めて安定な流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。

40

## 【0177】

(実施例11)

タイプ A - 1 の構成の代わりに、タイプ D の構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例 1 と同様にして、筒状ハッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。す

50

なわち、本実施例においては、延長管内に上端が閉じられた円筒部材（外径：110mm）が装着された装置を使用して評価を行なった。なお、装置の上段及び下段には開口径  $d_A$  150mmの筒状パッフルを装着した。

【0178】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分  $4.7\text{m}^3$  及び毎分  $4.0\text{m}^3$  の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状パッフル上で噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分  $4.0\text{m}^3$  から毎分  $3.3\text{m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状パッフル上で噴流層の流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。

10

【0179】

（実施例12）

タイプA-1の構成の代わりに、タイプEの構成のガス導入部を採用したことの他は、実施例1と同様にして、筒状パッフル上のポリプロピレン粒子の流動状態を観察した。すなわち、本実施例においては、筒状部（外径：125mm）を有する円錐パッフル（第2の円錐パッフル）、閉鎖板及びガス導入管（内径：77mm）を備える装置を使用して試験を行なった（図7を参照）。なお、装置の上段及び下段には開口径  $d_A$  150mmの筒状パッフルを装着した。

【0180】

その結果、導入ガスの体積流量が毎分  $4.7\text{m}^3$  及び毎分  $4.0\text{m}^3$  の条件のいずれにおいても、上段及び下段の筒状パッフル上で噴流層の流動状態が観察された。また、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。ガスの導入量を毎分  $4.0\text{m}^3$  から毎分  $3.3\text{m}^3$  に変更したところ、上段及び下段の筒状パッフル上で噴流層の流動状態が観察され、ガス導入オリフィスを通じて上段の処理領域から下段の処理領域にポリプロピレン粒子が落下することはなかった。更に、ガスの導入量を毎分  $3.3\text{m}^3$  から毎分  $0.0\text{m}^3$  に変更した。本実施例においては、ガスの供給を停止した場合であってもガス導入用開口を通じて粒子が落下することはなかった。

20

【表4】

30

|                         | 実施例<br>9                       | 実施例<br>10 | 実施例<br>11 | 実施例<br>12 |
|-------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| ガス導入部の構成                | タイプC-3                         | タイプC-4    | タイプD      | タイプE      |
| オリフィスの内径 (mm)           | 125                            | 150       | 150       | 150       |
| 開口面積と同一の面積を有する円の直径 (mm) | 95                             | 114       | 102       | 83        |
| オリフィス下方の延長管の有無          | あり                             | あり        | あり        | あり        |
| 第1の円錐パッフル下端の筒状部の有無      | なし                             | なし        | なし        | なし        |
| 第1の円錐パッフルの外径 (mm)       | 300                            | 300       | 300       | 300       |
| 粒子充填量 (kg)              | 25                             | 25        | 25        | 25        |
| 粒子の落下の有無                | ガス導入量 $4.7\text{m}^3/\text{分}$ | なし        | なし        | なし        |
|                         | ガス導入量 $4.0\text{m}^3/\text{分}$ | なし        | なし        | なし        |
|                         | ガス導入量 $3.3\text{m}^3/\text{分}$ | なし        | なし        | なし        |
|                         | ガス導入量 $0.0\text{m}^3/\text{分}$ | —         | —         | —         |

40

【0181】

（実施例13）

実施例13においては、噴流層型反応装置を用いてプロピレン単独重合を行なう工程（重合工程II）を有するポリオレフィン製造方法を実施した。なお、実施例13においては、以下のようにして重合体の物性測定及び評価を行った。

50

## 【 0 1 8 2 】

(i) 極限粘度 (単位: dl / g)

所定の濃度となるように重合体を 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン溶媒に溶解させ、3種類の試料を調製した。それぞれの試料の重合体濃度は、0.1 g / dl、0.2 g / dl 及び 0.5 g / dl とした。温度 135 の条件下、これらの試料の還元濃度をウペローデ型粘度計を用いて測定した。「高分子溶液、高分子実験学 11」(1982年、共立出版会社刊)の第491頁に記載の計算法に従い、還元粘度を濃度に対しプロットし、濃度をゼロに外挿することによって極限粘度を求めた。

## 【 0 1 8 3 】

(ii) 各重合工程における重合活性 (単位: g / g)

