(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7662835号
(P7662835)

(45)発行日　令和7年4月15日(2025.4.15)

(24)登録日　令和7年4月7日(2025.4.7)

(51)国際特許分類		FI		
C08F 2/34 (2006.01)		C08F	2/34	
C08F 10/00 (2006.01)		C08F	10/00	510
B01J 19/24 (2006.01)		B01J	19/24	Z
B01J 20/10 (2006.01)		B01J	20/10	D
B01J 20/02 (2006.01)		B01J	20/02	Z

請求項の数　9　（全18頁）

(21)出願番号　特願2023-570189(P2023-570189)
(86)(22)出願日　令和4年5月17日(2022.5.17)
(65)公表番号　特表2024-517959(P2024-517959A)
(43)公表日　令和6年4月23日(2024.4.23)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/063256
(87)国際公開番号　WO2022/243278
(87)国際公開日　令和4年11月24日(2022.11.24)
審査請求日　令和5年11月18日(2023.11.18)
(31)優先権主張番号　21174311.7
(32)優先日　令和3年5月18日(2021.5.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　500289758
バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベーハー
ドイツ連邦共和国ヴェッセリング５０３　８９，ブリューレル・シュトラーセ　６０
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤 聡明
(74)代理人　100167106
弁理士　倉脇 明子
(74)代理人　100194135
弁理士　山口 修
(74)代理人　100206069
弁理士　稲垣 謙司
(74)代理人　100185915
弁理士　長山 弘典

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　分析用ガス状サンプルを抜き取ることを含むオレフィンポリマーを調製するためのプロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

オレフィンポリマーを調製するためのプロセスであって、

固体粒子重合触媒、有機金属化合物、およびオレフィンまたはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとの組み合わせを、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置に供給するステップと、

前記重合触媒および前記有機金属化合物の存在下、２０～２００℃の温度および０．１ＭＰａ～２０ＭＰａの圧力下で、前記オレフィンを単独重合させるか、または前記オレフィンと前記１種以上の他のオレフィンとを共重合させるステップと、

前記重合装置からガス状ストリームを抜き取るステップと、

前記有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床に前記ガス状ストリームを通過させるステップと、

前記ガス状ストリームのサンプルを分析するための分析装置に前記ガス状ストリームのサンプルを供給するステップとを含み、

前記ガス状ストリームのサンプルを分析して得られた結果が、オレフィンポリマーを調製するためのプロセスを制御するためのコントローラに測定信号として供給される、プロセス。

【請求項２】

前記分析装置はガスクロマトグラフであり、および／または前記重合装置から抜き取られたガス状ストリームは、１Ｎｌ／ｈ～５０００Ｎｌ／ｈの流量で前記重合装置から抜き

取られた連続ガス状ストリームである、請求項１に記載のプロセス。
【請求項３】
前記有機金属化合物はアルキルアルミニウムであり、および／または、
前記粒子状固体は、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、若しくはチタン元素の酸化物またはカルシウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、若しくはチタン元素の混合酸化物であるか、または前記粒子状固体はZrO_2またはB_2O_3である、請求項１又は２に記載のプロセス。
【請求項４】
前記有機金属化合物と反応する前記粒子状固体の表面の化学基は、ＯＨ基であり、および／または、前記粒子状固体は、湿度インジケータを備えたシリカゲルである、請求項１又は２に記載のプロセス。
【請求項５】
２つ以上の前記ガス状ストリームを前記重合装置の異なる位置で抜き取り、次いで、２つ以上の前記ガス状ストリームの一部または全部のサンプルをそのサンプルを分析するための１つの前記分析装置に供給するか、または、２つ以上の前記ガス状ストリームの一部または全部が、前記重合装置から抜き取られた１つの前記ガス状ストリームのサンプルのみが提供される専用の分析装置でそれぞれ分析される、請求項１又は２に記載のプロセス。
【請求項６】
前記粒子状固体床は、５０ｃｍ^3～１００００ｃｍ^{3}の容積を有する容器に収容され、前記粒子状固体床は、直径が６ｍｍ～１００ｍｍのパイプと、前記パイプに前記ガス状ストリームを導入するための入口と、前記パイプからガス状ストリームを抜き取るための出口とを含む容器内に収容され、前記入口と前記出口との間の距離が、０．２ｍ～１０ｍである、請求項１又は２に記載のプロセス。
【請求項７】
前記容器は、前記パイプに前記粒子状固体床を導入するための前記パイプの一端にある第１弁と、前記パイプから前記粒子状固体床を除去するための前記パイプの他端にある第２弁とをさらに含み、および／または
前記パイプの前記入口および前記出口には、前記粒子状固体床を前記パイプ内に保持するために、３５μｍ～２ｍｍのメッシュサイズを有するスクリーンが設けられている、請求項６に記載のプロセス。
【請求項８】
直径が６ｍｍ～１００ｍｍのパイプと、前記パイプにガス状ストリームを導入するための入口と、前記パイプから前記ガス状ストリームを抜き取るための出口と、前記パイプに粒子状固体床を導入するための前記パイプの一端にある第１弁と、前記パイプから前記粒子状固体床を除去するための前記パイプの他端にある第２弁とを含み、前記パイプの前記入口および前記出口には、３５μｍ～２ｍｍのメッシュサイズを有するスクリーンが設けられており、前記入口と前記出口との間の距離が０．２ｍ～１０ｍである、容器。
【請求項９】
固体粒子重合触媒および有機金属化合物の存在下、２０～２００℃の温度および０．１ＭＰａ～２０ＭＰａの圧力下で、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置中で、オレフィンを単独重合させるか、またはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとを共重合させることを含む、オレフィン重合プロセスを制御する方法であって、
－　前記重合装置からガス状ストリームを抜き取るステップと、
－　前記有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床に前記ガス状ストリームを通過させるステップと、
－　ガス状サンプルを分析するための分析装置に前記ガス状ストリームのサンプルを供給するステップと、
－　前記サンプルを分析し、前記重合装置内の条件に関する情報を取得するステップと、
－　前記サンプルを分析して得られた情報に基づいて、前記重合装置内の重合条件を所定値に適合させるステップと、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、オレフィンポリマーを調製するためのプロセスを提供する。本開示は、特に、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置からガス状サンプルを抜き取り、分析装置に供給するオレフィンポリマーを調製するためのプロセスを提供する。
【背景技術】
【０００２】
ポリエチレンは広く使用されている市販のポリマーである。ポリオレフィンを製造するための適切なプロセスには、固体重合触媒と助触媒および／または捕集剤としての有機金属化合物の存在下での懸濁重合プロセスおよび気相重合プロセスが含まれる。懸濁重合は、通常、撹拌槽反応器またはループ反応器で行われる。気相重合を行うのに好適な反応器は、例えば、流動床反応器、撹拌気相反応器、または互いに接続された２つの異なる気相重合ゾーンを有するマルチゾーンループ反応器である。例えば、流動床反応器およびマルチゾーンループ反応器シリーズにおけるオレフィンの重合は、ＥＰ３５２４３４３Ａ１、ＷＯ　２０１８／１１５２３６Ａ１およびＷＯ　２０１６／１５０９９７Ａ１に開示されている。
【０００３】
重合反応を制御するには、重合反応器内の反応混合物の組成、または重合反応器を組み合わせて使用する場合は各重合反応器内の反応混合物の組成に関する情報が必要である。これは、一般に、重合反応器または重合反応器の組み合わせ、または気相が存在する重合装置の１つの装置からガス状サンプルを抜き取り、ガス状サンプルの組成を例えばガスクロマトグラフで分析することによって達成される。米国特許第４,４６９,８５３号は、ガスクロマトグラフィーによってそれらの特性を決定するパラメータを検出し、検出されたパラメータに対応する信号を生成し、それらの信号を所定の値と比較し、パラメータを制御することによって、所定の特性を有するポリオレフィンを調製するためのプロセスを開示している。米国特許第２０１２／０２８３３９５　Ａ１号は、気相重合反応器システムおよびループスラリー重合反応器システムを開示しており、各反応器システムは、反応器内の反応条件を制御および／または監視するために使用可能な測定システムを含む。この文献は、ガス状サンプルの組成を決定するための分析装置が、ガスクロマトグラフ、質量分析計、またはラマンプローブなどのクロマトグラフ分析装置であり得ることを開示している。
【０００４】
ガス分析の品質を向上させ、分析機器の寿命を延ばすために、ガス状サンプルは分析装置に供給される前に頻繁にフィルタを通過する。例えば、米国特許第３,５５６,７３０号は、そのようなフィルタがガラス繊維で満たされたチャンバまたは紙要素を使用するフィルタであり得ることを開示している。しかしながら、オレフィン重合反応器から採取されたサンプルのガス成分の分析では信頼性の低い結果が生じることが多く、分析装置の再校正やサンプル分注装置の洗浄が必要となる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
したがって、重合反応器内の反応混合物の組成を確実に測定することができ、分析装置のメンテナンスコストを低減することができる、オレフィンポリマーを調製するための改良プロセスを提供することが求められている。
【０００６】
本開示は、オレフィンポリマーを調製するためのプロセスであって、
固体粒子重合触媒、有機金属化合物、およびオレフィンまたはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとの組み合わせを、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置に供給するステップと、

