(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2010-143972
(P2010-143972A)
(43)公開日　平成22年7月1日(2010.7.1)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 10/00	(2006.01)	C08F 10/00		4J100

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 12 頁）

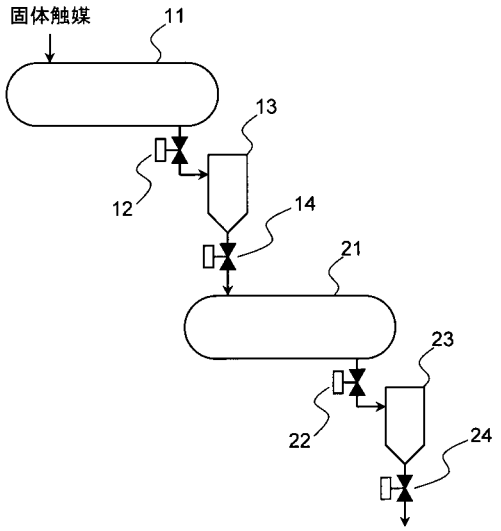
(21)出願番号　特願2008-319949 (P2008-319949)
(22)出願日　平成20年12月16日 (2008.12.16)

(71)出願人　596133485
日本ポリプロ株式会社
東京都港区芝四丁目１４番１号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　光谷　憲治
三重県四日市市東邦町１番地　日本ポリプロ株式会社内

Ｆターム(参考)　4J100 AA02Q AA03P CA01 CA04 FA08 FA09 FA10 FA11 FA22 FA27 FA41 FA47 GC02 GC37 GD19

(54)【発明の名称】ポリオレフィンの製造方法及びその装置

(57)【要約】
【課題】　特に２基以上の複数の重合反応器を直列に接続した多段重合において、インラインで各反応器での重合量とその量比とを正確に把握し、これらを迅速に制御することによって、所望のポリオレフィンを安定的かつ効率的に製造する方法及びその装置の提供。
【解決手段】　少なくとも１つの重合反応器を用いてポリオレフィンを連続気相重合法により製造する方法において
　重合反応器にて生成した重合体を該重合反応器から静電容量式レベル計を備えた中間容器に間歇的に抜出す工程（Ａ）と、抜出された重合体の質量および抜出し間隔を計測する工程（Ｂ）と、計測された質量および抜出し間隔から算出される重合体の抜出し平均質量流量に基づいて該重合反応器中の運転条件を制御する工程（Ｃ）とを含むことを特徴とするポリオレフィンの製造方法及びその装置による。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１つの重合反応器を用いてポリオレフィンを連続気相重合法により製造する方法において、
重合反応器にて生成した重合体を該重合反応器から静電容量式レベル計を備えた中間容器に間歇的に抜出す工程（Ａ）と、抜出された重合体の質量および抜出し間隔を計測する工程（Ｂ）と、計測された質量および抜出し間隔から算出される重合体の抜出し平均質量流量に基づいて該重合反応器中の運転条件を制御する工程（Ｃ）とを含むことを特徴とするポリオレフィンの製造方法。
【請求項２】
前記重合反応器の数が２以上のときは、その数に応じた回数だけ、工程（Ａ）～工程（Ｃ）を順次実施することを特徴とする請求項１に記載のポリオレフィンの製造方法。
【請求項３】
請求項１又は２のいずれか１項に記載の方法を行うためのポリオレフィンの製造装置であって、
オレフィンを用いて気相重合反応を行うための少なくとも１つの重合反応器と、生成した重合体を該重合反応器から間歇的に抜出し、抜出された重合体の質量および抜出し間隔を計測するための静電容量式レベル計を備えた中間容器と、計測された質量および抜出し間隔から算出される重合体の抜出し平均質量流量に基づいて該重合反応器中の運転条件を制御するフィードバック手段とを具備することを特徴とするポリオレフィンの製造装置。
【請求項４】
前記重合反応器の数が２以上のときは、その数に応じた個数の中間容器とフィードバック手段とを具備することを特徴とする請求項３に記載のポリオレフィンの製造装置。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリオレフィンの製造方法及びその装置に関し、特に２基以上の複数の重合反応器を直列に接続した多段重合において、インラインで各反応器での重合量と重合量比率とを正確に把握し、これらを迅速に制御することによって、所望のポリオレフィンを安定的かつ効率的に製造する方法及びその装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
遷移金属成分を含有する固体触媒を用いてオレフィン類、たとえばエチレン、プロピレンなどを重合する方法は広く一般的に知られている。これらのオレフィンの重合方法としては、不活性炭化水素溶媒中で重合を行うスラリー重合法、液化プロピレン等液化単量体中で重合を行うバルク重合法、実質的に液相の不存在下に気相中で重合を行う気相重合法が知られているが、重合触媒活性の向上が達成されてきたことに加え、エネルギーコストやプラント建設コストの観点から有利なこと、さらに、危険物保有量に対する安全確保の面からも、気相重合法が賞用されるに至っている。
【０００３】
気相重合プロセスでは、実質的にモノマーや溶媒などの液体が存在しない状態において、竪型または横型の攪拌槽型反応器や、流動層型反応器が用いられている。反応器系には、連続的にモノマーガス、または、分子量調節剤としての水素が送入され、反応器には連続的に固体触媒成分や助触媒成分などが供給される。重合反応により得られた製品は、通常、粉体の形態として得られ、順次、反応器より抜出されて次工程に送られる。
【０００４】
重合反応は、製品の特性を制御するために、複数の反応器を連続的に接続し、それぞれの反応器で所望の重合条件を起用する、いわゆる多段重合が行われることがある。この場

