

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96150494

※ 申請日期： 96.12.27

※IPC 分類： C08F 6/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚烯烴之精製方法

PROCESS FOR THE POLYOLEFIN FINISHING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

巴塞爾聚烯烴義大利有限公司

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.

代表人：(中文/英文)

菲力浦林斯坦

Lindsten, Philip

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利米蘭 20124 帕勾勒西路 25 號

Via Pergolesi 25, 20124 Milano, Italy

國 籍：(中文/英文)

義大利/Italy

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 古思派筆諾/PENZO, GIUSEPPE

2. 路席諾米其林/MICHIELIN, LUCIANO

3. 羅柏度瑞納迪/RINALDI, ROBERTO

國 籍：(中文/英文)

1. ~3. 義大利/Italy

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利 2006/12/29 06127333.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

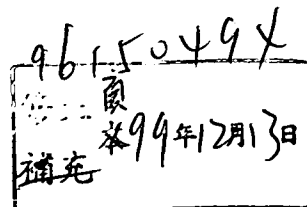
☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。



五、中文發明摘要：

一種實施經由聚合一或多種 α -烯烴所產生之聚烯烴之精製法，該方法包括：

1. 使自聚合反應器所卸出之聚烯烴與逆向流動的飽和蒸汽接觸，以便自該聚烯烴中汽提出氣體並形成凝結蒸汽在該聚烯烴的粒子上；
2. 依靠逆向流動的乾惰性氣體，將聚烯烴粒子乾燥，該乾惰性氣體的流動維持聚烯烴粒子呈流體化狀況，將該凝結蒸汽蒸發使聚烯烴冷卻。

六、英文發明摘要：

A process to perform the finishing of a polyolefin produced by polymerization of one or more α -olefins, the process comprising:

(1) contacting a polyolefin discharged from a polymerization reactor with a counter-current flow of saturated steam, so as to strip away the gases from said polyolefin and to form condensed steam on the particles of said polyolefin;

(2) drying the polyolefin particles by means of a counter-current flow of a dry inert gas, said flow of dry inert gas maintaining the polyolefin particles in fluidization conditions, the evaporation of said condensed steam cooling the polyolefin.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	閃 蒸 室
2	氣 體 管 線
3	進 料 管 線
4	第 一 容 器
5	蒸 汽 管 線
6	管 線
7	管 線
8	第 二 容 器
8 a	乾 燥 器 頂 部 部 分
9'	氣 流
10	管 線
100	精 製 裝 置
101	旋 風 分 離 器
102	冷 凝 器
103	壓 縮 器
104	乾 燥 器
105	重 力 分 離 器
106	高 分 子 量 烴
107	旋 風 分 離 器
108	冷 凝 器
109	氣 相
110	壓 縮 器
111	熱 交 換 器

B	含 聚 合 物 顆 料 之 產 物
C	冷 凝 餾 份
G	氣 態 組 成 物
G'	氣 態 餾 份
G''	管 線
N1	管 線
N2	管 線
P	聚 合 物
P'	經 純 化 之 聚 合 物
P''	乾 燥 聚 合 物
R	循 環 管 線
V	飽 和 蒸 汽
W1	水 相
W2	水

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於實施精製聚烯烴顆粒以減少觸媒殘渣之含量，未起反應之單體及該聚合物中揮發性成分之方法。

使用 Ziegler-Natta 型及更最近金屬芳香類型之具有高活性及選擇性之觸媒已廣泛使用在工業規模之在固體觸媒存在下，於液相或氣相中進行烯烴聚合的製程上。Ziegler-Natta 觸媒包括基於過渡金屬化合物之固態觸媒成分例如：四氯化鈦之固體觸媒成分及充作觸媒活化劑之有機金屬化合物，例如：烷基鋁化合物。

用於聚合不同烯烴之數種反應可經由 Ziegler-Natta 觸媒予以催化，藉此產生同元聚合物，共聚物或三共聚物。所獲得之聚合物含觸媒成分之殘渣，若干量的未起反應之單體及其他揮發性化合物。

而且當在氣相中進行烯烴聚合時，惰性氣體（例如：丙烷、異丁烷、異戊烷或其他飽和脂肪族烴）的存在主要具有促成自聚合反應產生在反應器內部之熱散逸功能。雖然此等具有低揮發性的烴烴可能包藏並溶解在聚烯烴粒子中。為了安全、經濟和生態上的理由，需要自所產生之聚烯烴中移除未起反應之共單體、有機化合物及具有相當低揮發性之烴烴。所有此等化合物構成環境上之負擔，於大氣氧存在時，其中某些能形成爆炸性混合物。未經轉化之單體亦代表在聚合反應器外延長的未受控制之殘餘聚合之風險。而且，自聚合物移除未起反應之單體容許其回收和循

環至聚合反應器，因此節省原料的消耗。

自聚合物中移出上述揮發性化合物亦係必須得到高品質聚合物顆粒來進行擠壓和成粒，且亦因為此等化合物存在於聚合物中下游製程需要更高的安全措施。某些觸媒成分可能與空氣、水和添加劑起反應，亦可能有劇烈反應，形成危險性化合物，且可能影響所獲得之聚合產物的氣味和顏色。

某些已知方法使用惰性氣體，例如氮，來處理聚合物，而自反應器所卸出之聚合物粒子移除未起反應單體和其他揮發性化合物。

【 先 前 技 術 】

US4731438 係關於經由使用氮氣流來處理聚合物之方法。使用氮和水的混合物，其中汽提劑主要是 N_2 ，而水具有去活化觸媒殘渣的功能。將聚合物自垂直容器的頂部引入，以在塞流(plug flow)條件下形成聚合物床下降通過該容器。將含水之氮氣流進給至垂直容器底部。經由嚴格控制操作條件及容器內部之水分，可能建立並維持水分鋒面在聚合物床內部：低於此水分鋒面，載體氣體中水濃度幾乎等於其進口值，而上部載體氣體實際上無水。此方法之缺點即，藉氮氣汽提未起反應單體的動力學非常慢，以致處理容器內部之聚合物需要長滯留時間，而因此須使用龐大容器。

US4314053 和 EP0341540 中亦揭示各種方法，其中將聚合物粒子用富含水蒸氣之氮氣流處理，其數量中汽提劑主

要是氫。除了上述之汽提的低動力學而其所導致之高滯留時間以外，上述方法的限制和缺點衍生自難以從分離低分子量單體，因此在聚合設備的單體回收段中需要複雜、龐大且昂貴裝置。因此，回收和循環未反應之單體至聚合反應器變得昂貴而複雜。再者，在高沸點之未起反應之共單體（例如：1-丁烯、1-己烯、亞乙基降萘烯）的情況中其動力學甚至更慢，而因此擴大前述問題。另外缺點是係由該事實所示，即，延長處理時間使上述方法不可應用至黏性聚合物的精製，即，具有黏聚的高趨勢，其可能致使在容器內部形成聚合物塊。