重合触媒および有機金属化合物の存在下、２０～２００℃の温度および０．１ＭＰａ～２０ＭＰａの圧力下で、オレフィンを単独重合させるか、またはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとを共重合させるステップと、
重合装置からガス状ストリームを抜き取るステップと、
有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床にガス状ストリームを通過させるステップと、
ガス状ストリームのサンプルを分析するための分析装置にガス状ストリームのサンプルを供給するステップと、を含み、前記ガス状ストリームのサンプルを分析して得られた結果が、オレフィンポリマーを調製するためのプロセスを制御するためのコントローラに測定信号として供給される、プロセスを提供する。

【０００７】
いくつかの実施形態では、分析装置はガスクロマトグラフである。

【０００８】
いくつかの実施形態では、有機金属化合物はアルキルアルミニウムである。

【０００９】
いくつかの実施形態では、粒子状固体は、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、もしくはチタン元素の酸化物または混合酸化物であるか、または、粒子状固体は、ZrO_2またはB_2O_3である。

【００１０】
いくつかの実施形態では、有機金属化合物と反応する粒子固体表面の化学基は、ＯＨ基、吸着水または歪んだＳｉ－Ｏ－Ｓｉブリッジである。

【００１１】
いくつかの実施形態では、粒子状固体は、湿度インジケータを備えたシリカゲルである。

【００１２】
いくつかの実施形態では、重合装置から抜き取られたガス状ストリームは、１Ｎｌ／ｈ～５００Ｎｌ／ｈの流量で重合装置から抜き取られた連続ガス状ストリームである。

【００１３】
いくつかの実施形態では、分析装置には、一定間隔でガス状ストリームサンプルが提供される。

【００１４】
いくつかの実施形態では、２つ以上のガス状ストリームを重合装置の異なる位置で抜き取り、次いで、２つ以上のガス状ストリームの一部または全部のサンプルを、サンプルを分析するための１つの分析装置に供給するか、または、２つ以上のガス状ストリームの一部または全部が、重合装置から抜き取られた１つのガス状ストリームのサンプルのみを提供される専用の分析装置を有する。

【００１５】
いくつかの実施形態では、粒子状固体床は、５０ｃｍ^3～１００００ｃｍ^{3}の容積を有する容器に収容される。

【００１６】
いくつかの実施形態では、粒子状固体床は、直径が６ｍｍ～１００ｍｍのパイプと、パイプ内にガス状ストリームを導入するための入口と、パイプからガス状ストリームを抜き取るための出口とを含む容器内に収容され、入口と出口との間の距離が０．２ｍ～１０ｍである

【００１７】
いくつかの実施形態では、容器は、パイプに粒子状固体床を導入するためのパイプの一端にある第１弁と、パイプから粒子状固体床を除去するためのパイプの他端にある第２弁とをさらに含む、および／または、
パイプの入口と出口には、粒子状固体床をパイプ内に保持する３５μｍ～２ｍｍのメッシュサイズを有するスクリーンが設けられている。

【００１８】
いくつかの実施形態では、ガス状サンプルを分析して得られた結果が、オレフィンポリマーを調製するためのプロセスを制御するためのコントローラに測定信号として供給される。
【００１９】
本開示は、また、直径が６ｍｍ～１００ｍｍのパイプと、前記パイプにガス状ストリームを導入するための入口と、前記パイプからガス状ストリームを抜き取るための出口と、前記パイプに粒子状固体床を導入するための前記パイプの一端にある第１弁と、前記パイプから粒子状固体床を除去するための前記パイプの他端にある第２弁とを備え、前記パイプの前記入口と前記出口には、３５μｍ～２ｍｍのメッシュサイズを有するスクリーンが設けられており、前記入口と前記出口との間の距離が０．２ｍ～１０ｍである、容器を提供する。
【００２０】
本開示はまた、固体粒子重合触媒および有機金属化合物の存在下、２０～２００℃の温度および０．１ＭＰａ～２０ＭＰａの圧力下で、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置中で、オレフィンを単独重合させるか、またはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとを共重合させることを含むオレフィン重合プロセスを制御する方法であって、
－　重合装置からガス状ストリームを抜き取るステップと、
－　有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床にガス状ストリームを通過させるステップと、
－　ガス状サンプルを分析するための分析装置にガス状サンプルを供給するステップと、
－　サンプルを分析し、重合装置内の条件に関する情報を取得するステップと、
－　サンプルを分析して得られた情報に基づいて、重合装置内の重合条件を所定値に適合させるステップと、を含む、方法を提供する。
【図面の簡単な説明】
【００２１】
【図１】図１は、本開示のプロセスを実施することができる一連の重合反応器を含む重合装置のセットアップを概略的に示す。
【図２】図２は、本開示に係る粒子状固体床を収容するための容器を概略的に示す。
【発明を実施するための形態】
【００２２】
本開示は、オレフィンポリマーを調製するためのプロセスを提供する。オレフィンポリマーを調製するためのオレフィンは、特に１－オレフィン、すなわち末端二重結合を有する炭化水素であるが、これに限定されるものではない。非極性オレフィン化合物が好ましい。特に好ましい１－オレフィンは、直鎖状または分岐状のＣ$_2$～Ｃ$_{12}$－１－アルケン、特にエチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセンなどの直鎖状または分岐状のＣ$_2$～Ｃ$_{10}$－１－アルケンまたは４－メチルーペンテンなどの直鎖状または分岐状のＣ$_2$～Ｃ$_{10}$－１－アルケン；１,３－ブタジエン、１,４－ヘキセン、１,７－オクテンなどの共役および非共役ジエンである。種々の１－オレフィンの混合物を重合することもできる。好適なオレフィンはまた、二重結合が１種以上の環系を有してもよい環構造の一部であるオレフィンを含む。例は、シクロペンテン、ノルボルネン、テトラシクロドデセンもしくはメチルノルボルネン、または５－エチリデン－２－ノルボルネン、ノルボルナジエンもしくはエチルノルボルナジエンなどのジエンである。２つ以上のオレフィンの混合物、例えば２つ、３つまたは４つのオレフィンの混合物を重合することも可能である。
【００２３】
オレフィンポリマーは、オレフィン単独重合、またはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとの共重合により得ることができる。オレフィンポリマーは、特に、ポリエチレ