各重合工程において生成した重合体の質量 (g) をその重合工程に供給した固体触媒成分の質量 (g) で除すことによって、重合活性を算出した。

## 【 0 1 8 4 】

[ 予備重合 ]

内容積 3 L の攪拌機付き SUS 製オートクレーブに、十分に脱水及び脱気処理した n - ヘキサン 1.5 L、トリエチルアルミニウム 37.5 ミリモル、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン 3.75 ミリモルを収容させた。その中に固体触媒成分 15 g を添加し、オートクレーブ内の温度を約 10 に保ちながらプロピレン 15 g を約 30 分かけて連続的に供給して予備重合を行った。その後、予備重合スラリーを内容積 150 L の攪拌機付き SUS 316 L 製オートクレーブに移送し、液状ブタン 100 L を加えて、予備重合触媒成分のスラリーとした。なお、固体触媒成分として、特開 2004 - 182981 号公報の実施例 4 (1) 及び (2) に記載の方法と同様の方法によって調製したものを使用した。

## 【 0 1 8 5 】

[ 重合工程 I (塊状重合反応装置によるプロピレン単独重合) ]

内容積 42 L の攪拌機付き SUS 304 製ベッセルタイプ of 塊状重合反応装置を用いて、プロピレンの単独重合を行った。すなわち、プロピレン、水素、トリエチルアルミニウム、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン及び予備重合触媒成分のスラリーを反応装置に連続的に供給し、重合反応を行った。反応条件は以下の通りとした。

重合温度: 70、

攪拌速度: 150 rpm、

反応装置の液レベル: 30 L、

プロピレンの供給量: 16 kg / 時間、

水素の供給量: 137 NL / 時間、

トリエチルアルミニウムの供給量: 36.0 ミリモル / 時間、

シクロヘキシルエチルジメトキシシランの供給量: 5.3 ミリモル / 時間、

予備重合触媒成分のスラリーの供給量 (重合触媒成分換算): 0.602 g / 時間、

重合圧力: 4.2 MPa (ゲージ圧)。

## 【 0 1 8 6 】

当該反応装置においては、スラリーの平均滞留時間は 0.79 時間であり、排出されたポリプロピレン粒子は 5.25 kg / 時間であった。この重合工程における重合活性は 8730 g / g であった。また、得られたポリプロピレン粒子の極限粘度は 0.90 dl / g であった。

## 【 0 1 8 7 】

[ 重合工程 II (噴流層型反応装置によるプロピレン単独重合 (気相重合)) ]

鉛直方向に 2 段の反応領域を有する噴流層型反応装置 (内容積 1440 L、内径 500 mm) を準備した。筒状パッフル及び円錐パッフルの材質は JIS (日本工業規格) の SUS 304 (表面はパフ # 300 仕上げ) とし、これら以外の構成の材質は SUS 316 (表面はパフ # 300 仕上げ) とした。この反応装置は、攪拌機付き流動層型反応装置を改造したものである。すなわち、反応装置内の攪拌機及び分散板を撤去し、これらに代え

10

20

30

40

50

て筒状バッフル及び円錐バッフルからなる組み合わせを鉛直方向に且つ同軸に２段配置したものである。なお、筒状バッフル及び円錐バッフルとして、実施例４において使用したものと同様の形状及び大きさのものを使用した。

【０１８８】

上記噴流層型反応装置は、エジェクタ方式の移送手段を有する。この移送手段は、上段の反応領域から下段の反応領域にポリプロピレン粒子を移送するためのものであり、開閉弁を有する粒子抜出管と、エジェクタと、粒子供給管とを有する。また、エジェクタにはその作動用のガスとして循環ガス（噴流層型反応装置の塔頂から排出されるガス）の１０体積％を供給した。

【０１８９】

噴流層型反応装置の下部からプロピレン及び水素を連続的に供給した。これにより、上段及び下段の反応領域にそれぞれ噴流層を形成させ、圧力を一定に保つように過剰ガスをパージしながらプロピレンの単独重合を更に行った。反応条件は以下の通りとした。