EP0808850 和 EP1348721 中揭示用於減少經由藉金屬芳香觸媒所催化之聚合反應所獲得之烯烴聚合物中氣味發展之方法。根據此等專利之內容，具有環戊二烯基骨架之配位體是氣味發展之源。此等配位體可能由一種方法予以有效移除，此方法包括使聚烯烴與一種配位體分解劑，例如水或醇，接觸來分解包含在聚烯烴中之殘留配位體之步驟，藉經由在惰性氣體，例如氮，的氣流中加熱聚烯烴來移除被分解之配位體的步驟。

US4332933中記述用於處理聚合物粉末來減少其觸媒殘渣的含量和揮發性化合物之方法。此方法包括流動溫度自105至140℃之過熱蒸汽之氣流在聚合物粉末上，並維持聚合物在此溫度以便防止任何蒸汽冷凝。將過熱蒸汽氣流連續引至含呈流體化狀態之聚合物粒子之容器的底部。將聚合物之溫度增加到105至140℃之溫度所需要之熱量係經

由浸沒入流體化聚合物床中的適當之熱交換器予以供應至該系統。再者，為防止蒸汽冷凝，將容器壁由外夾套予以加熱。所需要之用來避免蒸汽冷凝的高溫及突入聚合物床內部熱交換器之存在，使此處理完全不適於應用至精製黏性聚合物，其可能易於黏附至內部熱交換器及反應器壁。

【發明內容】

因此期望克服於使用氮及/或過熱蒸汽在精製聚烯烴顆粒時相關連之上述缺點。

申請人現已發現，使用飽和蒸汽之氣流減少聚烯烴顆粒中觸媒殘渣和未起反應單體的含量，係具有高效率，低滯留時間及低聚合物凝聚之風險，即使是處理黏性聚合物。

因此，本發明的第一目的是經由聚合一或多種 α -烯烴所產生之聚烯烴實施精製的方法，該方法包括：

- (1)使聚合反應器所卸出之聚烯烴與逆向流動之飽和蒸汽接觸，以便自聚烯烴中汽提出氣體及形成冷凝蒸汽在聚合物粒子上。
- (2)藉逆向流動之乾燥惰性氣體來乾燥聚烯烴粒子，該惰性氣體的流動將聚烯烴粒子維持在流體化狀態，該冷凝蒸汽之蒸發冷卻了聚烯烴。

本發明的目的是達成觸媒成分的去活化，及自聚合反應器所卸出之聚烯烴粉末移除未起反應之單體和重烴。本發明的方法亦表現出進行精製黏性聚合物之令人滿意方法。

黏性聚合物之定義為一種聚合物，雖然在低於黏附溫

度之溫度時是顆粒，但在高於黏附溫度時會黏聚。該黏附溫度通常對於流體化床或填充床中之聚合物粒子，其定義為由於聚合物床中粒子的凝聚，在此溫度時聚合物的流體化或可流動性停止，或顯著減少。

使用第一步驟中之飽和蒸汽具有自聚合物中移除未起反應之單體及將觸媒殘渣去活化的雙重效果。而且與氮氣不同，飽和蒸汽保證汽提殘留未轉化單體之高動力學，而因此聚合物在本發明步驟(1)中之滯留時間低。

在步驟(1)期間飽和蒸汽與聚合物粒子接觸時部分冷凝，因此形成一層水在其上。此層水顯示重大之重要性，因為它防止聚合物粒子的任何附聚，因此即便是特別黏的聚合物亦可使用本發明的方法予以有效精製。其結果是，該水層的存在使得即使在相當高溫度時處理黏性聚合物，並無聚合物軟化和黏聚。

由於蒸汽的部分冷凝，使聚烯烴歷經由於釋放冷凝潛熱之加熱，以致步驟(1)期間其溫度增加，反之，在乾燥步驟(2)期間環繞聚合物顆粒之上層的水經由接觸流動之惰性氣體而蒸發，因此自聚合物中吸收熱，因此在步驟(2)期間聚合物溫度降低。

鑑於上述，本發明步驟(1)與(2)中所建立之操作條件是，即自乾燥步驟之出口處聚合物溫度其接近於蒸汽步驟的進口處之聚合溫度。此乃意指聚合物自精製段離開時之溫度離聚合物自聚合反應器所卸出時之溫度相差不遠。

根據本發明的一較佳實施例，在蒸汽步驟（1）的進口處，聚烯烴溫度實質上相似於聚合反應器中之操作溫度，即範圍自 60 至 95℃。在步驟（1）的出口及在乾燥步驟（2）的進口處，將該聚烯烴溫度增加，數值自 90 至 110℃。最後，在乾燥步驟的出口處聚烯烴溫度範圍自 75 至 95℃。

步驟（1）中，使聚烯烴與作為汽提劑之飽和蒸汽逆流接觸。將聚烯烴顆粒引入蒸汽器的上部部分中，並經由重力落下逆流接觸自蒸汽器的底部所引入之飽和蒸汽的氣流。

步驟（1）中，飽和蒸汽使用量範圍係每 1000kg 之聚烯烴為 30 至 150kg。飽和蒸汽量之較佳範圍是每 1000kg 之聚烯烴為 50 至 1000kg。此相對高量示出證據：蒸汽不僅具有使觸媒成分（特別是觸媒系統的有機鋁化合物）去活化的功能，而且具有自聚烯烴顆粒移除未起反應之單體，C₂-C₆ 低碳烷烴和重烴的功能。

√ 當然，進給至步驟（1）之飽和蒸汽的流速必須超過冷凝在聚合物粒子上的蒸汽量，以使未凝結之蒸汽可確保自聚合物適當的汽提未經轉化單體。通常，經進給至步驟（1）飽和蒸汽的量超過至少 50% 之冷凝在聚烯烴粒子上的蒸汽量。較佳，步驟（1）中飽和蒸汽的總進給量超過冷凝在聚烯烴上之蒸汽量 70 至 100wt%。進給入步驟（1）的蒸汽器中的蒸汽通常是低壓蒸汽（3-5 巴），其溫度時使它維持在飽和狀態（120-140℃）。

步驟（1）的蒸汽器內部之溫度可調節在自 95-120℃ 之

值，較佳 100-110℃。蒸汽器的內部絕對壓力範圍可自 1-4 巴，較佳自 1.1 至 1.5 絕對巴。

在維持於步驟（1）中之操作溫度時，將汽提反應的動力學顯著增加。未起反應之單體係由飽和蒸汽予以汽提，及將觸媒殘渣相較於先前技藝方法所需要之時間，係在極短時間內由蒸汽去活化。蒸汽通過聚合物和塞流狀態的大擴散率使聚合物在步驟（1）中的滯留時間包含 10min 至 45min，較佳自 15-35 min 能有效的被處理。因此可使用尺寸減少的容器。