合、前段の反応器より抜出された製品は、その後、後段の反応器に送られたのち重合反応を継続し、この工程を必要段繰り返すことで最終的な製品となる。一般に、多段重合において、各段で重合されるポリマーのＭＦＲやコモノマー含量などは互いに異なるのが一般的であり、そのため、各段で重合される重合量比率は品質管理上もっとも重要な指標のひとつである。

【０００５】

各段の重合量比率（以下、「量比、重合量比、重量比」等ともいう。）を知る方法としては、これまで、（１）最終製品の分析により各段の重合量比を逆算で求める方法、（２）各段で重合熱の除熱レートなどに基いて重合量を求める方法などが実用上用いられてきた。

【０００６】

（１）の方法は、例えば２段重合法において、前段反応器と後段反応器で大きく物性の異なる重合を行った場合に適用できるものである。例えば、結晶性の著しく異なる重合体を前後段の反応器で製造した場合、特許文献１に開示されている通り、昇温溶出分別法により互いの量比を測定することができる。また、前段と後段で著しく分子量の異なるポリマーを重合した場合、分子量、もしくはその分布を解析することで、各重合量比を求めることが可能である。

しかるに、これらの方法は、各段で重合するポリマーが十分に異なっている場合にのみ適用が可能であり、また、インライン的に値を得ることが困難なため、プロセス制御には用いることができない。

【０００７】

（２）の方法は、予め重合エンタルピーが既知であり、除熱レートが放熱ロスなどの外乱に対して十分精度よく計測ができれば、各段での重合レートの推定が可能となり、場合によっては、これを運転条件にフィードバックして制御を行うことも可能である。

しかし、あらゆる条件下で重合エンタルピーを予め求めておくことは作業上煩雑であり、特に中間試験プラントのように未知の重合反応に対応させることは事実上非常に困難である。また、重合量が小さい反応段や小スケールのプラントでは、必然的にヒートロスの影響が相対的に大きくなり、必要な精度の確保が難しいという問題もある。

【０００８】

一方で、以上のような間接的な方法ではなく、（３）各段から抜出される製品流量から各段の重合量を求める方法も考えることができる。

各段から製品を抜出しながら多段重合反応を行うものとしては、例えば、レベル計を備えた反応器の下方にパージビンを配置し、流量調整弁を介して徐々に製造された粉体を取り出すものがある（特許文献２参照）。

しかし、この方法は、各段から抜出される製品流量を計測するものではなく、反応器内の粉体レベルを計測して流量調整弁の開度をコントロールすることにより、粉体が閉塞することなく効果的に抜出されるものであり、各段の重合量を直接計測し制御することを課題とせず、間接的に各段の重合量を計測できたとしても必要な精度の確保は難しく、重合量の制御も難しいという問題がある。

つまり、（３）の各段から抜出される製品流量を直接計測することにより各段の重合量を求める方法は、物理的にもっとも直接的な方法であるが、反応器から抜出される粉体質量を精度良く計測する流量計が存在せず、実用化がなされていなかった。