ンまたはプロピレンを単独重合または共重合させることにより得られ、特に、ポリエチレンを単独重合または共重合させることにより得ることができる。プロピレン重合における好ましいコモノマーは、エチレン、１－ブテンおよび／または１－ヘキセンを多くとも６０重量％、好ましくは０．５～３５重量％である。エチレン重合におけるコモノマーとしては、C_3～C_8－１－アルケン、特に１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセンおよび／または１－オクテンを多くとも２０重量％使用することが好ましい。エチレンが０．１重量％～１２重量％の１－ヘキセンおよび／または１－ブテンと共重合されているオレフィンポリマーが特に好ましい。

【００２４】

本開示のプロセスでは、オレフィンまたはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとの組み合わせとともに重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置に供給される固体粒子重合触媒および有機金属化合物の存在下、２０～２００℃、好ましくは３０～１５０℃、特に好ましくは４０～１３０℃、０．１ＭＰａ～２０ＭＰａ、特に好ましくは０．３ＭＰａ～５ＭＰａの圧力範囲で、オレフィンを単独重合させるか、またはオレフィンと１種以上の他のオレフィンとを共重合させる。

【００２５】

重合触媒は、助触媒としての有機金属化合物と組み合わせてオレフィンの重合に使用できる任意の慣用の固体粒子重合触媒であってよい。これは、チーグラー触媒またはチーグラー・ナッタ触媒、酸化クロムをベースとしたフィリップス触媒、またはシングルサイト触媒を使用して、重合を実行できることを意味する。本開示の目的のためにシングルサイト触媒は、化学的に均一な遷移金属配位化合物に基づく触媒である。さらに、これらの触媒の２種以上の混合物を用いてオレフィンを重合することもできる。このような混合触媒は一般にハイブリッド触媒と呼ばれる。これらの触媒の調製およびオレフィン重合への使用は公知である。

【００２６】

好ましい触媒は、好ましくはチタンまたはバナジウムの化合物、マグネシウムの化合物、および場合により担体材料として電子供与体化合物および／または粒子状無機酸化物を含むチーグラーまたはチーグラー・ナッタ型のものである。チタン化合物としては、一般的に３価または４価のチタンのハロゲン化物やアルコキシドが用いられるが、チタンアルコキシハロゲン化合物や各種チタン化合物の混合物も考えられる。ハロゲンとして塩素を含むチタン化合物を用いることが好ましい。固体成分の製造には、さらにマグネシウム化合物の少なくとも１種を用いることが好ましい。このタイプの好適な化合物は、ハロゲン化マグネシウム、特に塩化物または臭化物などのハロゲン含有マグネシウム化合物およびマグネシウム化合物であり、ハロゲン化マグネシウムは、例えばハロゲン化剤と反応させることにより、従来の方法で得ることができる。粒子状固体を製造するためのマグネシウム化合物としては、二塩化マグネシウムまたは二臭化マグネシウムに加えて、ジ（C_1～C_{10}－アルキル）マグネシウム化合物を用いることが好ましい。ジーグラーまたはジーグラー－ナッタ型触媒を調製するのに好適な電子供与体化合物は、例えば、アルコール、グリコール、エステル、ケトン、アミン、アミド、ニトリル、アルコキシシランおよび脂肪エーテルである。これらの電子供与体化合物は、単独で使用することもできるし、他の電子供与体化合物と混合して使用することもできる。好ましい電子供与体化合物は、アミド、エステルおよびアルコキシシランからなる群から選択される。

【００２７】

また、好ましくは、無機担体にクロム化合物を塗布した後、３５０～１０００℃の範囲の温度で触媒前駆体を活性化することにより、６価未満のクロムを６価状態に変換することにより調製されるフィリップス型クロム触媒クロム触媒である。クロム以外に、マグネシウム、カルシウム、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、バナジウム、ジルコニウム、亜鉛などの他の元素を用いることができる。特に、チタン、ジルコニウムまたは亜鉛を用いることが好ましい。上記の要素の組み合わせも可能である。触媒前駆体は、活性化前または活性化中にフッ化物をドープすることができる。フィリップス型触媒の担体とし

ては、アルミナ、シリカ（例えばシリカゲルの形態で）、チタニア、ジルコニアまたはこれらの混合酸化物またはゲル、リン酸アルミニウムが挙げられる。細孔表面積を例えばホウ素、アルミニウム、ケイ素またはリンの元素の化合物によって変化させることにより、より好適な担体材料を得ることができる。シリカゲルを使用することが好ましい。好ましくは球状または粒状のシリカゲルであり、前者も噴霧乾燥可能である。活性化されたクロム触媒は、続いて予備重合または予備還元することができる。予備還元は、通常２５０～５００℃、好ましくは３００～４００℃で、コバルトを用いて、または水素を介して活性化剤中で行われる。

【００２８】

本開示の方法で使用するための好ましい触媒もまた、担持シングルサイト触媒である。特に適しているのは、モノ－Ｃｐ錯体に基づく触媒、メタロセン触媒として一般的に指定されているビス－Ｃｐ錯体に基づく触媒、または後遷移金属錯体、特に鉄－ビスイミン錯体に基づく触媒のような、大きな体積のσまたはπ結合有機配位子を含むものである。さらに好ましい触媒は、２種以上のシングルサイト触媒の混合物、または少なくとも１種のシングルサイト触媒を含む異種触媒の混合物である。フィリップス型クロム触媒の担体として好適な材料は、シングルサイト触媒の担体としても有用である。

【００２９】

本開示のプロセスに用いる固体粒子重合触媒は、有機金属化合物と組み合わせて使用される。好ましい有機金属化合物は、元素周期律表の第１、２、１２、１３または１４族の金属の有機金属化合物、特に第１３族の金属の有機金属化合物、特に有機アルミニウム化合物である。好ましい助触媒は、例えば、有機金属アルキル、有機金属アルコキシド、有機金属ハロゲン化物である。

【００３０】

有機金属化合物は、一方では固体粒子重合触媒の助触媒として使用され、他方では重合反応器に取り込まれることがあり、触媒毒として作用することがある極性化合物と反応する捕集剤として使用される。

【００３１】

好ましい有機金属化合物は、リチウムアルキル、マグネシウムまたは亜鉛アルキル、マグネシウムアルキルハロゲン化物、アルミニウムアルキル、シリコンアルキル、シリコンアルコキシドおよびシリコンアルキルハロゲン化物を含む。より好ましくは、有機金属化合物は、アルキルアルミニウムおよびアルキルマグネシウムを含む。さらにより好ましくは、有機金属化合物はアルキルアルミニウム、最も好ましくはトリアルキルアルミニウム化合物、またはアルキル基がハロゲン原子、例えば塩素または臭素で置換されたこのタイプの化合物を含む。このようなアルミニウムアルキルの例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウムもしくはジエチルアルミニウムクロリド、またはそれらの混合物である。

【００３２】

本開示のプロセスは、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置において、工業的に知られているすべての低圧重合方法を使用して実施することができる。これらの重合反応器は、例えば、撹拌槽反応器またはループ反応器であってもよく、または、重合反応器は、流動床反応器、撹拌気相反応器、または２つの互いに接続された異なる気相重合ゾーンを有するマルチゾーンループ反応器であってもよい。重合はバッチ式で、または好ましくは１つ以上の段階、例えば１、２、３または４段階で連続的に実施することができる。溶液法、懸濁法、気相法がすべて可能である。このタイプのプロセスは、当業者には通常知られている。上記重合プロセスでは、特に気相流動床反応器またはマルチゾーン循環気相反応器における気相重合、および特にループ反応器または撹拌槽反応器における懸濁重合が好ましい。