在另外實施例中，步驟（1）的飽和蒸汽流亦可包括一種惰性氣體（例如：氮），惟該惰性氣體的量是低於 20wt% 使飽和蒸汽是主氣提劑。

根據本發明的較佳實施例，蒸汽步驟和乾燥步驟在連續的兩不同容器中予以連續實施。此情況中可獨立且分開調整第一容器及第二容器中之操作參數，例如：溫度、壓力、氣體流速、聚合物流速、滯留時間，如此在連續的蒸汽和乾燥容器中建立了在兩不同步驟（1）與（2）改良的動力學狀態。因此，精製方法的總效率大為改進且可大為減少精製裝置的總尺寸。

較佳，遭遇飽和蒸汽流動之聚烯烴下降通過容器呈「塞流」狀態。由於該層的冷凝蒸汽之存在及其對於聚合物表面之潤滑效果，可能使用聚合物的「塞流」狀態不致形成聚合物塊在第一容器中。使用塞流中移動之填充聚合物容許更進一步減少步驟（1）的蒸汽容器的尺寸。

自步驟（1）所卸出之蒸汽中富含所移出之氣態有機化合物。本發明的精製方法的另一優點在於，自步驟（1）下游之蒸汽回收未起反應之單體在技術上簡單且不需要昂貴的分離步驟。

關於乾燥步驟（2），操作條件是藉乾燥惰性氣體之向上移動來維持聚合物顆粒與流體化狀態。較佳使用熱乾燥氮氣來自聚合物顆粒中移除水分。

將乾燥氮氣以在包括約 85-110℃ 間之溫度，連續進給至步驟（2），該溫度以待處理之特定聚合物而選定，以避免聚合物的任何軟化，及隨後乾燥步驟中之任何阻塞。

該聚合物在乾燥步驟（2）中具有低滯留時間，其時間約 2-15 min，較佳 4-10 min。由於聚合物之流體化狀態，可避免溝流，確保以低滯留時間自聚合物中完全移除水。

將熱純氮氣自實施步驟（2）之乾燥器底部進給入，及將富含蒸汽之氮流自乾燥器上部移出：自不純氮中分離蒸汽之技術簡單且不需昂貴分離步驟。使不純氮歷經壓縮並接著冷卻來冷凝蒸汽及在冷凝液已在液體分離器中分離出後，將純化之氮氣在熱交換器中以適當溫度加熱，然後再引入到乾燥器底部，如此，形成熱氮氣閉合循環。

自步驟（2）所卸出之乾燥聚烯烴實質上不含未起反應單體，揮發性化合物及觸媒殘渣，具有極高品質且可在接下來的處理操作中處理。自聚烯烴所釋放之汽相主要包括未起反應之烯烴，其存在於聚合物粒子間之空間中且亦溶於聚合烯烴空隙中。本發明容許減少聚烯烴內部之氣態氫

含量在低於以重量計 20ppm 之值。

【實施方式】

經由實例，參照圖 1，製作 Ziegler-Natta 觸媒系統設備來製造聚烯烴，例如：丙烯同元聚合物或共聚物。

此設備中聚合反應可以單或複數步驟或以任何一種所習知方法予以實施，例如：EP0517183 中所述。

參照（圖 1）顯示使用於製造聚合物之工廠的精製區中的精製裝置 100，該精製裝置包括閃蒸室 1、第一容器 4、在其中將聚合物用飽和蒸汽處理，第二容器 8 在其中將聚合物用乾燥氮氣乾燥。

將含聚合物顆粒之產物 B 自於汽相中或於液相中實施之聚合方法卸出。

產物 B 包括聚合物顆粒連同未起反應之單體及觸媒殘渣。必須將彼等使用本發明之精製方法自聚合物中移出。該聚合物顆粒較佳具有圓球形，其尺寸為約 0.3-4mm，粗度大，因此比表面積高。

如果在閃蒸室 1 中處理晶質聚合物，可能達到約 100-110°C，在另一方面，如果處理非常黏之聚合物，可將溫度維持在 60-90°C。在任何情況，將閃蒸室 1 中之溫度保持在避免聚合物粉末的軟化之值。由於上述之操作條件，產物 B 中之部分的氣相，主要是未起反應之單體，自固體聚合物中揮發出。

與產物 B 分離之氣體自該室的上部區域經由氣體管線 2 離開閃蒸室 1，並在壓縮後，經循環管線 R 循環至聚合反

應器，而聚合物 P 經由進給管線 3 離開閃蒸室 1 底部，並進給在蒸汽器 4 的頂上來實施本發明之蒸汽步驟 1。在蒸汽器 4 的底部，將飽和蒸汽 V 進給通過蒸汽管線 5。

將自聚合物 P 所釋放之揮發性氣態組成物 G 經由管線 6 自蒸汽器 4 頂上萃取。將純化之聚合物 P' 自蒸汽器 4 底部卸出。

該氣態組成物 G 含蒸汽、未起反應之單體及來自觸媒系統之高沸點觸媒成分。自蒸汽中分離氣態成分是簡單且經濟，可依據習知方法進行，不需甚大或複雜裝置。在一方面此分離容許回收並循環未起反應之單體至聚合反應器，且另一方面獲得水。

將蒸汽 G 首先進給至旋風分離器 101，自其中分離夾雜在氣態蒸汽 G 之聚合物粒子。將細粒子再引入蒸汽器 4 中，同時將氣態化合物進給至冷凝器 102，其中將氣態化合物冷卻，使蒸汽和較重之烴冷凝，以便獲得氣態餾份 G' 和冷凝餾份 C。

將氣態餾份 G' 進料至壓縮器 103，接著進料至乾燥器 104，其後與來自閃蒸室 1 之氣體管線 2 混合，如此，通過循環線 R 循環至聚合反應器。

將冷卻之餾份 C 進給至重力分離器 105，於其中將高分子量烴 106 與水相 W1 分離。在自殘留烴予以純化後，將水相 W1 排放入水庫中。

將自蒸汽器 4 底部所卸出之聚合物 P' 經由管線 7 進給至乾燥器 8 的頂部部分 8a，同時將惰性氣體（較佳為熱氮氣）

流經由管線 N1 及 N2 將氮進給至乾燥器的底部。該惰性氣體可自聚合物粒子移除先前冷凝在蒸汽器 4 中之聚合物顆粒上蒸汽。將乾燥之聚合物 P'' 至乾燥器 8 底部通過管線 10 卸出。自乾燥器 8 上部區，獲得氣態流 9'，其中含主要氮氣及蒸汽。