【０００９】

以上のように、連続重合における各反応器での重合量比を求める方法において満足できるものは存在しておらず、特に３段重合以上の多段重合において各反応器での重合量比を簡便に精度よく計測し、かつ、これをプロセス制御に用いることのできる方法が切望されていた。

【００１０】

【特許文献１】特開平９－２７８８４７号公報

【特許文献２】特開２０００－２７３１０４号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、特に２基以上の複数の重合反応器を直列に接続した多段重合において、インラインで各反応器での重合量とその量比とを正確に把握し、これらを迅速に制御することによって、所望のポリオレフィンを安定的かつ効率的に製造する方法及びその装置を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、重合反応器から抜出される生成された重合体の量を特定のレベル計を用いて計測することによって、実用上十分な精度で、各反応器での重合量とその量比とを用いた運転制御が可能となり、所望のポリオレフィンを安定的かつ効率的に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【００１３】
すなわち、本発明の第１の発明によれば、少なくとも１つの重合反応器を用いてポリオレフィンを連続気相重合法により製造する方法において、
重合反応器にて生成した重合体を該重合反応器から静電容量式レベル計を備えた中間容器に間歇的に抜出す工程（Ａ）と、抜出された重合体の質量および抜出し間隔を計測する工程（Ｂ）と、計測された質量および抜出し間隔から算出される重合体の抜出し平均質量流量に基づいて該重合反応器中の運転条件を制御する工程（Ｃ）とを含むことを特徴とするポリオレフィンの製造方法が提供される。
【００１４】
また、本発明の第２の発明によれば、第１の発明において、前記重合反応器の数が２以上のときは、その数に応じた回数だけ、工程（Ａ）～工程（Ｃ）を順次実施することを特徴とするポリオレフィンの製造方法が提供される。
【００１５】
また、本発明の第３の発明によれば、第１又は２の発明の方法を行うためのポリオレフィンの製造装置であって、
オレフィンを用いて気相重合反応を行うための少なくとも１つの重合反応器と、生成した重合体を該重合反応器から間歇的に抜出し、抜出された重合体の質量および抜出し間隔を計測するための静電容量式レベル計を備えた中間容器と、計測された質量および抜出し間隔から算出される重合体の抜出し平均質量流量に基づいて該重合反応器中の運転条件を制御するフィードバック手段とを具備することを特徴とするポリオレフィンの製造装置が提供される。
【００１６】
また、本発明の第４の発明によれば、第３の発明において、前記重合反応器の数が２以上のときは、その数に応じた個数の中間容器とフィードバック手段とを具備することを特徴とするポリオレフィンの製造装置が提供される。
【発明の効果】
【００１７】
本発明のポリオレフィンの製造方法及びその装置によれば、最終的に得られた製品を分析することや、重合熱の除熱レートから重合量を推定するなどの間接的な方法によらずして、直接的にそれぞれの反応器からの平均抜出量や各反応器での重合量、および各反応器での重合分率をインラインで計測することができる。さらに、これらの値から、各反応器の重合条件等の運転条件へフィードバックを行うことで、所望のポリオレフィンを安定的かつ効率的に製造する運転を行うことが可能となる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１８】
１．重合反応器
本発明を適用するオレフィンの気相重合プロセスとしては、流動層反応器を用いるもの