【００３３】

本開示の好ましい実施形態では、重合プロセスは、懸濁媒体中での懸濁重合であり、好ましくはイソブタンまたは炭化水素のような不活性炭化水素の混合物中での懸濁重合で

あり、モノマー自体での懸濁重合である。懸濁重合温度は、通常２０℃～１１５℃の範囲であり、圧力は０．１ＭＰａ～１０ＭＰａの範囲である。懸濁液の固形分は、通常、１０重量％～８０重量％の範囲内である。重合は、撹拌オートクレーブのようなバッチ式のものであってもよいし、管状反応器のような連続的なものであってもよいし、好ましくはループ反応器のようなものであってもよい。米国特許第３,２４２,１５０号および米国特許第３,２４８,１７９号に記載されているフィリップスＰＦプロセスによって実施することができる。

【００３４】

好適な懸濁媒体は、懸濁反応器に一般的に知られている全ての媒体である。懸濁媒体は、不活性であり、反応条件下で液体または超臨界であり、これらの出発物質を生成物混合物から蒸留により回収することを可能にするために、使用されるモノマーおよびコモノマーの沸点とは著しく異なる沸点を有するべきである。一般的な懸濁媒体は、イソブタン、ブタン、プロパン、イソペンタン、ペンタンおよびヘキサンのような炭素数４～１２の飽和炭化水素、またはこれらの混合物であり、ディーゼル油とも呼ばれる。

【００３５】

好ましい懸濁重合プロセスでは、重合は、２個、好ましくは３個または４個の一連の撹拌容器中で行われる。各反応器で調製されるポリマー画分の分子量は、反応混合物に水素を添加することにより設定されることが好ましい。重合プロセスは、第１反応器内のモノマー量に基づく最高の水素濃度と最低のコモノマー濃度とを設定して行うことが好ましい。後続のさらなる反応器では、水素濃度は徐々に減少し、コモノマー濃度は、それぞれの場合において再びモノマーの量に基づいて変更される。モノマーとしてはエチレンまたはプロピレンが好ましく、コモノマーとしては炭素数４～１０の１－オレフィンが好ましい。

【００３６】

さらに好ましい懸濁重合プロセスは、ループ反応器内での懸濁重合であり、この場合、重合混合物が管状反応管を通して連続的にポンピングされる。ポンピング循環の結果、反応混合物の連続的な混合が達成され、導入された触媒および供給されたモノマーが反応混合物中に分配される。また、ポンピング循環により、懸濁ポリマーの沈降が防止される。反応器壁を介した反応熱の除去もポンプ循環によって促進される。一般に、これらの反応器は、反応熱を除去するために冷却ジャケットに囲まれた１つ以上の上昇脚と１つ以上の下降脚とを有するループ反応器管と、垂直脚を連結する水平管部とから実質的に構成されている。インペラポンプ、触媒供給設備およびモノマー供給設備、並びに排出設備、つまり通常沈降脚は、通常は下部管セクションに設置される。しかしながら、反応器は、蛇行配置を得るために、２つ以上の垂直管セクションを有することもできる。

【００３７】

懸濁重合は、懸濁媒体に対して少なくとも５モル％、好ましくは１０モル％のエチレン濃度でループ反応器中にて行われることが好ましい。ここで、懸濁媒体とは、供給懸濁媒体、例えば単独のイソブタンを意味するのではなく、供給懸濁媒体とそれに溶解されたモノマーとの混合物を意味する。エチレン濃度は、懸濁媒体のガスクロマトグラフィー分析により、容易に測定することができる。

【００３８】

本開示の特に好ましい実施形態では、重合プロセスは気相重合、すなわちモノマーの気相から固体ポリマーを得るプロセスとして行われる。このような気相重合は、通常、０．１ＭＰａ～２０ＭＰａ、好ましくは０．５ＭＰａ～１０ＭＰａ、特に１．０ＭＰａ～５ＭＰａの圧力下、および４０～１５０℃、好ましくは６５°Ｃ～１２５℃の重合温度で行われる。

【００３９】

好適な気相重合反応器は、水平または垂直撹拌反応器、流動床気相反応器またはマルチゾーン循環反応器、好ましくは流動床気相反応器またはマルチゾーン循環反応器である。

【００４０】

流動層重合反応器は、重合体粒子層内で重合を行う反応器であって、通常はガス流を分配する機能を有するガス分配格子の下方にある反応器の下端部にガスを導入し、上端部で再びガスを排出することにより、重合体粒子層を流動状態に維持することを特徴とする。その後、反応器ガスは、圧縮機と熱交換器とを備えたガスリサイクルラインを介して反応器の下端に戻される。ループ反応器ガスは、通常、重合されるオレフィンと、窒素などの不活性ガスおよび／またはエタン、プロパン、ブタン、ペンタンまたはヘキサンなどの低級アルカンと、必要に応じて水素などの分子量調整剤との混合物である。不活性ガスとして窒素またはプロパンを、必要に応じてさらなる低級アルカンと組み合わせて使用することが好ましい。反応器ガスの速度は、第一に重合ゾーンとして機能する管内に存在する微細ポリマーの混合床を流動化し、第二に重合熱を効果的に除去するために十分に高くなければならない。重合は、循環する反応ガスの一部を露点以下に冷却し、それぞれ液相および気相として、または二相混合物として反応器に戻し、反応ガスを冷却するために気化エンタルピーを追加的に利用する凝縮または超凝縮によっても行うことができる。

【００４１】

マルチゾーン循環反応器は、２つの重合ゾーンが互いに接続され、ポリマーが交互に複数回通過する気相反応器である。この反応器は、例えば、ＷＯ　９７／０４０１５Ａ１およびＷＯ　００／０２９２９Ａ１に記載されており、２つの相互に連結された重合ゾーン、成長ポリマー粒子が急速流動または輸送条件下で上方に流れる上昇管、および成長ポリマー粒子が重力下で緻密な形で流れる下降管を有する。上昇管を出たポリマー粒子は下降管に入り、下降管を出たポリマー粒子は再び上昇管に導入されて、２つの重合ゾーンの間にポリマー循環が確立され、ポリマーは２つのゾーンを交互に複数回通過する。また、１つのマルチゾーンループ反応器の２つの重合ゾーンは、上昇管と下降管で異なる重合条件を設定することにより、異なる重合条件で運転することができる。このために、上昇管を出てポリマー粒子を同伴するガス状混合物が下降管に入るのを部分的または全体的に防止することができる。これは、例えば、ガスおよび／または液体混合物の形態のバリア流体を、下降管、好ましくは下降管の上部に供給することによって達成することができる。バリア流体は、上昇管内に存在するガス状混合物の組成とは異なる適切な組成を有するべきである。添加されたバリア流体の量は、ポリマー粒子の流れとは反対の上向きのガス状ストリームを生成するように調整することができ、特にその頂部では、上昇管からの粒子同伴ガス状混合物のバリアとして作用する。このようにして、１つのマルチゾーンループ反応器内で２つの異なるガス組成ゾーンを得ることが可能である。さらに、補充モノマー、コモノマー、水素のような分子量調整剤および／または不活性流体を、好ましくはバリア供給点の下で、下降管の任意の点で導入することも可能である。したがって、下降管に沿って異なるモノマー、コモノマー、水素濃度も容易に生成され、その結果、重合条件の一層の区別が可能となる。