然後將氣流 9' 加進另外的旋風分離器 107，其中將細微粒子與氣體分離，該細屑循環至乾燥器 8 之頂部，同時將氣相 109 進給至另外冷凝器 108 其中將蒸汽冷凝並與氮分離成為水 W2。可將所獲得之水 W2 的流卸入水庫中，同時將氮經由管線 G'' 送至熱交換器 111 所加熱之壓縮器 110，然後經由管線 N1 和 N2 循環在乾燥器 8 之底部。

乾燥器 8 所卸出之聚合物 P'' 係不含水、揮發性化合物和觸媒殘渣，具有高程度之純度，且可在隨後處理操作中處理。聚合物 P'' 幾乎與進料至精製方法之產物 B 的溫度相同，且可使用於下游方法不需歷經其他任何處理。

參照圖 2，顯示包括實質上垂直之圓柱形桶 41，具有頂部部分 41b 及底部部分包括飽和蒸汽的第一液流 V1 的第一入口處 411，及飽和蒸汽 V2 的第二液流的第二入口處 413。

自蒸汽器 4 的頂部部分 41b，將聚合物通過進料管線 3 進料，及聚合物顆粒 P 向下流動入圓柱形桶 41 中，實質上呈塞流狀態。

蒸汽器 4 具有成形為包封住圓柱形桶 41 之幾乎完全側表面之外夾套 42。在外夾套 42 內部加熱蒸汽流。

亦提供用於攪拌蒸汽器 4 中之聚合物 P 的攪拌裝置 50。將蒸汽器 4 的尺寸之選擇係使高度 H 和直徑 D 具有約 $H/D = 3$ ，較佳 $H/D > 3$ 。

攪拌裝置 50 可能以 1 至 20rpm 之角速度 ω 旋轉至機械攪拌器並包括支持複數葉片 51 之軸 52，沿著軸 52 適當相互間隔分開。攪拌裝置 50 攪拌向下流入蒸汽器 4 中之聚合物 P。複數葉片 51 較佳沿著軸 52 配置，以便將所有葉片浸沒入聚合物床中。攪拌裝置 50 攪拌聚合物入圓柱形桶 41 中致使聚合物 P 之局部剪切減弱，並避免飽和蒸汽的溝流和短路，其可導致不均勻汽提反應。

將另外飽和蒸汽藉沿著軸 52 配置之蒸汽分佈環 60 加進至蒸汽器 4 且在圖 3 中較佳所示，如圖 3 中所示，將來自蒸汽管線 62 之另外飽和蒸汽加進蒸汽分佈環 60 之進口部位 61，並流經設置在蒸汽分佈環 60 內部之環形導管 63，向著由箭頭 F1 所示方向。該飽和蒸汽自設置在蒸汽導管 63 下表面之孔離開。藉分配環 60 的另外進料蒸汽協助聚合物 P 在蒸汽器 4 中維持所需要的溫度和壓力值。

飽和蒸汽以逆向流會合聚合物 P，汽提出未起反應之單體和使觸媒殘渣去活化。將蒸汽之第一氣流 V1 通過第一分配格柵 70，分配入蒸汽器 4 底部而第二液流 V2 之蒸汽係通過第二分配格柵條 71，分佈入蒸汽器 4 底部。第一和第二格柵 70、71 兩者具有分配孔，以便如此安置將各自蒸汽的第一流 V1 及第二流 V2 自圓桶 41 之用於導引至中央部位。

第一和第二格柵 70、71 相對於水平方向 x ，分別以角 α 和角 α_1 傾斜，以便容許聚合物以重力下降及防止阻塞格柵條中各孔。考慮到防止蒸汽器 4 的阻塞和溢流之必須性，亦考慮到限制蒸汽器的總尺寸的必須性，來選擇 α 和 α_1 角之值相對於水平方向“ x ”而界定。通常 α 和 α_1 之值，以相對於水平方向“ x ”而界定，係大於所處理之聚合物的休止角 θ 。

飽和蒸汽均勻擴散入蒸汽器 4 並逆流與下降通過蒸汽器 4 之聚合物粒子接觸。在非常短的期間內，定量飽和蒸汽冷凝在聚合物粒子表面上。因此水層形成在聚合物上。水層存在於聚合物顆粒上，連同攪拌系統 50 所造成的局部弱剪切力可防止聚合物黏聚並因此阻塞蒸汽器 4。

圖 4 顯示圖 1 中所示乾燥器 8 的較佳且非限制性實例。該乾燥器 8 具有頂部 8a、具有實質上圓柱形之中央體 83、插置在頂部 8a 和中央體 83 間之減速區 84、及內垂直管 85，其直徑 D_5 小於中央體 83 之直徑 D_4 。

將來自蒸汽器 4 的聚合物粒子 P' 藉插入乾燥器 8 之減速區 84 的長進料導管 87 進料至乾燥器 8。進料導管 87 特別加長，為的是將通過乾燥器 8 出口 9' 離開之最後氣流夾帶之聚合物粒子量減至最少。藉由向上流動之熱氮氣，乾燥器 8 內部聚合物粒子維持在流體化狀態。將減速區 84 塑造成自中央體 83 向分開頂部 8a，此可降低區 84 中流體化氣體的速度，如此使細屑的餾分減至最少，其可由自出口 9' 離開之氣體所夾帶。

將作為乾燥氣體之熱氮氣的第一流 N1 自位於中央體 83 底部之入口 88 進料至乾燥器 8，並經由一環形之第一分佈格柵分佈於乾燥器 8。熱氮氣的第二流係經由位於底部垂直管線 85 之入口 98 進料，並經由分佈格柵 91 分佈於垂直管線 85。該格柵 91 係相對於水平方向 x，以大於所處理之聚合物的休止角之角度，傾斜 α_2 角，如此可使聚合物能因重力下降，並防止乾燥器底部阻塞。第一分佈格柵 89 與第二分佈格柵 91 提供了複數的分布孔，用來在乾燥器 8 中分別分布氮氣的第一流 N1 及第二流 N2。

如圖 5 中所示，由垂直管 85 具有實質上圓柱形並與中央體 83 同中心；配置垂直管 85 以向上延伸入中央體 83，將包括在垂直管 85 與中央體 83 間自區域界定為環形室 831。垂直管 85 於緊鄰第一分佈格柵處具有開口 853，該開口 853 具有當緊急停止時，清空環狀室 831 的功能。

在中央體 83 內部插入垂直管 85 在乾燥器 8 中產生兩個區隔開之乾燥室，環狀第一乾燥室 831 及配置在垂直管 85 內部之圓柱形第二乾燥室。將待乾燥之聚合物粒子在環狀室 831 中維持在流體化狀態，並接著以任意方式，將在垂直管上部形成之聚合物顆粒通經窪口 86 向下拉入垂直管 85。在其通過窪口 86 後，聚合物顆粒進入垂直管 85，且不再接受流體化調理，彼等以塞流狀態沿著垂直管 85 向下流動。