や、攪拌機を備えた槽型反応器などを使用することができる。
流動層反応器では、竪型のベッセルに製品粉体を収容し、下部に備えた分散板を通じてモノマーを含んだガスを流通し、流動層条件下にて運転を行う方式である。反応器上部より取り出されたガスは、熱交換器や循環ガス圧縮機などを経て反応器に循環導入されるようになっている。また、流動層反応器には、攪拌機を備えることで、製品粉体やガスの混合状態を制御したり、反応器壁面のシーティング物の生成抑制を意図する場合もある。
一方、攪拌機を備えた槽型反応器としては、竪型ベッセルを用いる場合と、横型ベッセルを用いる場合が知られている。流動層の場合には、流動ガスにより均一な重合熱の除熱が期待できるが、この形式の反応器の場合にはガスによる顕熱除熱の寄与が少ないため、触媒に不活性な炭化水素溶媒や液化モノマーを重合粉体に噴霧、蒸発潜熱により除熱することが行われている。
本発明では、これらの気相重合反応器の種類や形態、および使用する固体触媒成分によらず、いずれの反応器も好適に使用することができる。また、２基以上の反応器を直列に接続して運転を行う、いわゆる多段重合に適用する場合にも、いずれの反応器も制約なく適用することができる。
【００１９】
また、各重合反応器には、通常、生成した重合体を中間容器に抜出すための抜出弁が備えられる。さらに、抜出弁は、後述するフィードバック手段と接続され、抜出弁の開閉の制御等により抜出し流量が制御できるものであってもよい。
【００２０】
２．中間容器
本発明において用いられる中間容器は、各反応器から生成した重合体を間歇的に中間容器に抜出し、上記生成した重合体の質量を計測するための静電容量式レベル計を備えたものであれば、いずれも制限なく使用することができる。
また、中間容器には、通常、抜出された重合体を取り出したり次段の反応器に移送するための抜出弁が備えられる。さらに、抜出弁は、後述するフィードバック手段と接続され、抜出弁の開閉の制御等により抜出し流量が制御できるものであってもよい。
【００２１】
３．静電容量式レベル計
次に本発明で用いるレベル計について説明する。上述のとおり、中間容器に設置でき、必要十分な計測精度を有するレベル計であれば問題なく用いることができるが、次に述べる理由から、静電容量式レベル計が、最も好適に用いることができる。
中間容器において粉体である重合体の質量を計測するという目的からして、もっとも一般的に考えられるのは、中間容器にロードセルを備える方法が挙げられる。しかるに、オレフィンの重合は１ＭＰａＧを越える高い圧力条件下にて行われるのが通常であり、中間容器に接続される配管は肉厚の金属配管を用いることとなり、受け入れた製品質量に感度を求めることは事実上できない。また、放射線レベル計などの起用も考えられるが、受け入れる粉体の嵩密度が製造する粉体や用いる触媒によって一定ではないため、容器全体に収容される製品粉体質量を安定的に計測できるとは言いがたい。以上に対して、静電容量式レベル計であれば、容器内部に挿入すべきセンサー部位は極めてシンプルであり、粉体の流動を阻害する懸念も小さく、原理的に容器全体に収容された製品粉体質量を反映した出力が期待できる。
【００２２】
図１に、静電容量式レベル計の一態様として、センサープローブに金属棒を用いた場合の構成を示した。以下、その詳細について説明する。
図１において、符号１は反応器からの抜出しラインに設置する中間容器を示し、中間容器１と検出プローブ２は、絶縁ガスケット３によって互いに絶縁されている。制御演算部１０は、中間容器１に交流電源を供給する発振器６、検出プローブ２から交流信号を受信する差動増幅器７、及び、差動増幅器７の出力電圧から粉体質量を演算する演算器９から構成されている。発振器６及び差動増幅器７は、本発明の粉体質量測定装置における静電

容量測定部を構成する。検出プローブ２と、制御演算部１０の差動増幅器７との間は、シールド芯線４によって接続される。中間容器１から延びる一方のシールド芯線４には、発振器６から交流電源が入力され、他方の検出プローブ２から延びるシールド芯線４は差動増幅器７の反転端子に接続される。差動増幅器７の非反転端子は、シールド（網線）５に接続される。差動増幅器７の出力端子と、その反転端子との間には、帰還コンデンサ８が接続される。差動増幅器７の出力は、演算器９に入力される。

【００２３】

前記粉体質量測定装置において、発振器６の出力電流をE_iとし、一対の検出プローブ（１と２）によって形成される静電容量をC_X、帰還コンデンサ８の容量をC_Cとすると、差動増幅器７の出力端子に現れる出力電力E_0は、次式で与えられる。

【００２４】

【数１】

$$E_0 = \frac{C_X}{C_C} \times E_i \qquad （式１）$$

【００２５】

一般に、粉体は気体よりも大きな比誘電率を有することから、一対の検出プローブ（１と２）間の粉体質量に比例して、出力電圧E_0が変化する。ここで、予め実測によって、出力電圧E_0と容器内粉体質量との関係を求めておけば、差動増幅器７からの出力電圧E_0に基いて容器内の粉体質量を求めることができる。このような粉体質量測定装置では、容器内の粉体の流動状態が変化して、見かけ上の粉面が上昇または下降しても、一対の検出プローブ（１と２）間に形成される静電容量はその質量によって定まることが期待できる。したがって、本実施態様例に示した粉体質量測定装置は、粉体の流動状態の如何にかかわらず、容器内の質量を正確に測定することが可能となる。