重合温度：８０、

重合圧力：１．８ＭＰａ（ゲージ圧）、

循環ガス風量：１２０ｍ<sup>３</sup>/時間、

プロピレンの供給量：２０ｋｇ/時間、

水素の供給量：１０００ＮＬ/時間、

ポリプロピレン粒子のホールドアップ量：５７ｋｇ（上段：２８．５ｋｇ，下段：２８．５ｋｇ）。

【０１９０】

当該反応装置においては、ポリプロピレン粒子の平均滞留時間は３．９時間であり、反応装置内ガスの濃度比（水素／（水素＋プロピレン））は１０．２モル％であり、排出されたポリプロピレン粒子は１４．６ｋｇ/時間であった。この重合工程における重合活性は１５５００ｇ／ｇであった。また、得られたポリプロピレン粒子の極限粘度は０．９１ｄｌ／ｇであった。

【図面の簡単な説明】

【０１９１】

【図１】本発明に係る噴流層装置の第１実施形態を示す概略構成図である。

【図２】本発明に係る噴流層装置の第２実施形態を示す概略構成図である。

【図３】（ａ）～（ｃ）は管状部の形態をそれぞれ示す模式断面図である。

【図４】（ａ）及び（ｂ）は管状部の形態をそれぞれ示す模式断面図である。

【図５】（ａ）及び（ｂ）は管状部の形態をそれぞれ示す模式断面図である。

【図６】円筒部材が配設された管状部を示す模式断面図である。

【図７】ガス導入管及び第２の円錐バッフルが配設された管状部を示す模式断面図である。

【図８】管状部に配設されたガス導入管及び第２の円錐バッフルを示す模式断面図である。

【図９】ベルマウス形状の下端部を有する延長管を示す模式断面図である。

【図１０】実施例で使用した装置のガス導入部のタイプＡ－１，Ｂ－１及びＣ－１をそれぞれ示す模式図である。

【図１１】実施例又は比較例で使用した装置のガス導入部のタイプＤ，Ｅ及びＦ－１をそれぞれ示す模式図である。

【符号の説明】

【０１９２】

５…オレフィン事前重合反応装置、８…噴流層、８ａ…噴流部、８ｂ…環状粒子層、１０Ａ，１０Ｂ…オレフィン重合反応装置（噴流層装置）、１２Ａ，１２Ｂ…円筒、２０，２１，２２…円錐バッフル（第１の円錐バッフル）、２３…円錐バッフル（第２の円錐バッフル）、２０ｃ，２１ｃ，２２ｃ，２３ｃ…筒状部、２５ｂ，２６…反応領域、３０…筒状バッフル、４０～４５，４９…延長管（管状部）、４０ａ，４８ａ…管路、４０ｂ～