於合成時，將聚合物 P' 經由進料至第一分佈格柵之向上流動的熱氮氣，在環狀室 831 中持續維持在流體化狀態。

由於分配孔特別配置在格柵 89 中，乾氮氣圓周式向上流動，如（圖 5）中箭頭 F6 所示，並在環狀室 831 中以環狀移動。其結果是隨著由氮之向上流動所致使的環狀移動，聚合物顆粒亦在環狀室 831 中向上流體化。

當經過窪口 86 後，聚合物顆粒沿垂直管 85 以塞流狀態逆流接觸自入口 98 進料，並以第二分佈格柵 91 分佈之熱氮氣的第二流。將實質上不含水之聚合物 P”自乾燥器 8 底部卸出。在蒸汽器 4 中於聚合物上形成之水在乾燥器 8 的乾燥室中全部蒸發，連同氮向上流動，直至圖 4 中所示的氣體出口 9。在乾燥步驟期間由於蒸發環繞聚合物粒子的水使聚合物 P’接受冷卻。

下列實例將進一步舉例說明本發明，但不限制其範圍：
實例：

特性化

已溶入所造之聚烯烴中的氣態烴之含量的測量：其係根據“頂部空間靜態(static head-space)”萃取方法予以實施。此方法包括於在 90℃ 加熱有蓋燒瓶中之 3g 聚烯烴樣品歷 120min，然後將自聚合樣品所釋放之氣體混合物注射入氣體層析裝置中，來探查不同有機化合物。所測得之烴的量測以微克/克之共聚物表示，即，以重量 ppm 計。

實例 1：

聚合條件

聚丙烯藉環路反應器中液體單體的漿體聚合予以產生。

使用 Ziegler-Natta 觸媒作為聚合觸媒其中包括：

1. WO 00/63261 實例 10 中所述步驟予以製備之鈦固體觸媒成分，根據它使用 2，3-二異丙基-琥珀酸二乙酯作為內部給予體化合物。
2. 三乙基鋁（TEAL）作為輔觸媒。
3. 二環戊基二甲氧基矽烷作為外給予體。

將丙烯在環路反應器中聚合使用 H_2 作為分子量調節劑。

無共單體加進至此反應器。將組成之丙烯和 H_2 連續加進至環路反應器。丙烯的聚合在 $70^\circ C$ 及 34 絕對巴之壓力下進行。

將自環路反應器連續卸出之聚丙烯漿體強制流入已夾套之管路中，其中將其加熱達到 $85^\circ C$ ，連同隨後蒸發液相。接著將聚丙烯蒸發之單體所獲得之流引入閃蒸槽（參照圖 1，元件符號 1）中，其中將蒸發之單體與聚合物粒子分開。

蒸汽步驟 (a)

將 $30,000\text{ kg/h}$ 聚丙烯連續自閃蒸槽 1 的底部卸出，並轉移至蒸汽器的頂部（參照圖 1，元件符號 4）上來進行本發明之蒸汽步驟。

自蒸汽器上游取出 500 克聚丙烯粉末，並予以分配以便釋出 3 克代表性樣品，其已經“頂部空間靜態”萃取定量出溶於聚合物粒子中之氣態烴量。量測 = 2,500 重量 ppm 之氣態成份量飽和蒸汽以對。

位於蒸汽器入口之聚合物之溫度約為 $70^\circ C$ 。飽和蒸汽

大多自蒸汽器 4 的底部以等於 1800kg/h 之總流率，相當於每 1000kg 之待處理聚烯烴為 60kg 之蒸汽，進料。此全部量的飽和蒸汽係藉本說明書圖 2 中所示之進料管線 411、413 和 62 加進蒸汽器 4。

聚合物粒子藉重力沿蒸汽器下降，如此與向上流動的飽和蒸汽逆向接觸。該操作條件是維持蒸汽器在 105℃ 和 1.2 絕對巴的壓力下。聚合物在蒸汽器中平均滯留時間是 20min。

在上述所指示的操作條件下，約 1000kg/h 的蒸汽受到冷凝，並有高機率於聚烯烴粒子週遭形成水層。殘餘量的飽和蒸汽係如汽提劑作用，並自蒸汽器的頂部排出。

將富含氣態烴之蒸汽（主要是丙烯及丙烷）自蒸汽室頂部卸出，並如圖 1 所示，將該氣體混合物運送至旋風分離器 101 和冷凝器 102 自未起反應的丙烯中分離水，其可循環回至環路聚合反應器。

將自蒸汽器底部所卸出之聚丙烯粒子輸送至本發明的乾燥步驟。

乾燥步驟 (b)

聚丙烯粒子在 105℃ 進入乾燥器 8 上部。在乾燥器內部聚合物粒子藉由向上流動的乾燥氮氣維持呈流體化狀態。將約 15,000m³/h 的氮氣於 110℃ 加進位於乾燥器 8 底部的流體化格柵。底部的流體化格柵與乾燥氮氣的接觸，致使聚烯烴粒子週圍的水蒸發，也使本發明聚合物冷卻。事實上，在乾燥器出口之聚烯烴的溫度係低於 78℃

聚合物在乾燥器中的滯留時間是 12min。自乾燥器 8 的頂部得到富含蒸汽的氮氣流，其係接受冷凝以將蒸汽自氮氣中分離。然後將分離出的氮壓縮，在熱交換器中加熱，並再引至乾燥器 8 底部，如此形成熱氮閉合環路。

500g 之乾燥聚烯烴自乾燥器的下游取出，並加以分配以取出 3g 的代表性樣品，使其接受”頂部空間靜態”萃取。所附的表 1 指出溶於聚合物粒子中之烴的殘餘量，單位為每克聚合物中烴的重量 ppm。如表 1 中所示，該殘餘量等於 12 重量 ppm。

實例 2：

聚合條件

丙烯/乙烯/1-丁烯共聚物藉環路反應器中液單體的漿體聚合予以產生。使用與實例 1 相同之 Ziegler-Natta 觸媒。以丙烯為主單體，將乙烯及 1-丁烯進料至環路反應器，如此得到含 2.5wt% 的乙烯及 4.8wt% 的 1-丁烯之最終丙烯共聚物。如精於該技藝所熟知，此聚烯烴共聚物可視為是黏性聚合物，如果聚合物超過預定溫度值時流動，容易歷經粒子黏聚。環路反應器中之漿體聚合係在 62℃ 溫度及 34 之絕對巴壓力下進行。

共聚物漿體持續的自環路反應器排出，迫使其流入已夾套之管線，於其中加熱達到 78℃ 之溫度，結果造成液相的蒸發。接著將所得到的聚丙烯流及蒸發的單體導入閃蒸槽，於其中蒸發的單體自聚合物粒子分離開來。

蒸汽步驟 (a)