【００２６】

４．フィードバック手段

フィードバック手段は、計測された質量および抜出し間隔から算出される重合体の抜出し平均質量流量に基づいて該重合反応器中の運転条件を制御する手段である。

この場合の運転条件とは、反応器へ供給する触媒やモノマー原料の流量、および反応器の温度や圧力、平均滞留時間、反応制御剤の供給量などが挙げられる。これらの運転条件を制御するフィードバック手段は、運転条件を制御する手段であれば、どのようなものであってもよい。

【００２７】

例えば、上記運転条件が単一の重合反応器へ供給する触媒流量である場合には、運転条件を制御するフィードバックは、一例として、以下のように行うことができる。通常、連続気相重合におけるポリオレフィンの製造は、反応器に保有される製品の質量を一定にするよう排出系が制御される。従って、定常条件が成立していれば、重合体の抜出し平均質量流量は、前段反応器から受け入れた質量流量に当該反応器で生産されたレートを加算したものに等しいと見なすことができる。一方、それぞれの反応器で生産されるレートは、反応器の温度や圧力、滞留時間などの反応環境で決定する固有の重合活性（単位：ｋｇ／ｇ触媒）に供給触媒量（単位：ｇ触媒／ｈ）を乗じたものとなる。したがって、計測された抜出し平均質量流量から供給する触媒流量へ制御ループを構成することにより、所望の抜出し平均流量にフィードバックを行うことができる。

【００２８】

また、上記運転条件が反応制御剤の供給量である場合には、上記フィードバックは次のように行うことができる。ポリオレフィンの気相重合において、所望の重合レートや多段

重合における重合量比に調節をすることを目的に、重合反応を制御する助剤を供給する場合が知られている。上述のとおり、反応器からの抜出し平均質量流量の値は、当該反応器における反応量に関与していることから、この値を反応制御剤の供給量にフィードバックを構成することにより、制御が可能となる。

【００２９】

また、前記重合反応器の数が２以上のときは、その数に応じた個数の中間容器とフィードバック手段とを具備してもよく、複数設置されたフィードバック手段により、同時に複数の運転条件を制御してもよい。また、上記フィードバック手段は、互いに接続され、相互的に機能することにより、運転条件の制御が行われても良い。

【００３０】

５．本発明の工程（Ａ）～（Ｃ）

本発明のポリオレフィンの製造方法は、以下に説明する工程（Ａ）～（Ｃ）を順次実施することにより構成される。

【００３１】

工程（Ａ）は、重合反応器にて生成した重合体を該重合反応器から静電容量式レベル計を備えた中間容器に間歇的に抜出す工程である。

重合反応器、中間容器及び静電容量式レベル計については、上述したとおりである。これらを用いて、例えば、横型気相反応器にて重合体を生成し、これを該横型反応器から静電容量式レベル計を備えた中間容器に、抜出弁を操作して、間歇的に抜出す工程である。

【００３２】

工程（Ｂ）は、抜出された重合体の質量および抜出し間隔を計測する工程である。ここでは、工程（Ａ）に引き続き、中間容器にて、工程（Ａ）で間歇的に抜出された重合体の質量を、静電容量式レベル計を用いて、抜出しのそれぞれの回について計測し、同時に、抜出し間隔を計測する。

【００３３】

工程（Ｃ）は、計測された質量および抜出し間隔から算出される重合体の抜出し平均質量流量に基づいて該重合反応器中の運転条件を制御する工程である。

この工程において、運転条件の制御としては、上述したとおり、反応器へ供給する触媒やモノマー原料の流量、および反応器の温度や圧力、平均滞留時間、反応制御剤の供給量などが挙げられ、例えば、反応制御剤の供給量を制御した場合、当該反応器における重合レートを所望の値となるよう運転することが可能となる。

また、反応器で生成する重合体の抜出し平均質量流量を制御した場合、後述する式により、所望の重合体を製造する運転を行うことが可能となる。具体的には、工程（Ｃ）は、工程（Ｂ）により計測された質量及び抜出間隔から、重合体の抜出し平均質量流量を、例えばｋｇ／ｈといった単位にて算出し、後述する式を用いて、所望の段における重合体のポリオレフィン全体に対する重量分率（単位：ｗｔ％）を算出した後、運転条件のうち、任意の段の抜出し平均質量流量を変化させる制御を行い、所望の重量分率をもつポリオレフィンを得る工程である。