【００４２】

本発明に係る気相重合方法は、重合希釈剤としてのC_3～C_5アルカンの存在下で行うことが好ましく、特にエチレンの単独重合または共重合の場合にはプロパンの存在下で行うことがより好ましい。

【００４３】

必要に応じて、異なるまたは同一の重合反応器を直列に接続して重合カスケードを形成することもできる。２つ以上の異なるまたは同一の重合方法を使用する反応器を並列に配置することも可能である。

【００４４】

本開示の特に好ましい実施形態では、オレフィンポリマーを調製するためのプロセスは、一連の２つ以上の気相反応器中で行われる。より好ましくは、オレフィンの重合は、流動床反応器とマルチゾーン循環反応器とを含む系列で行われる。好ましくは、流動床反応器は、マルチゾーンループ反応器の上流に配置される。このような一連の気相反応器は、追加の重合反応器をさらに含んでもよい。これらの追加の反応器は、気相反応器または懸濁反応器のような任意の種類の低圧重合反応器であってもよく、予備重合段階を含んで

いてもよい。

【００４５】

本開示のプロセスにおいて、ガス状ストリームは、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置から抜き取られる。重合が気相重合である場合、ガス状ストリームは重合装置内の任意の位置から抜き取ることができる。好ましくは、ガス状ストリームは、重合装置内の反応ガスが存在する位置から抜き取られる。これは、重合が気相重合である場合、ガス状ストリームは反応器から直接抜き取られてもよく、例えば流動床反応器またはマルチゾーンループ反応器での重合の場合、ガス状ストリームはガスリサイクルラインから抜き取られてもよいことを意味する。重合が懸濁液で完全に満たされていない重合反応器内で行われる懸濁重合である場合、ガス状ストリームは、反応器内の懸濁液レベルよりも高い重合反応器内の蒸気セクションから抜き取られることが好ましい。特に、ループ反応器のように完全に充填された重合反応器で重合を行う場合、ガス状ストリームは、重合反応器から直接ではなく、気相が存在する重合装置の一部の装置から抜き取られてもよい。このような装置は、例えば、重合反応器の下流に設置されたフラッシュ容器、またはフラッシュ容器に接続された装置であってもよい。

【００４６】

図１は、本開示のプロセスを実施できる、流動床反応器およびマルチゾーン循環反応器を含む一連の重合反応器を含む重合装置のセットアップを概略的に示す。

【００４７】

第１気相反応器である流動床反応器（１）は、ポリエチレン粒子流動床（２）と、ガス分配格子（３）と、減速ゾーン（４）とを含む。減速ゾーン（４）の直径は、反応器流動床部分の直径に比べて一般的に増大する。反応器（１）の底部に配置されたガス分配格子（３）を介して供給される上向きのガスは、ポリエチレン層を流動状態に維持する。リサイクルライン（５）を通って減速ゾーン（４）の頂部から出た反応ガス状混合物のガス状ストリームは、圧縮機（６）によって圧縮され、熱交換器（７）に移送され、そこで冷却された後、位置（８）でガス分配格子（３）の下方の点で流動床反応器（１）の底部に再循環される。必要に応じて、リサイクルガスは、凝縮材料、すなわち凝縮モードで反応器を運転するために、熱交換器内の１種以上のリサイクルガス成分の露点以下に冷却され得る。リサイクルガスは、未反応モノマーに加えて、アルカンのような不活性凝縮性ガスと、窒素のような不活性不凝縮性ガスとを含むことができる。補給モノマー、水素ガス、および任意の不活性ガスまたはプロセス添加剤を、例えば圧縮機（６）の上流のライン（９）を介して、さまざまな位置で反応器（１）に供給することができる。一般に、触媒は、好ましくは流動床（２）の下部に配置されたライン（１０）を介して反応器（１）内に供給される。

【００４８】

流動床反応器（１）で得られたポリエチレン粒子は、流動床反応器（１）からのガス状混合物が第２気相反応器に入るのを避けるために、ライン（１１）を介して不連続に吐出され、固気分離器（１２）に供給される。固気分離器（１２）を出たガスは排気ガスとしてライン（１３）を通って反応器から出ていき、分離されたポリエチレン粒子はライン（１４）を通って第２気相反応器に供給される。

【００４９】

流動床反応器（１）内の反応ガスの組成を分析するために、ガス状ストリームは、圧縮機（６）と熱交換器（７）との間の位置でリサイクルライン（５）からサンプリングライン（１５）を介して抜き取られる。

【００５０】

第２気相反応器は、ポリエチレン粒子が繰り返し通過する上昇管（２２）と下降管（２３）とを含むマルチゾーンループ反応器（２１）である。上昇管（２２）内では、ポリエチレン粒子が矢印（２４）の方向に高速流動化条件で上方に流れる。下降管（２３）内では、ポリエチレン粒子が重力により矢印（２５）方向に下方に流れる。上昇管（２２）と下降管（２３）とは、相互接続ベンド（２６）、（２７）を介して適宜連通する。

【００５１】
ポリエチレン粒子および反応ガス状混合物は、上昇管（２２）を流れた後、上昇管（２２）を出て、固気分離ゾーン（２８）に送られる。このような固気分離は、サイクロンのような遠心分離機のような従来の分離装置を用いて実現することができる。ポリエチレン粒子は、分離ゾーン（２８）から下降管（２３）に入る。
【００５２】
分離ゾーン（２８）を出た反応ガス状混合物は、圧縮機（３０）および熱交換器（３１）を備えたリサイクルライン（２９）を介して上昇管（２２）に再循環される。圧縮機（３０）と熱交換器（３１）との間では、リサイクルライン（２９）が分岐されており、ガス状混合物は２つの分離された流れに分割されており、ライン（３２）はリサイクルガスの一部を相互接続ベンド（２７）に送り、ライン（３３）はリサイクルガスの他の一部を上昇管（２２）の底部に送り、そこで高速流動化条件を確立する。
【００５３】
第１気相反応器からのポリエチレン粒子は、ライン（１４）を通って位置（３４）の相互接続ベンド（２７）でマルチゾーンループ反応器（２１）に入る。マルチゾーンループ反応器（２１）で得られたポリエチレン粒子は、吐出ライン（３５）を介して、下降管（２３）の底部から連続的に吐出される。
【００５４】
分離ゾーン（２８）を出たガス状混合物の一部は、圧縮機（３０）を通過した後、リサイクルライン（２９）を出て、ライン（３６）を通って熱交換器（３７）に送られ、そこでモノマーおよび任意の不活性ガスが部分的に凝縮する温度に冷却される。分離容器（３８）は、熱交換器（３７）の下流に配置される。分離された液体は、ライン（３９）を介して分離容器（３８）から引き出され、ポンプ（４４）によってライン（４０）、（４１）、（４２）、（４３）を介して下降管（２３）内に供給され、ここで、ライン（４０）を介して導入された供給流れは、上昇管（２２）の反応ガス混合物が下降管（２３）内に入るのを防止するためのバリアを生成するために供給される。補充モノマー、補充コモノマー、および任意の不活性ガスおよび／またはプロセス添加剤は、ライン（４５）、（４６）、（４７）を介してライン（４１）、（４２）、（４３）に導入され、モノマー供給点（４８）、（４９）、（５０）で下降管（２３）に供給され得る。補充モノマー、補充コモノマー、および任意の不活性ガスおよび／またはプロセス添加剤は、ライン（５１）を介してリサイクルライン（２９）にさらに導入され得る。分離容器（３８）内にて気相状態で得られたガス状混合物は、ライン（５２）を通ってリサイクルライン（２９）に再循環される。
【００５５】
下降管（２３）の底部には、下降管（２３）から相互接続ベンド（２７）を介して上昇管（２２）へのポリエチレン粒子の流れを調整するための調整可能な開口部を有する制御弁（５３）が取り付けられている。制御弁（５３）の上方では、リサイクルライン（２９）からライン（５４）を通って供給されるある量のリサイクルガス状混合物は下降管（２３）に導入され、制御弁（５３）を流れるポリエチレン粒子を促進する。
【００５６】
上昇管（２２）および下降管（２３）内の反応ガスの組成を分析するために、ガス状ストリームは、圧縮機（３０）と熱交換器（３１）との間の位置で、サンプリングライン（５５）を通ってリサイクルライン（２９）から抜き取られ、サンプリングライン（５６）を通って下降管（２３）から抜き取られる。
【００５７】
本開示のプロセスでは、重合装置から抜き取られたガス状ストリームが分析装置に供給される。分析装置は、ガスクロマトグラフ、
ラマンプローブ、赤外線検出器、質量分析計、または熱伝導率検出器であってもよい。
分析装置は、ガスクロマトグラフであることが好ましい。
【００５８】