將 2000kg/h 之共聚物自閃蒸槽底部連續卸出，並輸送至蒸汽器 4 的頂上。

自蒸汽器上游取出 500 克聚丙烯粉末並分配來定量以取出 3g 的代表性樣本，並接受“頂部空間靜態”萃取，以定量溶於聚合物粒子中之氣態氫的含量。氣體組成物的量，測得相等於 2130 重量 ppm。

進入蒸汽器之聚烯烴溫度為約 65℃。進料至蒸汽器 4 之飽和蒸汽的總流率為 1800kg/h，相當於每 1000kg 之聚烯烴為 90kg 之蒸汽。飽和蒸汽係藉由如本說明書圖 2 所示之進料管線 411、413 與 62 進料至蒸汽器 4。聚合物例子藉由重力沿著蒸汽器下降，如此與逆流之飽和蒸汽接觸。操作條件維持蒸汽器溫度在 105℃ 及 1.2 絕對巴的壓力下，蒸汽器聚合物的平均滯留時間是 30min。

在上述操作條件下，約 860kg/h 之蒸汽接受冷凝，並有高機率於聚烯烴粒子周圍形成水層。其餘量的飽和蒸汽充作汽提劑並至蒸汽器 4 頂部卸出。

富含氣態烴(主要為乙烯、丙烯、1-丁烯與丙烯)之蒸汽自蒸汽氣的頂部排出，並如圖 1 所示，該氣態混合物係輸送至旋風分離器 101 與冷凝器 102，以自未反應之(共)單體分離，其可循環回到環路聚合反應器。自蒸汽器底部排出之聚烯烴例子係輸送至本發明之乾造步驟。

乾燥步驟 (b)

聚烯烴在溫度 105℃ 時進入乾燥器 8 之上部。於乾燥器內，藉由向上流動的氮氣將聚合物粒子維持成流體化狀

態。將約 $13,000\text{ m}^3/\text{h}$ 的氮氣加進乾燥器 8 底部的流體化格柵。與熱氮氣的接觸致使環繞粒子的水層蒸發，使聚合物於本發明之步驟 b) 期間冷卻。在乾燥器出口處聚烯烴溫度低於約 72°C 。

聚合物在乾燥器的滯留時間是 17 min 。自乾燥器 8 頂部獲得富含蒸汽之氮流，將其歷經冷凝以自氮氣中分離蒸汽。

500 g 之乾燥聚烯烴自乾燥器的下游取出，並加以分配以取出 3 g 的代表性樣品，使其接受“頂部空間靜態”萃取。所附的表 1 指出溶於聚合物粒子中之烴的殘餘量，單位為每克聚合物中烴的重量 ppm。如表 1 中所示，該殘餘量等於 8 重量 ppm。因此，在黏性聚烯烴情況中，本發明之精製方法可以高效率降低聚烯烴中烴的殘留濃度，且在蒸汽期間無聚合物流動問題。

實例 3（比較例）

使如實例 2 中所述之聚合方法所獲得之相同丙烯/乙烯/1-丁烯共聚物歷經蒸汽步驟，不同的是使過熱蒸汽沿著蒸汽器向上流動。

蒸汽步驟（a）

將 $20,000\text{ kg/h}$ 實例 2 的相同共聚物於約 65°C 之溫度，連續引入蒸汽器頂部。

將呈過熱狀態之 $1,800\text{ kg/h}$ 蒸汽，相當於每 $1,000\text{ kg}$ 待處理聚烯烴為 90 kg 之蒸汽加進蒸汽器 4。此全部量之過熱蒸汽係藉由圖 2 所示之進料管線 411、413 與 62 進料。

聚合物粒子沿著蒸汽器經由重力向下落，因此與過熱

蒸汽呈逆流接觸。操作條件是維持蒸汽器中溫度 120°C 及 1.2 絕對巴之壓力。聚合物在蒸汽器中平均滯留時間是 30min。在上述操作狀態下，受到冷凝之蒸汽量可略而不計。

在自蒸汽器排出時見到許多由於聚烯烴粒子黏聚而產生之聚合物塊之存在。結果，有聚合物塊阻塞之卸出管線的高風險。

乾燥步驟 (b)

聚烯烴在 120°C 溫度進入乾燥器 8 的上部。在乾燥內部，藉由向上流動的乾燥氮氣維持聚合物粒子呈流體化狀態。約 $13000\text{m}^3/\text{h}$ 於 110°C 之乾燥氮氣進料至位於乾燥器 8 底部之流體化格柵。該流體化狀態造成不穩定，且由於聚合物塊之存在難以調整。

聚合物在乾燥器中平均滯留時間是 17min。500g 之乾燥聚烯烴自乾燥器的下游取出，並加以分配以取出 3g 的代表性樣品，使其接受“頂部空間靜態”萃取。如表中 1 所示以溶入聚烯烴粒子中烴的含量等於 600 重量 ppm。

在黏性聚烯烴的情況中，使用過熱蒸汽在蒸汽器中引起聚合物流動問題且具有形成無法接受之聚合物塊。而且移除聚烯烴中烴的效率極低。

【圖式簡單說明】

本發明將參照附隨圖式予以更佳了解，並付諸實施，其中本發明實施例係由非限制實例顯示，其中：

圖 1) 是根據本發明的蒸汽和乾燥步驟用於精製聚烯烴方法的示意部分圖式。

圖 2) 是用於實行本發明步驟 (1) 之蒸汽器的示意圖式。

圖 3) 是分配環之放大圖用於進給飽和蒸汽進入圖 2 的蒸汽器中。

圖 4) 是實施本發明步驟 (2) 之較佳乾燥器的示意前視圖。

圖 5) 是圖 4 較佳乾燥器的透視圖。

表 1

	上游氣體量 蒸汽(ppm wt)	下游氣體量 乾燥(ppm wt)
實例 1	2500	12
實例 2	2130	8
實例 3 (比較例)	2130	600

【元件符號說明】

100	精製裝置
1	閃蒸室
4	第一容器
8	第二容器
B	含聚合物顆料之產物
2	氣體管線
3	進料管線
4	蒸汽器

R	循環管線
V	飽和蒸汽
5	蒸汽管線
G	氣態組成物
P	聚合物
6	管線
8	乾燥器
8a	乾燥器頂部部分
7	管線
N1	管線
N2	管線
P''	乾燥聚合物
10	管線
9'	氣流
107	旋風分離器
108	冷凝器
109	氣相
W2	水
111	熱交換器
110	壓縮器
G''	管線
41	圓柱形桶
41b	頂部部分
411	第一入口
V1	飽和蒸汽之第一液流
V2	飽和蒸汽之第二液流
413	第二入口