【００３４】

また、前記重合反応器の数が２以上のときは、その数に応じた回数だけ、工程（Ａ）～工程（Ｃ）を順次実施する。例えば、重合反応器の数が２のときは、第１反応器及び第１中間容器を用いて工程（Ａ）、工程（Ｂ）、工程（Ｃ）をこの順で実施し、引き続き、第２反応器及び第２中間容器を用いて工程（Ａ）、工程（Ｂ）、工程（Ｃ）をこの順で実施する。

【００３５】

本発明は、主として、反応器からの製品抜出し流量をインラインで求める方法及びその装置を提供するものである。以下、実際の実施態様に基き、図２を用いて本発明を説明する。

図２に、横型気相反応器を２基備えた２段重合プロセスの概略フローシートを示す。攪拌機を備えた第１反応器１１には、連続的にモノマーガスとともに固体触媒成分が供給さ

れ、製品として重合された粉体は、順次、第１反応器抜出弁１２を経由して、第１中間容器１３に送られる。第１反応器１１には、重合粉体の量を計測するシステムを有しており、一定量となったことを検知して、第１反応器抜出弁１２が開放される。第１中間容器１３では、モノマーガスをパージしたり、更に次工程へ粉体を圧送するためにより高い圧力のガスを供給する操作を行う。第１中間容器に受け入れられた製品粉体は、第１反応器抜出弁を閉止したのち、第１中間容器抜出弁１４を開放することで、次工程である第２反応器２１に送られる。このように、実際には間歇的に中間容器に製品粉体を受入れ、これを次工程に送る操作を行うため、完全な連続的な粉体抜出しとはなっていない。第２反応器２１では、第１反応器１１と異なる運転条件を採用することが可能であり、例えば、重合体の分子量やコモノマー量を相互に変えた製品を製造することが可能である。第２反応器２１からの製品粉体の抜出しも、第１反応器１１と同様にして、第２中間容器２３と抜出弁２２および２４を操作することで行われる。

【００３６】

このような２段重合を行う場合、所望の製品を得るためには、第１反応器１１と第２反応器２１で重合されるそれぞれの量比を知り、それを運転において制御することが必要である。本発明によれば、第１中間容器１３と、第２中間容器２３に、製品質量を計量できる静電容量式レベル計を付与することで、これらの値をインラインで計測し、さらに、運転条件への反映が可能となる。すなわち、上述のとおり、中間容器への抜出は間歇的であるため、ある一定時間に実質的に中間容器に受け入れた質量から、平均的な抜出し流量の決定が可能となる。この抜出し流量が、それぞれの反応器について把握することが可能であるから、例えば、最終製品中における、第２反応器にて重合された重量分率は、次のように求められる。

【００３７】

【数２】

$$f_2 = \frac{R_2 - R_1}{R_2} \times 100 \qquad \text{（式２）}$$

【００３８】

ここで、f_2は第２反応器にて重合された重量分率（単位：ｗｔ％）、R_1は第１反応器から抜出される平均製品流量（単位：ｋｇ／ｈ）、R_2は第２反応器から抜出される平均製品流量（単位：ｋｇ／ｈ）、をそれぞれ示すものとする。

【００３９】

ところで、これらの気相重合反応器では、内部に存在する製品粉体の量を何らかの方法で検出し、これを一定にするよう抜出すことで連続運転を行う。通常、反応器からの製品粉体の取り出しは、その流量を安定に制御することが技術的に困難であるため、弁操作により間歇抜出しを行う事が行われている。このような製品の平均抜出流量は、反応器内での平均滞留時間や、反応器を２基以上用いる多段重合における各段重合量比に影響するパラメータであり、運転制御上重要である。

【００４０】

従って、本発明による方法及び装置によれば、最終的に得られた製品を分析することや、重合熱の除熱レートから重合量を推定するなどの間接的な方法によらずして、直接的にそれぞれの反応器からの平均抜出量や各反応器での重合量および各反応器での重合分率をインラインで計測することができる。さらに、これらの値から、各反応器の重合条件等の運転条件へフィードバックを行うことで、所望の重合体を製造する運転を行うことが可能となる。