ガス状ストリームは、分析装置に導入する前に、有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床を通過する。

【００５９】

本開示の好ましい実施形態では、有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体は、タルク、層状珪酸塩、無機酸化物などの多孔質材料である。

【００６０】

粒子状固体として好適な無機酸化物は、周期律表第２族、第３族、第４族、第５族、第１３族、第１４族、第１５族および第１６族元素の酸化物の中に見出すことができる。カルシウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウムまたはチタン元素の酸化物または混合酸化物が好ましい。他の無機酸化物は、単独で、または上記の酸化物、例えば、ZrO_2またはB_2O_3と組み合わせて使用できる。好ましい酸化物は、シリカ、特にシリカゲルまたは熱分解シリカ、アルミナまたはシリコン－アルミニウム混合酸化物の形態である。好ましい混合酸化物は、例えば、焼成ハイドロタルサイトである。式$SiO_2 \cdot aAl_2O_3$で表されるシリカを用いることも好ましく、ここで、ａは０～２、好ましくは０～０．５である。粒子状固体の粒子は、粒子状であってもよく、あるいは噴霧乾燥形態であってもよく、粒子状固体の粒子は、例えば、平均粒子径が５ｎｍから５ｍのより小さい一次粒子からなる。

【００６１】

有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子固体は、平均粒子径が５０ｍ～１０ｍｍ、より好ましくは２００ｍ～５ｍｍである。粒子状固体の比表面積は、ＩＳＯ９２７７：２０１０に規定されるＢＥＴ法によるガス吸着法により測定される比表面積が２００m^2／ｇ～１０００m^2／ｇ、より好ましくは５００m^2／ｇ～８００m^2／ｇの範囲である。

【００６２】

粒子状固体表面の有機金属化合物と反応する化学基は、好ましくはＯＨ基、吸着水、または特に焼成固体のひずみＳｉ－Ｏ－Ｓｉブリッジである。

【００６３】

有機金属化合物と反応させることにより、粒子状固体表面の活性化学基が消費される。従って、粒子状固体床内の有機金属化合物と活性表面基との反応が起こるゾーンは、粒子状固体床を通過する。好ましくは、重合装置から抜き取られたガス状ストリームが通過する粒子状固体床の全ての反応性表面基が有機金属化合物と反応する前に、該粒子状固体床が有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する新規な粒子状固体床に置換される。

【００６４】

本開示の好ましい実施形態では、有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体は、湿度インジケータを備えたシリカゲルである。重合装置から抜き取られたガス状ストリームが湿度インジケータを備えたシリカゲル粒子層を通過すると、有機金属化合物は通常着色された湿度インジケータと反応してシリカゲル粒子の色を変化させることができる。これにより、有機金属化合物との反応による反応表面基の消費を容易に監視することができる。

【００６５】

本開示の好ましい実施形態では、重合装置から抜き取られるガス状ストリームは、１Ｎｌ／ｈ～５０００Ｎｌ／ｈ、好ましくは１Ｎｌ／ｈ～５００Ｎｌ／ｈ、より好ましくは５Ｎｌ／ｈ～３５０Ｎｌ／ｈ、特に１０Ｎｌ／ｈ～２５０Ｎｌ／ｈの流量で重合装置から抜き取られる連続ガス状ストリームである。単位「Ｎｌ」は、１０１３２５Ｐａ（＝１．０１３２５　ｂａｒ）と０℃の標準条件下で体積１リットルのガス量である標準リットルを理解しなければならない。

【００６６】

本開示の好ましい実施形態では、分析装置には、一定間隔でガス状ストリームサンプルが提供される。

【００６７】

本開示の好ましい実施形態では、２つ以上、例えば２つ、３つ、４つまたは５つのガス状ストリームを重合装置の異なる位置でから抜き取り、２つ以上のガス状ストリームの一部またはすべてのサンプルが、サンプルを分析するための１つの分析装置に供給されるか、または２つ以上のガス状ストリームの一部または全部は、重合装置から抜き取られた１つのガス状ストリームのサンプルのみを提供される専用の分析装置を有する。

【００６８】

本開示に係る重合装置内の材料組成を分析するために、ガス状ストリームが重合装置から抜き取られる。ガス状ストリームは、好ましくは、ガスクロマトグラフなどの分析装置内に近接するか、好ましくは位置するサンプリングループ内に送られる。サンプリングループは、所定の体積のガス状サンプルを供給した後、それを例えば不活性キャリアガスによって分析ユニット内に移送する。分析装置は通常、すべての測定成分の合計が１００％になるように校正される。しかしながら、重合触媒および有機金属化合物の存在下でオレフィンの重合を行う重合装置からガス状ストリームを抜き取ると、この校正値が不安定となり、全成分の測定合計が減少し続けることが分かった。サンプルループ内に微細な固体粒子が蓄積することにより、サンプルループの体積がゆっくりと収縮し、その結果、分析装置に加わる体積が減少し、分析値が歪むことが分かった。測定された成分の合計が１００％から離れるほど、測定の精度は低くなる。さらに、分析装置の再較正によって、測定された成分の合計を１００％に戻すことが可能であるが、再較正のたびに、許容できなくなった偏差に達するまでの時間はますます短くなる。分析装置を５～１０回再校正した後、サンプルループとサンプリングバルブを洗浄することは避けられない。洗浄中は、分析装置は使用できない。制御なしで重合装置内にて重合を実行すると、ポリマー生成物が指定の特性プロファイルに達しなくなったり、重大なプロセスインシデントが発生したりする可能性があるため、このような制御なしの重合装置の操作は一般に避けられる。その結果、洗浄中に重合装置内の重合を停止する必要が生じ、製造ロスが生じたり、代替分析装置が必要となり、追加の努力が必要となる可能性がある。

【００６９】

重合装置から抜き取られたガス状ストリームを、有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床を通過させることにより、分析装置のサンプリング装置内に微細な固体粒子が堆積することを回避し、全成分の測定合計を安定に保つ。有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床にガス状ストリームを通過させることにより、粒子状固体床を出たガス状ストリーム中の有機金属化合物の濃度が、重合装置から取り出されたガス状ストリーム中の有機金属化合物の濃度に対して、好ましくは９９％未満、より好ましくは９９．５％未満、より好ましくは９９．８％未満、特に９９．９％未満である。

【００７０】

有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床は、５０ｃｍ^3～１０００ｃｍ^3、好ましくは１００ｃｍ^3～５０００ｃｍ^3、より好ましくは２００ｃｍ^3～２５００ｃｍ^{3}の容積を有する容器に収容されていることが好ましい。