10

20

30

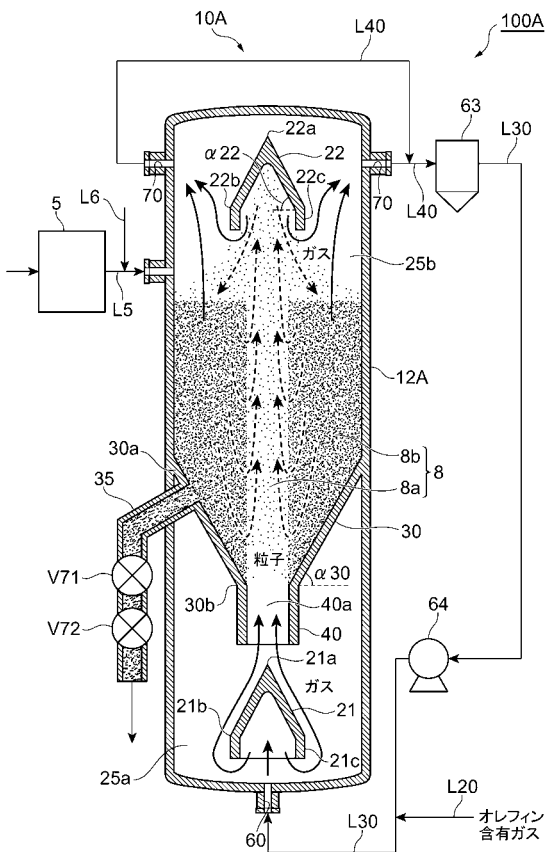
40

50

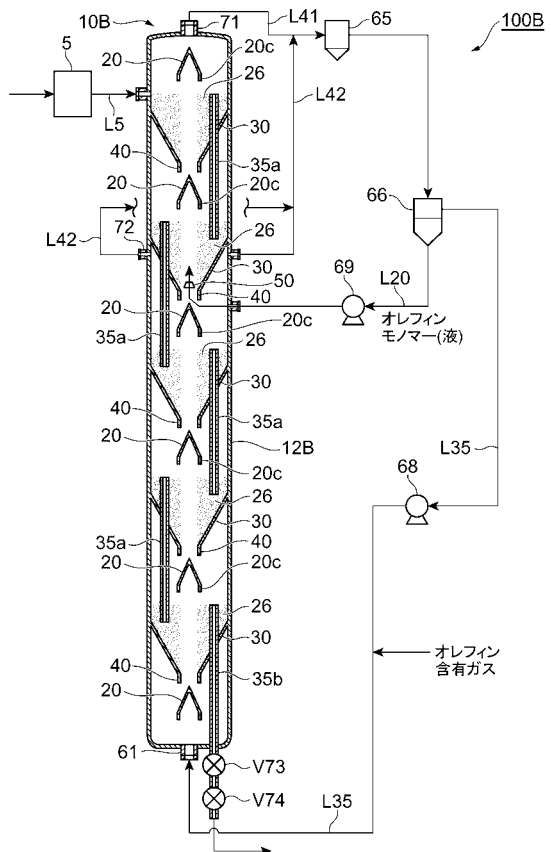


40f ... 隔壁、40g ... 延長管の下端部、46 ... 円筒部材、46a ... アニュラス部、47 ... 閉鎖板、48 ... ガス導入管、100A, 100B ... ポリオレフィン製造システム。