【００４１】

なお、以上説明した態様は、本発明の一態様を示したものであって、本発明は、前記した実施形態に限定されるものではなく、本発明の構成を備え、目的及び効果を達成できる範囲内での変形や改良が、本発明の内容に含まれるものであることはいうまでもない。また、本発明を実施する際における具体的な構造及び形状等は、本発明の目的及び効果を達成できる範囲内において、他の構造や形状等としても問題はない。

例えば、前記した態様では、重合反応器と中間容器とからなる一連の機器が２セット直列に配置された２段重合プロセスの例であるが、重合反応器と中間容器とからなる一連の機器が３セット直列に配置された３段重合プロセスであってもよい。

【実施例】

【００４２】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。なお、実施例で用いた測定方法は以下の通りである。

【００４３】

１．測定方法

（１）重量分率

実施例１及び２において、重合反応器を２基備える２段重合プロセスにおいて、最終製品中における、第２反応器にて重合された重量分率は、以下の式によって求めた。

【００４４】

【数３】

$$f_2 = \frac{R_2 - R_1}{R_2} \times 100 \qquad \text{（式２）}$$

【００４５】

ここで、f_2は第２反応器にて重合された重量分率（単位：ｗｔ％）、R_1は第１反応器から抜出される平均製品流量（単位：ｋｇ／ｈ）、R_2は第２反応器から抜出される平均製品流量（単位：ｋｇ／ｈ）、をそれぞれ示すものとする。

【００４６】

（２）昇温溶出分別法による重量分率

特開平９－２７８８４７に開示されている方法により測定した。

【００４７】

（実施例１）

マグネシウム担持型触媒を用いて、プロピレン系ブロック共重合体の重合を行った。基本的な反応器の構成は図２に示したものを用いた。すなわち、第１反応器、第２反応器とも、攪備えた内容積１００リットルの横型重合反応器を用い、第１反応器では、プロピレンホモポリマーの重合を、第２反応器ではプロピレン－エチレン共重合体の重合を行った。それぞれの反応器からの製品粉体は、反応器内のレベルが５０％に保持されるよう中間容器へ間歇的に抜出した。また、それぞれの中間容器には、静電容量式レベル計を備え、受け入れた製品粉体の質量がインラインで監視できるよう構成した。

第１反応器の運転条件としては、反応温度６０℃、反応圧力２．１ＭＰａＧとし、プロピレンホモポリマーを重合した。第２反応器の運転条件としては、温度５５℃、反応圧力１．９ＭＰａＧ、反応ガスのエチレン／プロピレン比（モル比）０．３９とし、プロピレン－エチレン共重合体を重合した。

静電容量式レベル計を用いて、各反応器からの平均抜出しレートを算出したところ、第１反応器からの抜出しが１４ｋｇ／ｈ、第２反応器からの抜出しが２２ｋｇ／ｈであった。これらの結果より、最終製品中のプロピレン－エチレン共重合体の重量分率は式２より