【００７１】

図２は、本開示に係る粒子状固体床を収容するための容器を概略的に示す。

【００７２】

容器は、頂部および底部にフランジ（１０２）、（１０３）を有する垂直管（１０１）を含む。フランジ（１０２）には、シリカなどの有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床を管（１０１）に充填するためのボールバルブ（１０５）を備える第１短管要素（１０４）が取り付けられている。フランジ（１０３）には、管（１０１）を空にするためのボール弁（１０７）を備える第２の短管要素（１０６）が取り付けられている。

【００７３】

垂直管（１０１）は、管（１０１）の上端近傍のフランジ（１０９）を終端とする短水平管（１０８）と、管（１０１）の下端近傍のフランジ（１１１）を終端とする短水平

管（１１０）とを備えている。フランジ（１１１）には、管（１０１）にガス状ストリームを供給する細管（１１２）が接続されている。フランジ（１０９）には、ガス状ストリームが管（１０１）を通過した後に管（１０１）からガス状ストリームを抜き取るための細管（１１３）が接続されている。粒子状固体床を管（１０１）内に保持するために、フランジ（１１１）と管（１１２）との間の接続部、およびフランジ（１０９）と管（１１３）との間の接続部は、鋼製のスクリーン（１１４）、（１１５）を備える。

【００７４】

本開示の好ましい実施形態では、粒子状固体床は、直径が６ｍｍ～１００ｍｍのパイプを含む容器に収容され、好ましくは１０ｍｍ～８０ｍｍ、特に１５ｍｍ～５０ｍｍのパイプを含み、このパイプは、パイプにガス状ストリームを導入するための入口と、パイプからガス状ストリームを抜き取るための出口とを有し、入口と出口との間の距離が、０．２ｍ～１０ｍ、好ましくは０．３ｍ～５ｍ、特に０．４ｍ～２ｍである。

【００７５】

前記容器は、前記パイプに前記粒子状固体床を導入するための前記パイプの一端にある第１弁と、前記パイプから前記粒子状固体床を除去するための前記パイプの他端にある第２弁とをさらに含むことが好ましい。好ましい実施形態では、パイプの入口および出口に、粒子状固体床をパイプ内に保持する３５μｍ～２ｍｍ、好ましくは５０μｍ～１．５ｍｍ、特に１００μｍ～１ｍｍのメッシュサイズを有するスクリーンが設けられていることが好ましい。特に好ましい実施形態では、容器は、パイプの端部に第１および第２弁を含み、パイプの入口および出口にはスクリーンが設けられている。

【００７６】

したがって、一実施形態では、本開示は、直径が６ｍｍ～１００ｍｍ、好ましくは１０ｍｍ～８０ｍｍ、特に１５ｍｍ～５０ｍｍのパイプと、パイプにガス状ストリームを導入するための入口と、パイプからガス状ストリームを抜き取るための出口と、パイプに粒子状固体床を導入するためのパイプの一端にある第１バルブと、パイプから粒子状固体床を除去するためのパイプの他端にある第２バルブとを含み、パイプの入口と出口には、３５μｍ～２ｍｍ、好ましくは５０μｍ～１．５ｍｍ、特に１００μｍ～１ｍｍのメッシュサイズを有するスクリーンが設けられ、入口と出口との間の距離は、０．２ｍ～１０ｍ、好ましくは０．３ｍ～５ｍ、特に０．４ｍ～２ｍである。

【００７７】

本開示の重合プロセスの好ましい実施形態では、ガス状サンプルを分析して得られた結果は、オレフィンポリマーを調製するための方法を制御するためのコントローラに測定信号として供給される。

【００７８】

したがって、一実施形態では、本開示は、固体粒子重合触媒および有機金属化合物の存在下、２０～２００℃の温度および０．１ＭＰａ～２０ＭＰａの圧力下で、重合反応器または重合反応器の組み合わせを含む重合装置中で、オレフィンを単独重合させるか、またはオレフィンと１つ以上の他のオレフィンとを共重合させることを含む、オレフィン重合プロセスを制御する方法であって、

－　重合装置からガス状ストリームを抜き取るステップと、

－　有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床にガス状ストリームを通過させるステップと、

－　ガス状サンプルを分析するための分析装置にガス状サンプルを供給するステップと、

－　サンプルを分析し、重合装置内の条件に関する情報を取得するステップと、

－　サンプルを分析して得られた情報に基づいて、重合装置内の重合条件を所定値に適合させるステップと、を含む、方法を提供する。

したがって、本開示は、オレフィン重合プロセスを制御するためのこのようなプロセスを含む、オレフィンポリマーを調製するための方法も提供する。

【００７９】

ガス状ストリームサンプルを分析して得られた結果から、重合装置内の状態に関する情報が得られる。これらのデータは、特定のグレードまたは条件の重合条件を決定するために使用される一方で、測定された重合条件を所定の値に適合させるために使用され得る。この適合は、オペレータが手動で行うことも、自動で行うこともできる。本開示の好ましい実施形態では、ガス状ストリームのサンプルを分析して得られた結果は、オレフィン重合プロセスを制御するためのコントローラに測定信号として供給される。

実施例

比較例Ａ

【００８０】

図１に示すように、２つの反応ゾーンを連結した一連の流動床反応器およびマルチゾーンループ反応器（ＭＺＣＲ）では、１－ヘキセン含有量が０重量％～４重量％の範囲内にあるエチレン１－ヘキセンコポリマーを複数のグレードで製造し、６０℃～１１０℃の温度範囲、１ＭＰａ～１０ＭＰａの圧力下での平均収量は１００ｋｇ／ｈである。重合を行うための触媒系は、$TiCl_4$を$MgCl_2$担体に担持してなる触媒固体を含むジーグラー・ナッタ触媒系である。共触媒としてトリイソブチルアルミニウムを用い、２５ｇ／ｈ～５０ｇ／ｈの供給速度で重合に供給した。

【００８１】

重合は、サンプリングライン（１５）、（５５）、（５６）を介して反応ガスを抜き取り、ＭＡＸＵＭ Ｅｄｉｔｉｏｎ ＩＩガスクロマトグラフ（Ｓｉｅｍｅｎｓ ＡＧ、NU+00DC ｒｎｂｅｒｇ、Ｇｅｒｍａｎｙ；図１に図示せず）に移送して、流動床反応器（１）およびマルチゾーンループ反応器（２１）の上昇管（２２）および下降管（（２３）内のガス組成を測定することによって制御される。ガスクロマトグラフには、ライン（１５）、（５５）、（５６）を介して反応ガスを交互に供給した。反応ガスの組成を決定するための重合ゾーンを選択し、したがって適切なサンプリングラインを選択した後、サンプリングライン（１５）、（５５）および（５６）の１つを通して反応ガスを連続的に抜き取り、最初にガスクロマトグラフを微粒子から保護するためにインライン１５Ｍパティキュレートフィルタ（Ｓｗａｇｅｌｏｋ Ｃｏｍｐａｎｙ,Ｓｏｌｏｎ,Ｏｈｉｏ,ＵＳＡ）を通過させ、次いで減圧器によって圧力を０．１７ＭＰａ（ａｂｓ）まで低下させた。０．１７ＭＰａの減圧器の後に測定された反応ガスの流量は、選択されたすべてのサンプリングライン（１５）、（５５）および（５６）について３０Ｎｌ／ｈであった。ガスクロマトグラフに近い空間では、流量５Ｎｌ／ｈの側流を分岐して、注入ループを含むサンプルバルブに供給すると同時に、ライン（１５）、（５５）、（５６）を介して抜き取られた反応ガスの残りの部分を排気ガス中に送った。反応ガスの流量が実際にサンプルバルブに供給されるガスの流量よりも高い作動サンプリングライン（１５）、（５５）、（５６）を選択して、重合装置からガスを抜き取ってガスクロマトグラフに最終的に導入するまでの間のデッドタイムを低減させた。