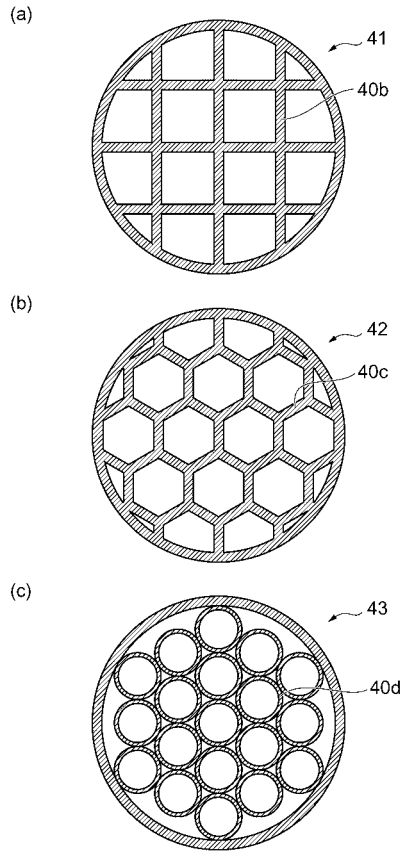
【図1】



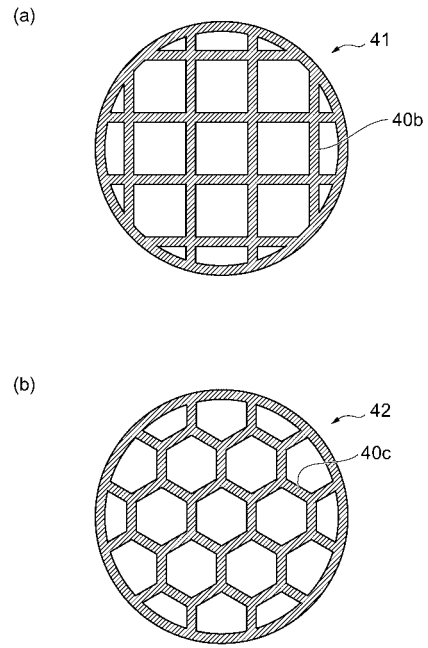
【図2】



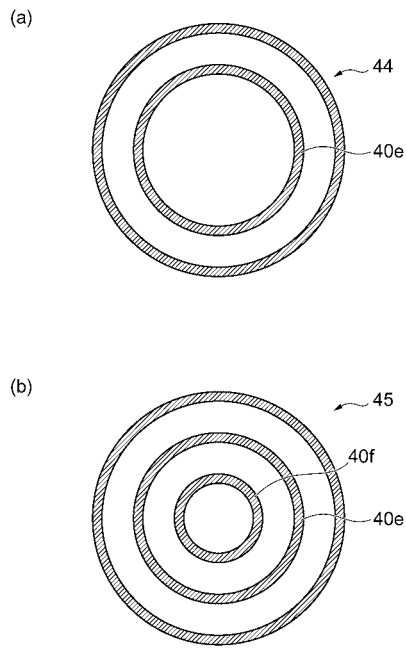
【 図 3 】



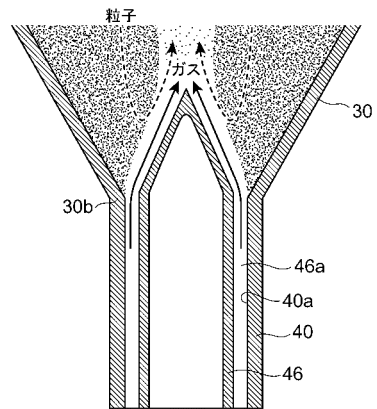
【 図 4 】



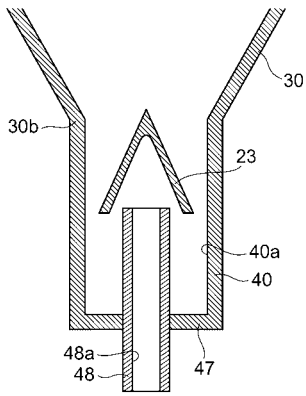
【 図 5 】



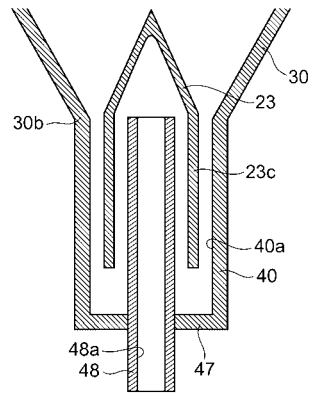
【 図 6 】



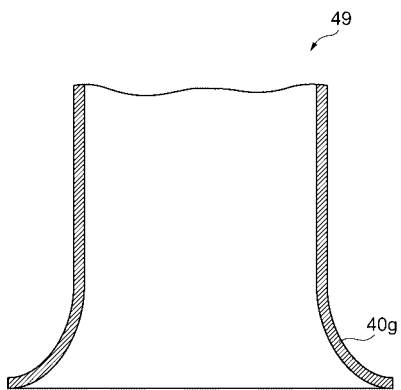
【 図 7 】



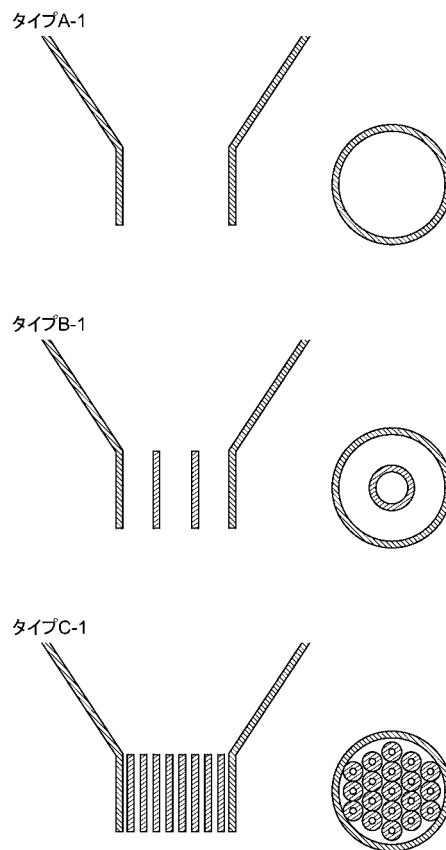
【 図 8 】



【 図 9 】

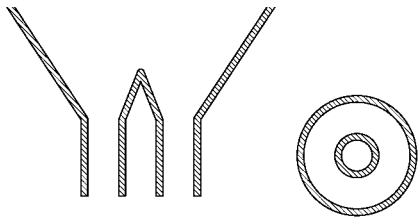


【 図 10 】

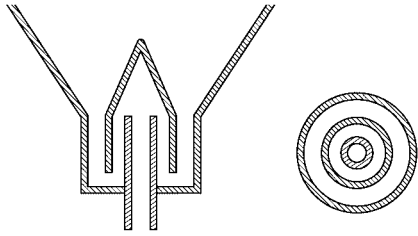


【 図 1 1 】

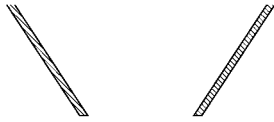
タイプD



タイプE



タイプF-1



フロントページの続き

(72)発明者 上田 博

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4J011 DA01 DA02 DA03 DB01 DB18