42	外夾套
50	攪拌裝置
H	高度
P'	經純化之聚合物
101	旋風分離器
102	冷凝器
G'	氣態餾份
C	冷凝餾份
103	壓縮器
104	乾燥器
105	重力分離器
106	高分子量烴
W1	水相
D	直徑
51	複數之葉片
52	軸
60	蒸汽分布環
62	蒸汽管線
61	入口部位
63	環形導管
F1	箭頭
70	第一分配格柵
71	第二分配格柵
x	水平方向
α	角度
α_1	角度
83	中央體

84	減速區
85	內垂直管
D5	內垂直管之直徑
D4	中央體之直徑
87	長進料導管
88	入口
89	第一分配格柵
91	第二分配格柵
98	入口
α 2	角度
831	環狀乾燥室
853	開口
86	窪口
F6	箭頭

十、申請專利範圍：

1. 一種實施經由聚合一或多種 α -烯烴所產生之聚烯烴之精製方法，該方法包括：

(1) 使自聚合反應器所卸出之聚烯烴與飽和蒸汽的逆向流接觸，以便自該聚烯烴中除去氣體並在該聚烯烴的粒子上形成凝結蒸汽；

(2) 藉由乾燥惰性氣體的逆向流乾燥聚烯烴粒子，該乾燥惰性氣體流維持聚烯烴粒子呈流體化狀況，該凝結蒸汽的蒸發使聚烯烴冷卻；

其中進給至步驟(1)之該飽和蒸汽的數量範圍為每 1000 公斤 30 至 150 公斤的聚烯烴；且

蒸汽處理步驟(1)係在自 95 至 120°C 之溫度及自 1 至 4 巴之壓力下予以操作。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(1)期間，使聚烯烴歷經加熱。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(1)的進口處，聚烯烴溫度範圍自 60 至 95°C。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(1)的出口處，聚烯烴溫度範圍自 90 至 110°C。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(2)的出口處，聚烯烴溫度範圍自 75 至 95°C。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該飽和蒸汽的數量超過冷凝在聚烯烴粒子上之蒸汽數量至少 50 重量%。

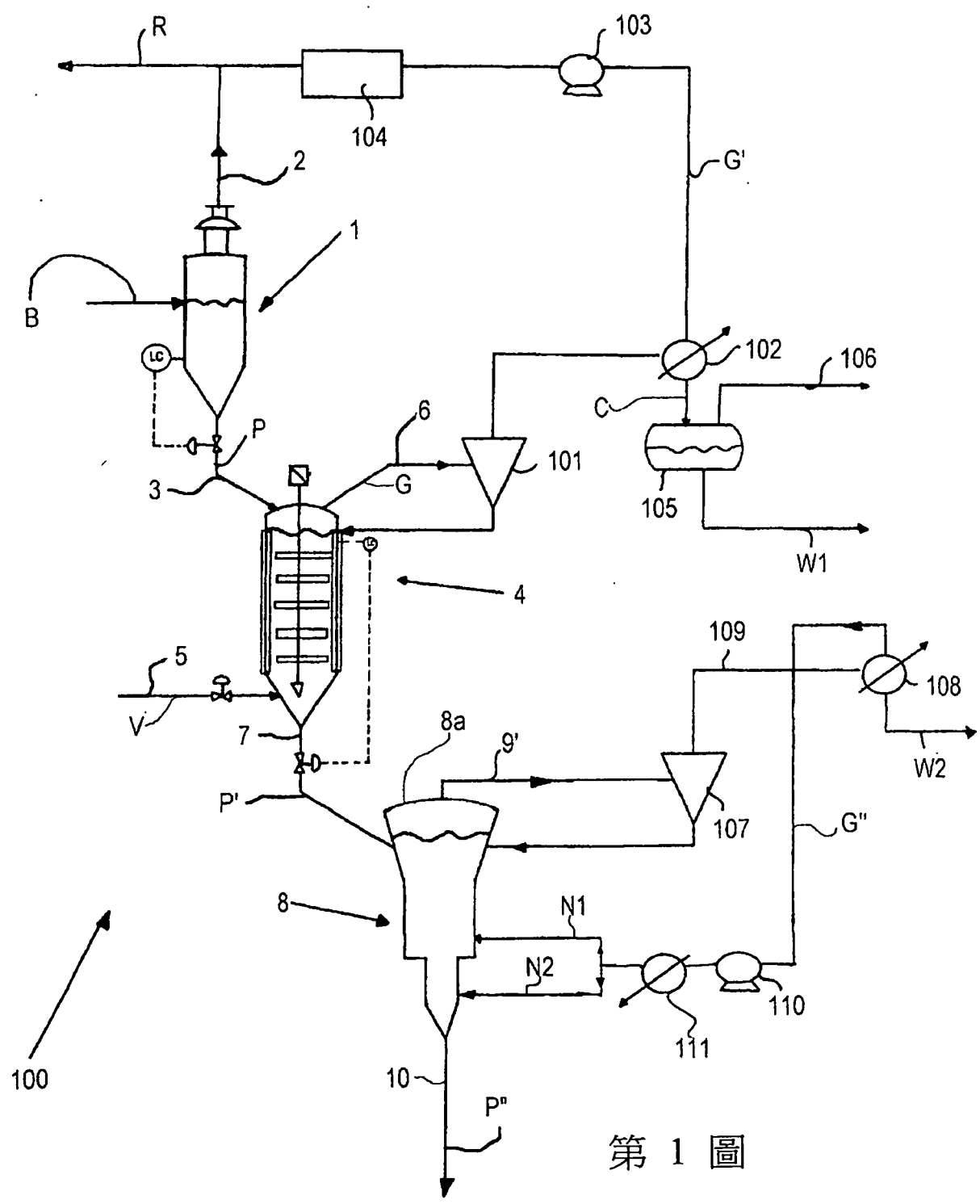
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(1)中該飽和蒸

氣流包括數量低於 20 重量 % 之惰性氣體。

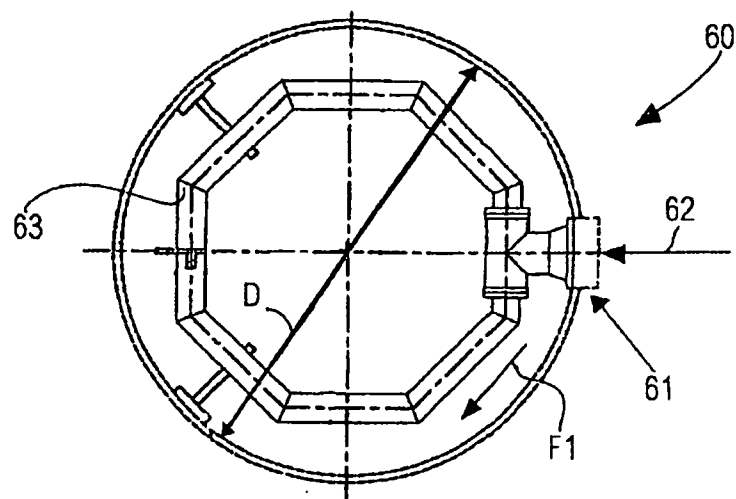
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(1)和(2)係在兩分開容器的序列中予以連續實施。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其中該聚烯烴以「塞流」狀況通過步驟(1)的容器下降。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚烯烴在步驟(1)中的滯留時間係在 10 至 45 分鐘之間。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該乾燥惰性氣體是 85°C 至 115°C 之溫度間之乾燥氮氣。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中聚烯烴在步驟(2)中的滯留時間係在 2 至 15 分鐘之間。