【００８２】

測定を行うには、サンプルバルブの位置を切り替え、分析対象の反応ガスが予め通過していた注入ループをキャリアガスラインに組み込んだ後、注入ループの内容物をキャリアガスによりガスクロマトグラフに移送した。次のＧＣクロマトグラムを取得するために、サンプルバルブを元の位置に戻し、分析対象の反応ガスを注入ループに再び通した。注入ループが再びキャリアガス状ストリームに組み込まれる前に、反応ガスによる注入ループのフラッシングを少なくとも１分間継続した。ガスクロマトグラフは、平均して、１時間あたり２０個のガスクロマトグラフを記録する速度で動作した。

【００８３】

すべての測定成分の合計が定期的に減少し、最終的には注入ループとサンプルバルブを洗浄する必要がある。このような洗浄操作の後、測定された全成分の合計が１００％になるようにガスクロマトグラフを校正した。この値は不安定である。すべての測定成分の合計は低下を続けていた。２週間後にはすべての測定成分の合計が８０％を下回り、ガスクロマトグラフィー測定の正確性が大幅に低下した。ガスクロマトグラフを再較正するこ

とにより、すべての測定成分の合計を１００％にリセットすることができ、すべての測定成分の合計が低下し続け、再び８０％を下回るまで１０日間、ガスクロマトグラフを十分な精度で再使用することができ、さらなる再較正が必要となる。１週間後、すべての測定成分の合計は再び８０％を下回った。ＧＣの測定精度が許容できる場合、重合を終了し、ガスクロマトグラフを取り外し、注入ループとサンプルバルブを洗浄してから重合を再開し、平均して２日間の重合中断を生じないようにするために、さらなる時間短縮を回避する。

実施例１

【００８４】

実施例Ａで行われた一連の重合は、平均して、同じ条件で継続されるが、図２に示すように、減圧装置とガスクロマトグラフのサンプルバルブへの側流が分岐する位置との間のサンプリングラインにシリカ床を含む容器が設置される。この容器は、内径が２５mmであり、フランジ（１０２）からフランジ（１０３）までの長さが８５０mmである管（１０１）を備えている。容器には、湿度インジケータを備えたシリカ（シリカゲルオレンジ色、２～５mm、インジケータ付き、ｐｅａｒｌｓ、Ｃａｒｌ　Ｒｏｔｈ　ＧｍｂＨ＋Ｃｏ　ＫＧ、カールスルーエ、ドイツ））が充填されている。スクリーン（１１４）、（１１５）は、２０メッシュのスクリーン（メッシュサイズ８５０μm）として選択された。

【００８５】

重合は４週間行われたが、すべての測定成分の合計は全期間で９９％以上のままであった。４週間後、重合を中断し、容器（１０１）を空にした。シリカの約４分の１がオレンジ色から暗褐色に変化した。

実施例２

【００８６】

新しいシリカを用いて実施例１を繰り返した。重合を３か月間実施した。すべての測定成分の合計は９５％にまで減少したが、それでも高精度で重合を制御することが可能となった。その後、シリカ床を容器（１０１）から取り外した。二酸化ケイ素のごく一部はまだオレンジ色から濃い茶色に変化していない。

実施例３

【００８７】

実施例２を繰り返したが、湿度インジケータを備えた別のシリカ（シリカゲルオレンジ、粒状、０．２～１mm、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ、Ｍｅｒｃｋ　ＫＧａＡ、Ｄａｒｍｓｔａｄｔ、ドイツ）を使用し、スクリーン（１１４）、（１１５）は１００メッシュスクリーン（メッシュサイズ１５０μm）である。

【００８８】

すべての測定成分の合計は９６％に減少し、それでも高精度で重合を制御することが可能となった。３か月後に容器（１０１）を空にすると、シリカの大部分は濃い茶色に変化したが、一部はまだオレンジ色であることが示された。

【００８９】

実施例１～３は、有機金属化合物と反応する化学基を表面に有する粒子状固体床を設置することにより、オレフィン重合装置内のガスクロマトグラフを、アルキルアルミニウム助触媒の存在下で、ガスクロマトグラフ分注装置の洗浄を繰り返すことなく、および／またはガスクロマトグラフを再校正することなく、高精度に運転することができることを示している。

【図面】

【図１】

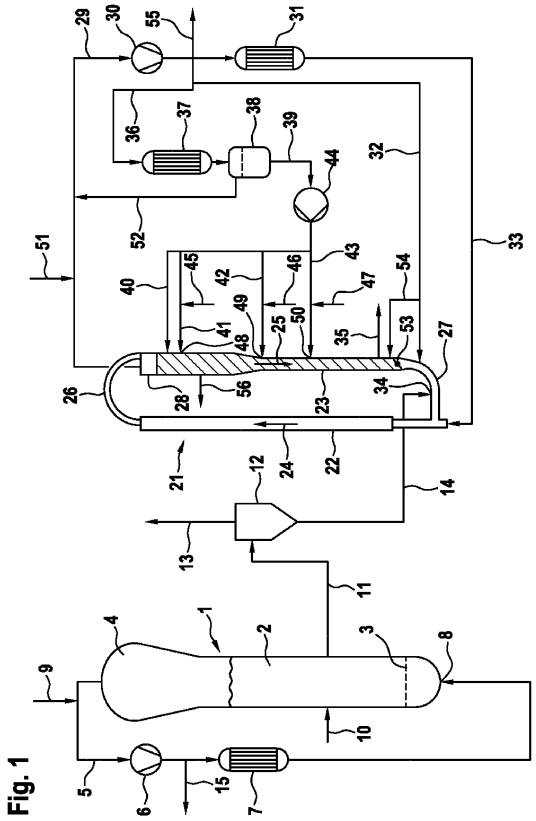
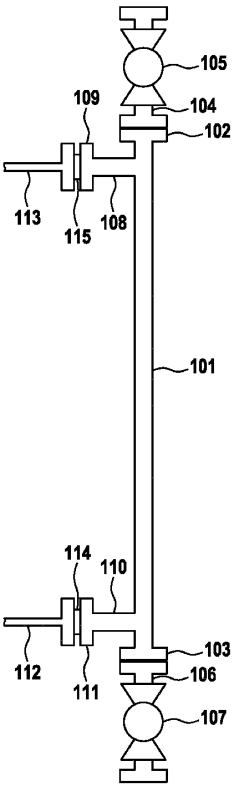


Fig. 1

【図２】

Fig. 2



フロントページの続き

(72)発明者　メイエル，ゲルハルドゥス
ドイツ連邦共和国，６０３２０ フランクフルト・アム・マイン，アイヒェンドルフ ストラーセ ３
(72)発明者　スヘラー，ウルフ
ドイツ連邦共和国，６４３３１ ウァイターシュタット，カロリネンヴェーグ １３
(72)発明者　グレゴリウス，ヘイケ
ドイツ連邦共和国，５６０７５ コーブレンツ，ヴィッテンベルガー ストラーセ １
(72)発明者　ハーン，グレゴール
ドイツ連邦共和国，６５１８７ ウィーズバーデン，ヴォルフラム・フォン・エッシェンバッハ ストラーセ ２４

審査官　藤井 明子
(56)参考文献　特表２０１５－５３１４１６（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５０４９７２（ＪＰ，Ａ）
特表２０１２－５１３５０６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１４２００８（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　２／００－２／６０、６／００－２４６／００、３０１／００
Ｂ０１Ｊ　１０／００－２０／３４
Ｇ０１Ｎ　１／００－１／４４、３０／００－３０／９６