、３６．４ｗｔ％と求められる。
一方、最終製品サンプルを用いて、昇温溶出分別法によるプロピレン－エチレン共重合体の重量分率を求めたところ、３４ｗｔ％となり、式２より求めた値とよく一致した。
【００４８】
（実施例２）
実施例１の運転中に、最終製品中のプロピレン－エチレン共重合体の重量分率を４０．０ｗｔ％とするために、第２反応器からの抜出しを２３ｋｇ／ｈとなるように第２反応器から中間容器へ重合体を抜出す抜出弁を調整した以外は、実施例１と同様にして引き続き運転を行い、最終製品を得た。
一方、上記最終製品サンプルを用いて、昇温溶出分別法によるプロピレン－エチレン共重合体の重量分率を求めたところ、３９ｗｔ％となり、目的の重量分率をもった最終製品を迅速・効率的に製造することができた。
【００４９】
（比較例１）
実施例１で得られた最終製品サンプルを赤外線吸収スペクトル分析より求めたプロピレン－エチレン共重合体（第２反応器で重合した成分）中のエチレン含量は、３５ｗｔ％であった。当該気相重合において、プロピレンの重合エンタルピーが５８０ｋｃａｌ／ｋｇ、エチレンの重合エンタルピーが９３０ｋｃａｌ／ｋｇであることを用いると、エチレン含量３５ｗｔ％のプロピレン－エチレン共重合体の重合エンタルピーは相加平均により７０３ｋｃａｌ／ｋｇと推定できる。第１重合反応系の冷却水条件から計算した除熱負荷は、５８００ｋｃａｌ／ｈであった。この値と、ホモポリマーの重合エンタルピー５８０ｋｃａｌ／ｋｇを用いると、第１反応器での重合レートは、１０ｋｇ／ｈと計算される。一方、第２重合反応系の冷却水条件から計算した除熱負荷は、２８００ｋｃａｌ／ｈであった。この値と、当該プロピレン－エチレン共重合体の重合エンタルピー７０３ｋｃａｌ／ｋｇを用いると、第２反応器での重合レートは、４．０ｋｇ／ｈと計算される。これらの値は、静電容量式レベル計から求めた抜出しレート（第１反応器：１４ｋｇ／ｈ、第２反応器：８ｋｇ／ｈ）から、大きく相違することが認められる。また、除熱負荷より求めたプロピレン－エチレン共重合体の重量分率は、２８．６ｗｔ％となり、昇温溶出分別法により分析した値と大きく異なるものであった。
【００５０】
３.評価
以上より明らかなように、本発明の製造方法及び装置によらない比較例１においては、最終製品の重量分率は昇温溶出分別法による実測値と大きく異なるのに比べて、本発明の製造方法及び装置による実施例１においては、それぞれの気相重合反応器からの抜出量の把握により求められる最終製品中の各反応器での重合体比率は昇温溶出分別法による重合体比率の実測値とよく一致した。さらに、実施例２においては、所望の重合体比率を持つ最終製品を得るために、実施例１の運転に引き続き、運転条件を調整して運転することにより、迅速に所望の重合体比率を持つ最終製品を得ることが可能であることが明らかになった。
したがって、本発明の製造方法及び装置は、インラインで各反応器での重合量とその量比とを正確に把握し、これらを迅速に制御することによって、所望のポリオレフィンを安定的かつ効率的に製造する方法及びその装置であるという点で、大きな技術的意義を持つことが明らかである。
【産業上の利用可能性】
【００５１】
本発明のポリオレフィンの製造方法及びその装置によれば、最終的に得られた製品を分析することや、重合熱の除熱レートから重合量を推定するなどの間接的な方法によらずして、直接的にそれぞれの反応器からの平均抜出量や各反応器での重合量、および各反応器での重合分率をインラインで計測することができる。さらに、これらの値から、各反応器の重合条件等の運転条件へフィードバックを行うことで、所望のポリオレフィンを安定的

かつ効率的に製造する運転を行うことが可能にし、産業上大いに有用である。

【図面の簡単な説明】

【００５２】

【図１】図１は、本発明の製造方法及び装置に用いる静電容量式レベル計の一態様を示す概略図である。

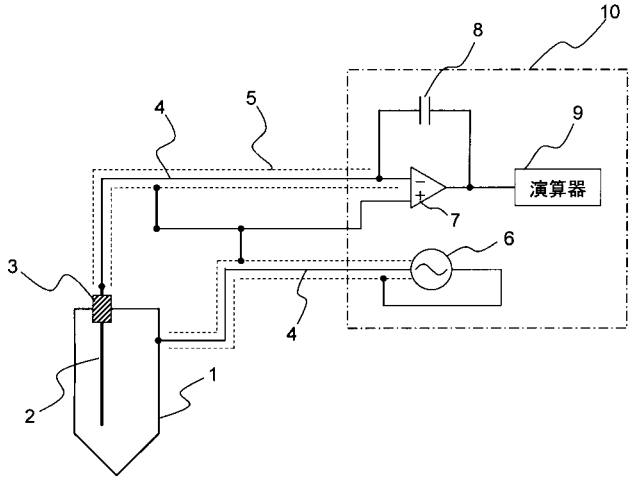
【図２】図２は、本発明の製造方法及び装置の一態様である横型気相反応器を２基備えた２段重合プロセスのフローシートを示す概略図である。

【符号の説明】

【００５３】

１　中間容器
２　検出プローブ
３　絶縁ガスケット
４　シールド芯線
５　シールド（網線）
６　発信機
７　差動増幅器
８　帰還コンデンサ
９　演算器
１０　制御演算部
１１　第１反応器
１２　第１反応器抜出弁
１３　第１中間容器
１４　第１中間容器抜出弁
２１　第２反応器
２２　第２反応器抜出弁
２３　第２中間容器
２４　第２中間容器抜出弁

【図１】



【図２】