十一、圖式：

1/5

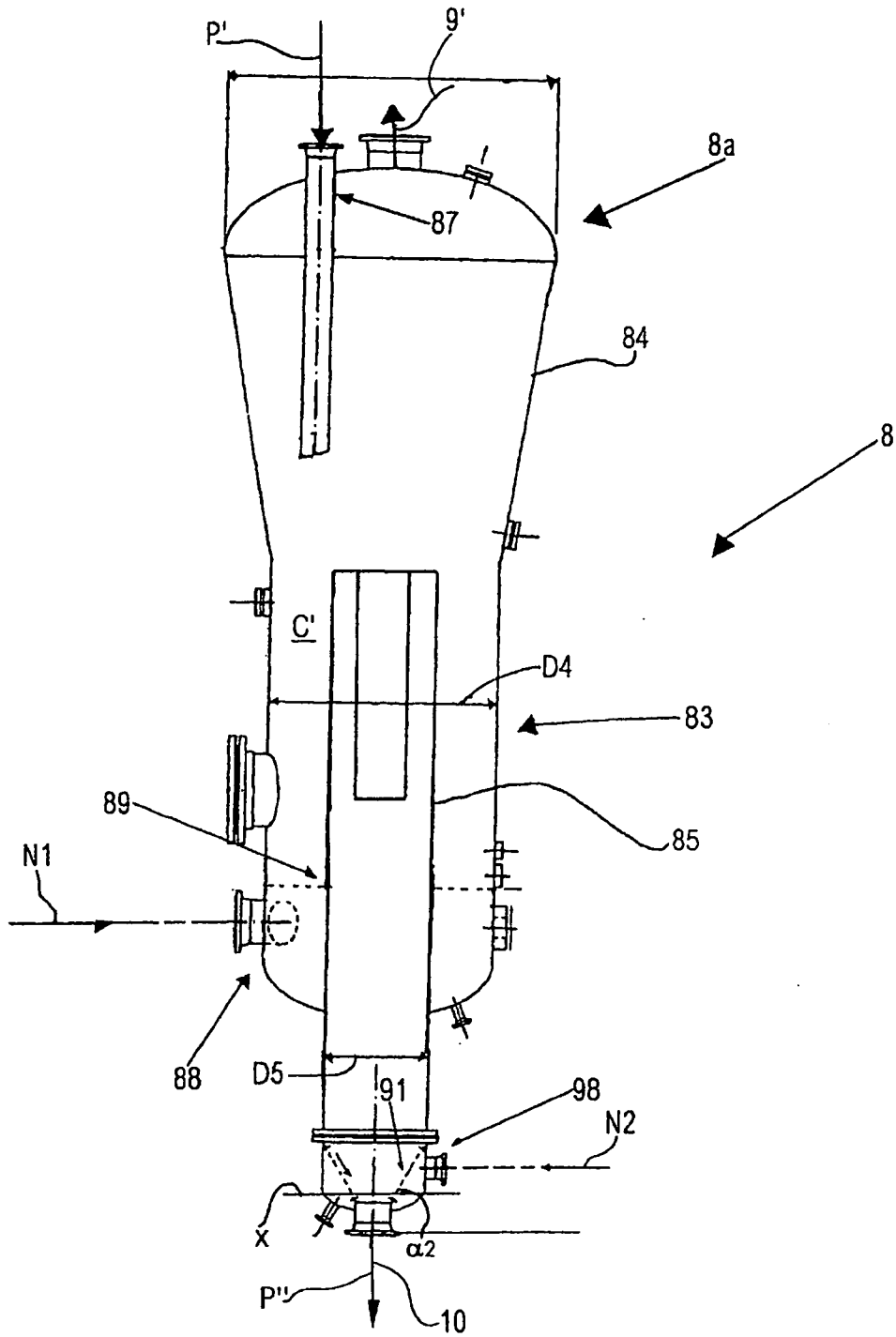


第 1 圖

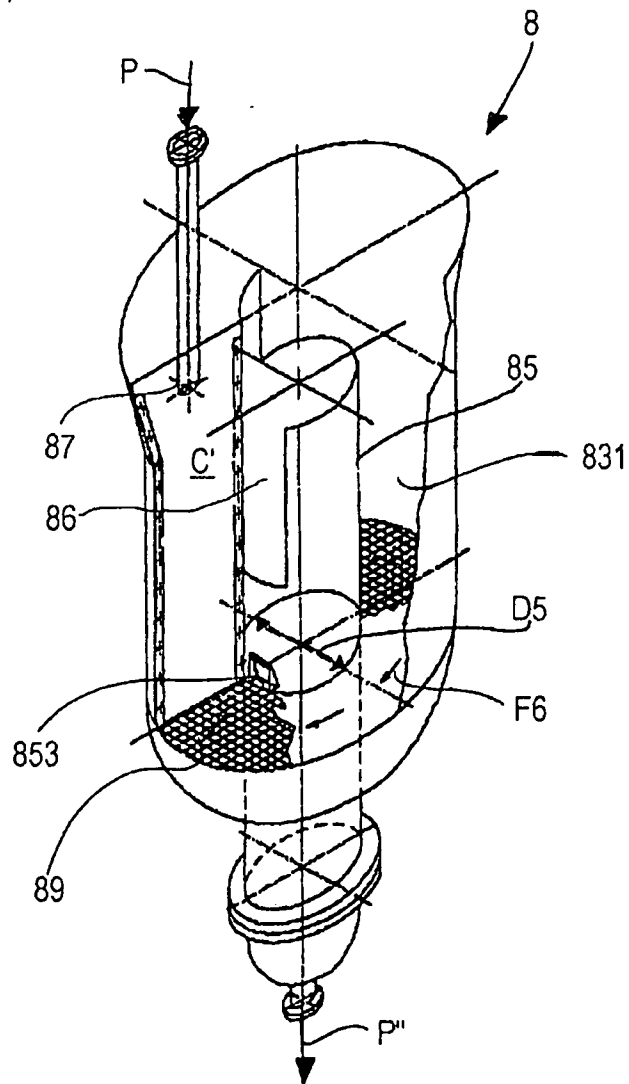


第 3 圖

4/5



第 4 圖



第 5 圖